

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)



Научный совет по аналитическим
методам

Спектральные методы

Инструкция № 125-С

СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ

МОСКВА
1974

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, § 3. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ С С С Р
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

**Спектральные методы
Инструкция № 125-С**

**СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СИЛИКАТНЫХ
ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ**

**Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)**

Москва , 1974

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № I25-С рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа технологических продуктов - IV категория.

(Протокол № 23 от 12 апреля 1973г.)

Председатель НСАМ

В.Г.Сочеванов

Председатель секции
спектральных методов

А.К.Русанов

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № I25-С рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 23 от 12 апреля 1973 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 ноября 1973 г.

**СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СИЛКАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ^{x)}
(SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , $\geq \text{Fe}_2\text{O}_3$, MnO , CaO , MgO)**

Сущность метода

Методика заключается в испарении анализируемого образца в смеси с буферным порошком из канала угольного электрода в дуге переменного тока и в регистрации спектра фотографическим методом.

Пробу, истертую до крупности -200 меш, смешивают с буферной смесью в отношении 1:20, набивают в канал нижнего угольного электрода и испаряют в дуге переменного тока.

Буферная смесь состоит из угольного порошка, углекислого стронция и окиси меди. Угольный порошок препятствует фракционному испарению пробы, углекислый стронций стабилизирует температуру дуги. В качестве линий сравнения используют как линии спектра меди, так и линии стронция. Большое разбавление проб буферной смесью нивелирует состав испаряемой в дуге пробы, что способствует снижению влияния состава пробы на результат определения.

Для фотографирования спектров определяемых элементов применяют спектрограф ДФС-8. Рекомендуемые аналитические линии свободны от наложения линий других элементов.

^{x)} Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ЦНИГРИ, 1970г. Методика разработана О.Б.Фельковой, Л.Е.Беренчтейн и М.М. Ельмановой с учетом условий анализа, предложенных в лабораториях СПИИТГИСаI, ЦНИГРИ и ВИМСаЗ.

Анализ выполняют по методу трех эталонов. В качестве эталонов используют естественные образцы различного состава с надежно установленным содержанием определяемых элементов (лучше всего стандартные образцы состава). В отдельных случаях для равномерного охвата всего диапазона определяемых концентраций можно применять искусственные эталоны, которые готовят смешением окислов или карбонатов.

Методика позволяет количественно определять окислы кремния, титана, алюминия, железа, марганца, кальция и магния в силикатных горных породах и минералах при их содержаниях, указанных во второй графе табл. I.

Методика рекомендуется для определения перечисленных окислов при их содержаниях, указанных в третьей графе табл. I. Для этих содержаний при строгом соблюдении условий анализа расхождения между повторными определениями укладываются в допустимые расхождения (табл. 2). Инструкции по внутрилабораторному контролю². По данным авторов инструкции содержания окислов, указанные в четвертой графе табл. I, определяются по IV категории (удвоенные допустимые расхождения табл. 2).

Таблица I
Интервалы определяемых содержаний породообразующих окислов

Определяемый компонент	Определяемые содержания, %	Интервал содержания, соответствующий допустимым расхождениям, % (III категория)	Интервал содержания, соответствует удвоенным допустимым расхождениям, % (IV категория)
SiO ₂	8 - 50	8 - 20	20 - 50
TiO ₂	0,1-10	0,1-2	2 - 10
Al ₂ O ₃	1 - 30	0,5- 5	5 - 30
Σ Fe ₂ O ₃	0,3-10	0,3- 5	3 - 10
MnO	0,05-1	0,05-0,4	0,4-1
CaO	0,3-20	0,3-10	10 - 20
MgO	0,4-20	0,4-20	-

По данным авторов воспроизводимость спектрального метода (в отн.%) имеет следующие значения: SiO_2 - 2; TiO_2 - 7; Al_2O_3 - 5,4; $\sum \text{Fe}_2\text{O}_3$ - 5,6; MnO - 9; CaO - 4,5; MgO - 3,2.

Ввиду того, что для определения используется очень малое количество пробы, для получения указанной в инструкции точности следует обратить особое внимание на степень измельчения пробы и на тщательность ее перемешивания с буфером.

Правильности анализа мешает присутствие в пробе воды. Поэтому в ходе анализа предусмотрено высушивание как пробы, так и других веществ, используемых в анализе, а также прокаливание проб в случае повышенного содержания кристаллизационной воды.

