

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



Научный совет по аналитическим
методам

Спектральные методы
Инструкция № 182-С

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В ЦИРКОНАХ

Москва
1981

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по аналитическим методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям НСАИ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Разворожение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электромеханическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный совет по аналитическим методам
при ВИМСе

Спектральные методы
Инструкция №182-С

Согласовано
Зам. начальника
Технического управления
Мингео СССР
И.И.Малков

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ЦИРКОНАХ
И В ДРУГИХ МИНЕРАЛАХ ЦИРКОНИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1981

В соответствии с приказом Минтго СССР № 496 от 29.Х.76 г.
инструкция № 182-С рассмотрена и рекомендована Научным совес-
том по аналитическим методам к применению для анализа рядовых
проб - III категория.

(Протокол № 34 от 16.Ш.79 г.)

Председатель НСАМ

Г.В.Остроумов

Председатель секции
спектральных методов

О.Д.Ставров

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 182-С рассмотрена в соответствии с приказом Мингэо СССР № 496 от 29.Х.76 г. Научным советом по аналитическим методам /протокол № 34 от 16.Ш.79 г./ и утверждена ВСМСом с введением в действие с 1 февраля 1981 г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ЦИРКОНАХ И В ДРУГИХ МИНЕРАЛАХ ЦИРКОНИЯ¹⁾

Сущность метода

Содержание элементов-примесей в цирконах и соотношение некоторых из них в каждом конкретном случае могут быть различными; эти показатели чрезвычайно важны для решения ряда геохимических вопросов, в частности, для определения формационной принадлежности месторождений. Кроме того, некоторые компоненты при их низких содержаниях могут полностью выделяться.

Методика определения редких элементов-примесей в минералах циркония, разработанная И.Г.Богдановой и И.М.Наленченой, позволяет определять содержание индивидуальных редкоземельных элементов, иттрия, тория, скандия, ильбия, tantalия, бериллия, гафния и отношение содержаний циркония к гафния.

Методика заключается в испарении азотизированной пробы в смеси с буферным порошком из канала угольного электрода в азотной атмосфере в электрической дуге, регистрация интенсивности спектральных линий определяемых элементов фотографическим путем, измерение интенсивности этих линий фотометрированием их повторением и определение содержаний элементов по градуировочным графикам, построенным с помощью статистических образцов.

¹⁾ Внесено в ВСМС лабораторной спектрального анализа ИМГРЭ.

Фториды определяемых элементов представляют собой сравнительно легкие летучие вещества. Это их свойство используется в методике для изменения чувствительности определений и получения правильных результатов при анализе различных минералов циркония. Чтобы излучить фториды определяемых элементов, пробу нагревают в камере угольного электрода с буферной смесью¹. Чугунартельную же для канала электрода помешают смесь фторомагнита с равным количеством графитового порошка; остальные компоненты смешивают с пробой и помещают в поток электрода²). При нагревании в кратере угольного электрода протекает реакция фторирования предварительно восстановленных до металлов радиогенеральных элементов, иттрия, скандия, бериллия и некоторых других, присутствующих в пробе.

Борный ангидрид, фтористый лягуш, микролин и кварц /или цирконий/ снижают температуру, необходимую для воскания минералов. Фторомагнит-4 и фторид лягуша обеспечивают фторирование редких элементов, восстановленных в арке, готовят угольный порошок до металлов. Лягуш, берил, а также исклученные элементы, содержащиеся в микролине, стабилизируют условия испарения элементов и температуру плазмы дуги, а следовательно, и условия возбуждения спектров.

Угольный порошок не только восстанавливает окислы определяемых элементов до металлов, но также препятствует сильному проби в крупные частицы, что обеспечивает достаточно равномерное и интенсивное поступление элементов в плазму электрической дуги.

В методике используется фракционированное испарение пробы из анода дуги постоянного тока. В процессе испарения пробы на фотопластинке получают две спектрограммы, каждая из которых экспонируется 1,5 минуты.

За первые 1,5 минуты /I экспозиция/ полностью испаряются все 14 радиогенеральных элементов, иттрий, скандий и берилль. Кроме определяемых элементов за это время полностью испаряется кремний, алюминий, цалко, кальций, магний, марганец.

¹ Общее количество добавляемых в пробе веществ состоит из 40,0-42,0% из графитового порошка, из 20,0-22,0% из фторида лягуша, из 19,0-22,0% из фторомагнита-4, из 3,5-4,5% из микролина, из 3,5-4,5% из бористого ангидрида, из 2,0-3,0% из карбоната берилля и из 6,5-7,5% из циркония.

ицп и химофильтные элементы¹⁾; торий и гадий испаряются не полностью. Поэтому их линии, хотя и более слабые, наблюдаются и в спектре II экспозиции.

При содержании иттрия и тантала менее 0,25% их линии появляются только в спектре II экспозиции. При больших содержаниях этих элементов их линии появляются также и в спектре I экспозиции.

Скорость испарения основных компонентов циркона — кремния и циркония — резко различна. Кремний полностью испаряется за первые 45 сек; испарение циркония распределается приблизительно равномерно в обеих экспозициях. фон спектра I экспозиции интенсивнее, чем фон II экспозиции, что обусловлено интенсивным испарением основной массы пробы в I экспозиции.

Источником возбуждения спектров служит угольная дуга постоянного тока силой 18 А.

Так как спределяемые элементы и цирконий /элемент основы/ обладают очень сложными многолинейными спектрами, для анализа необходим дифракционный спектрограф с обратной дисперсией не хуже, чем 0,4 нм/мм. Наиболее чувствительные линии спределяемых элементов расположены в областях спектра 260-360 нм и 420-470 нм. Чтобы использовать эти линии, спектр каждой анализируемой пробы и каждого эталонного образца фотографируют дважды или трижды в разных областях спектра.

Содержания определяемых элементов находят по методу трех эталонов по абсолютной интенсивности линий /с учетом фона спектра/; градуировочные графики строят в координатах $[\lg \frac{J_3}{J_1}; \lg C]$.

Сталочными образцами служат смеси чистых окислов, которые вводят в расчетных количествах в искусственную смесь, имитирующую по составу циркон.

Методика предназначена для определения La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, La, Y, Th, Sc, Be, Ta, Nb, Hf в отношении Zr/Hf в цирконах и в других минералах циркония.

¹⁾ Эти элементы также могут быть определены, хотя в инструкции это не предусмотрено.

Низкий предел определения содержания для большей части элементов составляет 10^{-3} - $10^{-2}\%$. Пределы определяемых содержаний для каждого элемента указаны в табл. 7. Минералы, содержание более указанных в табл. 7 количества примесей /например, нетитанистые цирконы/, предварительно разбавляют в три-четыре раза.

Погрешность определения бериллия, иттрия и скандия указывается в допустимые расхождения /табл. I/. Погрешность определения тория указывается в удвоенные допустимые расхождения /табл. I/. В приложении к инструкции по внутрилабораторному контролю отсутствуют допустимые расхождения для отдельных РЗЗ, иттрия, скандия и гафния. Поэтому в табл. I приведены расхождения между повторными определениями РЗЗ, иттрия, скандия и тория, измеренные по описану работе лаборатории интегрального анализа ИГРЭ. Эти расхождения имеют тот же метрологический смысл, что и допустимые расхождения, в них используют при внутрилабораторном контроле воспроизводимости.

В табл. I даны также расхождения /по описану работе/ для определения отклонения содержаний циркония и лантана.

Методика разработана при анализе цирконов, циртолитов, эвдиалитов, каталиптов и других минералов циркония. Методика находит широкое применение при геохимических исследованиях^{5,6}.

