

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



Научный совет по аналитическим
методам

Спектральные методы

Инструкция № 177-С

РЭ, ИТТРИЙ, ТОРИЙ
И СКАНДИЙ

Москва
1980

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 НСАиМ "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 № 177-С

Согласовано
Зам. начальника
Технического управления
Мин geo СССР
И.И. Малков

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ,
ИТТРИЯ, ТОРИЯ И СКАНДИЯ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1980

В соответствии с приказом Мингэо СССР № 496 от 29 октября 1976 года инструкция № 177-С рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа рядовых проб - III категории.

/ Протокол № 33 от 30.1.79 г. /

Председатель НСАМ

Г.В.Остроумов

Председатель секции
спектральных методов

О.Д.Ставров

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № Г77-С рассмотрена в соответствии с приказом Мингэо СССР № 496 от 29.Х.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 33 от 30.І.79 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I сентября 1980 г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ИТРИЯ, ТОРИЯ И СКАНДИЯ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ^х

Сущность метода

Настоящая инструкция является усовершенствованным вариантом инструкции НСАМ № 102-С¹⁴ по спектрографическому определению редкоземельных элементов (РЗЭ), иттрия, тория и скандия в минеральном сырье. Дополнения внесены авторами методики Л.Г.Логиновой и М.И.Малашкиной на основании опыта работы спектральной лаборатории ИМГРЭ⁷ по определению этих элементов в горных породах и минералах.

Методика заключается в испарении анализируемого образца вместе с буферной смесью из канала угольного электрода в электрической дуге, регистрации интенсивности спектральных линий, полученных на спектрографе ДСС-ІЗ, измерении их интенсивности путем фотометрирования почернения на микрофотометре и определении исконных содержаний по градуировочным графикам, построенным с помощью эталонных образцов.

В качестве основы для эталонных образцов используют смесь, имитирующую приблизительно средний состав силикатной горной породы ("силикатную смесь"), которая состоит из 5% язвища или маршаллита, 40% микроклина и 1% окиси железа.

Буферная смесь служит для устранения влияния состава проб на результаты определения редкоземельных элементов и состоит из 45% "силикатной смеси", 45% угольного порошка и 10% углеродистого бария.

^хВынесена спектральной лабораторией ИМГРЭ. С выходом настоящей инструкции изымается из употребления инструкция НСАМ № 102-С.

Анализируемые пробы (горные породы и предварительно разбавленные силикатной смесью редкоземельные минералы) смешиваются с буферной смесью в отношении 1:2. При таком соотношении состав силикатных пород, апатитового сырья, редкоземельных и многих других минералов в достаточной степени нивелируется по содержанию основных компонентов и приближается к составу эталонных образцов.

Угольный порошок, препятствуя сплавлению пробы в крупные капли, обеспечивает достаточно равномерное и интенсивное поступление вещества пробы в облако электрической угольной дуги.

Барий, введенный в виде углекислой соли, стабилизирует температуру облака дуги, уменьшает влияние состава проб на интенсивность линий определяемых элементов и повышает воспроизводимость результатов анализа.

Источником возбуждения спектров служит угольная дуга постоянного тока силой 18 А или дуга переменного тока силой 20 А.

Ввиду того, что редкоземельные элементы обладают многолинейными спектрами, для анализа используют дифракционный спектрограф ДФС-13 с решеткой 600 или 1200 штр/мм.

Наиболее чувствительные линии семнадцати определяемых элементов расположены в областях спектра 260–360 и 420–470 нм, которые свободны от полос поглощения^{х)}. Чтобы использовать эти линии, спектр каждой анализируемой пробы и эталонного образца фотографируют в два (при решетке 600 штр/мм) или в три (при решете 1200 штр/мм) приема.

В настоящей инструкции, в отличие от инструкции № 102-С¹⁴, используется единый комплект эталонных образцов. Это расширяет возможности методики, так как многие элементы могут быть определены в нескольких областях спектра. Кроме того, уменьшается вероятность ошибки при подготовлении исходного эталонного образца, так как вместо двух готовят только одну смесь.

Анализ выполняют по методу "трех эталонов", используя логарифмы абсолютной интенсивности линий и учитывая фон спек-

^{х)} При использовании аргона возможности методики расширяются.