Реактивы и материалы^{x)}

1. Кислота соляная d_{40}^{20} 1,19 ч.д.з.
2. Струнций углекислый ос.ч.
3. Окись меди ч.д.з.
4. Спирт этиловый (гидролизный или ректификат).
5. Природная двуокись кремния (марказит или кварц).
6. Угли спектральные С-2 или С-3 диаметром 6 мм.
7. Угольный пороток ос.ч. или приготовленный из углей указанных марок.
8. Буферная смесь. Буферная смесь состоит из 65% угольного поротка, 32,5% углекислого стронция и 2,5% окиси меди. Угольный пороток, приготовленный из спектральных углей марки С-2 или С-3, кипятят в концентрированной соляной кислоте в течение 2,5 часов и тщательно промывают дистиллированной водой сначала в стакане многократной декантацией после отстаивания угля, а затем через воронку Бюхнера с фильтром. Промытый уголь сушат при 110-120°C. Углекислый стронций и окись меди растирают и просеивают через сито 150-200 мес

^{x)} Все используемые порошкообразные материалы должны иметь крупность не более -200 мес (0,074 мм) и не содержать определяемых элементов в мешающих количествах. Критерием для оценки пригодности реагентов служит отсутствие в их спектрах аналитических линий определяемых элементов.

^{xx)} d - относительная плотность.

Допустимые расхождения²

Определяемый компонент	Содержание, %	Допустимые расхождения, %
Кремний, двуокись	40 - 49,99 30 - 39,99 20 - 29,99 10 - 19,99 5 - 9,99	2,8 3,6 5,4 9,0 14
Титан, двуокись	5 - 9,99 2 - 4,99 1 - 1,99 0,5 - 0,99 0,2 - 0,499 0,1 - 0,199	10 15 20 26 32 40
Алюминий, окись	20 - 29,99 10 - 19,99 5 - 9,99 2 - 4,99 1 - 1,99	8 10 15 22 30
Железо, окись	5 - 9,99 2 - 4,99 1 - 1,99 0,5 - 0,99 0,2 - 0,499	12 20 28 38 48
Марганец, окись	0,5 - 0,99 0,2 - 0,499 0,1 - 0,199 0,05 - 0,099	15 22 30 48
Кальций, окись	10 - 19,99 5 - 9,99 2 - 4,99 1 - 1,99 0,5 - 0,99 0,2 - 0,499	9 14 19 25 33 45
Магний, окись	10 - 19,99 5 - 9,99 2 - 4,99 1 - 1,99 0,5 - 0,99 0,2 - 0,499	9,5 13 18 25 36 46

(0,074 мм). Фотографируют спектры всех составных частей буферной смеси: в спектrogramме должны отсутствовать линии определяемых элементов. Для приготовления 184,5 г буферной смеси отвешивают 120,0 г угольного поролка, 60,0 г углекислого стронция и 4,5 г окиси меди. Углекислый стронций перемешивают с окисью меди в фарфоровой чашке Ø 150 мм с добавлением спирта в течение часа, затем переносят смесь в фарфоровую чашку Ø 270 мм, добавляют угольный порошок и перемешивают с добавлением спирта в течение трех часов. Полученную смесь высушивают при 110-120⁰С, перемешивают в механическом смесителе ММ-1^X) в течение двух часов, просеивают (полностью) через сито на 150-200 меш и перемешивают в смесителе еще один час. Для проверки чистоты буферной смеси фотографируют ее спектр в условиях анализа (см. ход анализа). На спектrogramме должны отсутствовать аналитические линии определяемых элементов.

9. Фотопластинки "спектральные, тип 2" чувствительностью 15-16 ед., размером 13x18 см.

10. Реактивы для обработки фотопластинок (обычные).

II. Эталоны. В качестве эталонов лучше всего использовать стандартные образцы состава, дополняя их в случае необходимости образцами горных пород, многократно проанализированных надежными методами. Эталоны следует подбирать с таким расчетом, чтобы охватить весь интервал определяемых содержаний и чтобы каждый градуировочный график строился не менее, чем по четырем точкам, а градуировочный график для определения кремния – не менее, чем по шести точкам. Если для отдельных интервалов эталоны горных пород подобрать не удается, можно использовать искусственные пробы, которые готовят смешиванием следующих окислов или солей главных породообразующих элементов: окиси алюминия (ч.д.а.), окиси железа (ч.д.а.), окиси магния (ос.ч.), кальция углекислого (ос.ч.), двуокиси титана (х.ч.), натрия углекислого

^X) Используется камера из плексигласа с двумя стальными тарарами.

