

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



Научный совет по аналитическим
методам

Спектральные методы

Инструкция № 83-С

ОЛОВО

МОСКВА
1969

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

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлением и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Росгеолкома 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 № 83-С

**СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА
В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ОЛОВЯННЫХ РУДАХ**

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1969 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 83 - С рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - II категория - при содержаниях олова от 0,05 до 0,199 %, для анализа технологических продуктов - IV категория - при содержаниях олова от 0,2 до 0,99 % и для анализа рядовых геохимических проб - VI категории-при содержаниях олова от 0,002 до 0,05%.

/ Протокол № 14 от 26 декабря 1968 г. /

Председатель НСАМ

В.Г. Сочеванов

Председатель секции спектральных
методов

А.К. Русанов

Ученый секретарь

Р.С. Фридман

Инструкция № 83-С рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам / протокол № 14 от 26. XII. 68г./ и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 мая 1969г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ОЛОВЯНИХ РУДАХ ^{x)}

Сущность метода

Метод спектрографического определения олова предложен Р.Д. Герасимовым в 1967 г. Метод основан на принципах, изложенных в работах Заворотновой Г.И. ^{1,2}, Знаменского Е.Б. и др. ⁴.

Метод заключается в испарении анализируемого образца в смеси с буферным порошком из канала угольного электрода в дуге переменного тока и в измерении интенсивности спектральных линий фотографическим методом.

Важной особенностью методики является значительное / 1:9 / разбавление пробы буферной смесью, состоящей из 9 весовых частей спектрально чистого угольного порошка и 1 весовой части фтористого натрия. Смесь содержит также 0,007% двуокиси германия / элемент сравнения/. Такое сильное разбавление резко снижает влияние основных компонентов пробы на результаты анализа, и методика становится достаточно универсальной . Поэтому для анализа широкого круга проб можно

x) Внесена в НСАМ спектральной лабораторией Северо-Западного Геологического Управления, 1968 г.

пользоваться единым комплектом стандартных образцов.

Присутствие в составе буферной смеси химически активных веществ -фтористого натрия и углерода -делает результаты анализа практически независящими от минеральной формы олова. Восстановление олова углем и последующее его фторирование способствует также быстрому испарению олова из пробы и позволяет сократить время экспозиции при съёмке спектра до 1 минуты.

Для возбуждения спектра используют активизированную дугу переменного тока / сила тока 20 а /, горящую между вертикально расположенными угольными электродами. Пробу помещают в каналы как нижнего, так и верхнего электродов.

Спектр регистрируют фотографически на среднем кварце -вом спектрографе / ИСП-30, ИСП-28, ИСП-22 /.

Влияние нестабильности источника возбуждения на результаты анализа уменьшают, используя германий в качестве внутреннего стандарта. Двуокись германия в выбранном режиме источника испаряется приблизительно одновременно с оловом. Потенциалы ионизации олова и германия / 7,34 и 7,88 эв соответственно/ и потенциалы возбуждения аналитических линий этих элементов / Sn I 2839,99 \AA^0 - 4,78 эв; Ge I 2651,18-4,85 эв / близки. Это также уменьшает влияние основных компонентов пробы на результаты анализа.

Анализ выполняют по методу трех эталонов. Стандартными образцами / эталонами / служат порошки любой силикатной горной породы / лучше кислой: гранита или диорита /, в которые путем последовательного разбавления вводят дозированные количества олова в виде двуокиси олова / SnO_2 /.

Следует обратить внимание на тщательность предварительного измельчения анализируемых проб / крупность частиц должна быть не более - 200 меш). Несоблюдение этого требования приводит к неравномерному распределению кассiterита в образце, так как ввиду его высокой твердости в процессе перемешивания он уже больше не измельчается.

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

| | | | | |
|--|------|---|----|------|
| SiO_2 | - от | 0 | до | 100% |
| Al_2O_3 | - от | 0 | до | 50% |
| CaO | - от | 0 | до | 55% |
| MgO | - от | 0 | до | 25% |
| Fe_2O_3 | - от | 0 | до | 30% |
| K_2O и Na_2O | - от | 0 | до | 12% |
| CO_2 | - от | 0 | до | 45% |

На аналитическую линию $\text{Sn I } 2839,99 \text{ \AA}$ накладываются линии $\text{Mn I } 2840,00 \text{ \AA}$ и $\text{Cr II } 2840,02 \text{ \AA}$, появляющиеся при содержании этих элементов по 1% ^{х)}.

При высоких концентрациях свинца / более 5% / или никеля / более 0,5% / в качестве линии сравнения вместо Ge 2651, 18 \AA следует использовать линию Ge 2709,63 \AA .

Методика не применима при содержании в образцах более 0,01% германия.

