

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



Научный совет по аналитическим методам

Спектральные методы

Инструкция № 180-С

ФТОР, СТРОНЦИЙ,
БАРИЙ

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 электрокардиографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам
при ВИМСе

Спектральные методы
Инструкция № 180-С

СПЕКТРАЛЬНОЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА, СТРОНЦИЯ И БАРИЯ
В ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ
КВАНТОМЕТРА

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1981

В соответствии с приказом Минтеса СССР № 496 от 29.I.76 г.
инструкция № 180-С рассмотрена и рекомендована Научным со-
ветом по аналитическим методам к применению для анализа
рядовых проб - II категории.

(Протокол № 33 от 30.I.79 г.)

Председатель ИСАМ

Г.В.Остреумов

Председатель секции
спектральных методов

О.Д.Ставров

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 180-С рассмотрена в соотв-
етствии с приказом Мингэо СССР № 496
от 29.Х.76 г. Научным советом по ана-
литическим методам (протокол № 33 от
30.І.79) и утверждена ВИМСом с введени-
ем в действие с 1 ноября 1980 г.

СПЕКТРАЛЬНОЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ФТОРА, СТРОНИЯ И БАРИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ
С ПРИМЕНЕНИЕМ КВАНТОМЕТРА^{х/}

Сущность метода

Методика определения фтора, стронция и бария в горных породах, разработанная Л.И.Серебровой и Н.А.Большаковой⁵, заключается в испарении анализируемой пробы в электрической дуге переменного тока, в которую пробу вводят способом воздушного дутья, и в измерении интенсивности спектральных линий фотоэлектрическим методом с использованием квантметра. Одновременно можно определять также ионий.

Фтор определяют по молекулярной полосе Ca_2F^+ с длиной волны 529,1 нм. Оптимальные условия для образования этого соединения создаются не в центре дугового разряда, а в более холодных, периферийных частях его. Выделение аналитического участка облегчается тем, что в методике использован метод вдувания порошков в плазму электрической дуги, горящей в потоке воздуха. Дуговой разряд при этом принимает форму факела. На щель квантметра проектируют участок этого факела, расположенный в некотором отдалении от центрального участка плазмы.

При анализе горных пород влияние химического состава пробы и минеральной формы определяемых элементов на результаты анализа устраняют темным измельчением анализируемых проб (де светильни пудры) и буферированием.

При анализе другого материала (апатиты, апатитовые концентраты, слюды и т.п.) его предварительно разбавляют силикатной смесью.

х/ Внесена в НСАМ лабораторией спектрального анализа ИМГРЭ.

Буферная смесь состоит из карбоната кальция (53%), карбоната натрия (7%) и графитового переноса (40%). Избыток кальция необходим для связывания возможного большего количества фтора в соединение CaF^+ . Натрий и кальций стабилизируют температуру электрической дуги, условия испарения и образования CaF^+ . Графитовый перенос препятствует слипанию частиц, мешающему их испарению.

Источником возбуждения спектра служит дуга переменного тока с кислородом 22 А, питаемая от генератора ДГ-2.

Смеси анализируемых проб или эталонных образцов с буфером вводят в друговой разряд с помощью аппарата УСА-5, приспособленного к количественным определениям.

Для получения спектра и фотометрирования ячейк используют квантиметр ДФС-10 (дифракционная решетка 1200 лин/мм; обратная линейная дисперсия 0,4 нм/мм, аналитическая область спектра 220–550 нм).

Аналиты определяют по методу трех эталонов. При определении стронция и лития элементом сравнения служит галлий, который вводят в буферную смесь. Фтор определяют по относению интенсивностей пиков CaF^+ и CaO . Барий определяют по абсолютной интенсивности его пиками.

В качестве эталонных образцов используют специальные приготовленные смеси минералов и химических реагентов. Пестроточечные или кимографированные графики для определения фтора, стронция и бария в области малых содержаний этих элементов корректируют по стандартным образцам горных пород.