Реактивы и материалы

1. Кислота соляная х.ч., разбавленная 1:1.
2. Барий углекислый х.ч.
3. Литий фтористый х.ч.
4. Борный антидид, х.ч.
5. Двуокись кремния кристаллическая ос.ч. -I2-4.
6. Двуокись тория х.ч.
7. Двуокись циркония ос.ч. обезгидрированная /содержанием менее 0,005% HfO_2 /.
8. Оксись бериллия х.ч., ос.ч.-I2-2 или ч.
9. Оксиды гафния, иттрия, скандия и редкоземельных элементов /лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, голдина, эрбия, гутия,

Таблица I

Допустимые расхождения $\Delta_{\text{доп}}^{\text{вн}} \%$, расхождения по данным авторов $\Delta_{\text{автор}}$ и запас точности $z = \Delta_{\text{доп}} / \Delta_{\text{автор}}$

Содержание % окислов	La, Sm, Eu, Gd, Dy		Ce, Nd, Pr, Er, Yb, Tm, In, Y, Ho, Tb Sc, Hf		Tb			Be			M			Ta			Zn/Fe $\Delta_{\text{доп}}$
	$\Delta_{\text{доп}}$ отн. %	$\Delta_{\text{автор}}$ отн. %	$\Delta_{\text{доп}}$ отн. %	$\Delta_{\text{автор}}$ отн. %	$\Delta_{\text{доп}}$ отн. %	$\Delta_{\text{автор}}$ отн. %	$\Delta_{\text{доп}}$ отн. %	$\Delta_{\text{автор}}$ отн. %	$\Delta_{\text{доп}}$ отн. %	$\Delta_{\text{автор}}$ отн. %	$\Delta_{\text{доп}}$ отн. %	$\Delta_{\text{автор}}$ отн. %	$\Delta_{\text{доп}}$ отн. %	$\Delta_{\text{автор}}$ отн. %	$\Delta_{\text{доп}}$ отн. %		
1	-1,99	36	40	-	-	-	-	-	-	-	21	20	1,05	-	-	-	30
0,5	- 0,99	39	45	-	-	-	-	-	-	-	26	23,5	1,1	-	-	-	33
0,2	- 0,499	42	50	-	-	-	-	-	-	-	31	26	1,1	24	30	0,8	40
0,1	- 0,199	43	53	17	39	0,44	-	-	-	-	37	33	1,1	32	30	1,1	47
0,08	- 0,099	51	58	21	39	0,54	-	-	-	-	45	38	1,2	40	45	0,9	54
0,02	- 0,049	55	64	26	39	0,67	-	-	-	-	53	45	1,2	-	-	-	61
0,01	- 0,019	62	70	33	39	0,8	56	54	1,0	62	53	1,2	-	-	-	-	70
0,005	- 0,0099	66	75	-	-	-	75	54	1,4	-	-	-	-	-	-	-	-
0,002	- 0,0049	71	-	-	-	-	93	54	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-
0,001	- 0,0019	78	-	-	-	-	83	54	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-
0,0005	- 0,0009	83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

⁶ Расхождение для содержания ThO_2 в интервале от 0,2 до 2,0% превышает удвоенные допустимые расхождения.

аттербия, циркония/. Оксиды должны содержать не менее 99,5-99,9% основного вещества.

10. Пятаокись ниобия ос.ч.-7-3, содержащая менее 0,005% Ta_2O_5 .

11. Пятаокись tantalа х.ч., ос.ч.-7-3 или ч.

12. Спирт этиловый гидравлический СТУ-59-65-51 или СТУ-57-227-64 для приготовления смесей /расход спирта 10 мл на 1 г смеси/.

13. Графит высокой чистоты ос.ч.-7-4 /поромок/. Поромок дополнительно истирают в эксцентриковой мельнице.

14. Кварц /или мармелин/ и макроолики, не содержащие определяемых элементов.

15. Фторопласт-4 /Ф-4/.

16. Электроды угольные ос.ч.-7-4 или ос.ч.-7-3.

17. Фотопластинки СН-П, "Микро" или "ЭС" чувствительностью 10-22 ед. ГОСТа, размером 9x24 см.

18. Фотореактивы для обработки фотопластинок.

Аппаратура и оборудование

1. Спектрограф ДФС-13 с решеткой 600 или 1200 линий/мм или СТЭ-1 ^{х)}.

2. Диафрагма с тремя вырезами, расположеннымися ступенчато, высотой 1 мм каждый /диафрагму устанавливают на щель спектрографа/.

3. Выпрямитель тока полупроводниковый на 170-250 В, мощностью 4-5 кВ или другой марки.

4. Штатив дуговой вертикальный с осветителем и электроблокиронкой, например из комплекта "AC".

5. Реостат регулировочный, рассчитанный на силу тока до 25 А.

6. Микрофотометр МФ-2 или другой марки.

7. Спектропроектор СПШ-2 или другой марки.

8. Расчетная доска для перехода от почеркенных спектральных линий к интенсивности со шкалой ноправок на величину ⁹.

^{х)} При использовании СТЭ-1 вся аналитическая область спектра фотографируется за один прием.

9. Весы аналитические ВИА-200 или другой марки.
10. Весы горячие ЕГ-20 и ЕГ-500 /или ЕГ-1000/.
11. Стаки и фрезы для заточки электродов.
12. Ступки агатовые или из зирекита диаметром 60 и 100 мм.
13. Искр фумильный при 105-110°C.
14. Наружная эксцентриковая машина⁷ для измельчения проб до круиности, при которой размер основной массы частиц составляет 20-30 мкм.
15. Муфельная печь при 1200°C, например КО-14.
16. Тигли фарфоровые № 3 /иззине/.

**Приготовление эталонных образцов
и буферной смеси**

I. Подготовка исходных веществ

Кварц или марказит. Чистые кристаллы кварца или марказита /песок/ без видимых включений других минералов нагревают в муфельной печи до 1200°C и после остывания изтирают порошок в эксцентриковой деревянной мельнице до состояния пудры/ размер основной массы частиц 20-30 мкм/. Порошок измельчают солятой кислотой I:I, затем декантацией дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при 105-110°C. Порошок помещают в ступку, добавляют спирт и тщательно перемешивают пестиком, пока спирт не испарится. Для удаления остатков спирта порошок сушат в сушильном шкафу при 105-110°C. Порошок не должен содержать определяемых элементов. О его чистоте судят по результатам полуколичественного спектрального анализа: порошок смешивают в отношении I:I с буферной смесью, помещают в угольный электрод, изолируют в электрической дуге и фотографируют спектр. На полученной спектрограмме должны отсутствовать наиболее чувствительные аналитические линии определяемых элементов.

Двухокись кремния. Кристаллы двухокиси кремния прогревают в муфельной печи при 900°C в течение 2-3 часов. Остывшие кристаллы измельчают, перемешивают порошок и проверяют его на чистоту как при подготовке порошка кварца. Двухокись кремния используют в отсутствии чистых кварца или марказита.

Микроудин. Чистые кристаллы микроклинка без видимых включений

других минералов прокаливает, измельчает и просеивает по чистоту так же, как короткую кварц.

2. Приготовление смеси для эталонных образцов

Эталонные образцы/корочки/ готовят на основе полукороткой смеси, имеющей по составу циркон. Для приготовления 100 г смеси отвешивают на аналитических весах 67,0 г двуокиси циркония и 33,0 г кварца / маркирата или двуокиси кремния/. Смесь тщательно перемешивают в ступке, добавляя спирт, затем прокаливают при 800°C и проверяют на чистоту, как описано выше. Смесь содержит 67,0% ZrO₂ и 33,0% SiO₂.

