

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 ИСАМ "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 № 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 Минтес СССР № 496 от 29.I.76г. инструкция № I80-С рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - II категория.

(Протокол № 33 от 30.I.79 г.)

Председатель НСАМ

Г.В.Остроумов

Председатель секции
спектральных методов

О.Д.Ставров

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 180-С рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 33 от 30.I.79) и утверждена ВМСом с введением в действие с 1 ноября 1980 г.

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

Сущность метода

Методика определения фтора, стронция и бария в горных породах, разработанная Л.И.Сердобовой 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 квантометра. Одновременно можно определять также литий.

Фтор определяют по молекулярной линии CaF^+ 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 квантометра 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 тонким измельчением анализируемых проб (до состояния пыли) и буферированием.

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

^{х/} Внесена в НСАМ лабораторией спектрального анализа ИМГЭ.

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

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

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

Для получения спектра и фотометрирования линий используют квантометр ДЭС-10 (дифракционная решетка 1200 нтр/мм; обратная линейная дисперсия 0,4 нм/мм, аналитическая область спектра 220-550 нм).

Анализ выполняют по методу трех эталонов. При определении стронция и лития элементом сравнения служит галлий, который вводят в буферную смесь. Фтор определяют по отношению интенсивностей линий CaF^+ и CaO . Барий определяют по абсолютной интенсивности его линий.

В качестве эталонных образцов используют специально приготовленные смеси минералов и химических реактивов. Построенные по ним градуировочные 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, туфаловолитах, апатит-нефелиновых рудах, апатитовых и нефелиновых концентратах и в других, аналогичных по составу, материалах. Можно также определять литий, если содержание Li_2O составляет 0,06-2,0%.

Расхождения между некоторыми определениями стронция, бария, а также фтора при его содержании от 0,1 до 10% укладываются в допустимые расхождения инструкции по внутривлабораторному контролю². Расхождения для лития и для фтора

Таблица I

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

Содержание %	F			SrO			BaO			Li ₂ O		
	$\Delta_{\text{доп}}$	$\Delta_{\text{эксп}}$	Σ	$\Delta_{\text{доп}}$	$\Delta_{\text{эксп}}$	Σ	$\Delta_{\text{доп}}$	$\Delta_{\text{эксп}}$	Σ	$\Delta_{\text{доп}}$	$\Delta_{\text{эксп}}$	Σ
5 -9,99	18	14,9	1,2									
2 -4,99	18	17,5	1,0	23	18,3	1,3						
1 -1,99	22	19,8	1,1	28	21,0	1,3				19	23	0,81
0,5-0,99	28	22,6	1,2	36	24,4	1,5	44	34	1,3	24	27	0,87
0,2-0,499	34	26,7	1,3	44	29,4	1,4	52	35	1,5	30	33	0,90
0,1-0,199	40	36	1,1	54	34	1,6	60	36	1,7	39	39	1,0
0,05-0,099	49	58	0,84	64	39	1,6	76	37	2,0	50	45	1,1
0,02-0,049	55	82	0,67	80	47	1,7	80	38	2,1			

при его содержании от 0,03 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

1. 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 0,003—0,005% стронция и бария.
3. Натрий углекислый ч.д.а.
4. Стронций углекислый ч.д.а.
5. Двуокись кремния ос.ч. — Г2—4.
6. Окись алюминия ч.д.а.
7. Окись галлия ч. или х.ч.
8. Окись железа ч.д.а.
9. Спирт этиловый ректификат.
10. Угли спектральные "С-3" диаметром 6 мм.
11. Графит высокой чистоты (порошок) ос.ч. — 7—4.
12. Стандартные образцы состава (горные породы или минералы) или другие образцы, содержание фтора, стронция и бария в которых надежно установлено. Образцы используют для построения градуировочных графиков наряду с искусственными эталонными образцами.
13. 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

1. 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 крупности - 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 0,3% 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. Эталонные образцы. Для приготовления эталонного образца № 1 отвешивают на аналитических весах 2,0547 г флюорита^{х/} и 7,9453 г основы. Приблизительно 2 г основы и всю

х/ 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 стирают со спиртом. Добавляют оставшуюся часть основы и снова тщательно стирают со спиртом. Получают 10,0 г эталонного образца № 1, содержащего 10,00% фтора.

Тщательно смешивают в ступке, добавляя спирт, 5,0000г эталонного образца № 1, 1,2364 г карбоната лития и 3,7636 г основы. Получают 10,0 г эталонного образца № 2, содержащего по 5,00% F и Li_2O .

Смешивая таким же образом 5,0000г 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, SzO , BaO и Li_2O .

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, SzO , BaO и Li_2O .

Смешивая 5,0000 г эталонного образца № 4 с равным количеством основы, получают 10,0 г эталонного образца № 5, содержащего по 0,50% F, SzO , BaO и Li_2O .

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

Аппаратура и оборудование

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

Растровый конденсор заменяют стандартной трехлинзовой системой (от спектрографа ИСП-30, ДФС-8 или ДФС-13). 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
определяемых содержаний

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии (полосы), мμ	Ширина входной щели, мм ^х	Интервал определяемых содержаний
Стронций	Линия Ca F529, I	0,20	0,03-10,0 % F
Стронций	Sr 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	Линия CaO 547,7	0,20	Линия сравнения
Галлий	Ga I 294,86	0,10	—"

2. Полуавтоматическая спектральная установка УСА-5, которую подключают к блоку управления квантометра. Для количественных определений установку приспособляют следующим образом: а) снимают механизм подачи проб и вместо него устанавливают ленточный транспортер⁴, который выключается автоматически; б) в подающей трубке устанавливают разрядник для распыления комков пробы с помощью искрового разряда (питается от активизатора дуги ИС-39); в) на нижнюю часть подающей трубки 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 ИС-39 или другого типа.

6. Эксцентриковая шаровая изборожденница для дополнительного истирания порошковых проб², в которой навеска 0,3-0,5 г истирается 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 патроне.

х/ Ширина входной щели составляет 0,050 мм.

8. Весы аналитические.
9. Весы торсионные ВТ-200 или ВТ-500.
10. Шкаф сушильный с терморегулятором.
11. Ступка агатовая или янмевая^{х/}.
12. Тигли фарфоровые низкие № 1.

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; обжиг - 5 сек.; экспозиция - 20 сек. На щель квантометра проектируют участок дугового разряда, расположенный на расстоянии 7 мм от его центра. Для прогрева установки испаряют 7-10 навесок буферной смеси и получают на квантометре отсчеты, отвечающие фону спектра. Если последние три-четыре отсчета стабилизируются на одном и том же уровне, то считают, что установка готова к работе.

3. Подготовка проб

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

х/ При истирании в янмевых ступках в порошок может попасть барий.

хх/ Пробы и эталонные образцы можно истирать до состояния пыли 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" квантметра. "Обжиг", "экспозиция" и "опрос каналов" идут в автоматическом режиме. При опросе каналов последовательно для каждого элемента получают показания n , пропорциональные логарифму интенсивности:

$$n = b \lg J,$$

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

b — константы.

Перед анализом следующей пробы прочищают ершиком издающую трубку аппарата УСА-5 по всей ее длине.

Все анализируемые пробы экспонируют два раза подряд и значения n 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:

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

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

$$N_{Li} = b_3 \lg J_{Li} - b'_2 \lg J_{Ca} = B_3 \lg \frac{J_{Li}}{J_{Ca}};$$

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 квантметра

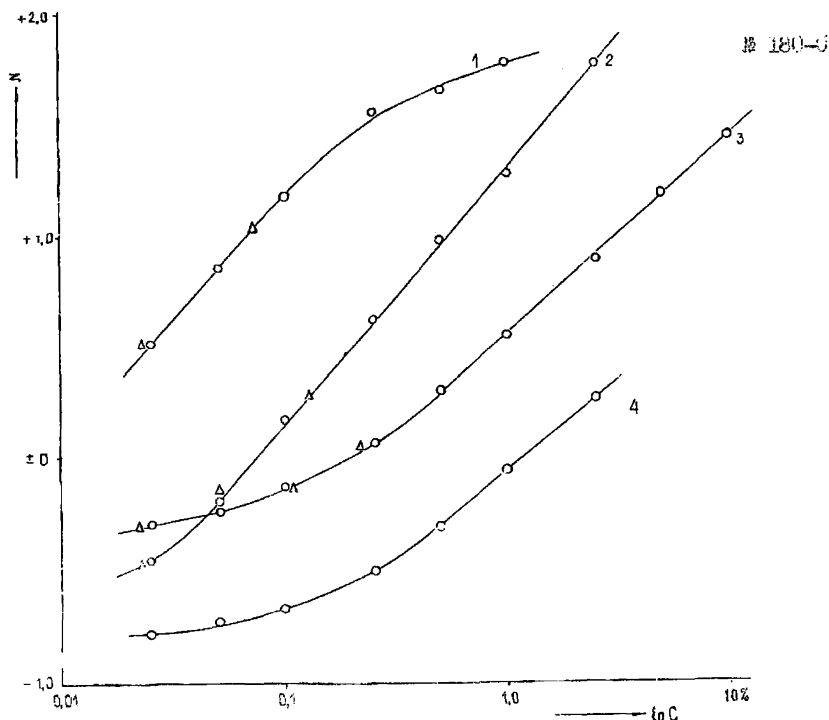


Рис. I. Градуировочные графики для определения фтора, стронция, бария и лантана.

○ — эталонные образцы; Δ — стандартные образцы состава. ва.

(2—4 дня работы на протяжении 15—30 дней), усредняют \bar{N} . 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 достаточно достоверны для предельно малых содержаний определяемых элементов (нижняя часть градуировочного графика).

Усредненные значения не должны различаться более чем на 0,03 кроме предельно малых содержаний. В противном случае результаты анализа бракует и выясняют причины нестабильности работы установки.

Поэтому на ту же координатную сетку нанесят точки, соответствующие стандартным образцам состава. Если эти точки ложатся на графики, то это подтверждает их правильность. Если же эти точки не ложатся на графики, не ими строят новые графики, расходящиеся с графиками, построенными по искусственным образцам, в некоторых участках. В этом случае содержание определяемых элементов находят по новым графикам.

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

Навеску 0,630-0,660 г подготовленного материала тщательно смешивают в ступке с двукратным количеством силикатной смеси, добавляя спирт. Остатки спирта удалят, пропустив пробу в течение 15 минут в сушильном шкафу при 105-110°C.

Навеску 0,630 г разбавленной пробой смешивают с 0,660 г буферной смеси как описано выше, и далее поступают как при анализе горных пород.

Чтобы учесть дополнительное разбавление пробой силикатной смеси, содержащиеся, найденные по градуировочному графику, увеличивают в три раза.

Техника безопасности

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

Литература

1. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах М., ВИЭМС, 1976.
2. Ленчик С.В., Недлар В.В., Райнбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. Л., "Надра", 1969, стр. 73-80.
3. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания ВСАМ. М., ВМС, 1975.
4. Русанов А.К., Хитров В.Г. Спектральный анализ руд с введением порошков в воздух в дуговой разряд. Зап.мд., 23, № 2, 1957, стр. 175-184.

5. Сердобова Л.И., Большакова Н.А. Одновременное определение стронция, бария и фтора на квантметре ДКС-10. В сб. "Прикладная минералогия и геохимия". М., ИМПРЭ, 1978.

Изъятие из употребления инструкции	Заменяемые ей 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 № 180-С

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

Объем 1,0 уч.-изд.л. Тираж 700

Ротапринт ОЭИ ВММС

I. VII. 1974 T.

Заведующий управления научно-исследовательских организаций
Мингос СССР, член Бюллетеня
25 декабря 1974 г. Н.П.ЛАВЕРОВ

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