МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)



Научный совет по аналитическим методам

Спектральные методы

Инструкция № 57-С

БОР

МОСКВА - 1966 г.

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

7.Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от 1 ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Спектральные методы
Инструкция № 57 - С

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ВВЕДЕНИЕМ ОБРАЗЦОВ В ДУГОВОЙ РАЗРЯД МЕТОДОМ ВОЗДУШНОГО ДУТЬЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1966 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 58 - С рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория - при содержаниях 0,003 % и выше; для анализа рядовых геохимических проб - VI категория - при содержаниях ниже 0,003 %.

(Протокол № 5 от 25.I.66 г.)

Председатель НСАМ В.Г.Сочеванов

Председатель секции спектральных методов А.К.Русанов

Ученый секретарь Р.С. Фридман

Инструкция № 57 - С рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 5 от 25.I.66 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие

с 1 октября 1966г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ВВЕДЕНИЕМ ОБРАЗЦОВ В ДУГОВОЙ РАЗРЯД МЕТОДОМ ВОЗДУШНОГО ДУТЬЯ[x)]

Сущность метода

Метод спектрографического определения бора в горных породах предложен А.К. Русановым, В.Г.Хитровым и Н.Т.Батовой[2].

Метод основан на испарении анализируемого образца в дуге переменного тока и измерении интенсивности излучения фотографическим методом. Анализируемую пробу вводят в электрический разряд методом воздушного дутья с помощью аппарата АВР-2[3], что значительно повышает воспроизводимость и производительность анализа.

Для возбуждения спектра используют генератор ДГ-2, работающий в режиме активизированной дуги переменного тока. Дуга горит между двумя медными электродами[xx)], которые устанавливают в аппарате АВР-2.

Концы электродов не затачивают. После анализа каждой пробы электроды заменяют очищенными.

Для улучшения воспроизводимости анализа щель спектрографа освещают от достаточного больного участка факела дуги; для этого вторую линзу трехлинзовой осветительной системы не диафрагмируют, а для уменьшения количества света вместо

x) Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ВИМСа, 1966 г.

xx) Спектрально-чистые угольные электроды обычно содержат бор и поэтому применяться не могут.

диафрагмы устанавливают металлические сетки.

Анализ проводят по методу трех эталонов.

Стандартными образцами (эталонами) служат смеси реактивов, имитирующие приблизительно средний состав изверженных горных пород, в которые вводят бор в виде соответствующего минерала.

Так как при работе по методу просыпки интенсивность линий спектра зависит от крупности частиц и от минералогической формы нахождения определяемого элемента, необходимо по возможности стандартизировать условия измельчения анализируемых порошков (-200 меш) и пользоваться при анализе стандартными образцами (эталонами), содержащими бор в виде того же минерала, что и в пробах.

В зависимости от определяемых содержаний бора применяют один из двух вариантов методики.

<u>При определении 0,03 - I %</u> B_2O_3 (I вариант) пробы разбавляют в I0 раз полевым шпатом, не содержащим бора, или смесью реактивов (окислов или углекислых солей), имитирующей приблизительно средний состав изверженных горных пород. Такое разбавление нивелирует состав и сыпучесть анализируемых и стандартных образцов, устраняет помехи (перекрытия) со стороны линий других элементов и позволяет использовать в качестве внутреннего стандарта линии кремния, характер поступления которого в дугу достаточно близок к характеру поступления бора из частиц минералов.

<u>При определении 0,00I - 0,I %</u> B_2O_3 (II вариант) анализируемые образцы разбавляют в отношении I:I "силикатной смесью", содержащей висмут, который играет роль элемента сравнения, что снижает систематические ошибки при изменении состава образцов. Для устранения влияния различия в сыпучести эталонных и анализируемых образцов аппарат АВР-2 дополняют

транспортером[3]. Для уменьшения вероятности перекрытия аналитических линий линиями других элементов обязательно применяют спектрограф высокой дисперсии, например, КСА-I.

Существенная систематическая ошибка в определении бора отсутствует, если состав анализируемых проб лежит в следующих пределах:

SiO_2 от 30 до 80 %; Al_2O_3 от 5 до 40%; CaO от 4 до 50%; MgO от I до I0%; Fe_2O_3 от 0,5 до 50%; Na_2O от 3 до I5 %.

Методика рекомендуется для определения бора при его содержании от 0,003 до I,0% B_2O_3 в силикатных горных породах. При этом минеральная форма вхождения бора должна быть известна.

Погрешность определения при содержании от 0,05 до I,0 % укладывается в допустимые расхождения (см. табл. I). Для содержаний от 0,003 до 0,05 %, для которых допустимые расхождения не предусмотрены, расхождение между параллельными определениями составляет 40-35% от содержания B_2O_3 (по опыту спектральной лаборатории ВИМСа).