3. Приготовление буферной смеси

Для приготовления 100 г буферной смеси измельчают корки в ступке с добавлением спирта 7,5 г магнезия, 6,5 г бериллиевого ангидрида и 4,0 г углекислого бария. Прибавляют 36,0 г фтористого лантана и 11,0 г кварца / маркирата или двуокиси кремния/ и снова тщательно перемешают со спиртом. Добавляют 35,0 г грейбитового коралла и еще раз измельчают со спиртом. Для удаления остатков спирта смесь высушивают в течение 30 минут в сушильной печи при 105-110°C. Буферная смесь не должна содержать определяемых элементов. О ее чистоте | судят по данным полукомпьютерного спектрального анализа: на спектрограмме должны отсутствовать характерные чувствительные аналитические линии определяемых элементов.

4. Приготовление смеси графитового коронка с фторопластом

Смешивают равные количества компонентов. Для приготовления 1 г смеси тщательно смешивают в ступке 0,5 г угольного коронка и 0,5 г фторопласта-4.

5. Приготовление смеси окислов определяемых элементов

Для приготовления смеси окислов определяемых элементов берут на аналитических весах извески окислов, указанное в табл.2.

Все окисли кроме окиси лантана предварительно прокаливают в муфельной печи в фарфоровых тиглях при 800°C до постоянного веса. Окись лантана прокаливают в муфельной печи при 600°C, так как при прокаливании в фарфоровом

Смесь окислов определяемых элементов для
приготовления I эталонного образца

№ пп	Определяемый окисел	Навеска окисла г	Содержание окисла в смеси %
1	La ₂ O ₃	0,75	7,21
2	CeO ₂	1,50	14,43
3	Pr ₂ O ₃	0,50	4,80
4	Nd ₂ O ₃	0,75	7,21
5	Sm ₂ O ₃	0,50	4,80
6	Eu ₂ O ₃	0,25	2,40
7	Gd ₂ O ₃	0,75	7,21
8	Tb ₂ O ₃	0,20	1,93
9	Dy ₂ O ₃	0,25	2,40
10	Ho ₂ O ₃	0,20	1,93
11	Er ₂ O ₃	0,25	2,40
12	Tm ₂ O ₃	0,20	1,93
13	Yb ₂ O ₃	0,20	1,93
14	Lu ₂ O ₃	0,20	1,93
15	T ₂ O ₃	1,00	9,62
16	ThO ₂	1,00	9,62
17	Sc ₂ O ₃	0,10	0,96
18	Nb ₂ O ₅	0,50	4,80
19	Ta ₂ O ₅	0,50	4,80
20	HfO ₂	0,75	7,21
21	BeO	0,05	0,46
Сумма окислов		10,40	100%

тиные окись лантана может сплавляться с плазурью цирия. Тиокол и чайку с прокаленными навесками охлаждают в зондогенераторе. При смешивании окислов прежде всего отсыпается окись лантана, так как она очень магнитоспособна. Во избежание случайных ошибок показание весов при каждом измерении проверяют другой архиметик.

Кавески окислов сразу же помешают в алюминиевую сковороду, добавляют сироп и тщательно перемешают до полного его растворе-

ния. Истриение со спиртом повторяют еще два-три раза. В общей сложности смесь истирают в течение 2-3 часов. Остагки спирта удаляют, высушивая смесь в сушильном шкафу при 105-110°C.

6. Приготовление эталонных образцов

Для приготовления 1,0 г эталонного образца I отвешивают на аналитических весах 0,208 г смеси оксидов и 0,792 г основы, помешают в агатовую ступку и тщательно истирают, как описано выше, добавляя два-три раза спирт. Получают 1,0 г эталонного образца I, содержание определяемых элементов в котором дано в табл. 3.

Далее таким же образом отвешивают 0,500 г эталонного образца I и 0,500 г основы и получают 1,0 г эталонного образца II.

Получают таким же образом, насыщают все серии эталонных образцов, содержание определяемых элементов в которых дано в табл. 3.

Чтобы учесть наименение на аналитические лотки колос чайна, а также других неизвестных неметаллических веществ, входящих в основу и в буферную смесь, используют в качестве холостой пробой основу для эталонов.

Каждый эталонный образец и холостую пробу смешивают в весовом отношении 1:1 с буферной смесью и тщательно истирают с добавлением спирта.

Иногда содержание РЗО, иттрия, тория и скандия в анализаируемых пробах требуется выразить в расчете не на окиси, а на метали. В этом случае пользуются коэффициентами пересчета /табл. 4/. Чтобы не делать таких пересчетов, содержания определяемых элементов в эталонных образцах можно выразить сразу в расчете на метали. В табл. 4 даны содержания каждого определяемого элемента в эталонном образце I в расчете на метали и на окиси.

Приготовление эталонных образцов можно проводить также при определении отношения циркония / Ce_{HgO_2} / к гадолинию / Gd_{HgO_2} / в пробах. Отношение $\text{Ce}_{\text{HgO}_2}/\text{Gd}_{\text{HgO}_2}$ в эталонных образцах рассчитывают, как указано в табл. 5.

Содержание определяемых элементов в эталонных образцах

№ посл.	Элемент	Содержание у эталонных образцах, %								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
I	Lu ₂ O ₃	2,50	0,75	0,38	0,19	0,095	0,048	0,024	0,012	0,006
2	CaO ₂	3,00	1,50	0,75	0,38	0,19	0,095	0,048	0,024	0,012
3	Pr ₂ O ₃	1,00	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	0,004
4	La ₂ O ₃	1,50	0,75	0,38	0,19	0,095	0,048	0,024	0,012	0,006
5	Eu ₂ O ₃	1,00	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	0,004
6	Nb ₂ O ₅	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	0,004	0,002
7	Ca ₂ O ₃	1,50	0,75	0,38	0,19	0,095	0,048	0,024	0,012	0,006
8	Tb ₂ O ₃	0,40	0,20	0,10	0,050	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016
9	Dy ₂ O ₃	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	0,004	0,002
10	T ₂ O ₃	0,40	0,20	0,10	0,050	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016
11	Lu ₂ O ₃	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	0,004	0,002
12	Th ₂ O ₃	0,40	0,20	0,10	0,050	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016
13	Y ₂ O ₃	0,40	0,20	0,10	0,050	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016
14	Lu ₂ O ₃	0,40	0,20	0,10	0,050	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016
15	T ₂ O ₃	2,00	1,00	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008
16	EuO ₂	2,00	1,00	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008
17	Sc ₂ O ₃	0,20	0,10	0,050	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016	0,0008
18	Nb ₂ O ₅	1,00	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	0,004
19	La ₂ O ₃	1,00	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	0,004
20	ErO ₂	1,50	0,75	0,38	0,19	0,095	0,048	0,024	0,012	0,006
21	EuO	0,100	0,050	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016	0,0008	0,0004
	Средне	20,00	10,40	5,20	2,60	1,30	0,850	0,325	0,1625	0,08125

Б 182-6
Таблица 4

Коэффициенты пересчета от окисла на металлы
и содержание определяемых элементов в эталонном образце I
в расчете на окисал и на металлы

