

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 НСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим 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 Минтео СССР № 496 от 29.X.76 г. инструкция № 182-С рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 34 от 16.III.79 г.)

Председатель НСАМ

Г.В.Остроумов

Председатель секции  
спектральных методов

О.Д.Ставроп

Ученый секретарь

Р.С.Фрицман

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

## СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ЦИРКОНАХ И В ДРУГИХ МИНЕРАЛАХ ЦИРКОНИИ <sup>х)</sup>

### 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 генетических вопросов, в частности, для определения формационной принадлежности месторождений. Кроме того, некоторые компоненты при их низких уровнях содержания могут попутно выделяться.

Методика определения редких элементов-примесей в минералах цирконии, разработанная Л.Т.Дегниновой и М.М.Наденкиной, позволяет определять содержание индивидуальных редкоземельных элементов, иттрия, тория, скандия, вольфрама, тантала, бериллия, гафния и отношение содержания цирконии к гафнию.

Методика заключается в испарении анализируемой пробы в смеси с буферным порошком из канала угольного электрода в электрической дуге, регистрации интенсивности спектральных линий определяемых элементов фотографическим путем, измерении интенсивности этих линий фотометрированием их по черенкам и определении содержания элементов по градуировочным графикам, построенным с помощью атласных образцов.

<sup>х)</sup> Внесено в НСАМ лабораторной спектравльного анализа ИИГРО.

Фториды определенных элементов представляют собой сравнительно легко летучие вещества. Это их свойство используется в методике для повышения чувствительности определений и получения правдивых результатов при анализе различных минералов цирконии. Чтобы получить фториды определенных элементов, пробу нагревают в канале угольного электрода с буферной смесью<sup>1</sup>. Предварительно на дне канала электрода помещают смесь фтороцелеста с равным количеством графитового порошка; остальные компоненты смешивают с пробой и помещают в тот же электрод<sup>2</sup>). При нагревании в кратере угольного электрода протекает реакция фторирования предварительно восстановленных до металла редкоземельных элементов, иттрия, скандия, бериллия и некоторых других, присутствующих в пробе.

Борный ангидрид, фтористый литий, микролин и кварц /или маршалит/ снижают температуру, необходимую для вскрытия минералов. Фтороцелест-4 и фторид лития обеспечивают фторирование редких элементов, восстановленных в присоединении угольного порошка до металла. Литий, барий, а также щелочные элементы, содержащиеся в микролине, стабилизируют условия испарения элементов и температуру плазмы дуги, а следовательно, и условия возбуждения спектров.

Угольный порошок не только восстанавливает окислы определенных элементов до металла, но также препятствует оплавлению пробы в крупном канале, что обеспечивает достаточное 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 /1 экспозиция/ полностью испаряются все 14 редкоземельных элементов, иттрий, скандий и бериллий. Кроме определенных элементов за это время полностью испаряются кремний, алюминий, хакесо, кальций, магний, марга-

<sup>1</sup> Состав количества добавляемых в пробу веществ<sup>1</sup> состоит из 40,0-42,0% из графитового порошка, на 20,0-22,0% из фторида лития, на 19,0-22,0% из фтороцелеста-4, на 3,5-4,5% из микролина, на 3,5-4,5% из борного ангидрида, на 2,0-3,0% из карбоната бария и на 6,5-7,5% из маршалита.

ица и карбофильные элементы<sup>х)</sup>; торий и гафний испаряются не полностью. Поэтому их линии, хотя и более слабые, наблюдаются и в спектре II экспозиции.

При содержании ниобия 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 распределяется 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 определяемые элементы и цирконий /элемент ниобия/ обладают очень сложными многолинейными спектрами, для анализа необходим дифракционный спектрограф с обратной дисперсией не хуже, чем 0,4 нм/мм. Наиболее чувствительные линии определяемых элементов расположены в областях спектра 260–360 нм и 420–470 нм. Чтобы использовать эти линии, спектр каждой анализируемой пробы и каждого эталонного образца фотграфируют 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  $[\lg I_{\lambda}; \lg C]$ .

Эталонными образцами служат смеси чистых окислов, которые вводят в расчетных количествах в искусственную смесь, идентичную по составу циркону.

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

<sup>х)</sup> Эти элементы также могут быть определены, хотя в инструкции это не предусмотрено.

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

Погрешность определения бериллия, имеая в виду указанные в допустимые расхождения /табл.1/. Погрешность определения тория увеличивается в удвоенные допустимые расхождения /табл.1/. В приложении к инструкции по внутривлабораторному контролю отсутствуют допустимые расхождения для отдельных РЗЗ, иттрия, скандия и гафния. Поэтому в табл.1 приведены расхождения между повторными определениями РЗЗ, иттрия, скандия и гафния, полученные по опыту работы лаборатории опектрального анализа АМРЗ. Эти расхождения имеют тот же метрологический смысл, что и допустимые расхождения, и их используют при внутривлабораторном контроле воспроизводимости.

В табл.1 даны также расхождения /по опыту работы/ для определения отклонения содержания циркония и гафния.

Методика одобрена при анализе цирконов, цирколитов, эциклитов, каталитов и других минералов циркония. Методика находит широкое применение при геохимических исследованиях<sup>5,6</sup>.

#### Реактивы и материалы

1. Кислота соляная х.ч., разбавленная 1:1.
2. Барий углекислый х.ч.
3. Литий фтористый х.ч.
4. Борный ангидрид х.ч.
5. Двуокись кремния кристаллическая ос.ч. -12-4.
6. Двуокись тория х.ч.
7. Двуокись циркония ос.ч. обезгаженная /содержащая менее 0,005%  $\text{HfO}_2$  /.
8. Окись бериллия х.ч., ос.ч. -12-2 или ч.
9. Окислы гафния, иттрия, скандия и редкоземельных элементов /лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, туля,...