Таблица I

Допустимые расхождения[I]

Содержание B_2O_3, %	Допустимые расхождения, отн.%
0,2 - I,0	30 - 20
0,05- 0,2	45 - 30

Реактивы и материалы

I. Кислота кремневая водная ч.д.а.

2. Кислота соляная, разбавленная I:I.

3. Кальций углекислый ч.д.а.

4. Магний углекислый или окись ч.д.а.

5. Натрий углекислый безводный ч.д.а.

6. Окись алюминия ч.д.а.

7. Окись висмута ч.д.а. (только для II варианта методики).

8. Окись железа х.ч.

9. Турмалин, даталит и др. минералы бора для изготовления стандартных образцов. Содержание бора устанавливается многократным его определением объемным методом.

I0. Обычные реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.

II. Стержни из проводной электролитической меди диаметром 0,5 см и длиной 20 см.

I2. Фотопластинки "микро" чувствительностью I6 или 22 ед. ГОСТа, размером 9 х I2 см.

I3. Стандартные образцы (эталоны).

а) Приготовляют "силикатную смесь":

кварц	- I2 частей
окись алюминия	- 8 части
натрий углекислый безводный	- 2 части
кальций углекислый	- 2 части
окись магния	- I часть
окись железа	- I часть

Все исходные вещества должны быть проверены спектральным методом на отсутствие бора и растерты до крупности -200 меш.

Хорошо истертую смесь прокаливают в течение 4-5 часов в муфеле при 900-I000°С для удаления влаги, углекислоты и для частичного спекания ее компонентов. Спек снова истирают до крупности - 200 меш и тщательно перемешивают.

б) В "силикатную смесь" вводят I,5 % окиси висмута и тщательно перемешивают.

в) Для получения первого стандартного образца тщательно смешивают турмалин (или другой минерал бора) и "силикатную смесь" с таким расчетом, чтобы содержание в нем B_2O_3 составляло 1% (смешивают в несколько стадий, чтобы за один прием смесь разбавлялась не более, чем в 3 - 4 раза). Третью часть полученного образца, содержащего 1% B_2O_3, разбавляют в три раза силикатной смесью. Получается образец, содержащий 0,33% B_2O_3. Третью часть этого образца разбавляют в три раза силикатной смесью и получают образец, содержащий 0,11% B_2O_3 и т.д. Таким образом получают образцы, содержащие: 1,0; 0,33; 0,11; 0,037; 0,0123; 0,0041; 0,0014% B_2O_3. Каждое разбавление сопровождается тщательным истиранием смеси в ступке.

г) Приготовляют рабочие стандартные образцы для определения 0,03-1% B_2O_3 (I вариант). Каждый из стандартных образцов (эталонов), содержащих 1,00; 0,33; 0,11; 0,037 и 0,012% B_2O_3, смешивают в отношении 1:9 обязательно с тем же полевым шпатом или той же "силикатной смесью", которыми пользуются для разбавления анализируемых образцов.

д) Приготовляют рабочие стандартные образцы для определения 0,001-0,1% B_2O_3 (II вариант).

Каждый из стандартных образцов, содержащих 0,11;0,037; 0,012; 0,0041 и 0,0014% B_2O_3, смешивают с равным количеством той же "силикатной смеси", которой разбавляют анализируемые образцы.

Аппаратура и принадлежности

1. Спектрограф КСА-1 с трехлинзовой осветительной системой . При анализе по I варианту пользуются также спектрографом ИСП-28 (ИСП-30).

2.Генератор ДГ-2

3. Аппарат АВР-2

4. Транспортер - приставка (только для анализа по II варианту). Устройство транспортера подробно описано[2].

5. Микрофотометр МФ-2

6. Весы торзионные с ценой деления 0,5 или I мг

7. Весы аптекарские

8. Ступка агатовая или яшмовая.

Ход анализа

а) Определение 0,03 - I,0% B_2O_3 (I вариант)

Навеску I50 мг истертого до -200 меш анализируемого образца смешивают в ступке с I,35 г полевого шпата или "силикатной смеси" и тщательно истирают в течение 3 - 5 минут. Приблизительно половину полученной смеси помещают в воронку аппарата АВР-2 и включают аппарат на 40 сек. Спектр экспонируют и фотографируют при следующих условиях:

Сила тока дуги	- 9 а
Дуговой промежуток	- 3 мм
Время экспонирования	-40 сек

Освещение щели спектрографа - трехлинзовая осветительная система. Устанавливают максимальную диафрагму (круглую), а для уменьшения количества света (если требуется) в плоскости диафрагмы помещают металлические сетки с отверстиями различной величины.