Методика предназначена для определения фтора при его содержании от 0,03 до 10% F, стронция при содержании от 0,02 до 3,0% SrO и бария при содержании от 0,02 до 1,0% BaO в горных породах, а также в апатитах, слюдах, туфшаролитах, апатит-нефелиновых рудах, апатитовых и нефелиновых концентратах и в других, аналогичных по составу, минералах. Можно также определять литий, если содержание Li_2O составляет 0,06–2,0%.

Расхождения между повторными определениями стронция, бария, а также фтора при его содержании от 0,1 до 10% укладываются в допустимые расхождения инструции по внутренне-бараторному контролю³. Расхождения для лития и для фтора

Таблица I

Допустимые расхождения³ ($\Delta_{\text{доп}}$), расхождения, полученные авторами инструкции ($\Delta_{\text{эксп}}$), и запас точности ($\chi = \frac{\Delta_{\text{доп}}}{\Delta_{\text{эксп}}}$)

Содержание %	F		SzO		BaO		Li ₂ O	
	$\Delta_{\text{доп}}$	$\Delta_{\text{эксп}}$	$\Delta_{\text{доп}}$	$\Delta_{\text{эксп}}$	$\Delta_{\text{доп}}$	$\Delta_{\text{эксп}}$	$\Delta_{\text{доп}}$	$\Delta_{\text{эксп}}$
5 - 9,99	18	14,9	1,2					
2 - 4,99	18	17,5	1,0	23	18,3	1,3		
I - I,99	22	19,8	1,1	28	21,0	1,3	19	23
0,5 - 0,99	28	22,6	1,2	36	24,4	1,5 44	34	1,3 24
0,2 - 0,499	34	26,7	1,3	44	29,4	1,4 52	35	1,5 30
0,1 - 0,199	40	36	1,1	54	34	1,6 60	36	1,7 39
0,05 - 0,099	49	58	0,84	64	39	1,6 76	37	2,0 50
0,02 - 0,049	55	82	0,67	80	47	1,7 80	38	2,1

при его содержании от 0,08 до 0,1% укладываются в удвоенные допустимые расхождения.

В табл. I даны допустимые расхождения между основными и повторными определениями, расхождения, полученные авторами инструкции, и запас точности для всех определяемых элементов.

Реактивы и материалы

- I. Барий углекислый х.ч. или ч.д.а.
2. Кальций углекислый для спектрального анализа (ч.д.а.), ос.ч.-Г7-2 или ос.ч.-8-4. Реактив должен содержать не более 0,008-0,005% стронция и бария.
3. Натрий углекислый ч.д.а.
4. Стронций углекислый ч.д.а.
5. Двукись кремния ос.ч. - I2-4.
6. Окись алюминия ч.д.а.
7. Окись галлия ч. или х.ч.
8. Окись железа ч.д.а.
9. Спирт этиловый реагент.
10. Угли спектральные "С-3" диаметром 6 мм.
- II. Графит высокой чистоты (порошок) ос.ч. - 7-4.
- I2. Стандартные образцы состава (горные породы или минералы) или другие образцы, содержащие фтора, стронция и бария в которых надежно уточнено. Образцы используют для построения градуировочных графиков наряду с искусственными эталонными образцами.
- I3. Флюорит. Чистые кристаллы без видимых включений других минералов дробят, истирают до крупности - 200 меш и тщательно перемешивают. Содержание фтора устанавливают объемным методом по инструкции НСАМ № 85-Х или фотометрическим методом по инструкции НСАМ № 139-Х (выполняют не менее четырех определений).