Б 132-С

Таблица I

Допускание расхождения  $\Delta_{\text{доп}}^{\text{в}}$ , расхождения по данным  
авторов  $\Delta_{\text{авт}}$  и знака точности  $Z = \Delta_{\text{доп}} / \Delta_{\text{авт}}$

Содержание % окислов	La, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Tm, Lu, Y, Sc, Hf	Ce, Nd, Pr, Ho, Tb	Th			Be			Mg			Ca			Zn/Be
			Δ <sub>доп</sub>	Δ <sub>авт</sub>	Z	Δ <sub>доп</sub>	Δ <sub>авт</sub>	Z	Δ <sub>доп</sub>	Δ <sub>авт</sub>	Z	Δ <sub>доп</sub>	Δ <sub>авт</sub>	Z	
I	-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	48	53	17	39	0,44	-	-	37	33	1,1	32	30	1,1	47
0,05	- 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	-	-	-	-	83	54	1,5	-	-	-	-	-	-
0,001 - 0,0019		78	-	-	-	-	83	54	1,5	-	-	-	-	-	-
0,0005 - 0,0009		83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Расхождения для содержания  $\text{ThO}_2$  в интервале от 0,2 до 2,0% превышают указанные допустимые расхождения.

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

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

11. Пятиокись тантала х.ч., ос.ч.-7-3 или ч.

12. Спирт этиловый гидролизный 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 /порошок/. Порошок дополнительно истирают в эксцентриковой мельнице.

14. Кварц /или маршаллит/ и микрокиш, не содержащие определяемых элементов.

15. Фторопласт-4 /ф-4/.

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

17. Фотоластинки СП-П, "Микро" или "ЭС" чувствительностью 10-22 ад. ГОСТа, размером 9х24 см.

18. Фотореактивы для обработки фотоластенок.

#### Аппаратура и оборудование

1. Спектрограф ДФС-13 с решеткой 600 или 1200 нтр/мм или СТЭ-1 х).

2. Дифракция с тремя вырезами, расположенными ступенчато, высотой 1 мм каждый /дифракцию устанавливают на цель спектрографа/.

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

4. Штатив дуговой вертикальный с осветителем и электро-блокировкой, например из комплекта "АС".

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

6. Микрофотометр ММ-2 или другой марки.

7. Спектропроектор СПП-2 или другой марки.

8. Расчетная доска для перехода от почернений спектральных линий к интенсивности со шкалой поправок на величину фона<sup>9</sup>.

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

9. Весы аналитические ВНА-200 или другой марки.
10. Весы торсионные ВТ-20 и ВТ-500 /или ВТ-1000/.
11. Станок и фрезер для заточки электродов.
12. Ступки агатовые или кварцевые диаметром 60 и 100 мм.
13. Вибро сито ситовое на 105-110°C.
14. Паровая эксцентриковая мельница<sup>7</sup> для измельчения проб до крупности, при которой размер основной массы частиц составляет 20-30 мкм.
15. Муфельная печь на 1200°C, например К0-14.
16. Тигли фарфоровые № 3 /низкие/.

#### Приготовление эталонных образцов в буферной смеси

#### 1. Подготовка исходных веществ

**Кварц или маршаллит.** Чистые кристаллы кварца или маршаллита /песок/ без видимых включений других минералов нагревают в муфельной печи до 1200°C и после остывания истирают порциями в эксцентриковой паровой мельнице до состояния пудры/ размер основной массы частиц 20-30 мкм/. Порошок дважды промывают соляной кислотой 1:1, 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 1:1 с буферной смесью, помещают в угольный электрод, попарно в электрической дуге и фотоспектрируют спектр. На полученной спектрограмме должны отсутствовать наиболее чувствительные аналитические линии определяемых элементов.

**Двуокись хрома.** Кристаллы двуокиси хрома прокаливают 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. Двуокись хрома используют в отсутствие чистых кварца или маршаллита.

**Макролин.** Чистые кристаллы макролина без видимых включений

других минералов прокаливают, выжигают и проверяют на чистоту так же, как порошок кварца.

## 2. Приготовление основы для эталонных образцов

Эталонные образцы/порошки/ готовят на основе высокоосновной смеси, состоящей из оксидов циркон. Для приготовления 100 г основы отвешивают на аналитических весах 67,0 г двуокиси циркония и 33,0 г кварца / маршалита или двуокиси кремния/. Смесь тщательно перемешивают в ступке, добавляя спирт, затем прокаливают при  $800^{\circ}\text{C}$  и проверяют на чистоту, так описано выше. Смесь содержит 67,0%  $\text{ZrO}_2$  и 33,0%  $\text{SiO}_2$ .

## 3. Приготовление буферной смеси

Для приготовления 100 г буферной смеси тщательно взвешивают в ступке с добавлением спирта 7,5 г микролина, 6,5 г борного ангидрида и 4,0 г углекислого бария. Добавляют 36,0 г фтористого лития и 11,0 г кварца /маршалита или двуокиси кремния/ и снова тщательно перемешивают со спиртом. Добавляют 35,0 г графитового порошка и еще раз перемешивают со спиртом. Для удаления остатков спирта смесь высушивают в течение 30 минут в сушильном шкафу при  $105-110^{\circ}\text{C}$ . Буферная смесь не должна содержать определяемых элементов. О ее чистоте судят по данным полуколичественного спектрального анализа: на спектрограмме должны отсутствовать наиболее чувствительные аналитические линии определяемых элементов.

## 4. Приготовление смеси графитового порошка с фторопластом

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

## 5. Приготовление смеси оксидов определяемых элементов

Для приготовления смеси оксидов определяемых элементов берут на аналитических весах навески оксидов, указанные в табл. 2.