(ос.ч.), марганца углекислого (х.ч.) и природной двуокиси кремния (маршалит или кварц). Соли калия и натрия должны быть безводными: все реактивы следует предварительно просушить, а окись магния – прокалить при 900°С. Искусственные эталоны должны имитировать состав соответствующих горных пород. Перед сметиванием проверяют чистоту всех реактивов спектральным методом и тщательно растирают их в ступке до -200 меш. После просеивания и растирания остатка сметывают все компоненты в механическом смесителе ММ-І^{х)} в течение двух часов и для лучшего перемешивания просеивают смесь через капроновую сетку с величиной отверстий, близкой к -200 мешам (0,074 мм). Затем смесь повторно перемешивают в механическом смесителе в течение двух часов.

Аппаратура и принадлежности

- I. Дифракционный спектрограф ДФС-8 (решетка 600 щтр/мм).
- 2. Штатив дуговой вертикальный с осветителем и защитным кожухом (напр., из комплекта "AC").
- 3. Генератор дуги ДГ-2.
- 4. Микрофотометр МФ-2.
- 5. Весы аналитические.
- 6. Станок токарный (напр., марок ТВ-16 или ИД 601).
- 7. Механический смеситель ММ-І или другого типа.
- 8. Сушильный шкаф на 100–200°С.
- 9. Ступка и пестик из оргстекла (рис. I).
- 10. Фарфоровая чашка Ø 150 мм и Ø 270 мм.
- II. Муфельная печь с температурой нагревания до 1000°С.

Ход анализа

Эталоны и анализируемые пробы должны быть тщательно измельчены: размер частиц не должен превышать -200 меш

^{х)} Используется камера из плексигласа с двумя стальными парами.

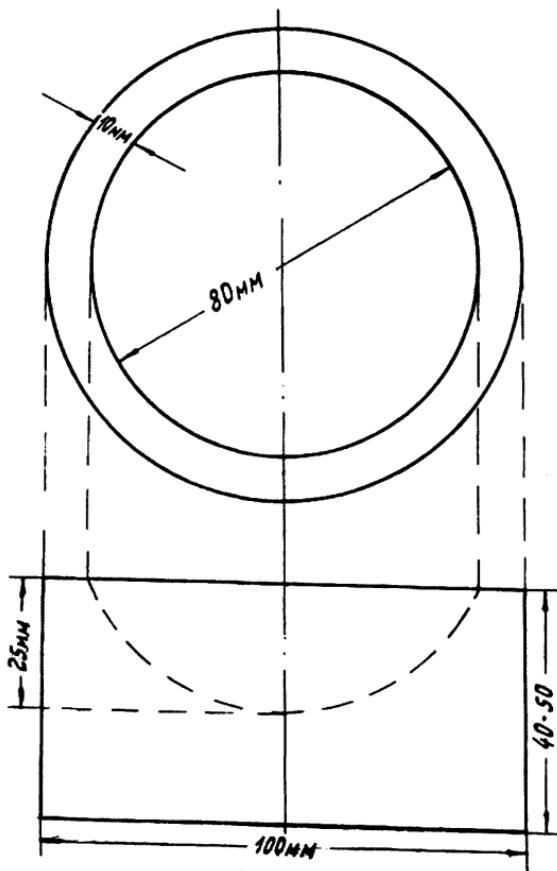


Рис. I. Эскиз ступки.

(0,074 мм)^{x)}. Перед смещиванием с буферной смесью пробы высушивают в сушильном шкафу при 110–120⁰С в течение полутора-два часов^{xx)}.

Навеску 0,050 г пробы и 1,000г буферной смеси перемешивают вручную в ступке из оргстекла в течение 2–3 минут, а затем в механическом смесителе ММ-1 в течение часа. Аналогично смещивают эталоны с буфером. Готовые смеси помещают в пакетики из кальки.

Смесь пробы с буфером наполняют три электрода. Смесь каждого эталона с буфером также наполняют три электрода. Форма электрода и его размеры^{xxx)} показаны на рис.2. Электроды наполняют, многократно погружая их в смесь пробы с буфером (в развернутом пакетике) поступательно-вращательным движением, до плотного заполнения канала электрода.