Приготовление буферной смеси и эталонных образцов

- I. Буферная смесь. Для приготовления 200 г буферной смеси отвешивают 0,600 г окиси галлия, 14,0 г карбоната натрия, 106 г карбоната кальция и 80,0 г порошка графита. В ступку помещают приблизительно 1 г карбоната натрия и всю окись

галлия и тщательно истирают со спиртом. Добавляют 3-4 г карбоната натрия и снова тщательно истирают со спиртом. Добавляют оставшуюся часть карбоната натрия и еще раз тщательно истирают и перемешивают смесь. Таким же образом порциями добавляют карбонат кальция, а затем графитовый порошок, каждый раз тщательно истирая смесь со спиртом. За один прием порошок должен разбавляться не более чем в 3-4 раза. Все реактивы должны быть истерты до крупицы - 200 меш и проверены полуколичественным методом на содержание фтора, стронция и бария (не должны содержать более 0,005-0,01% каждого из этих элементов). Полученная смесь содержит 0,8% галлия, 7% карбоната натрия, 53% карбоната кальция и 40% графитового порошка.

2. Основа для приготовления эталонных образцов. Для приготовления приблизительно 100 г основы смешивают в ступке, добавляя спирт, 2,00 г карбоната натрия и 10,0 г окиси алюминия. Затем добавляют 10,0 г окиси железа и 20,0 г карбоната кальция и снова перемешивают. Добавляют 20,0 г окиси магния и 48,0 г двуокиси кремния и перемешивают еще раз. Все реактивы должны быть истерты до -200 меш и проверены полуколичественным спектральным методом на содержание фтора, стронция и бария (не должны содержать более 0,005-0,01% каждого из этих элементов). Смесь прокаливает в муфельной печи при 1200°C в течение двух часов и после остывания истирают до -200 меш. Полученная смесь содержит приблизительно 49% SiO_2 , 10% Al_2O_3 , 10% Fe_2O_3 , 10% CaO , 20% MgO и 1% Na_2O .

3. Вспомогательная смесь. Отвешивают на аналитических весах 7,2883 г основы. Из этого количества 1-2 г помещают в ступку, добавляют 1,4247 г карбоната стронция и 1,2870 г карбоната бария. Порошки тщательно истирают со спиртом. Добавляют оставшуюся часть основы и опять истирают со спиртом. Получают 10,0 г порошка, содержащего по 10,0% SrO и BaO . Эту смесь используют при приготовлении эталонных образцов.

4. Этапонные образцы. Для приготовления эталонного образца № I отвешивают на аналитических весах 2,0547 г флюорита^{X/} и 7,3453 г основы. Приблизительно 2 г основы и все

X/ Такое количество флюорита берут, если содержание фтора в нем соответствует теоретическому (48,67%). Если же фтора содержится в нем меньше, навеску флюорита увеличивают, а навеску основы уменьшают на такую же величину.

навеску флюорита помещают в ступку и тщательно истирают со спиртом. Добавляют оставшуюся часть основы и снова тщательно истирают со спиртом. Получают 10,0 г эталонного образца № I, содержащего 10,00% фтора.

Тщательно смешивают в ступке, добавляя спирт, 5,0000 г эталонного образца № I, 1,2364 г карбоната лития и 3,7636 г основы. Получают 10,0 г эталонного образца № 2, содержащего по 5,00% F и Li₂O.

Смешивая таким же образом 5,0000 г эталонного образца № 2, 2,5000 г вспомогательной смеси и 2,5000 г основы, получают 10,0 г эталонного образца № 3, содержащего по 2,50% F, SrO, BaO и Li₂O.

Смешивая таким же способом 4,0000 г эталонного образца № 3 с 6,0000 г основы, получают 10,0 г образца № 4, содержащего по 1,00% F, SrO, BaO и Li₂O.

Смешивая 5,0000 г эталонного образца № 4 с равным количеством основы, получают 10,0 г эталонного образца № 5, содержащего по 0,50% F, SrO, BaO и Li₂O.

Продолжая таким же образом, то есть, смешивая каждый вновь полученный эталонный образец с расчетным количеством основы, готовят остальные эталонные образцы, содержание по 0,25; 0,10; 0,050; 0,025% каждого из определяемых элементов.

Аппаратура и оборудование

I. Фотоэлектрическая установка ДФС-10 (квантметр). Монтаж и настройка квантметра, а также выведение аналитических линий, указанных в табл. 2, обычно выполняет бригада с завода-изготовителя.