Все оксиды кроме оксидов лантана предварительно прокаливают в муфельной печи в фарфоровых тарелках при  $800^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса. Оксид лантана прокаливают в платиновой чашке при  $600^{\circ}\text{C}$ , так как при прокаливании в фарфоровой

Смесь оксидов определяемых элементов для  
приготовления I эталонного образца

№ п/п	Определяемый элемент /оксид/	Навеска оксида г	Содержание оксида в смеси %
1	$\text{La}_2\text{O}_3$	0,75	7,21
2	$\text{CeO}_2$	1,50	14,43
3	$\text{Pr}_2\text{O}_3$	0,50	4,60
4	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0,75	7,21
5	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	0,50	4,80
6	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	0,25	2,40
7	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0,75	7,21
8	$\text{Tb}_2\text{O}_3$	0,20	1,93
9	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	0,25	2,40
10	$\text{Ho}_2\text{O}_3$	0,20	1,93
11	$\text{Er}_2\text{O}_3$	0,25	2,40
12	$\text{Tm}_2\text{O}_3$	0,20	1,93
13	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	0,20	1,93
14	$\text{La}_2\text{O}_3$	0,20	1,93
15	$\text{Y}_2\text{O}_3$	1,00	9,62
16	$\text{ThO}_2$	1,00	9,62
17	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	0,10	0,96
18	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,50	4,60
19	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	0,50	4,60
20	$\text{HfO}_2$	0,75	7,21
21	$\text{BeO}$	0,05	0,48
Сумма оксидов		10,40	100%

Тигель смесь лантана может сплавляться с плавурой титана. Тигель и чашку с прокаленными навесками охлаждают в экотерматоре. При смешивании оксидов прежде всего отбирают оксид лантана, так как она очень гигроскопична. Во избежание случайных ошибок показание весов при каждом взвешивании проверяют другой аналитик.

Навески оксидов сразу же помещают в аналитическую чашку, добавляют спирт и тщательно перемешивают до полного его испаре-

ния. Истирание со спиртом повторяют еще два-три раза. В общей сложности смесь истирают в течение 2-3 часов. Остатки 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 окиси, помещают в аналитическую ступку и тщательно истирают, как описано выше, добавляя два-три раза спирт. Получают 1,0 г эталонного образца I, содержащего определенные элементы в количестве дано в табл.3.

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

Получают таким же образом, получают две серии эталонных образцов, содержащих определенные элементы в количестве дано в табл. 3.

Чтобы учесть найденные на аналитических весах колес天平а, а также других мензурных весов и линии вещества, входящие в основу и в буферную смесь, пользуются в качестве холостой пробы 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 РЗЭ, иттрия, тория и актиния в аналитических пробах требуется выразить в расчете не на оксиды, а на металлы. В этом случае пользуются коэффициентами пересчета /табл.4/. Чтобы не делать таких пересчетов, содержания определенных элементов в эталонных образцах можно выразить сразу в расчете на металлы. В табл.4 даны содержания каждого определяемого элемента в эталонном образце I в расчете на металлы и на оксиды.

Приготовление эталонных образцов используют также при определении отношения церония /  $C_{ZrO_2}$  / к гафнию /  $C_{HfO_2}$  / в пробах. Отношение  $C_{ZrO_2} / C_{HfO_2}$  в эталонных образцах рассчитывают, как указано в табл.5.

Содержание определенных элементов в эталонных образцах

№ п/п	Наименование	Содержание в эталонных образцах, %								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1	$\text{Lu}_2\text{O}_3$	1,50	0,75	0,38	0,19	0,095	0,048	0,024	0,012	0,006
2	$\text{CeO}_2$	3,00	1,50	0,75	0,38	0,19	0,095	0,048	0,024	0,012
3	$\text{Pr}_2\text{O}_3$	1,00	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	0,004
4	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	1,50	0,75	0,38	0,19	0,095	0,048	0,024	0,012	0,006
5	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	1,00	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	0,004
6	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	0,004	0,002
7	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	1,50	0,75	0,38	0,19	0,095	0,048	0,024	0,012	0,006
8	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	0,40	0,20	0,10	0,050	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016
9	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	0,004	0,002
10	$\text{Ho}_2\text{O}_3$	0,40	0,20	0,10	0,050	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016
11	$\text{Er}_2\text{O}_3$	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	0,004	0,002
12	$\text{Tm}_2\text{O}_3$	0,40	0,20	0,10	0,050	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016
13	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	0,40	0,20	0,10	0,050	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016
14	$\text{Lu}_2\text{O}_3$	0,40	0,20	0,10	0,050	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016
15	$\text{Y}_2\text{O}_3$	2,00	1,00	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008
16	$\text{ThO}_2$	2,00	1,00	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008
17	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	0,20	0,10	0,050	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016	0,0008
18	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	1,00	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	0,004
19	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	1,00	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	0,004
20	$\text{HfO}_2$	1,50	0,75	0,38	0,19	0,095	0,048	0,024	0,012	0,006
21	$\text{ZrO}_2$	0,100	0,050	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016	0,0008	0,0004
Среднее		20,80	10,40	5,20	2,60	1,30	0,650	0,325	0,1625	0,08125

Коэффициенты пересчета от оксида на металл  
и содержания определяемых элементов в эталонном образце I  
в расчете на оксид и на металл