тра; градуировочные графики строят в логарифмических координатах ($\lg \text{I}_{\text{л}}$; $\lg \text{C}$).

Анализ по абсолютной интенсивности линий позволяет определять все редкоземельные элементы, включая европий⁵⁾, с достаточно хорошей воспроизводимостью: средняя квадратическая относительная погрешность всего на 1/5 больше погрешности, получаемой при анализе по инструкции № 102-С, в которой используется относительная интенсивность.

Сталонные образцы готовят из основе силикатной смеси, в которую вводят расчетные количества чистых окислов редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия.

Редкоземельные и другие минералы, содержащие в сумме более 3,5% редкоземельных элементов, а также выделенную химическим способом из проб смесь окислов этих элементов анализируют после предварительного разбавления, кратность которого зависит от содержания редкоземельных элементов.

Перечень редкоземельных минералов, ^{2,9,12} титаносодержание в них РЗЭ согласно литературным данным и рекомендуемое разбавление приведены в Приложении 1.

Перед анализом пробы прокаливают в муфельной печи при 800°C в течение часа. Без предварительного прогревания получаются результаты, заниженные на 10-30%.

Если содержание редкоземельных элементов в горной породе (минерале) мало, то концентрируют химическим путем, выделяя смесь окислов. Для этого пригоден любой химический метод, обеспечивающий количественное выделение окислов всех РЗЭ, а также иттрия и тория из анализируемого материала ^{1,3,13}. Описанное рекомендуемого метода дано в Приложении 4. При концентрировании скандий не выделяется вместе с РЗЭ и поэтому не определяется.

Методика предназначена для разделенного определения редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в горных породах, содержащих повышенные количества этих элементов (более 0,5% в сумме), в апатитах, а также в минералах РЗЭ, алмазах, железа, кальция и магния: силикатах, окислах, фосфатах.

⁵⁾ В инструкции № 102-С европий использовался в качестве элемента сравнения и не определялся.

Таблица I

Нижний предел количественного определения

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
Лантан	0,01	Гольмий	— 0,003
Церий	0,02	Эрбий	— 0,008
Празеодим	0,03	Тулий	— 0,003
Неодим	0,01	Иттербий	— 0,0004
Самарий	0,03	Лютетий	— 0,003
Европий	0,01	Иттрий	— 0,001
Гадолиний	0,01	Торий	0,03
Тербий	0,02	Скандий	— 0,0008
Лиспразий	0,015	—	—

тах и фторидах. Чувствительность определения приведена в табл. I.

Методика может быть применена также для анализа смеси окислов РЗЭ, выделенных из природных материалов химическими методами. В этом случае смесь окислов предварительно разбавляют силикатной смесью в 25–30 раз.

Нижний предел количественного определения большей части РЗЭ составляет 10^{-3} – $10^{-2}\%$. Практически это позволяет при суммарном содержании РЗЭ в пробе 0,01–0,03% определять один-три элемента (иттрий, иттербий, лантан); при суммарном содержании РЗЭ 0,3–0,7% – до восьми–девяти элементов; при суммарном содержании РЗЭ 1% и более – все редкоземельные элементы.

В приложении к инструкции по внутрилабораторному контролю отсутствуют допустимые расхождения для индивидуальных РЗО, иттрия и скандия. Поэтому в табл. 2 приведены расхождения между повторными определениями РЗЭ, иттрия и скандия по данным авторов инструкции. Эти расхождения имеют тот же метрологический смысл, что и допустимые расхождения¹⁰, и их используют при внутрилабораторном контроле воспроизводимости. Погрешность определения тория при его содержании 0,03–0,5% укладывается в удвоенные допустимые расхождения (см.табл. 2).