Растровый конденсор заменяют стандартной трехлипцевой системой (от спектрографа ИСП-30, ДФС-8 или ДФС-10). Расстояния от входной щели квантметра приблизительно составляют: до конденсора с F = 150 мм - 300 мм; до конденсора с F = 75 мм - 550 мм; до источника спектра - 610 мм. При этом на дифракционной решетке квантметра должно получиться резкое изображение источника спектра (электродов дуги). На выходе квантметра микроамперметр М-194 рекомендуется заменить цифровым вольтметром.

Аналитические линии и интервалы
изучаемых содержаний

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии (полосы), нм	Ширина выходной щели, мм ^{x/}	Интервал определяемых содержаний
Фтор	Невеса Ca F529, I	0,20	0,03-10,0 % F
Стронций	Sz I 481,19	0,15	0,02-3,0% SrO
Барий	Ba I 455,40	0,15	0,02-1,0% BaO
Литий	Li I 328,27	0,10	0,06-3,0% Li ₂ O
Кальций	Невеса CaO 547,7	0,20	Линии сравнения
Галлий	Ga I 294,36	0,10	-"-

2. Подавтоматическая спектральная установка УСА-5, которую подключают к блоку управления хроматометра. Для количественных определений установку приспособляют следующим образом: а) снимают механизм покачки проб и вместо него устанавливают ленточный транспортер⁴, который включается автоматически; б) в подающей трубке устанавливают разрядник для распыления проб с помощью искрового разряда (питается от активизатора дуги ПС-39); в) на нижнюю часть подающей трубы устанавливают кварцевый наконечник.

3. Генератор дуги переменного тока ДГ-2 (подключают к установке УСА-5).

4. Реостат регулировочный, рассчитанный на ток силой до 25 А (подключают к генератору ДГ-2).

5. Генератор высокочастотного искрового разряда ПС-39 или другого типа.

6. Эксцентриковая шаровая юбкомельница для дополнительного изтираания порошковых проб², в которой мавеска 0,3-0,5 г изтирается до крупности частиц 10-20 мкм.

7. Механическая мешалка - стеклянная лопатка длиной 10 мм, шириной 8 мм и толщиной 2 мм, вращающаяся (500-700 об/мин) с помощью небольшого электродвигателя с редуктором. Лопатка крепится в патрено.

^{x/} Ширина входной щели составляет 0,050 мм.

8. Весы аналитические.
9. Весы торсионные ВТ-300 или ВТ-500.
10. Шкаф сушильный с терморегулятором.
11. Ступка агатовая или ямовая.^{X/}
12. Тигли фарфоровые низкие № I.

Ход анализа

1. Подготовка квантометра ДФС-10 к работе

Квантометр ДФС-10 подготавливают к работе в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией. Включив квантометр, прогревают его в течение 2,5 часов и корректируют выведение щелей на аналитические линии. Проверяют режим работы квантометра: уровень фотометрических сигналов, фотометрическую воспроизводимость (по десяти измерениям) и логарифмичность.

2. Подготовка установки УСА-5 к работе

Установку включают в соответствии с прилагаемой к ней инструкцией. Устанавливают следующий режим работы: сила тока дуги - 22 А; дуговой промежуток - 5 мм; зажиг - 5 сек.; экспозиция - 20 сек. На щель квантометра проектируют участок дугового разряда, расположенный на расстоянии 7 мм от его центра. Для прогревания установки испаряют 7-10 гавесок буферной смеси и получают на квантометре отсчеты, отвечающие фону спектра. Если последние три-четыре отсчета стабилизируются на одном и том же уровне, те считают, что установка готова к работе.

3. Подготовка проб

Примерительно 0,3-0,5 г анализируемого материала, истертого до крупности - 200 меш, помешают в стальную стаканы шаровой вибромельницы и истирают в течение 5 минут. Такие же количества эталонных и стандартных образцов истирают также в течение 5 минут.^{XX/}

^{X/} При истирании в ямовой ступке в переносах может падать барьер.

^{XX/} Пробы и эталонные образцы можно истирать до состояния муки также в ступке.

4. Спектральный анализ проб
а) анализ горных пород

Навеску 0,030 г подготовленного материала (анализируемой пробы, эталонного или стандартного образца) и 0,060 г буферной смеси помещают в фарфоровый тигель и перемешивают с помощью смесителя в течение одной минуты. Таким же образом подготавливают вторую навеску той же пробы. Непосредственно перед испарением смеси просушивают в сушильном шкафу в течение 15 минут при 105–110°C.

Анализируемую смесь высыпают на ленту транспортера, распределяют равномерно по всей ее длине и включают кнопку "пуск" квантиметра. "Обжиг", "экспозиция" и "спрэс каналов" идут в автоматическом режиме. При спрэсе каналов последовательно для каждого элемента получают показания Π , пропорциональные логарифму интенсивности:

$$\Pi = b \lg J,$$

где J – интенсивность спектральной линии определяемого элемента или элемента сравнения;

b – константы.

Перед анализом следующей пробы пречищают ершиком падающую трубку аппарата УСА-5 по всей ее длине.

Все анализируемые пробы экспонируют два раза подряд и значения Π усредняют. Все эталонные и стандартные образцы экспонируют по одному разу.

Для фтора, стронция и лития находят следующие логарифмы относительной интенсивности (N), которые являются аналитическими параметрами:

$$N_F = b_1 \lg J_{CaF} - b'_1 \lg J_{CaO} = B_1 \lg \frac{J_{CaF}}{J_{CaO}};$$

$$N_{Sr} = b_2 \lg J_{Sr} - b'_2 \lg J_{Ga} = B_2 \lg \frac{J_{Sr}}{J_{Ga}};$$

$$N_{Li} = b_3 \lg J_{Li} - b'_3 \lg J_{Ga} = B_3 \lg \frac{J_{Li}}{J_{Ga}},$$

где B – константы.

Для бария аналитическим параметром является $N_{Ba} = b_4 \lg J_{Ba}$.

Значения $N_F, N_{Sr}, N_{Ba}, N_{Li}$ для эталонных и стандартных образцов, полученные за несколько дней работы квантиметра

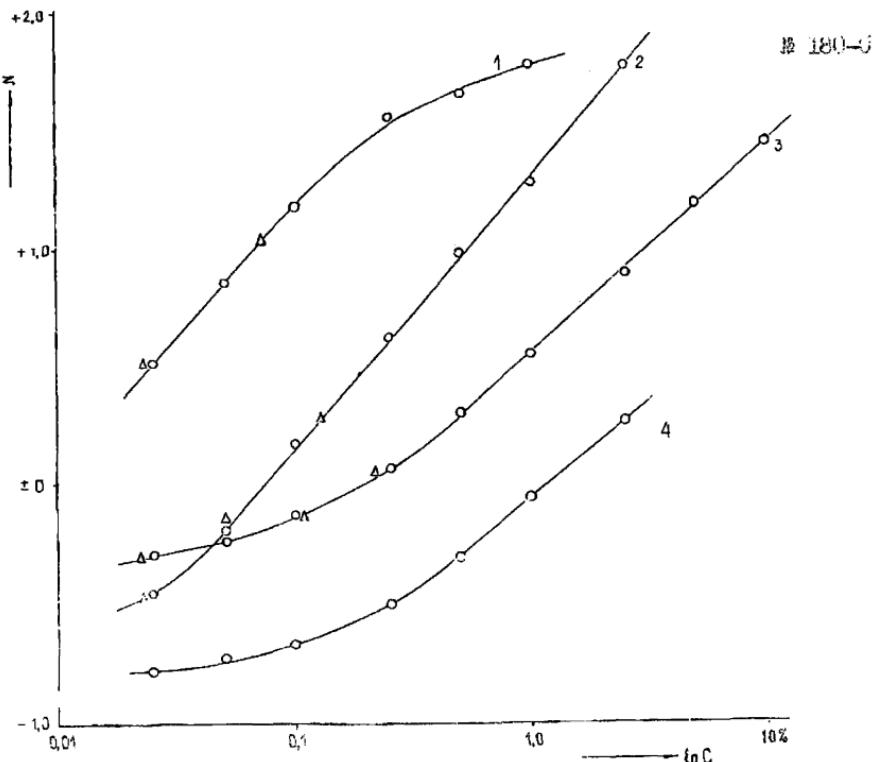


Рис. I. Градуировочные графики для определения фтора, стронция, бария и лантана.
○ — эталонные образцы; Δ — стандартные образцы состава взв.

(2-4 для работы на протяжении 15-30 дней), усредняют \bar{x} . По этим данным строят для каждого определяемого элемента градуировочный график в координатах $(N; \lg C)$, где C — содержание элемента в эталонных образцах. Типичные градуировочные графики приведены на рис. I.

Результаты определения, найденные по графикам, построенным по искусственным эталонным образцам, могут быть недостаточно достоверны для предельно малых содержаний определяемых элементов (нижняя часть градуировочного графика).

^х/Усредненные значения не должны различаться более чем на 0,03 кроме предельно малых содержаний. В противном случае результаты анализа бракуют и винятют причина нестабильности работки установки.

На эту же координатную сетку нанесут точки, соответствующие стандартным образцам состава. Если эти точки лежат на графиках, то это подтверждает их правильность. Если же эти точки не лежат на графиках, не иным образом новые графики, расходящиеся с графиками, построенным на искусственным образцам, в нижних участках. В этом случае содержание определяемых элементов находят по новым графикам.

б) Анализ минералов (апатитов, сили), турбоалюминитов, апатит-нефелиновых руд, апатитовых концентратов

Навеску 0,030-0,060 г подогреваемого материала пребывают смешивают в ступице с двукратным количеством окислительной смеси, добавляют спирт. Остатки спирта удаляют, прокаливая пробу в течение 15 минут в сушильном шкафу при 105-110°C.

Навеску 0,030 г разбавленной пробы смешивают с 0,060 г буферной смеси как описано выше, и далее поступают как при анализе горных пород.

Чтобы учесть дополнительное разбавление пробы спиртовой смесью, содержание, найденное на градуированному графику, увеличивают в три раза.

Техника безопасности

При работе с инсектицидами напряжением, электрической дугой, а также с горючими пробами необходимое острого соблюдать I. меры безопасности, предусмотренные специальной инструкцией.

Литература

1. Инструкции по технике безопасности при лабораторных работах М., ВИЭМС, 1976.
2. Леницк С.В., Бедлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хехлев В.В. Спектральный анализ при изучении рудных месторождений. И., "Надра", 1969, стр. 72-80.
3. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. М., ВИЭМС, 1975.
4. Русаков А.К., Штрав В.Г. Спектральный анализ руд с введением горючих веществ в дуговой разряд. Зав.лаб., 23, № 2, 1957, стр. 175-184.

5. Сереброва Л.И., Большакова Н.А. Одновременное определение стронция, бария и фтора на квантуметре ДФС-Ю. В сб. "Прикладная минералогия и геохимия". М., ИМГРЭ, 1978.

Извлеченные из употребления инструкции	Заменившие 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 № I80-C

Заказ № 3. Л-70281. Подписано к печати 17/III-80г.

Объем 1,0 уч.-изд.л. Тираж 700

Ротапринт ОЭИ ВИМСа

"УТВЕРЖДАЮ"

ПРИСОДНО

Научным советом по
аналитическим методам

1. XII. 1974 г.

Начальник Управления научно-исследовательских организаций
Мингео СССР, 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 внутрilaбораторного 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 $99,5 \pm 1,5\%$ Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 1,5\%$ Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	I
III	Анализ радиоактивных проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	0,33
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 радиевых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
VII	Полукомпенсированный анализ	Воспроизводимость определения 4-10 цифр (интервалов) на один порядок содержания с доверительной вероятностью 68%	
VIII	Качественный анализ	Точность определения не нормируется	

*) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М., БИМС, 1975г.