№ п/п	Определяемый эле- мент /оксид/	Коэффициент пересчета от оксида на ме- талл	Содержание, % в расчете	
			на оксид	на металл
1	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,853	1,50	1,28
2	CeO <sub>2</sub>	0,814	3,00	2,44
3	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,849	1,00	0,85
4	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,857	1,50	1,286
5	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,862	1,00	0,862
6	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,863	0,50	0,432
7	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,868	1,50	1,302
8	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,869	0,40	0,346
9	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,871	0,50	0,438
10	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,873	0,40	0,349
11	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,874	0,50	0,437
12	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,876	0,40	0,350
13	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,878	0,40	0,351
14	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,879	0,40	0,352
15	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,787	2,00	1,575
16	ThO <sub>2</sub>	0,879	2,00	1,758
17	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,652	0,20	0,130
18	K <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,699	1,00	0,699
19	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,819	1,00	0,819
20	HfO <sub>2</sub>	0,848	1,50	1,272
21	BeO	0,360	0,100	0,036

Таблица 5

Расчет соотношения содержания циркония и гафния  
в эталонных образцах /состав образцов показан в табл. 3/

№ эта- лон- ного образ- ца	Суммар- ное со- держа- ние оп- ределя- емых элемен- тов, %	Содержа- ние осно- вы %	Содержание ZrO <sub>2</sub> %	Содер- жание HfO <sub>2</sub> %	Отношение содержа- ний ZrO <sub>2</sub> к HfO <sub>2</sub>
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 анализа<sup>х)</sup>

## 1. Подготовка пробы

Навеску пробы приблизительно 0,1 г крупностью — 200 меш помещают в прокаленный до постоянного веса фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при 300°C в течение часа. Остывший в эксикаторе тигель с пробой взвешивают и находят вес пробы после прокаливания.

Прокаленную пробу истарат в шаровой эконцентрической мельнице до состояния пудры.

Навеску 0,050 г подготовленной пробы тщательно смешивают с добавлением спирта в ступке с равным количеством буферной смеси и высушивают в сушильном шкафу при 105–110°C в течение 30 мин.

Для напарения порошков используют угольные электроды следующих размеров: диаметр электрода — 4,0 мм; диаметр канала — 3,0 мм; глубина канала — 7,0 мм; длина обточанной части — 10 мм.

На дно электрода помещают 5 мг смеси угольного порошка с фторопластом-4, а затем 15 мг пробы, смешанной с буферной смесью. Поверхность смеси смачивают тремя каплями 3%-ного раствора полистирола в бензоле и с помощью стержня диаметром 1 мм делают в пробе канал для выхода газов. Непосредственно перед экспонированием электрод с пробой вносят в сушильный шкаф при 105–110°C 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.

<sup>х)</sup> Основание выбора анализа даны в табл. 6.

**Основные условия анализа /для спектрографа/**  
**ДСС-13 с решеткой 600 нтр/мм/**

Б 182-С  
Таблица 6

Аппаратура и условия получения спектра	Характеристики условий анализа	
Спектрограф	ДСС-13 с решеткой 600 нтр/мм	
Дисперсия	0,4 нм/мм /1 порядок/	
Рабочая область спектра	1. 360-360 нм	2. 420-470 нм
Ширина щели спектрографа	0,01 мм	0,008 мм
Высота отверстия в дифракции	2 мм	0,8 мм
Освещение щели	Стандартная графинированная система	
Источник возбуждения	Угловый дуга восточного тока силой 18 А. /проба в аноде/	
Форма и размеры электродов	<u>Нижний электрод</u> Диаметр шейки - 4 мм Диаметр конуса - 3 мм Глубина конуса - 7 мм Длина обечайной части - 10 мм	<u>Верхний электрод</u> Усеченный конус Высота конуса - 8 мм Плоскость на конце конуса - 1 мм <sup>2</sup>
Состав основных эталонных образцов	Смесь химических реактивов $ZnO_2$ и $SiO_2$ /или марганцита/ в отношении 6,7:3,3	
Состав эталонных образцов /порошков/	Основа, имитирующая по составу порок и содержащая смеси определяемых элементов	
Фторированная смесь /5 мг./ /комнат на два электрода/	Угловый порошок /50%/ и фторониверт-4 /50%/	
Состав буферной смеси	36% $LiF$ ; 36% графитового порошка; 11% марганцита; 7,5% микролина; 4,0% $CaCO_3$ ; 6,5% $B_2O_3$	
Соотношение пробы и буферной смеси	1:1	
Количество смеси, помещаемой в электрод	15 мг	
Число повторных экспозиций	Четыре /по два в каждой области спектра/	
Условия экспонирования спектров	Фракционированное испарение пробы /две экспозиции по 1,5 мин/	
Фотопластины	СП-2 чувствительностью 15 ед. ГОСТа, размером 9x24 см	
Условия проявления	Проявитель Д-19; 4 мин при 20°C; фиксаж кислый	
Метод определения содержания	Метод трех эталонов	
Координаты градуировочного графика	$\left[ \lg I_{\lambda}; \lg c \right] \times \left[ \lg \frac{I_{Zn}}{I_{Hf}}; \lg \frac{C_{ZnO_2}}{C_{HfO_2}} \right] / \text{с учетом фона около аналитических линий} /$	

### 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  $1 \text{ мм}^2$ . С помощью подсветки электроды выводят на оптическую ось и устанавливают на расстоянии 3 мм друг от друга. Закрывают дуговой разряд, сжимая 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<sup>х)</sup> на второе окошко, через которое экспонируют спектр пробы до полного ее испарения /также около 1,5 мин/. Рядом с этими спектрами фотографируют /используя третье окошко диафрагмы/ спектр железа, служащий репером при расшифровке спектрограмм. Спектр железа достаточно сфотографировать на фотопластинке всего два-три раза /например, в середине и с краев фотопластинки/.