Таблица 2

Расхождения между повторными определениями по данным авторов ($D_{эксп.}$), допустимые расхождения для тория ($D_{доп.}$) и запас точности для тория ($z = D_{доп.}/D_{эксп.}$)

Содержание окислов, %	$D_{эксп.}$	Yb, Sc	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y	Т о р и й		
			$D_{доп.}$	$D_{доп.}$	$D_{эксп.}$	z
I-I, 99	-		36	-	-	-
0,5-0,99	36		39	-	-	-
0,2-0,499	39		42	14	28	0,5
0,1-0,199	42		48	17	38	0,45
0,05-0,099	48		51	21	40	0,5
0,02-0,049	51		55	26	49	0,5
0,01-0,019	55		62	-	-	-
0,005-0,0099	62		66	-	-	-
0,002-0,0049	66		71	-	-	-
0,001-0,0019	71		78	-	-	-
0,0005-0,0009	78		-	-	-	-
0,0002-0,00049	83		-	-	-	-

Реактивы и материалы

1. Кислота соляная х.ч., разбавленная I:I.
2. Барий углекислый х.ч.
3. Окислы иттрия и редкоземельных элементов (янтарь, церия, празеодимия, неодима, самария, эрбия, гадолиния, тербия, диспрозия, голдинга, эрбия, титана, иттербия, лантанда). Окисли должны содержать не менее 99,5-99,9% основного вещества.
4. Двуокись кремния химстальмическая ос.ч. - I2-4; Ту-6-09-3379-НРБА.
5. Двуокись тория х.ч.
6. Окись алюминия х.ч.
7. Окись железа ос.ч. -2-4 или ос.ч. -6-2.
8. Окись скандия ос. -99.

9. Спирт этиловый гидролизный СТУ-59-65-51 или СТУ-57-227-64 для приготовления смесей (расход спирта 10 мл на 1 г смеси).
10. Электроды угольные ос.ч. -7-4 (ШТУ-01-58-69).
11. Графит высокой чистоты ос.ч. -7-4 (порошок). Порошок дополнительно истирают в эксцентриковой мельнице.
12. Кварц (или маршаллит) и микроклин, не содержащие редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия.
13. Фотопластинки СП-II, "Микро" или "ЭС", чувствительностью 10-22 ед. ГОСТа азмером 9 x 24 см.
14. Фотореактивы для обработки фотопластинок.

Аппаратура и оборудование

1. Спектрограф ДСФ-13 с решеткой 600 или 1200 лин/мм.
2. Выпрямитель тока, например, полупроводниковый на Г70-250 в, мощностью 4-5 кВ, ртутный выпрямитель ВАРС-275 или другой марки.
3. Генератор дуги переменного тока УГЗ-4, ДГ-2 или другой марки.
4. Штатив дуговой вертикальный с осветителем и электроблокировкой, например из комплекта "АС".
5. Реостат регулировочный, рассчитанный на силу тока до 25-30 А.
6. Микрофотометр МФ-2.
7. Спектропроектор СП-2 или другой марки.
8. Расчетная доска для перехода от почернений спектральных линий к интенсивности со шкалой поправок на величину фона^{II}.
9. Весы аналитические ВЛА или другой марки.
10. Весы торационные ВТ-20 и ВТ-500 (или ВТ-1000).
11. Станок и фрезы для заточки электродов.
12. Ступки агатовые или ямочные диаметром 60 и 100 мм.
13. Шкаф сушильный на 105-110°C.
14. Шаровая эксцентриковая мельница⁸ для измельчения проб до крупности, при которой размер основной массы частиц составляет 20-30 мкм.
15. Муфельная печь на 1200°C, например, КО-14.

Приготовление эталонных образцов

I. Подготовка исходных веществ

Кварц или маршаллит. Чистые кристаллы кварца или маршаллита (песок) без видимых включений других минералов нагревают в муфельной печи до 1200°С и после остывания дробят порошком в экспонентриковой карбовой мельнице до состояния пудры (размер основной массы частиц 20–30 мкм). Порошок дважды промывают горячей соляной кислотой 1:1, затем декантацией дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при 105–110°С. Порошок помещают в ступку, добавляют спирт и тщательно перемешивают пестиком, пока спирт не испарится. Для удаления остатков спирта порошок высушивают в сушильном шкафу при 105–110°С.

Порошок не должен содержать заметных количеств определяемых элементов. О его чистоте судят по данным полуколичественного спектрального анализа: к порошку добавляют немного карбоната бария^{*)}, помещают смесь в угольный электрод и испаряют в электрической дуге; на полученной спектрограмме должны отсутствовать наиболее чувствительные аналитические линии Y II 328, 937 нм, La II 324,228 нм, La II 433,373 нм и др.