№	Определяемый эле- мент /окисал/	Коэффициент пересчета от окисла на ме- таллы	Содержание, %, в расчете	
			на окисал	на металлы
I	La ₂ O ₃	0,853	1,50	1,28
2	CeO ₂	0,814	3,00	2,44
3	Pr ₂ O ₃	0,849	1,00	0,85
4	Nd ₂ O ₃	0,857	1,50	1,286
5	Sm ₂ O ₃	0,862	1,00	0,862
6	Eu ₂ O ₃	0,863	0,50	0,432
7	Gd ₂ O ₃	0,868	1,50	1,302
8	Tb ₂ O ₃	0,869	0,40	0,348
9	Dy ₂ O ₃	0,871	0,50	0,438
10	Ho ₂ O ₃	0,873	0,40	0,349
11	Er ₂ O ₃	0,874	0,50	0,437
12	Tt ₂ O ₃	0,876	0,40	0,350
13	Tb ₂ O ₃	0,878	0,40	0,351
14	Lu ₂ O ₃	0,879	0,40	0,352
15	Y ₂ O ₃	0,787	2,00	1,575
16	Tm ₂ O ₃	0,879	2,00	1,758
17	Sc ₂ O ₃	0,652	0,20	0,130
18	Eu ₂ O ₅	0,699	1,00	0,699
19	Ta ₂ O ₅	0,819	1,00	0,819
20	Hf ₂ O ₇	0,848	1,50	1,272
21	BeO	0,360	0,100	0,036

Таблица 5

Расчет стомольных содержаний циркония и гафния
в эталонных образцах /состав образцов показан в табл. 3/

№ эта- лона вого образ- ца	Суммар- ное со- держа- ние оп- ределя- емых элемен- тов, %	Содержа- ние со- става	Содержание ZrO ₂ %	Содер- жание HfO ₂ %	Отношение содер- жаний ZrO ₂ к HfO ₂
I	20,8	79,2	47,52	1,5	47,52:1,5 ≈ 32
II	10,4	89,6	53,76	0,75	53,76:0,75 ≈ 72
III	5,2	94,8	56,88	0,375	56,88:0,375 ≈ 152
IV	2,6	97,4	58,44	0,1875	58,44:0,1875 ≈ 312
V	1,3	98,7	59,22	0,0937	59,22:0,0937 ≈ 632
VI	0,65	99,35	59,61	0,0468	59,61:0,0468 ≈ 1274
VII	0,325	99,675	59,805	0,0234	59,805:0,0234 ≈ 2556
VIII	0,1625	99,8375	59,90	0,0117	59,90:0,0117 ≈ 5120

Ход анализа¹⁾

I. Подготовка пробы

Навеску пробы приблизительно 0,1 г круиностью - 200 мес помещают в прокаленный до постоянного веса фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при 300⁰С в течение часа. Остывший в эксикаторе тигель с пробой взвешивают и находят вес пробы после прокалывания.

Прокаленную пробу истарают в шаровой эксцентриковой мельнице до состояния пурпры.

Навеску 0,050 г подготовленной пробы тщательно смешивают с добавлением спирта в ступке с равным количеством буферной смеси и вымешивают в сушильном шкафу при 105-110⁰С в течение 30 мин.

Для испарения порошков используют угольные электроды следующих размеров: диаметр электрода - 4,0 мм; диаметр катала - 3,0 мм; глубина канала - 7,0 мм; длина обогреваемой части - 10 мм.

На дно электрода помещают 5 мг смеси угольного порошка с фторалюмином-4, а затем 15 мг пробы, смешанной с буферной смесью. Поверхность смеси оканчивают тремя каплями 3%-ного раствора колистириола в бензине и с помощью стекла диаметром 1 мм делают в пробе канал для выхода газов. Непосредственно перед экспонированием электрод с пробой вымешивают в сушильном шкафу при 105-110⁰С в течение 30-40 мин. Для каждой пробы и для каждого эталонного образца готовят по два /или по четыре/ таких электрода.

2. Порядок выполнения анализа

Сначала фотографируют спектр в области 260-360 нм, в котором расположены аналитические линии всех определяемых элементов кроме празеодима и неодима.

Пробы, в которых был определен лантан, анализируют повторно, фотографируя спектр в области 420-470 нм. При этом определяют празеодим и неодим, которые не могли быть определены в области 260-360 нм, а также повторно определяют с большей чувствительностью самарий, лантан и церий.

¹⁾ Составные условия анализа даны в табл. 6.

Основные условия анализа /для спектрографа
ДС-13 с решеткой 600 лин/мм/

Аппаратура и условия получения спектра	Характеристика условий анализа		
Спектрограф	ДС-13 с решеткой 600 лин/мм		
Дисперсия	0,4 лин/мм /1 коротков/		
Рабочая область спектра	1. 260-360 нм	2. 420-470 нм	
Ширина зон спектрографа	0,01 мм	0,006 мм	
Высота створки в дифрактите	2 мм	0,8 мм	
Основания зон		Стандартная трахилизованная система	
Источники возбуждения	Угольный дуга постоянного тока /шаг 18 А. проба в зоне/		
Форма и размеры электродов	Нижний электрод Диаметр квадрата - 4 мм Диаметр канала - 3 мм Глубина канала - 7 мм Длина обтекаемой части - 10 мм	Верхний электрод Усеченный конус Высота конуса - 3 мм Плоскость на конце конуса - 1 мм ²	
Состав основы эталонных образцов	Смеси химических реагентов ZnO_2 и SiO_2 или марганцовка /в отношении 6,7:1,3/		
Состав эталонных образцов /перомик/	Основа, имеющая по составу широкий и со- держащий окислы определяемых элементов		
Фторарумная смесь /5 мг/ /используют на дно электрода/	Угольный перомик /50%/ и фторомикрот-4 /50%/ 36% LiF ; 35% гранитового воронки; 11% марган- цита; 7,5% микроклина; 4,0% BaCO_3 ; 6,5% E_2O_3		
Состав буферной смеси		1:1	
Соотношение пробы и буферной смеси		15 мг	
Количество смеси, помещаемой в электрод			
Число повторных экспонирований	Четыре /по два в каждой области спектра/		
Условия экспонирования спектров	Фракционированное испарение пробы /для экспо- зиции по 1,5 мин/		
Фотопицтитометрии	СП-2 чувствительность 15 ед. ГОСТа, размером 9x24 см		
Условия проявления	Промыватель Л-19; 4 мин при 20°C; фиксаж кислый		
Метод определения содержания	Метод трех эталонов		
Координаты градуировочного графика	$[\lg J_A; \lg C] \times \left[\lg \frac{J_{22}}{J_{11}}; \lg \frac{C_{22}}{C_{11}} \right]$ /с учетом фоне- ского аналитических линий/.		

3. Испарение пробы и получение спектра

Электрод с пробой /он служит анодом/ устанавливают в нижний держатель штатива. Верхним электродом служит графитовый стержень диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус высотой 8 мм с меньшим основанием площадью 1 мм^2 . С помощью подсветки электроды выводят на оптическую ось и устанавливают на расстоянии 3 мм друг от друга. Зажигают дуговой разряд, смыкая электроды при силе тока 8-10 А; при этом затвор спектрографа должен быть закрыт. Через 10 сек. электроды разводят на расстояние 3 мм, силу тока повышают до 18 А и открывают затвор спектрографа. Дуговой промежуток 3 мм во время экспозиции поддерживает постоянным. Приблизительно через 1,5 мин после начала горения дуги в течение нескольких секунд наблюдается "вспышка" /усиление яркости дуги/, которая указывает на окончание испарения основной, сравнительно летучей части пробы. После прекращения "вспышки" передвигают диафрагму^{х)} на второе скопление, через которое экспонируют спектр пробы до полного ее испарения /также около 1,5 мин/. Рядом с этими спектрами фотографируют /используя третье скопление диафрагмы/ спектр железа, служащий референсом при расшифровке спектрограмм. Спектр железа достаточно сфотографировать на фотопластинке всего два-три раза /например, в середине и с краев фотопластиники/.

На спектрографе ДФС-13 с решеткой 600 лстр/мм для каждого эталонного образца и анализируемой пробы фотографируют участки спектра 260-360 нм и 420-470 нм, а с решеткой 1200 лстр/мм - участки 260-300 нм, 300-360 нм и 420-470 нм.