На спектрографе ДФС-13 с решеткой 600 нтр/мм для каждого эталонного образца и анализируемой пробы фотографируют участки спектра 260-360 нм и 420-470 нм, а с решеткой 1200 нтр/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 фотопластинках, которые проявляют одновременно. Щель спектрографа освещают с помощью стандартной гелий-низовой системы. Ширину щели спектрографа и высоту отверстия в диафрагме на промежуточном конденсоре гелий-низовой осветитель-

х) Если передвинуть диафрагму раньше "вспышки", линии РЗЗ 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 фотопластинок таким образом, чтобы при экспонировании спектра пробы потемнение фона 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 ад. ГОСТа в области 260-360 нм при ширине щели спектрографа 0,01 мм такие потемнения фона можно получить при высоте отверстия диафрагмы 2 мм.

Чтобы уменьшить контрастность полос пробы 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 штатив устанавливают два железных стержня диаметром 6 мм и экспонируют спектр железа при силе 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°C.

Фотопластинки "микро", если на них сфотографирован спектр в ультрафиолетовой области, проявляют в стандартном проявителе № 1; 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°C.

Фотопластинки фиксируют в кислом фиксаже стандартного состава.

## 4. Фотометрирование спектрограмм

После обработки фотомастиков рассматривают полученные спектрограммы и, руководствуясь табл. 7 и 8, выбирают подходящие аналитические линии, учитывая возможность их перекрытия. При этом пользуются атласом<sup>4</sup> и таблицами<sup>12</sup> спектральных линий. При пользовании 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 ВСАМ № 177-С<sup>11</sup>.

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 к аналитическим "разрешаются".

3. Цифра, расположенная выше символа химического элемента /например,  $La^9$ /, обозначает чувствительность спектральной линии по двенадцатибалльной шкале<sup>4</sup>.

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

Тонкие резкие линии фотометрируют при узкой щели щелевого фотометра /0,15-0,20 мм/. Линии, имеющие тонкую структуру /то есть, состоящие из нескольких компонентов/, но не разрешенные спектрографом /голланд, пражский, гербий, тулей, киевский/, или имеющие диффузный характер, фотометрируют при более широкой щели прибора /0,20-0,25 мм/. Аналитические линии эталонных образцов и анализируемых проб фотометрируют всегда при щели одной и той же ширины.

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

Аналитические линии тех элементов, которые полностью исключаются за I экспозицией /все элементы кроме  $Zr$ ,  $Hf$ ,  $Th$ ,  $Ta$  и  $Nb$ /, фотометрируют только в спектре этой экспозиции.

Определение элементов и их содержания

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

№ пп	Определенный элемент / в скобках потенциал ионизации атома $\epsilon - \text{В} / \lambda$	Аналитическая линия	Потенциал возбуждения $\epsilon - \text{В} / \lambda$	Интенсивность сигнала, %	Примечания
1	2	3	4	5	6
1.	Лантан /5,56/	La <sup>9</sup> II 433,376 La <sup>7</sup> II 426,950 La <sup>10</sup> II 333,759 La <sup>9</sup> II 324,512 La <sup>7</sup> II 261,034	2,67 4,34 3,77 3,64 5,31	0,006-0,4 0,1 -1,5 0,006-0,2 0,006-0,2 0,1 -1,5	В спектре II экспозиция 3407,759 Слабая линия Ta Слабая линия Hf / рас решается/
2.	Церий / ~5,6/	Ce <sup>6</sup> II 456,246 Ce <sup>6</sup> II 439,203 Ce <sup>7</sup> II 423,991 Ce <sup>7</sup> II 320,171	3,19 3,14 3,40 4,73	0,1 -0,75 0,2 -1,5 0,025-0,4 0,04 -3,0	В спектре II экспозиция 3407,759 Слабая линия Hf Слабая линия Ta
3.	Прозеродим /~5,58/	Pr <sup>7</sup> II 440,880 Pr <sup>8</sup> II 422,298	2,81 2,99	0,06 -1,0 0,015-0,1	
4.	Неодим /~5,5/	Nd <sup>5</sup> II 452,240 Nd <sup>8</sup> II 430,357	- 2,88	0,1 -1,5 0,025-0,75	В спектре II экспозиция 3407,759 Слабая линия Hf Слабая линия Ta
5.	Самарий /5,6/	Sm <sup>8</sup> II 442,434 Sm <sup>7</sup> II 432,902 Sm <sup>7</sup> II 336,586 Sm <sup>6</sup> II 329,581	3,29 3,05 - 3,86	0,004-0,25 0,03 -0,5 0,06 -1,0 0,06 -1,0	
6.	Европий /5,67/	Eu <sup>5</sup> II 272,778	4,54	0,008-0,5	
7.	Гадолиний /6,162/	Gd <sup>10</sup> II 335,047 Gd <sup>9</sup> II 333,139 Gd <sup>10</sup> II 310,050	3,84 3,72 4,24	0,01 -0,75 0,01 -1,5 0,006-0,4	
8.	Тербий /6,74/	Tb <sup>7</sup> II 329,317	-	0,025-0,4	
9.	Диспрозий /6,20/	Dy <sup>9</sup> II 340,779 Dy <sup>8</sup> II 345,435	3,63 3,64	0,008-0,5 0,015-0,5	В спектре II экспозиция 3407,759 Слабая линия Ta Слабая линия Hf
10.	Гольмий /6,9/	Ho <sup>9</sup> II 339,903 Ho <sup>8</sup> II 341,646	- -	0,01 -0,2 0,01 -0,4	На холме CX Слабая линия Hf