Верхним электродом служит шестимиллиметровый угольный стержень, заточенный на усеченный конус с диаметром площадки 1 мм.

Перед фотографированием спектров всю партию электродов с пробами и эталонами устанавливают вертикально на специальную металлическую подставку с отверстиями (рис.3) и сушат в сушильном шкафу при 110–120⁰С в течение двух часов.

^{x)} Если поступившие на анализ пробы недостаточно тонко истертны, их следует дополнительно истереть. Для этого используют, например, устройство, описанное в работе В.Е.Ярмульника и С.А.Козака⁴. Истирать следует в стаканчике из оргстекла (ϕ 18 мм, высота– 30 мм) с одним шариком. Истираемая навеска не должна превышать 200 мг. Продолжительность истирания 3–5 минут.

^{xx)} При содержании кристаллизационной воды более 2–3% пробы прокаливают при 900⁰С в течение 2–3 часов. Потери в весе учитывают при расчете.

^{xxx)} При отсутствии подходящей фрезы или другого приспособления для заточки можно вытачивать электроды на токарном станке (напр., марки ТВ-16). Сначала затачивают торец электрода на железном диске с насечкой. Затем на станке сверлят канал (контроль по вониусу) и уменьшают диаметр торцевой части путем проточки резцом (при этом супорт не отводят).

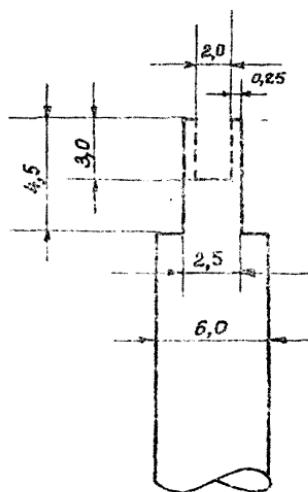


Рис.2. Эскиз электрода.

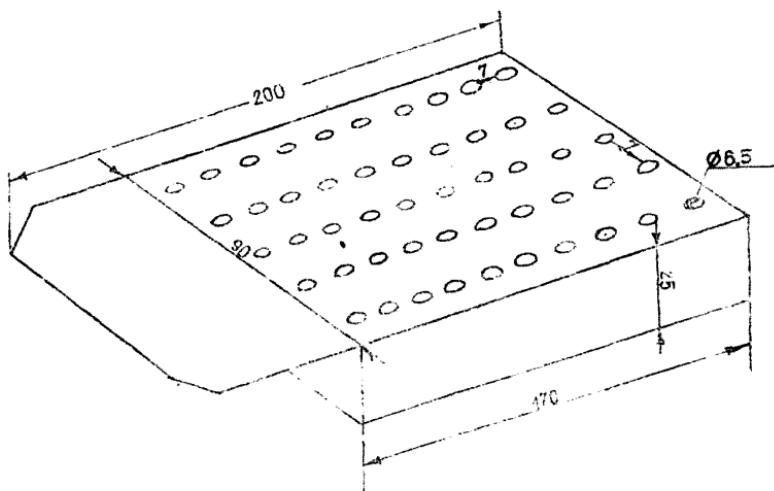


Рис.3. Устройство подставки для электродов.

Для закрепления электродов используют штатив с электродо-~~го~~^ж-держателями и защитным кожухом (напр., из комплекта "AC"), соединенный с вытяжной вентиляцией. В соединительную трубку следует монтировать шибер для регулирования скорости отсоса. Так как скорость отсоса влияет на воспроизводимость анализа, следует предварительно подобрать такое положение шибера, при котором при всех прочих равных условиях обеспечивается наилучшая воспроизводимость. Для этого при разных положениях шибера многократно (~ 15 раз) снимают спектр одной и той же пробы, сметанной с буфером, и вычисляют среднюю квадратичную ошибку усредненных разностей почернений аналитических линий кремния^x) (см.табл.3).

Для получения спектрограмм устанавливают электроды в дуговой штанге и при помощи световой проекции выводят дуговой промежуток на оптическую ось спектрографа. Ток включают при сведенных электродах и через пять секунд электроды разводят на расстояние 3,5 мм.