Спектры эталонных образцов и анализируемых проб каждый раз фотографируют дважды /параллельные определения/ на двух фотопластиниках, которые проявляют одновременно. Щель спектрографа освещают с помощью стандартной трехлинзовой системы. Ширину щели спектрографа и высоту отверстия в диафрагме на промежуточном конденсоре трехлинзовой осветитель-

х) Если передвинуть диафрагму раньше "вспышки", линии Р39 появятся не только в спектре I экспозиции, но и в спектре II экспозиции, что нарушит условия анализа.

ной системы подбирают заранее в зависимости от чувствительности фотопластинки таким образом, чтобы при экспонировании спектра пробы покрившие фон в области 260 нм было не менее 0,1-0,2, а в области 320-360 нм и 420-470 нм - не более 0,5-0,8. Обычно при фотографировании на фотопластинках СП-2 чувствительностью 16 эд. ГОСТа в области 260-360 нм при ширине щели спектрографа 0,01 мм такие покривления фонов можно получить при высоте отверстия диафрагмы 2 мм.

Чтобы уменьшить интенсивность полос црана в области 420-470 нм, спектры обычно фотографируют при щели спектрографа шириной 0,008 мм через диафрагму с высотой отверстия 0,8 мм.

Кроме спектров проб и эталонных образцов на каждой фотопластинке фотографируют спектр железа через девятиступенчатый или трехступенчатый кварцевый ослабитель. В итоге устанавливают два железных стекла диаметром 6 мм и экспонируют спектр железа при силье тока 5 А с такой же экспозицией, что и пробы. Для уменьшения количества света уменьшают высоту отверстия в диафрагме /обычно до 0,5-0,8 мм/.

Для фотографирования спектра используют фотопластинки "микро", "СП-2", типа "ЭС" и другие с достаточной чувствительностью.

Фотопластинки "СП-2" как мало контрастные проявляют в контрастном проявителе "Д-19" следующего состава: метол - 2,2 г, сульфит натрия безводный - 96,0 г, гидрохинон - 8,8 г, сода безводная - 48,0 г, калий бромистый - 5,0 г, вода - до 1 л. Продолжительность проявления - около 4 мин при 20°С.

Фотопластинки "микро", если на них сфотографирован спектр в ультрафиолетовой области, проявляют в стандартном проявителе № I; если сфотографирован спектр в видимой области - в мягком метоловом проявителе следующего состава: метол - 3 г, сульфит натрия безводный - 15 г, сода безводная - 12 г, калий бромистый, 10%-ный раствор - 4 мл, вода - до 1 л. Продолжительность проявления - 5 мин при 20°С.

Фотопластинки фиксируют в кислом фиксаже стандартного состава.

4. Фотометрирование спектрограмм

После обработки фотометрических спектрограмм полученные спектрограммы и, руководствуясь табл. 7 и 8, выбирают подходящие аналитические линии, учитывая возможные их перекрытия. При этом пользуются атласом⁴ и таблицами¹² спектральных линий. При использовании таблицей 7 необходимо иметь в виду следующее:

1. В графе "Примечания" приведены только основные линии, перекрывающие аналитические. Более полные сведения о перекрытиях содержатся в инструкции ИСАМ в 177-С¹¹.

2. Среди перекрывающих линий приведены также линии, не перекрывающие аналитические, но расположенные очень близко к ним: при недостаточном внимании их можно принять за аналитические. Против таких линий в графе "Примечание" указано, что эти линии и аналитические "разрываются".

3. Цифра, расположенная выше символа химического элемента /например, La⁹/, обозначает чувствительность спектральной линии по двенадцатиградиальной шкале⁴.

Фотометрируют выбранные аналитические линии и фон возле них. Если почернение фона различно по обе стороны от аналитической линии, его величину измеряют слева и справа от линии и находит среднее значение.

Тонкие резкие линии фотометрируют при узкой щели кадиофотометра /0,15-0,20 мм/. Линии, имеющие такую структуру /то есть, состоящие из нескольких компонентов/, но не разрешимые спектрофотом /голубой, празеодим, тербий, тунец, кобальт/, как изменение диффузного характера, фотометрируют при более широкой щели прибора /0,20-0,25 мм/. Аналитические линии стальных образцов и анализируемых проб фотометрируют всегда при щели одной и той же ширины.

Если какая-либо аналитическая линия перекрыта полосой циркона или другой полосой, то в спектре холостой пробы фотометрируют эту полосу и фон около нее и в дальнейшем учитывают это перекрытие.

Аналитические линии тех элементов, которые полностью исчезают за I экспозицией /все элементы кроме Иг, Ит, Ти, Та и др./, фотометрируют только в спектре этой экспозиции.

Определение элементов и их соединений
аналитическим путем

№ пп	Определяемый эле- мент / в скобках исследованный концен- трации его ятомов з-Р/Х/	Аналитическая линия X	Потек- щая воз- буджения з-Р/Х/	Вычленен- ные определя- емых содер- жаний, %	Примечания		
						1	2
		3	4	5	6		
1. Лантан /5,56/	La ⁹ II 433,376		2,67	0,006-0,4			
	La ⁷ II 426,950		4,34	0,1 -1,5			
	La ¹⁰ II 333,759		3,77	0,006-0,2			
	La ⁹ II 324,512		3,64	0,006-0,2			
	La ⁷ II 261,034		5,31	0,1 -1,5	В спектре II эко- номизации спра- вка / линия Zr содержит Br / пос- ремается /		
2. Церий / ~5,6/	Ce ⁶ II 456,246		3,19	0,1 -0,75			
	Ce ⁶ II 439,203		3,14	0,2 -1,5			
	Ce ⁷ II 423,991		3,40	0,025-0,4			
	Ce ⁷ II 320,171		4,73	0,04 -3,0		В спектре II экономизации эле- мента линия Zr	
3. Презеодим / ~5,58/	Pr ⁷ II 440,880		2,81	0,06 -1,0			
	Pr ⁸ II 422,298		2,99	0,015-0,1			
4. Неодим / ~5,5/	Nd ⁵ II 452,240		-	0,1 -1,5			
	Nd ⁸ II 430,357		2,88	0,025-0,75	В спектре II экономизации эле- мента линия Zr и Zr / > 3% /		
5. Самарий /5,6/	Sm ⁸ II 442,434		3,29	0,004-0,25			
	Sm ⁷ II 432,902		3,05	0,03 -0,5			
	Sm ⁷ II 336,586		-	0,06 -1,0			
	Sm ⁶ II 329,581		3,86	0,06 -1,0			
6. Европий /5,67/	Eu ⁵ II 272,778		4,54	0,008-0,5			
7. Гадолиний /6,162/	Gd ¹⁰ II 335,047		3,84	0,01 -0,75			
	Gd ⁹ II 333,139		3,72	0,01 -1,5			
	Gd ¹⁰ II 310,050		4,24	0,006-0,4			
8. Тербий /6,74/	Tb ⁷ II 329,317		-	0,025-0,5			
9. Диспрозий /6,20/	Dy ⁹ II 340,779		3,63	0,008-0,5	В спектре II экономизации эле- мента линия Dy 3407,759		
	Dy ⁸ II 345,435		3,64	0,015-0,5		Справа линия Ta, справа /	
10. Гольмий /6,9/	Ho ⁹ II 339,903		-	0,01 -0,2	На полосе Ho 341,646		
	Ho ⁸ II 341,646		-	0,01 -0,4		Справа линия Ho, справа /	