Льюисит кремния. Кристаллы двуокиси кремния прокаливают в муфельной печи при 900°С в течение 2–3 часов. После остывания кристаллы измельчают, перемешивают порошок и проверяют его чистоту, как при подготовке порошка кварца.
Микроклин. Чистые кристаллы микроклина без видимых включений других минералов прокаливают, измельчают и проверяют на чистоту так же, как порошок кварца (см. выше).

2. Приготовление силикатной смеси

Смесь состоит из 5% кварца или маршаллита, 40% микроклина и 1% оксида железа. Для приготовления 100 г силикатной смеси отвешивают 59 г кварца или маршаллита, 40 г микроклина и 1,0 г оксида железа. Смесь тщательно перемешивают в агетовой ступке, добавляя спирт, и проверяют на чистоту как описано выше.

^{*)} В полученной смеси карбонат бария должен составлять приблизительно десятую часть.

Если принять, что состав микролина отвечает теоретическому, то приготовленная смесь содержит 84,85% SiO_2 , 7,65% Al_2O_3 , 1,1% Fe_2O_3 , 0,16% CaO , 0,06% MgO , 0,63% Na_2O и 5,5% K_2O .

Если не имеется достаточно чистых кварца (маршаллита) и микролина, силикатную смесь готовят из химических реагентов. Состав смеси: 85,0 г двуокиси кремния, 7,5 г окиси алюминия, 1,0 г окиси железа, 6,52 г углекислого калия. Смесь тщательно перемешивают в ступке с добавлением спирта, переносят в фарфоровую чашку и прокаливают в муфельной печи при 900–1000°C в течении 2–3 часов до полного удаления углекислоты и частичного спекания компонентов смеси. Остывшую массу дробят, истирают сначала в ступке, а затем в шаровой эксцентриковой мельнице до состояния пудры. Приготовленную смесь также проверяют на отсутствие следов определяемых элементов.

3. Приготовление буферной смеси

Буферная смесь состоит из 45% силикатной смеси, 45% угольного порошка и 10% углекислого бария. Для приготовления 100 г буферной смеси навески 45 г силикатной смеси, 45 г угольного порошка и 10 г BaCO_3 тщательно истирают в агатовой или яшмовой ступке с добавлением спирта и высушивают.

4. Приготовление исходного эталонного образца (смесь окислов определяемых элементов)

Для приготовления 8,6 г исходного эталонного образца для каждого из определяемых элементов берут на аналитических весах навески окислов, указанные в табл. 3.

Все окислы, кроме окиси лантана, предварительно прокаливают в муфельной печи в фарфоровых тиглях до постоянного веса при 800°C. Окись лантана прокаливают в платиновой чашке при 600°C, так как при прокаливании в фарфоровом тигле окись лантана может сплавиться с глазурью тигля. Тигли и чашку с прокаленными навесками охлаждают в экскаторе. Прежде всего отвешивают окись лантана, так как она очень гигроскопична. Чтобы избежать случайных ошибок, показание весов при каждом взвешивании проверяет другой аналитик.

Исходная смесь окислов определяемых элементов

№ пп	Определяемый эле- мент (окисел)	Навеска окис- ла, г	Содержание окисла в смеси, %
I	La_2O_3	0,75	8,72
2	CeO_2	1,50	17,44
3	Pr_2O_3	0,50	5,82
4	Nd_2O_3	0,75	8,72
5	Sm_2O_3	0,50	5,82
6	Eu_2O_3	0,25	2,91
7	Gd_2O_3	0,75	8,72
8	Tb_2O_3	0,20	2,33
9	Dy_2O_3	0,25	2,91
I0	Ho_2O_3	0,20	2,33
II	Er_2O_3	0,25	2,91
I2	Tm_2O_3	0,20	2,33
I3	Yb_2O_3	0,20	2,33
I4	Lu_2O_3	0,20	2,33
I5	Y_2O_3	1,00	II,63
I6	ThO_2	1,00	II,63
I7	Sc_2O_3	0,10	I,16
Сумма окислов		8,60 г	100%

Навески окислов сразу же переносят в агатовую ступку, добавляют спирт и тщательно истирают до полного испарения спирта. Истирание со спиртом повторяют еще два-три раза. Остатки спирта удаляют, высушивая смесь в сушильном шкафу при 105–110°C.