Методика проверялась на пробах руд кварц-касситеритовых, сульфидно-касситеритовых и скарновых месторождений ртутного олова.

Методика предназначена для определения олова в самых разнообразных горных породах / изверженных, осадочных, метаморфических / и оловянных рудах при содержании его от 0,002 до 1%.

Точность анализа укладывается в допустимые расхождения, приведенные в табл. I, для содержаний 0,05-0,199 % олова и в удвоенные допустимые расхождения для содержаний 0,2-0,99% олова. Для содержаний 0,002-0,05% олова, для которых допустимые расхождения отсутствуют, их значения фак-

- х) Если необходимо определить олово в пробах, содержащих большие количества хрома или марганца, следует применять спектрограф большой дисперсии / ДФС-13 или ДФС-8 / и использовать аналитическую линию $\text{Sn I } 3175,05 \text{ \AA}$.

тически не превышают 40% / по опыту работы спектральной лаборатории ЦЛ СЗГУ /.

Таблица I

Допустимые расхождения⁵

| Фиксированные значения интервалов содержаний, або. % | Допустимые расхождения отн. % |
|--|-------------------------------|
| 0,5 - 0,99 | 19 |
| 0,2 - 0,499 | 23 |
| 0,1 - 0,199 | 37 |
| 0,05- 0,099 | 47 |

Реактивы и материалы

1. Натрий фтористый , ч.
2. Германий, двуокись .
3. Олово, двуокись, ч.
4. Спирт этиловый, реагент.
5. Обычные реактивы и принадлежности для фоторабот.
6. Гранит, диорит, габбро или другая горная порода, истертая до крупности - 200 меш, содержащая не более 0,001-0,003% олова / устанавливают полуколичественным методом /.
7. Угли спектральные марки С-3 или С-4 диаметром 6 мм и угольный порошок из угля этих марок крупностью - 200 меш.
8. Фотопластинки "спектрографические, тип I", чувствительностью I,0 или I,2 ед. ГОСТа, размером 9x12 см.
9. Угольный порошок, содержащий 1% двуокиси герmania. Отвешивают 9,900 г угольного порошка и 0,100 г двуокиси герmania. В небольшую ступку помещают приблизительно 0,5 г угольного порошка и всю двуокись герmania и тщательно истирают. Добавляют еще около 2 г угольного порошка и снова тщательно истирают. Добавляют оставшееся количество угольного порошка и истирают в третий раз. Полученный порошок

шок содержит 1% двуокиси германия.

10. Буферная смесь. Для приготовления 100 г буферной смеси отвешивают 0,700 г угольного порошка, содержащего 1% двуокиси германия, 10,00 г фтористого натрия и 89,30 г угольного порошка. Все материалы должны быть истерты до крупности -200 меш. В небольшую ступку помещают приблизительно 1,5 г фтористого натрия и весь угольный порошок, содержащий 1% двуокиси германия. Смесь тщательно истирают. Добавляют еще около 3 г фтористого натрия и снова тщательно истирают. Таким же образом порциями добавляют оставшийся фтористый натрий, а затем угольный порошок с таким расчетом, чтобы каждый раз смесь разбавлялась не более, чем в 3-4 раза. По мере увеличения количества смеси содержимое ступки переносят в ступку большего размера. Полученная смесь содержит 10% фтористого натрия, 0,007% двуокиси германия и 90% угольного порошка.

II. Основа для приготовления стандартных образцов. В качестве основы используют порошок гранита, диорита, габбро или другой горной породы. Если эта основа содержит заметные количества олова, то его определяют методом добавок и учитывают. При этом придерживаются указанных ниже / см. "Ход анализа" / условий получения спектрограмм. Олово в основе определяют не менее, чем из трех отдельных навесок / по три параллельных экспозиций /, и полученные результаты усредняют.

В качестве основы можно использовать также смесь химических реагентов / окислов, углекислых солей /, имитирующую химический состав гранита. Смесь прокаливают при температуре 800-1000 °С для удаления воды, углекислого газа и частичного спекания ее компонентов и затем измельчают до крупности -200 меш.

12. Стандартные образцы. Отвешивают 1,2696 г двуокиси олова и 8,7304 г основы. В ступку помещают приблизительно 2 г основы и всю двуокись олова и тщательно истирают с добавлением спирта. Добавляют оставшуюся ся олову и снова тщательно истирают с добавлением спирта. Полученный исходный стандартный образец содержит 10% олова.

Стандартные образцы, содержащие 3%; 1%; 0,5%; 0,2%; 0,1%; 0,03%; 0,01% и 0,003% олова^{x)}, готовят последовательным разбавлением исходного стандартного образца основой в весовом соотношении 3:7, 1:2 и 1:1. Перемешивают тем же способом, что и при приготовлении исходного стандартного образца. Стандартные образцы изготавливают в таком количестве, которое может обеспечить примерно годовую потребность лаборатории.