Ширина щели спектрографа - 0,0I5 мм

Проявитель имеет следующий состав:

I) Метол - I г

2) Гидрохинон - 9 г

3) Сульфит натрия безводный - 45 г

4) Сода кальцинированная - 25 г

5) Калий бромистый - 5 г

6) Вода - до I л

Фотопластинки обрабатывают обычным способом.

Остаток порошка из воронки высыпают, воронку очищают, помещают вторую половину порошка и экспонируют при тех же условиях. Для каждой следующей пробы электроды заменяют очищенными[x].

Все анализируемые и стандартные образцы экспонируют аналогично.

После обработки фотопластинки фотометрируют аналитические линии, указанные в таблице 2, находят разности почернения (ΔS) линии бора и кремния и с помощью стандартных образцов строят градуировочный график в координатах $[\Delta S ; \lg C]$, где С - концентрация бора. Примерный вид градуировочного графика показан на рисунке. Так как и стандартные и анализируемые образцы разбавлялись полевым шпатом (или "силикатной смесью") в одном и том же соотношении I:9, то никакие расчеты не нужны, и содержание бора в образце определяют непосредственно по градуировочному графику.

б) Определение 0,00I - 0,1% B_2O_3 (П вариант)

Навеску 500 мг истертого до -200 меш анализируемого образца тщательно смешивают в агатовой ступке с равным количеством "силикатной смеси" (содержащей I,5% окиси висмута). Смесь делят на две равные части (на аптекарских весах). Одну часть помещают на ленту транспортера и распределяют по возможности равномерно по всей длине ленты. Далее ход анализа

x) Для очистки медные электроды помещают на несколько минут в стакан с разбавленной I:I соляной кислотой; затем промывают водой и высушивают.

не отличается от описанного выше, начиная с экспонирования и фотографирования спектра.

Аналитические линии даны в таблице 2.

Таблица 2

Аналитические линии

Вариант методики	Аналитическая линия		Интервал определяемых концентраций, %
I	B I	2497,73	0,03 - I,0
	B I	2496,78	0,I - I,0
	Si I	2532,38	линия сравнения
	Si I	2568,64	-"-
II	Bi I	2497,78x)	0,00I - 0,03
	Bi I	2780,52xx)	линия сравнения
	Bi I	2627,9I	-"-

x) При работе со спектрографом средней дисперсии мешает линия Fe II 2497,82 Å (50% Fe_2O_3); контрольная линия Fe I 2508,75 Å.

xx) При работе со спектрографом средней дисперсии мешает линия Cr I 2780,70 и Fe I 2780,70 Å (20% Fe_2O_3); контрольная линия Fe I 2778,07 Å.

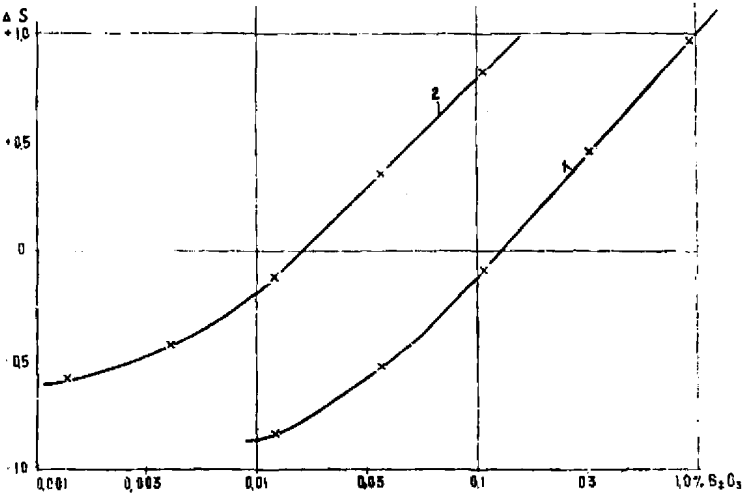


Рис. Градуировочные графики для определения бора.
1 - I вариант методики, 2 - II вариант методики.

Литература

I. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю в лабораториях системы МГ и ОН СССР, 1960 г.

2. Русанов А.К., Алексеева В.М., Хитров В.Г. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов в рудах и минералах. Госгеолтехиздат, М., 1960.

3. Русанов А.К., Хитров В.Г. Спектральный анализ руд с введением порошков воздухом в дуговой разряд. Зав. лаб., 1957, 23 №2, 157.

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректор Я.Т.Осипенко

Сдано в печать 12/IX-66г. Подписано к печати 20/XI-66г.
Л81775 Заказ № 138 Уч.изд.л.0,58 Тираж 550

Москва , Старомонетный пер.,29 . ОНП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников"при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска;для низких содержаний,для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск;для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют,-по договоренности с заказчиком.	2
УII.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов,применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-I порядок.	
УIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru