МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Спектральные методы

Инструкция № 7-С

ГЕРМАНИЙ

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Спектральные методы
Инструкция № 7-С

СПЕКТРОГРАФИЧИСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (В И М С)

Москва, 1965 г

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 7 - С рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб.

(Протокол № I от 25.XII.64 г.)

Председатель НСАМ	В.Г.Сочеванов
Председатель секции спектральных методов	А.К.Русанов
Ученый секретарь	Р.С.Фридман

Инструкция № 7 - С рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от I8 мая I964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № I от 25.XII.64 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/VII-65 г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ[x/]

Сущность метода

Определение германия (2,3) основано на фракционированной отгонке сульфидов германия от менее летучей основы при испарении анализируемой пробы из канала угольного электрода в дуге переменного тока. Для этого анализируемые образцы смешивают с буферным порошком, в состав которого входит сера.

Образование сульфидов германия и железа происходит в кратере электрода в течение первых секунд после зажигания дуги; более летучие сульфиды германия полностью испаряются из расплава в течение одной минуты, в то время как основная масса образца остается на дне канала электрода. Это обуславливает значительное повышение чувствительности анализа и малую зависимость результатов от состава анализируемых проб.

В состав буферной смеси, кроме серы, входит кварц, нивелирующий состав образцов и предотвращающий разбрызгивание, что повышает воспроизводимость анализа.

Германий определяют по линии 265I,I8 А, так как другие чувствительные линии германия перекрыты линиями железа.

В качестве элемента сравнения используют сурьму, которая при введении в образцы в виде Sb_2S_5 испаряется приблизительно одновременно с германием.

Спектр регистрируют с помощью спектрографа ИСП-28. Анализ проводят по методу трех эталонов. Стандартными образцами служат искусственные смеси двуокиси германия и порошков железных руд, не содержащих германия.

Присутствие в анализируемых образцах до 50% SiO_2 и до 20% Al_2O_3, CaO, MgO, MnO и TiO_2 (каждого) не вызывает существенной систематической ошибки в результатах анализа.

---

x/ Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ВИМСа, I964 г.

Методика предназначена для определения 0,0001-0,01% германия в железных рудах различного типа.

Допустимые расхождения

Допустимые расхождения рассчитаны по данным внутрилабораторного контроля, проводившегося в соответствии с "Временной инструкцией по внутрилабораторному контролю" (1). Полученные данные приведены в таблице 1. Для сравнения даны допустимые расхождения, утвержденные вышеназванной "Инструкцией".

Таблица 1

Допустимые расхождения

Средняя величина найденной концентрации, % германия	Допустимые расхождения, относит.%	
	для данной инструкции x/	утвержденные
0,001 - 0,01	30 - 16	40 - 25
0,0003 - 0,001	40 - 30	60 - 40
0,0001 - 0,0003	50 - 40	-

Реактивы и материалы

1. Сурьма пятисернистая.
2. Двуокись германия.
3. Спирт этиловый.
4. Обычные реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.
5. Серный цвет.
6. Кварц.
7. Железная руда (на основе гематита, магнетита), не содержащая германия.
8. Электроды угольные, спектрально чистые, диаметром 5-6 мм.
9. Фотопластинки "микро" или "спектрографические, тип 2", чувствительностью 16-22 ед. ГОСТа, размером 9 X 12 см.

---

x/ По опыту работы спектральной лаборатории ВИМСа.

IO. Стандартные образцы. В качестве исходного стандартного образца используется железная руда, в которую вводят двуокись германия с таким расчетом, чтобы в полученной смеси содержалось 0,I% германия.

Последовательным разбавлением этого образца в 2 или 3 раза железной рудой готовят серию стандартных образцов, содержащих: 0,0I, 0,0033, 0,00II, 0,00056, 0,00028 и 0,000I4% германия.

Каждый стандартный образец смешивают в отношении 2:I с буферной смесью, состоящей из равных весовых частей серы и кварца и содержащей также 0,5% пятисернистой сурьмы.

Аппаратура и принадлежности

I. Спектрограф ИСП-28 с трехлинзовой осветительной системой.

2. Вертикальный дуговой штатив.

3. Генератор ДГ-2.

4. Микрофотометр МФ-2.

5. Весы торзионные или аналитические.

6. Станок и фрезы для заточки электродов.