Для получения рабочих стандартных образцов каждый образец смешивают с девятикратным количеством буферной смеси. Стандартные образцы изготавливают в таком количестве, чтобы при полном израсходовании буферной смеси почти полностью были израсходованы и рабочие стандартные образцы. Вновь изготовленную буферную смесь следует заново смешивать со стандартными образцами. Использование смесей стандартных образцов со старым буфером для анализа проб, разбавленных вновь приготовленной буферной смесью, недопустимо.

Аппаратура и принадлежности

1. Спектрограф ИСП-30 /ИСП-22, ИСП-28 / с трехлинзовой осветительной системой.
2. Штатив дуговой вертикальный с осветителем.
3. Генератор дуги ДГ-2.
4. Балластный реостат на 20 а. Реостат подключают к клеммам генератора ДГ-2.
5. Микрофотометр МФ-2 .
6. Ослабитель платиновый девятиступенчатый.
7. Весы торсионные ВТ на 500 или 1000 мг или аналитические.
8. Ступка агатовая или яшмовая.

^{x)} Содержание олова в стандартных образцах указано без учета его примеси в основе. Чтобы найти истинное содержание олова в образцах, надо к рассчитанным содержаниям добавить содержание его в основе, найденное методом добавок.

9. Стакок и фрезы для заточки электродов.

10. Секундомер .

Ход анализа

Навеску 0,030 г анализируемого образца, истертого до крупности - 200 меш, и 0,270 г буферной смеси тщательно не перемешивают в ступке с добавлением спирта. Полученной смесью с помощью воронки и стержня наполняют отверстия четырех угольных электродов, имеющих следующие размеры:

1. Внешний диаметр электрода - 4 мм;
2. Диаметр канала - 2 мм;
3. Глубина камалы - 4 мм;
4. Длина проточенной части - 10 мм.

Два подготовленных электрода с пробой устанавливают в дуговой штатив и выводят на оптическую ось на расстоянии 2 мм друг от друга. Включают генератор ДГ-2 и экспонируют спектр в течение 1 минуты при силе тока 20 а. Величину междуэлектродного промежутка 2 мм поддерживают постоянной в течение всей экспозиции. Положение концов электродов контролируют по экрану промежуточной диафрагмы, установленной перед второй линзой осветительной системы. Спектры анализируемых и стандартных образцов фотографируют дважды / образец , содержащий 0,003% олова - трижды /.

Для анализа применяют кварцевый спектрограф средней дисперсии ИСП-30 или др. при ширине щели 0,015 мм и высоте 0,65 мм / ограничивают диафрагмой /. Регистрируют область спектра 2380 - 2880 \AA . Закрывая половину фотопластинки шторкой кассеты, а затем переворачивая фотопластинку в кассете на 180° , на одной фотопластинке формата 9 x 12 см фотографируют до 150 спектров.

Фотопластинки проявляют в стандартном проявителе № I в течение времени, указанного на упаковке фотопластинок.

Условия проявления / время, температура проявляющего раствора / поддерживает строго постоянными.

На нескольких /3-4/ фотопластинах с одним и тем же номером эмульсии фотографируют заранее спектр железа через девятиступенчатый ослабитель. Для этого в штатив устанавливают два железных стержня диаметром 6 мм со свежезаточенными торцами и экспонируют спектр при тех же условиях / источник дуги, время экспозиции, ширине щели спектрографа/, что и образцы, только силу тока уменьшают до 6 а. Для уменьшения количества света уменьшают высоту выреза в диафрагме на второй линзе; кроме того, можно установить в плоскости диафрагмы мелкую металлическую сетку. По маркам интенсивности ослабителя строят ⁶ усредненную характеристическую кривую фотожмульсии в координатах ($S ; \lg J$) для области постоянного контраста /2600-3100 Å/. Эту кривую используют в течение всей работы с фотопластинками данного номера эмульсии. Раз в месяц ее постоянство контролируют.

На микрофотометре МФ-2 фотометрируют аналитические линии олова, фон возле них на расстоянии 0,08-0,09 мм в коротковолновую сторону по его минимальному значению и линии сравнения Ge 2651,18 Å ^{xx}.

В таблице 2 приведены / по данным А.Н. Зайделя и др.³/ длины волн аналитических линий олова и линий мешающих определению элементов.

х) Если определение олова выполняют не регулярно, а от случая к случаю, то вместо усредненной строят характеристическую кривую для каждой фотопластиинки.

xx) Фон возле линии сравнения не учитывают, так как его интенсивность мала по сравнению с интенсивностью линии.