Прочие условия получения спектрограмм:

I. Освещение щели спектрографа - стандартная трехлинзовая система;

2. Высота выреза в промежуточной диафрагме - 3,2 мм;

3. Ширина щели ~ 0,02 мм. Точно ширину подбирают такую, чтобы почернение линии Си 244,164 нм было в пределах 0,7 - 1,0;

4. Фотографируемый участок спектра - 240 - 310 нм;

5. Сила тока дуги - 10 а;

6. Проявитель стандартный № I.

Перед щелью устанавливают трехступенчатый кварцевый ослабитель; эталоны и пробы складывают по три раза в разбивку (каждую серию на одной пластинке); фотопластинки обрабатывают в строго постоянных условиях (температура проявителя, продолжительность проявления и т.п.). После обработки фотопластинок фотометрируют линии, указанные в табл.3.

х) Требования к точности анализа наиболее жестки для окиси кремния.

Таблица 3
Аналитические пары линий и интервалы опре-
деляемых содержаний

Определяемый компонент	Интервалы опре- деляемых содер. жания, %	Аналитическая линия, нм	Линия сравне- ния, нм
SiO ₂	8 - 100	Si I 243,515 Si I 298,765	Cu I 244,164 Cu I 301,084
Al ₂ O ₃	I - 4 4 - 25	Al I 257,540 Al I 265,543 246	Cu I 301,084 --"
ΣFe_2O_3	0,3 - 4 I - 10	Fe I 271,902 Fe I 302,403	Cu I 301,084 --"
CaO	0,3 - 2 I - 20	Ca II 315,887 Ca I 300,686	Sz I 293,183 --"
MgO	0,4 - 10	Mg I 277,983 Mg I 278,142	Cu I 301,084 --"
TiO ₂	0,1 - 3	Ti I 295,612	Cu I 301,084
MnO	0,05 - 0,2	Mn I 280,108	Cu I 301,084

Аналитические линии кремния и линии сравнения фотометрируют последовательно в каждом спектре. При фотометрировании используют те ступеньки ослабителя, на которых почернения находятся в линейной области характеристической кривой фотопластиинки.

По данным фотометрирования находят разности почернений (ΔS) линий элементов, входящих в определяемые окислы, и линий сравнения. Значения ΔS для трех параллельных спектров усредняют. По средним значениям ($\bar{\Delta S}$) для эталонов строят градуировочные графики в координатах $\bar{\Delta S}$, $t_g C$.

где С - содержание определяемого окисла в эталонах. Градуировочные графики для определений окисей кремния и магния строят по средним значениям $\bar{\Delta S}$ ($\bar{\Delta S}$) для обеих аналитических пар линий (см.табл.3).

Содержание определяемых окислов C_n в анализируемых пробах находят по градуировочным графикам. Если проба предварительно прокаливалась, то содержание (C_n) определяют по формуле:

$$C_n = C_r \frac{m_2}{m_1},$$

где C_r - содержание окисла, найденное по градуировочному графику;

m_1 - навеска пробы, взятая для прокаливания, г;

m_2 - ее вес после прокаливания, г.

Если содержание какого-либо окисла в пробе превышает верхний предел определяемых содержаний (см.табл.3), то для определения содержания этого окисла повторно анализируют пробу, предварительно разбив ее истертым до -200 меш и просушеным чистым природным кварцем, а результат анализа умножают на коэффициент разбавления.

Точность и правильность анализа рекомендуется контролировать по сумме содержаний семи окислов, определяемых спектрографически по настоящей методике, окислов калия и натрия, определяемых пламенно-фотометрическим методом, и потери при прокаливании. При отклонении этой суммы за пределы $100 \pm 2\%$ анализ следует повторить.

Литература

1. Берман Е.И. Спектрографическое определение основных элементов в геологических минералах. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. № 4, "Наука", Новосибирск, 1966.

2. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания ИСАМ. Москва, ВИМС, 1973.

3. Спектрографическое определение кремния, алюминия, железа, кальция, марганца и титана в зернах отдельных минералов и в малых навесках горных пород. Инструкция НСАМ № 62-С, ВИМС, Москва, 1968.

4. Ярмульник В.Е., Козак С.А. И. прикладной спектроскопии, 1967, 6, № 5.

Неснятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52 - X № 58 - X}	№ 108 - X
№ 92 - X	№ 118 - X
№ 90 - X	№ 115 - X
№ 9 - ЯФ	№ 116 - ЯФ

КЛАССИФИКАЦИЯ
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
IV.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
V.	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
VI.	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
VII.	Подукупничественный 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.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное определение поисковых элементов в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	