1	2	3	4	5	6
11. Зрелый /6,20/	Yb <sup>8</sup> II 331,242	3,80	0,008-0,5		
12. Тусклый /6,20/	Yb <sup>10</sup> II 313,388	3,95	0,006-0,4		
13. Иттербий /6,20/	Yb <sup>12</sup> II 328,937	3,76	0,0004-0,01		
	Yb <sup>11</sup> II 289,139	4,29	0,003-0,1	Слева линии Yb /разрешается/	
	Yb <sup>9</sup> II 297,059	4,17	0,008-0,4		
	Yb <sup>8</sup> II 266,374	7,32	0,05 -0,4		
14. Лантаний /6,15/	La <sup>11</sup> II 281,542	4,74	0,0015-0,05	Может железо	
	La <sup>10</sup> II 291,139	6,02	0,003-0,?		
15. Европий /6,25/	Y <sup>12</sup> II 437,494	3,24	0,004-0,06		
	Y <sup>11</sup> II 332,739	3,78	0,008-0,06		
	Y <sup>9</sup> II 320,028	3,65	0,015-0,25		
	Y <sup>8</sup> II 298,426	3,87	0,06 -2,0		
16. Европий /6,2/	Yb <sup>8</sup> II 289,174	4,54	0,05 -2,0		
	Yb <sup>9</sup> II 287,041	4,55	0,03 -1,0		
17. Самарий /6,25/	Sm <sup>11</sup> II 336,895	3,44	0,003-0,1		
	Sm <sup>10</sup> II 322,980	3,61	0,01 -0,2		
	Sm <sup>9</sup> II 255,233	4,53	0,35 -0,2		
	Sm <sup>12</sup> II 424,682	2,98	0,0008-0,01		
	Sm <sup>10</sup> II 431,406	3,24	0,01 -0,2		
18. Берклий /9,02/	Bk <sup>13</sup> II 313,042	3,76	0,002-0,03		
19. Таптал /7,76/	La <sup>8</sup> I 271,467	3,82	0,06 -1,0		
20. Неодим /6,97/	Nd <sup>8</sup> II 319,498	3,71	0,04 -1,0		
	Nd <sup>10</sup> II 309,417	4,02	0,04 -1,0		
	Nd <sup>8</sup> II 292,760	4,25	0,15 -1,0		
	Nd <sup>8</sup> II 291,180	4,08	0,3 -2,5		
21. Гольмий /7,04/	Hf <sup>8</sup> II 264,729	5,72	0,08 -1,0		
	Hf <sup>9</sup> II 277,336	5,26	0,02 -1,0	Справа линии Hf 277,350	
	Hf <sup>8</sup> II 273,860	5,13	0,015-2,5		
22. Церий /6,72/	Zr II 272,993	-	-		
	Zr II 258,340	4,95	-		
	Zr II 285,606	5,14	-		

x) Потенциал даны с учетом поправки на сумму по состояниям<sup>10</sup>.

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

## Химический состав важнейших минералов циркония

Минералы Оксида, %вес.	Циркон	Бертолит	Эвдиалит	Биксолит	Катаксит
$\text{SiO}_2$	32,0	24,0	46-51	46,7	42-46
$\text{ZrO}_2$	64,0	44,0	11-15	12,9	23-31
$\text{HfO}_2$	0,01-1,0	1,0-5,0	-	-	-
$\text{ThO}_2$	0,05-0,1	0,5-1,0	0,1-1,0	-	-
$\text{U}_3\text{O}_8$	0-0,05	0,5-3,0	-	-	-
$\text{Th}_2\text{O}_3$	0-0,5	0,5-5,0	0,3-7,0	2,5-3,0	0,2-0,5
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$	-	0,1-1,0	0,05-1,7	0,30	-
$\text{TiO}_2$	следы		0,1-1,5	0,74	0,16-1,42
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,01-0,05	0,5-1,0	0-3,0	-	0,7-1,8
$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,1-1,0	1,0-5,0	0,6-7,0	3,5	0,5-3,0
$\text{CaO}$	0-0,5	0,5-2,0	11-15	5,8	0,2-6,5
$\text{MgO}$	0-0,5	0,3-1,0	0-0,3	0,24	0-0,30
$\text{MnO}$	-	0,05-0,5	0,3-2,5	11,0	0-0,03
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	-	-	11-15	13,0	4,5-15
$\text{H}_2\text{O}$	0-0,5	0,5-10	0,20-3,16	1,80	7-10
$\text{P}_2\text{O}_5$	-	0,1-2,0	-	-	-

Почернения линий и почернения фона в спектрах параллельных экспозиций, полученных на двух пластинках, усредняют.

Аналитические линии  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Ta}$  и  $\text{Nb}$  к фон около них фотометрируют в спектрах к I и II экспозиций.

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



## 5. Построение характеристической кривой

При незначительном ширине с большой дисперсией 0,2-0,4 мк/ можно строить характеристическую кривую по данным спектра железа, рассматривая в качестве широк почернения для каждой со средней дисперсией, как как много из этих линий размещены на отдельных слабителях. Поэтому марки почернений, необходимые для построения характеристической кривой фотографическим, малыми, фотографическим малыми-линии железа в разных ступенях спектра, фотографического через девятиступенчатые слабители. При фотографировании спектра железа малый спектрограф должен быть освещен равномерно по высоте. Это можно контролировать, сравнивая величину почернений одной и той же линии в I и в II ступенях слабителя, имеющих одинаковую пропускную способность: почернения должны различаться не более, чем на 0,15.

Чтобы построить характеристическую кривую от минимального до максимальных почернений и провозит ее видение, фотографуют три-четыре линии железа, строят для каждой линии отдельную кривую и графически соединяют их<sup>2</sup>. Для каждой области спектра /например, 260-360 мк и 420-470 мк/ строят свою характеристическую кривую, усредняя близкие к величине почернения линий железа, полученных на двух параллельных фотопластинах.