Таблица 2

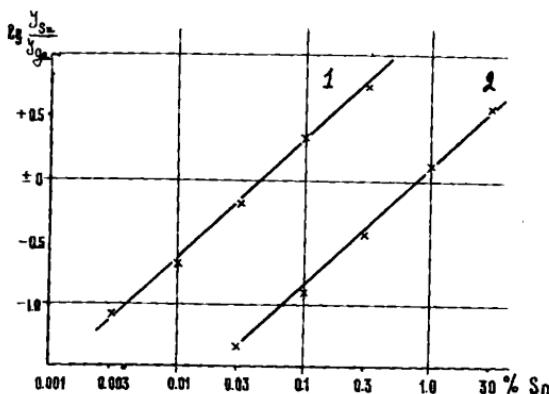
Аналитические линии, интервалы определяемых
содержаний олова и мешающие линии

| Аналитическая линия, А | Интервал опреде- ляемых содержа- ний олова % | Мешающие элементы | Приблизи- тельное со- держание элемента % |
|---------------------------|---|-------------------------------|---|
| Sn I 2839,99 | 0,002-0,3 | Mn I 2840,00 Cr II 2840,02 | I |
| Sn I 2421,70 | 0,06 -3 | Co I 2421,69 | 3 |
| Ge I 2651,18 | линия сравнения | Pb I 2650,4 Nb II 2651,12 | 5 0,5 |
| Ge I 2709,63 | -"- | Mn II 2709,68 W 2709,75 | 10 5 |

По усредненной характеристической кривой фотопласти -
нок с помощью расчетной доски ⁶ переходят от почернения ли-
ний к логарифмам их интенсивностей и учитывают фон ^{х)}. Да-
лее находят значения $\beta g \frac{J_{Sn}}{J_{Ge}}$, где J_{Sn} и J_{Ge} - интенсивно-
сти линий олова и германия. Значения для параллельных экспо-
зиций усредняют.

По спектрам стандартных образцов строят градуировоч-
ные графики в координатах ($\beta g \frac{J_{Sn}}{J_{Ge}}$; $\beta g C$), где С -
содержание олова в стандартных образцах. Градуировочные

х) Можно использовать электронно- вычислительную машину,
например, "Минск -1", что в несколько раз сократит
время, затрачиваемое на вычисления.



Градуировочные графики для определения олова:
1 по линии Sn I 2839,99 Å ; 2. по линии Sn I 2421,70 Å .

Графики должны быть прямолинейны для приведенных в табл.2 интервалов содержаний. Примерные градуировочные графики представлены на рисунке.

Так как анализируемые и стандартные образцы смешиваются с буферной смесью в одном и том же соотношении, то никакие расчеты не нужны, и содержание олова находят непосредственно по градуировочным графикам.

При определении 0,03-0,3% олова по линии 2839,99 Å и 0,1-1% олова по линии 2421,70 Å строят градуировочные графики в координатах / ΔS ; lgC /. В этом случае анализ значительно упрощается, так как не нужно измерять фон и переходить от почернения линий к их интенсивностям.

Литература

I. Заворотнова Г.И. Влияние химических реакций на время испарения олова из канала угольного электрода. Ж.аналит. химии, 1965, 20, № 6, 671-675.

- 2 . Заворотнова Г.И. Спектральный метод определения олова в рудах. Бюлл. научно-технич. информации, ЦНИИОЛОВО, 1962, № 2, 61-77.
3. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Шрейдер Е.А. Таблицы спектральных линий. М., Физматгиз, 1962.
4. Знаменский Е.Б., Пополитов Э.И., Легейдо В.А. К геохимии олова в гранитоидах. В сб. "Геохимия редких элементов в изверженных горных породах". "Наука", М., 1964, стр.47-56.
5. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности / воспроизводимости / результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства Геологии СССР, ВИМС, М., 1968.
6. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, ч.П, Техтеориздат, М.-Л., 1951.
7. Шейнина Г.А., Шейнин А.Б. Применение электронной вычислительной машины для автоматизации массовых спектроаналитических расчетов. Ж.прикл.спектроскопии, 1967, №2, 264-267.

Сдано в печ. 5.5.69г подписано к печ. 25.УП.69 г.
Л72161 Зап. № 33 Тираж 600

Редактор ОЭП ВИМСа

КЛАССИФИКАЦИЯ
лабораторных методов анализа минерального сырья
по их назначению и достигаемой точности

| Категория анализа | Наименование анализа | Назначение анализа | Точность по сравнению с допусками внутрilaбораторного 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 клярковым содержаниям. | 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. | Подукуплический 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 0,5-1 порядок. | |
| VIII. | Качественный анализ | Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье. | Точность определения не нормируется | |