7. Ступка агатовая или яшмовая.

8. Секундомер.

Ход анализа

0,I00 г анализируемого образца крупностью 200 меш и 0,050 г буферной смеси тщательно истирают в ступке с добавлением спирта.

Полученной смесью наполняют каналы двух нижних электродов, имеющих следующие размеры:

I/ диаметр внешний - 4,5 мм;

2/ диаметр канала - 3,5 мм;

3/ глубина канала - 5 мм;

4/ длина проточенной части - 6 мм.

Верхний электрод заточивается на усеченный конус с углом около 45° с площадкой диаметром 2 мм.

Электроды устанавливают в штатив и зажигают дугу.

В первые I5–20 сек. горения дуги поддерживают силу тока в 5–6 а, а затем увеличивают до 8–8,5 а. Спектр экспонируют в течение I минуты. Дуговой промежуток, равный 3–4 мм, во время горения дуги поддерживают постоянным. Спектры анализируемых и стандартных образцов фотографируют дважды.

Спектрограмму получают при следующих условиях:

I/ спектрограф ИСП–28;

2/ освещение щели – стандартная трехлинзовая система;

3/ ширина щели – 0,02 мм;

4/ высота щели – 0,8 мм;

5/ фотографируемый участок спектра – 2600–2900 Å;

6/ фотопластинки – "спектрографические, тип 2", чувствительностью 22 или I6 ед.ГОСТа;

7/ проявитель стандартный № I.

При фотографировании спектров в два столбика на фотопластинке размером 9 х I2 см можно разместить до I50 спектров.

После обработки фотопластинки фотометрируют линии, указанные в таблице 2. Там же приведены интервалы определяемых концентраций и мешающие определению элементы.

Таблица 2

Аналитические линии

Аналитические линии, Å	Интервал определяемых концентраций, % Ge	Элементы, мешающие определению		
		перекрывающая линия, Å	контрольная линия, Å	минимальное содержание, мешающее определению, %
GeI 265,I8	0,000II–0,0I	Полоса Р О 2647–2659	–	I0
SbI 2670,64	Линия сравнения	ZnI 2670,53	Zn 2682,84	5
SbI 2877,94	То же	Cr II 2877,98	Cr II 2875,99	I

По результатам фотометрирования находят разности почернений (ΔS) линий германия и сурьмы, с помощью стандартных образцов строят градуировочные графики в координатах (ΔS;

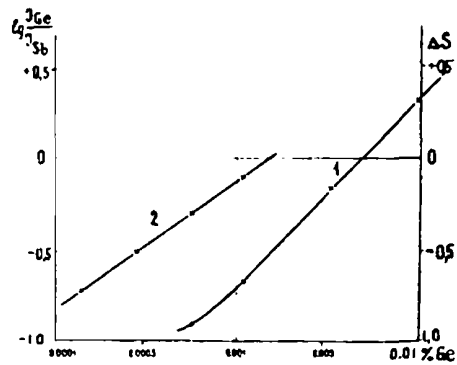

Рис. Градуировочные графики для определения германия по разности почернений (I) и по логарифму относительной интенсивности (2)

$\ell g\, C$ /, где С - концентрация германия, и по графику находят содержание германия в анализируемых образцах.

При определении менее 0,0005-0,001% германия для спрямления градуировочных графиков следует переходить от почернений к логарифмам интенсивностей и учитывать фон. Для этого на фотопластинке фотографируют спектр железа; затем строят характеристическую кривую фотопластинки и находят логарифмы интенсивностей. При этом удобно пользоваться расчетной доской. Градуировочные графики в этом случае строят в координатах ($\ell g \frac{J_1}{J_2}$, $\ell g\, C$), где J_1 и J_2 - интенсивности линий германия и сурьмы соответственно. Типичные градуировочные графики определения германия представлены на рисунке.

Литература

I. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, 1960.

2. Русанов А.К., Алексеева В.М., Ильясова Н.В. "Спектральное определение германия и других элементов в рудах с сульфидизацией последних в процессе их испарения". Е. аналит. химии, 1961, 16, № 8.

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

Сдано в печать 30/IX-65г. Подп. к печ. 25/IX-65г.
М103648 Заказ 178 Уч.изд.л.0,4 Тираж 300

Ротапринт ВИМСа

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от I8 мая I964 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 I ноября I954 г. № 998;

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

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