1	2	3	4	5	6
11.	Эрбий /6,20/	$Eu^{152} II$ 331,242	3,80	0,008-0,5	
12.	Титан /6,20/	$Ta^{160} II$ 313,388	3,95	0,006-0,4	
13.	Иттербий /6,20/	$Tb^{122} II$ 328,937	3,76	0,0004-0,01	
		$Tb^{111} II$ 289,139	4,23	0,003-0,1	Справа линия та /разрываеться/
		$Tb^9 II$ 297,059	4,17	0,006-0,4	
		$Tb^8 II$ 266,374	7,32	0,05-0,4	
14.	Лантаний /6,15/	$La^{111} II$ 261,542	4,74	0,0015-0,05	Мессер жалено
		$La^{102} II$ 291,139	6,02	0,003-0,2	
15.	Барий /6,25/	$Ba^{122} II$ 437,494	3,24	0,004-0,06	
		$Ba^{111} II$ 332,789	3,78	0,008-0,06	
		$Ba^9 II$ 320,028	3,65	0,015-0,25	
		$Ba^7 II$ 298,426	3,87	0,05-2,0	
16.	Лютеций /~6,2/	$Lu^{158} II$ 326,174	4,54	0,05-2,0	
		$Lu^{159} II$ 287,041	4,55	0,03-1,0	
17.	Скандий /6,26/	$Sc^{111} II$ 336,895	3,44	0,003-0,1	
		$Sc^{102} II$ 322,990	3,61	0,01-0,2	
		$Sc^9 II$ 255,233	4,63	0,35-0,2	
		$Sc^{122} II$ 424,682	2,93	0,0008-0,01	
		$Sc^{102} II$ 431,406	3,24	0,01-0,2	
18.	Бериллий /6,02/	$Be^{111} II$ 313,042	3,76	0,002-0,03	
19.	Чальций /7,76/	$Ca^{45} I$ 271,467	3,62	0,06-1,0	
20.	Ниобий /6,97/	$Nb^{19} III$ 319,498	3,71	0,04-1,0	
		$Nb^{102} II$ 309,417	4,02	0,04-1,0	
		$Nb^8 II$ 292,760	4,25	0,15-1,0	
		$Nb^6 II$ 291,180	4,03	0,3-2,5	
21.	Гадий /7,04/	$Gd^{155} II$ 264,729	5,72	0,08-1,0	
		$Gd^9 II$ 277,336	5,26	0,02-1,0	Справа линия из 277,350
		$Gd^8 II$ 273,860	5,13	0,015-2,5	
22.	Цирконий /6,72/	$Zr II$ 272,993	-	-	
		$Zr II$ 258,340	4,95	-	
		$Zr II$ 285,606	5,14	-	

Х) Погрешные данные с учетом поправки на сумму по состояниям ¹⁰.

ХХ) "Справа" и "слева" от аналитической линии при таком положении фотопластины, при котором коротковолновая часть спектра находится с левой ее стороны.

Химический состав важнейших минералов циркония²

Минералы	Циркон	Пирохолит	Эддинит	Энолит	Катахолит
Оксиды, %вес.					
SiO ₂	32,0	24,0	46-51	46,7	42-46
ZrO ₂	64,0	44,0	II-15	12,9	23-31
HfO ₂	0,01-1,0	1,0-5,0	-	-	-
ThO ₂	0,05-0,1	0,5-1,0	0,1-1,0	-	-
U ₃ O ₈	0-0,05	0,5-3,0	-	-	-
Th ₂ O ₃	0-0,5	0,5-5,0	0,3-7,0	2,5-3,0	0,2-0,5
Hf ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	-	0,1-1,0	0,05-1,7	0,30	-
TiO ₂	следы		0,1-1,5	0,74	0,16-1,42
Al ₂ O ₃	0,01-0,05	0,5-1,0	0-3,0	-	0,7-1,8
FeO+Fe ₂ O ₃	0,1-1,0	1,0-5,0	0,6-7,0	3,5	0,5-3,0
CaO	0-0,5	0,5-2,0	II-15	5,8	0,2-6,5
MgO	0-0,5	0,3-1,0	0-0,3	0,24	0-0,30
MnO	-	0,05-0,5	0,3-2,5	II,0	0-0,03
Na ₂ O+K ₂ O	-	-	II-15	13,0	4,5-15
H ₂ O	0-0,5	0,5-10	0,20-3,16	1,80	7-10
P ₂ O ₅	-	0,1-2,0	-	-	-

Почернение линий и почернение фона в спектрах параллельных экскозий, полученных на двух пластинах, усредняют.

Аналитические линии Zr, Hf, Th, Ta и Nb к фону около них фотометрируют в спектрах II и I экскозий.

Для каждой аналитической линии получают четыре значения почернения линии и четыре значения почернения фона при изменении его с одной стороны от линии или восемь значений при измерении его с обеих сторон от линии. Значения почернений или линии усредняют, суммируя их и делая сумму на четыре или на восемь.

5. Построение характеристической кривой (последовательно)

При использовании приборов с большой диаметральной /0,2-0,4 м/ налью можно строить характеристическую кривую по линии спектра железа, рекомендованной в инструкции народов изображения для приборов со средней диаметральной, или же из множества линий, которые разделяются на отдельные изображения. Поэтому марки повторяются, необходимо для построения характеристической кривой краевые (боковые) линии, фосфоресценции пакет-подавления железа в разных ступенях интенсивности, флюоресценции через девятиступенчатые ослабители. При фотографировании спектра железа цель фотографирования должна быть одномерная равномерно по высоте. Это можно проверить различием, сравнивая величины изображений одной и той же линии в I и в IX ступенях ослабителя, которых оцениковую пропускательность: изображения должны различаться не более, чем на 0,15.

Чтобы построить характеристическую кривую от максимальных до минимальных изображений и промежуточных необходимо фотографировать три-четыре линии железа, спроектированные для каждой линии отдельную кривую и графически совмещают их⁹. Для каждой области спектра /например, 260-360 мк и 420-470 мк/ строят свою характеристическую кривую, усердная близким к величине изображений линий железа, полученных на двух параллельных фотографиях.

Значительно проще предложенный авторами инструкции способ построения единой характеристической кривой с использованием многих линий железа, частные характеристические кривые которых объединяют не графически, а математически. Способ основан на том, что девятиступенчатые ослабители обычно имеют равномерную градуировку, то есть логарифм пропускания света каждой следующей ступенью отличается от логарифма пропускания предыдущей ступенью пропорционально одни и ту же величине. Это позволяет находить марки изображений как среднее арифметическое из изображений многих линий железа в разных ступенях ослабителя /пример построения характеристической кривой этим способом дан в Приложении 2/.

При малых почернениях аналитических линий правильность результатов анализа в значительной степени зависит от тиатальности, с которой построена характеристическая кривая в области малых почернений. Поэтому при построении кривой обязательно используют почернения нескольких слабых линий железа.

6. Обработка результатов.

Расчет содержаний определяемых элементов

По характеристическим кривым фотопластиночек переходят от усредненных почернений линий к логарифмам их интенсивности $\lg J_A$ и одновременно учитывают фон спектра. При этом рекомендуется пользоваться специальной расчетной доской⁹.

Чтобы учесть перекрытие какой-либо линии молекулярной полосой /например, полосой циана/, предварительно в каждом спектре к почернению фона около этой линии прибавляют величину $S_{CN} - S_f$, где S_{CN} - почернение полосы циана /или другой полосы/ в холостой пробе на месте аналитической линии, S_f - почернение фона в холостой пробе вблизи этой полосы. Точно так же учитывают примесь определяемых элементов /если она есть/ в основе, использованной для приготовления эталонных образцов.