Значительно проще предлагаемый авторами инструкцией 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 слабители обычно имеют равномерную градуировку, то есть логарифм пропускания света каждой succeeding ступеньки отличается от логарифма пропускания предыдущей ступеньки приблизительно на одну и ту же величину. Это позволяет находить марки почернений как среднее арифметическое из почернений многих линий железа в разных ступенях слабителя /пример построения характеристической кривой этим способом дан в Приложении 2/.

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

## 6. Обработка результатов.

### Расчет содержания определяемых элементов

По характеристическим кривым фотопластин переходят от усредненных почернений линий к логарифмам их интенсивности  $\lg I_{\lambda}$  и одновременно учитывают фон спектра. При этом рекомендуется пользоваться специальной расчетной доской<sup>9</sup>.

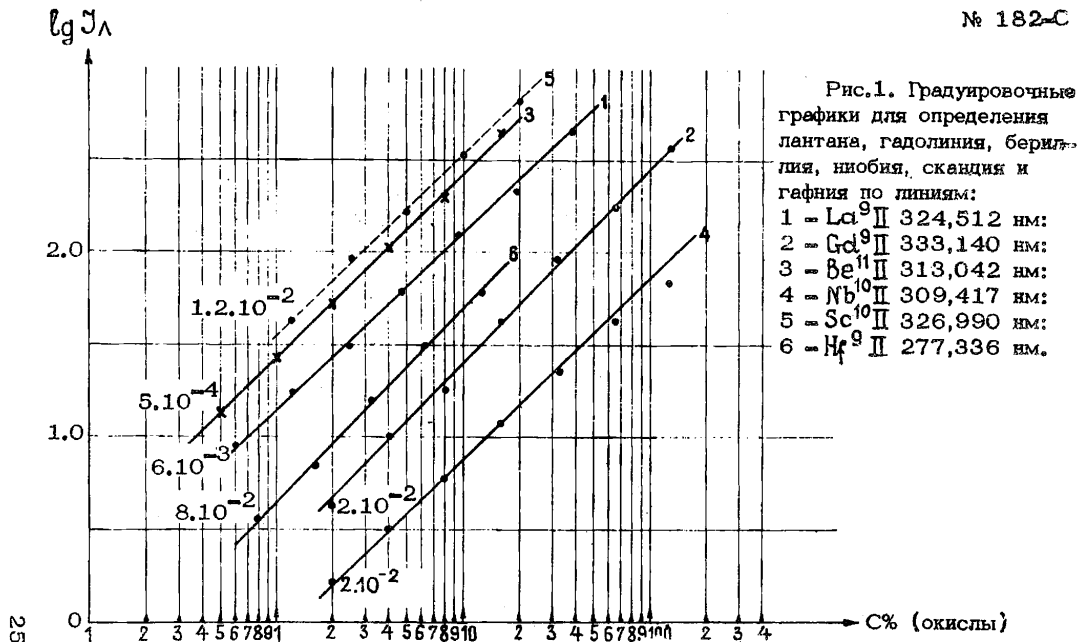
Чтобы учесть перекрытие какой-либо линии молекулярной полосой /например, полосой циана/, предварительно в каждом спектре к почернению фона около этой линии прибавляют величину  $S_{CN} - S_{\phi}$ , где  $S_{CN}$  - почернение полосы циана /или другой полосы/ в холостой пробе на месте аналитической линии,  $S_{\phi}$  - 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  $[\lg I_{\lambda}; \lg C]$ , где  $C$  - содержание определяемого элемента в эталонных образцах /порочках/, выраженное в процентах оксида или металла. Типичные градуировочные графики для определения ряда элементов приведены на рис. 1.

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

Чтобы определить отношение содержания цинка к графиту в пробах, находят разность  $\lg I_{Zn} - \lg I_{Hf} = \lg \frac{I_{Zn}}{I_{Hf}}$ .

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



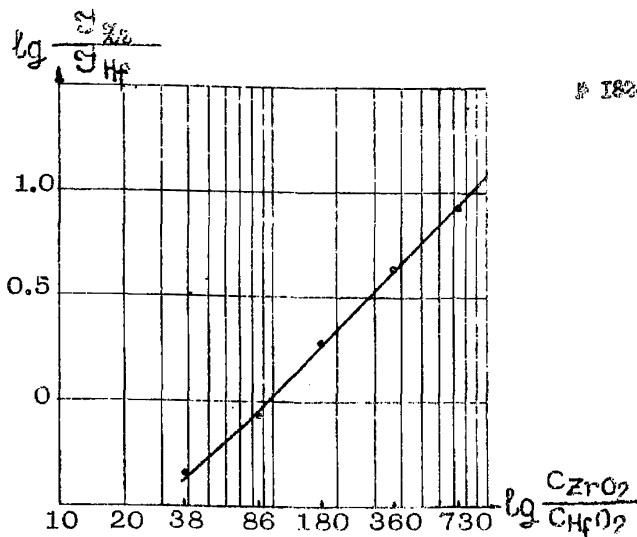


Рис. 2. Градуировочный график для определения отношения содержания циркония и гафния по аналитической паре  $Zr$  II 272,993 нм -  $Hf$  II 277,336 нм.

Линия гафния/ строит градуировочный график в координатах:

$$\left[ \lg \frac{J_{Zr}}{J_{Hf}} ; \lg \frac{C_{ZrO_2}}{C_{HfO_2}} \right],$$

где  $\frac{C_{ZrO_2}}{C_{HfO_2}}$  - отношение содержания циркония и гафния /диоксида, %/ в эталонных образцах.

Градуировочный график представлен на рис. 2. Отношение содержания циркония и гафния в анализируемом материале находится непосредственно по графику.

#### Техника безопасности

При работе с высоким напряжением, электрической дугой, а также с порошковыми пробами необходимо строго соблюдать меры безопасности, предусмотренные в специальной инструкции.

# Литература

1. Авторское свидетельство № 674988. Логинава Л.Г., Малашкина М.М. "Открытие. 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., ВНИМС, 1976.
4. Калинин С.К., Замыatina Г.М. и др. Атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа. Азия-Ата, изд-во АН КазССР, 1967.
5. Краснобаев А.А., Знаменский Н.Д., Старков В.Ф., Логинава Л.Г. Редкие земли в пироклазах Урала. "Геохимия", 1976, № 3, 378-389.
6. Леонтьев А.Н., Червinskая А.Д., Логинава Л.Г. Эволюция состава редкоземельных элементов в породах и в пироклазах граносениит-гранит-доломит-гранитового плутона Айкалыя. ДАН СССР, 1976, т. 223, № 2, стр. 454-457.
7. Кончик С.В., Надлер В.В., Райкбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. Л., "Недра", 1969, 78-90.
8. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ, ВНИМС, М., 1975.
9. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. ч.П, 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., ВНИМС, 1980.
12. Harrisson G.K. Wavelength tables of 100 000 spectrum lines. New-York, 1939.

Приложение I

Расхождения между повторными определениями,  
принятые в геодезических организациях ЧССР

Содержание, %	Расхождения, стн. %			
	La	Ge	Y	So
I - 1,99	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				69
0,001-0,0019				71
0,0005- 0,00099				75

Приложение 2

Пример построения единой характеристической  
кривой фотопластинки по большому 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. 1). Таким же образом фотометрируют линии железа на II фотопластинке и результаты записывают в виде таблицы (табл. 2).

Данные табл. 1 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 девятиступенчатый кварцевый ослабитель УФ-28I, пропускная способность ступенек которого характеризуется данными, приведенными в табл. 4 (паспортные данные).

Таблица I

Почернение линий в спектре железа, сфотографированном  
через девятиступенчатый ослабитель на I фото-  
пластинке

№ ступеньки ослабителя	Почернения линий железа, S .100				
	I	2	4	7	9
8	2	4	2,5	29	76
7	6	11	5	44	83
6	11	17	11,5	56	113
5	14	22	15,5	74	125
4	19	27	24	86	148
3	27	39	29	110	160
2	35	42	39	122	178
I*)	43	52	44	144	200

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

Таблица 2

Почернения линий в спектре железа, сфотографированном  
через девятиступенчатый ослабитель на II фото-  
пластинке

№ ступеньки ослабителя	Почернения линий железа, S .100				
	3	5	6	8	10
8	3	2	15	60	90
7	8	6	23	73	115
6	10,5	10	34	87	131
5	15,5	15	44	104	147
4	23	21	50	119	165
3	29	30	61	137	180
2	38,5	38	75	156	200
I*)	46	45	96	175	210

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

Таблица 3

## Вычисление марок потернения

№ ли	Потернение линий железа, S .100										$\Sigma(S) \cdot 100$	Число линий n	$\bar{S} \cdot 100 = \frac{\Sigma(S)}{n} \cdot 100$
	I	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	11	11	10,5	11,7	7,10						54	5	10,8
4	14	17	15,5	15,5	15	15					92	6	15,3
5	19	22	23	24	21	23					131	6	21,8
6	27	27	29	29	30	34					176	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
11						96	86	87	88	90	447	5	89,4
12							110	104	113	115	442	4	110,5
13							122	119	125	131	497	4	124,2
14							144	137	148	147	576	4	144,0
15								158	160	165	483	3	161,0
16								175	178	180	533	3	178,0
17									200	200	400	2	200,0
18										210	210	1	210,0



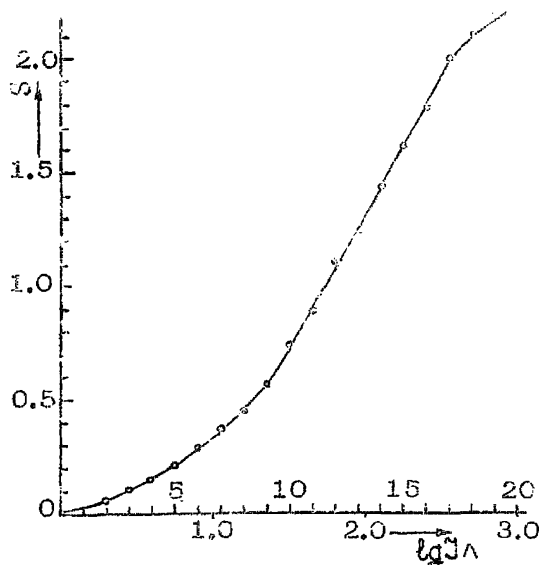


Рис.3. Единая характеристическая кривая для области спектра 420-470 нм.

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

Номер ступеньки ослабителя	Логарифм пропуска- ния света	Разность логарифмов пропускания сосед- них ступеней
1	2,00	0,16
2	1,84	
3	1,68	
4	1,54	0,16
5	1,38	
6	1,22	
7	1,07	0,15
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  $\bar{S}$ , 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.

Изъятие из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-X	№ 103-X
№ 53-X	
№ 92-X	№ 113-X
№ 90-X	№ 115-X
№ 9-ИФ	№ 116-ИФ
№ 13-X	№ 119-X
№ 107-С	№ 141-С
№ 8-С	№ 150-С
№ 95-ИФ	№ 158-ИФ
№ 69-X	№ 163-X
№ 78-X	№ 174-X
№ 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

Ротавриент СЭП ВММ

I.XII.1974 г.

25 декабря 1974 г.      Н.П. ДАВЕРОВ

x) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М., ВНИИО, 1976г.