Для каждой аналитической линии с помощью эталонных образцов строят градуировочный график в координатах $[\lg J_A; \lg C]$, где C - содержание определяемого элемента в эталонных образцах /порошках/, выраженное в процентах окисла или металла. Типичные градуировочные графики для определения ряда элементов приведены на рис. I.

Содержание каждого из определяемых элементов в анализируемом материале находят непосредственно по градуировочному графику.

Чтобы определить отношение содержаний циркония и гафния в пробах, находят разность $\lg J_{Zr} - \lg J_{Hf} - \lg \frac{J_{Zr}}{J_{Hf}}$.

При этом из рекомендованных в табл. 7 линий берут ту линию циркония, которая по длине волны и по спектральным характеристикам близка к линии гафния. С помощью эталонных образцов для каждой аналитической пары /линий циркония -

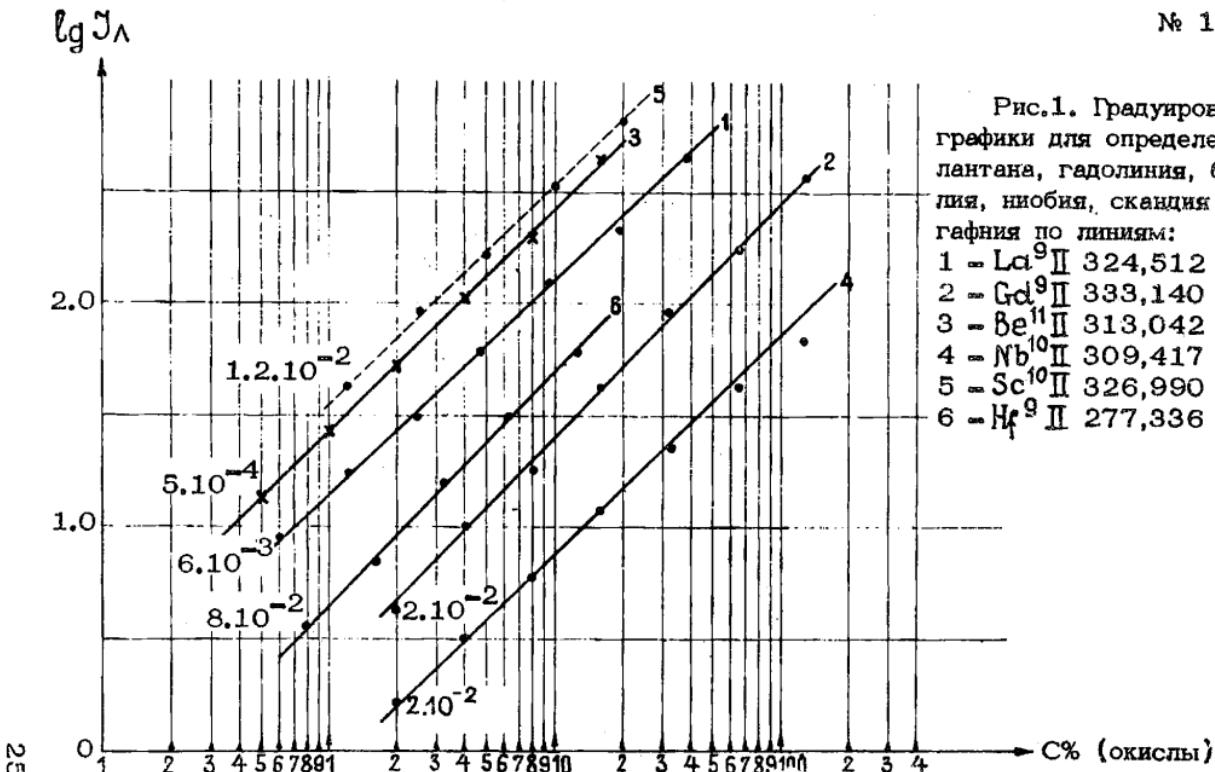


Рис.1. Градуировочные
графики для определения
лантана, гадолиния, берил-
лия, ниобия, скандия и
гафния по линиям:

- 1 - $\text{La}^{9\text{II}}$ 324,512 nm:
- 2 - $\text{Gd}^{9\text{II}}$ 333,140 nm:
- 3 - $\text{Be}^{11\text{II}}$ 313,042 nm:
- 4 - $\text{Nb}^{10\text{II}}$ 309,417 nm:
- 5 - $\text{Sc}^{10\text{II}}$ 326,990 nm:
- 6 - Hf^9II 277,336 nm.

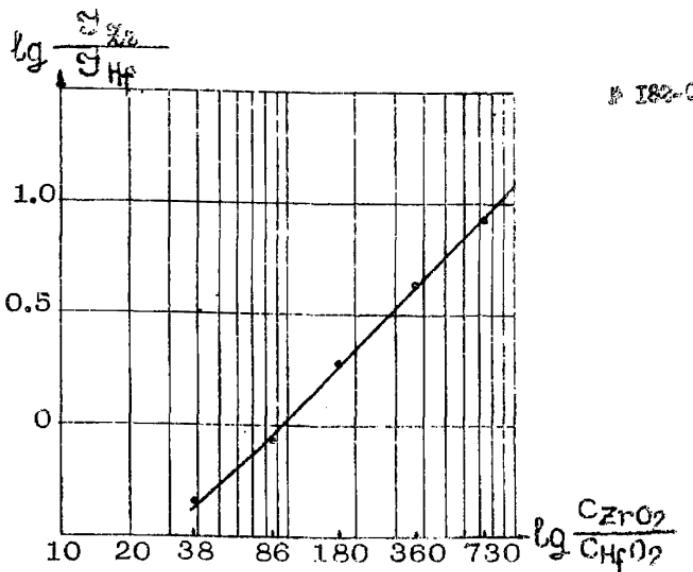


Рис. 2. Градуировочный график для определения относительных содержаний циркония и гафния по аналитической паре Zr II 272,993 нм – Hf^9 II 277,336 нм.

дения гафния/ строит градуировочный график в координатах:

$$\left[\lg \frac{S_{Zr}}{S_{Hf}} ; \quad \lg \frac{C_{ZrO_2}}{C_{nfo_2}} \right],$$

где $\frac{C_{ZrO_2}}{C_{nfo_2}}$ – отношение содержаний циркония и гафния /двуокисей, %/ в эталонных образцах.

Градуировочный график представлена на рис. 2. Отношение содержаний циркония и гафния в аналита-руском материале находится непосредственно по графику.

Техника безопасности

При работе с высоким напряжением, электрической дугой, а также с порошками проблема строго соблюдения меры безопасности, предусмотренные в специальной инструкции.

Литература

1. Авторское свидетельство № 674988. Логинова Л.Г., Малышкина М.И. "Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки", 1979, № 27, с.66.
2. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т.2. Изд-во "Наука", М., 1964.
3. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., НИИМС, 1976.
4. Калинин С.К., Замяткина Г.М. и др. Атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа. Алма-Ата, изд-во АН КазССР, 1967.
5. Краснобаев А.А., Знаменский И.Д., Старков В.Ф., Логинова Л.Г. Редкие земни в цирконах Урала. "Геохимия", 1976, № 3, 378-389.
6. Леонтьев А.Н., Червилская А.Д., Логинова Л.Г. Эволюция состава редкоземельных элементов в породах и в цирконах гранатинит-уранит-шпинель-титанитового плутова Аксаильяу. ДАН СССР, 1976, т. 223, № 2, стр. 454-457.
7. Монных С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. Л., "Недра", 1969, 78-80.
8. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ, НИИМС, М., 1975.
9. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. ч. II, Техтеориздат, М.-Л., 1951.
10. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. "Недра", М., 1978.
11. Спектрографическое определение индивидуальных редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в минеральном сырье. Инструкция НСАМ № 177-С. М., НИИМС, 1980.
12. Harrison G.K. Wavelength tables of 100 000 spectrum lines. New-York, 1939.

Приложение I

Расхождения между повторными определениями,
принятые в геологических организациях ЧССР

Содержание, %	Расхождения, отн. %			
	Fe	Се	Y	Se
I - I,99	26	32		32
0,5 - 0,99	30	35		35
0,2 - 0,499	36	39		40
0,1 - 0,199	41	42	38	44
0,05 - 0,099	46	46	48	49
0,02 - 0,049	50	52	58	55
0,01 - 0,019	54		65	60
0,005 - 0,0099	57		72	63
0,002 - 0,0049				68
0,001 - 0,0019				71
0,0005 - 0,00099				75

Приложение 2

Пример построения единой характеристической
кривой фотопластинки по большему числу линий
спектра железа

Для построения единой (для двух фотопластинок) характеристической кривой выбирают на I фотопластинке в области спектра 420-470 нм не менее пяти любых линий железа различной интенсивности, в том числе не менее двух слабых линий. Эти линии фотометрируют во всех ступенях ослабителя и результаты записывают в виде таблицы (табл. I). Таким же образом фотометрируют линии железа на II фотопластинке и результаты записывают в виде таблицы (табл. 2).

Данные табл. I и 2 переносят в табл. 3, располагая столбики почернений линий таким образом, чтобы в каждой строке находились близкие по величине почернения, и для каждой строки находят среднее арифметическое значение почернения \bar{S} .

Для фотографирования спектра железа использован девяносто-ступенчатый кварцевый ослабитель УФ-281, пропускаемость ступенек которого характеризуется данными, приведенными в табл. 4 (паспортные данные).

Таблица I
Почернение линий в спектре железа, снятого фотографированном
через девяноступенчатый ослабитель на I фотопластинке

№ ступенеки ослабителя	Почернения линий железа, S .100				
	1	2	4	7	9
8	2	4	2,5	29	76
7	6	II	5	44	83
6	II	IV	II,5	56	II3
5	I4	22	I5,5	74	I25
4	I9	27	24	86	I48
3	27	39	29	II0	I60
2	35	42	39	I22	I78
I ^{x)}	43	52	44	I44	200

^{x)} В этой строке дано среднее арифметическое почернение для ступеней ослабителя № I и 9.

Таблица 2
Почернения линий в спектре железа, снятого фотографированном
через девяноступенчатый ослабитель на II фотопластинке

№ ступенеки ослабителя	Почернения линий железа, S .100				
	3	5	6	8	10
8	3	2	I5	60	90
7	8	6	23	73	II5
6	I0,5	I0	34	87	I3I
5	I5,5	I5	44	I04	I47
4	23	2I	50	II9	I65
3	29	30	6I	I37	I80
2	38,5	38	75	I58	200
I ^{x)}	46	45	96	I75	210

^{x)} В этой строке дано среднее арифметическое почернение для ступеней ослабителя № I и 9.

Таблица 3

Вычисление марок почернения

№ пп	Почернение линий железа, S .100										$\Sigma(S) .100$	Число линий n	$\bar{S} \cdot 100 =$ $\frac{\Sigma(S)}{n} \cdot 100$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
I	2	3	2,5	2							9,5	4	2,4
2	6	4	8	5	6						29,0	5	5,8
3	II	II	10,5	II,7	7,10						54	5	10,8
4	I4	I7	I5,5	I5,5	I5	I5					92	6	I5,3
5	I9	22	23	24	21	23					I31	6	21,8
6	27	27	29	29	30	34					I76	6	29,3
7	35	39	38,5	39	38	44	29				262,5	7	37,5
8	43	42	46	44	45	50	44				314	7	44,8
9		52				61	56	60			229	4	57,2
10						75	74	73	76		298	4	74,5
II						96	86	87	88	90	447	5	89,4
I2							I10	I04	I13	I15	442	4	I10,5
I3							I22	I19	I25	I31	497	4	I24,2
I4							I44	I37	I48	I47	576	4	I44,0
I5								I58	I60	I65	483	3	I61,0
I6								I75	I78	I80	533	3	I78,0
I7									200	200	400	2	200,0
I8										210	210	I	210,0

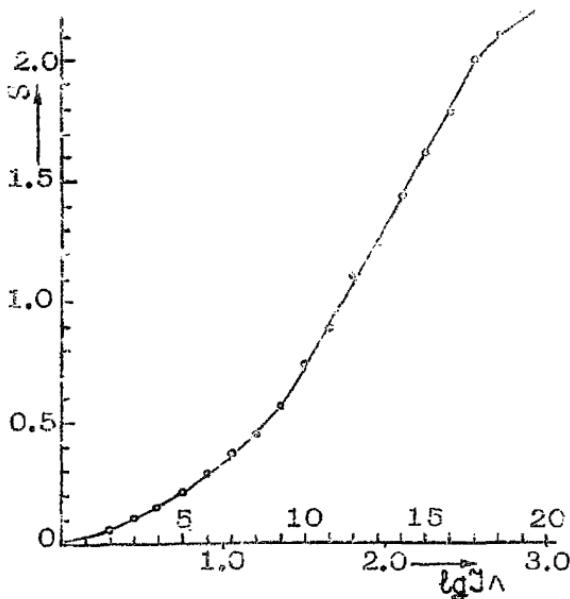


Рис.3. Единая характеристическая кривая для области спектра 420-470 нм.

Таблица 4
Характеристика девятиступенчатого кварцевого ослабителя
УФ-281 (заводской № 700448)

Номер ступени ослабителя	Логарифм пропускания света	Разность логарифмов пропускания соседних ступеней
1	2,00	0,16
2	1,84	0,16
3	1,68	0,14
4	1,54	0,16
5	1,38	0,16
6	1,22	0,15
7	1,07	0,14
8	0,93	
9	2,00	
Среднее		0,15

Находят разности между логарифмами пропускания света для соседних ступенек. Так как эти разности различаются мало, находят их среднее арифметическое значение (0,15). Принимая его за единицу шкалы на оси абсцисс и беря из табл. 3 значения S , получают точки, соединяя которые строят единую характеристическую кривую для области спектра 420-470 нм (рис. 3). Характеристическую кривую для области 260-360 нм строят аналогично.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х	№ 103-Х
№ 53-Х	
№ 92-Х	№ 113-Х
№ 90-Х	№ 115-Х
№ 9-ЯФ	№ 116-ЯФ
№ 13-Х	№ 119-Х
№ 107-С	№ 141-С
№ 8-С	№ 150-С
№ 95-ЯФ	№ 158-ЯФ
№ 69-Х	№ 163-Х
№ 78-Х	№ 174-Х
№ 102-С	№ 177-С

Инструкция № 162-С

Заказ № 69. Л-89522. Подписано к печати 16/II-81г.
Объем 1,8 уч.-изд. л. Тираж 700

Ротапринт ОЭП ВФМС

ВНЕСНО
Научным советом по
аналитическим методам
1. XII. 1974 г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Научным управлением научно-
исследовательских организаций
Минтеса ССР, член коллегии
25 декабря 1974 г. Н.П.ЛАВРОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ
ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутримабораторного контроля* (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале $99,6 \pm 1,50\%$ Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 1,50\%$ Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	I
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 0,80\%$ Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IV	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
V	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
VI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
VII	Полуколичественный анализ	Воспроизводимость определения 4-10 цикр (пакетов) на один норматив содержит с доверительной вероятностью 68%	
VIII	Качественный анализ	Точность определения не проверяется	

* См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М., ВНИС, 1973г.