5. Приготовление рабочих эталонных образцов

Для приготовления 1,0 г эталонного образца I отвешивают на аналитических весах 0,172 г исходного образца (смесь окислов) и 0,828 г силикатной смеси, помещают в агатовую ступку и тщательно истирают как описано выше, добавляя два-три раза спирт. Получают 1,0 г эталонного образца I, содержание опре-

деляемых элементов в котором приведено в табл. 4.

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

Поступая таким же образом, получают всю серию эталонных образцов, содержание определяемых элементов в которых дано в табл. 4.

Чтобы учесть наложение на аналитические линии полос царана, а также других мешающих полос в линий веществ, входящих в силикатную смесь и в буферный порошок, используют в качестве холостой пробы силикатную смесь.

Каждый эталонный образец и холостую пробу смешивают в весовом отношении 1:2 с буферной смесью и тщательно истирают со спиртом.

Иногда содержание радиоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в анализируемых пробах требуется выразить в расчете не на окисел, а на метали или фторид. В этом случае пользуются коэффициентами пересчета, приведенными в табл. 5 для каждого из семнадцати определяемых элементов. Чтобы не делать таких пересчетов, содержания определяемых элементов в эталонных образцах можно выразить сразу в расчете на металлы или фторид. Для этого в табл. 5 даны содержания каждого определяемого элемента в образце I в расчете на металлы, на фторид и для сравнения на окисел.

ХОД АНАЛИЗА^{*)}

I. Анализ силикатных горных пород

I.. Подготовка пробы

Навеску пробы 0,1-0,2 г крупностью -200 мешают в прокаленный до постоянного веса фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при 800°С в течение часа. Остывший в экскаваторе тигель с пробой взвешивают и находят вес пробы после прокаливания.

Прокаленную пробу истирают в шаровой эксцентриковой мельнице до состояния пудры.

^{*)}Основные условия анализа даны в табл. 6.

Таблица 4

Содержание редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в рабочих эталонных образцах

№ III	Оксиды але- ментов	Содер жа ние в э та ло нн ых об раз цах, %									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
I	La ₂ O ₃	1,50	0,75	0,38	0,19	0,095	0,048	0,024	0,012	0,006	
2	CeO 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	Nd ₂ O ₃	1,50	0,75	0,38	0,19	0,095	0,048	0,024	0,012	0,006	
5	Sm ₂ O ₃	1,00	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	0,004	
6	Eu ₂ O ₃	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	0,004	0,002	
7	Gd 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	
I0	Ho ₂ O ₃	0,40	0,20	0,10	0,050	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016	
II	Er ₂ O ₃	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	0,004	0,002	
I2	Tm ₂ O ₃	0,40	0,20	0,10	0,050	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016	
I3	Yb ₂ O ₃	0,40	0,20	0,10	0,050	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016	
I4	Lu ₂ O ₃	0,40	0,20	0,10	0,050	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016	
I5	Y ₂ O ₃	2,00	1,00	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	
I6	Th ₂ O ₂	2,00	1,00	0,50	0,25	0,125	0,063	0,032	0,016	0,008	
I7	Sc ₂ O ₃	0,20	0,10	0,05	0,025	0,0125	0,0063	0,0032	0,0016	0,0008	
Сумма		I7,2	8,6	4,3	2,15	I,075	0,538	0,269	0,135	0,0675	

Таблица 5

Коэффициенты пересчета от окисла на металлы и фторид и содержание редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в эталонном образце I в расчете на окисел, металлы и фторид

№	Определяемый элемент III (окисел)	Коэффициент пересчета от окисла на		Содержание, %, в расчете на	
		металл	фторид	окисел	металлы
I	La ₂ O ₃	0,853	I,20	I,50	I,28
2	CeO ₂	0,814	I,I44	3,00	2,44
3	Pr ₂ O ₃	0,849	I,20	I,00	0,85
4	Nd ₂ O ₃	0,857	I,21	I,50	I,286
5	Sm ₂ O ₃	0,862	I,I3	I,00	0,86
6	Eu ₂ O ₃	0,863	I,I3	0,50	0,43
7	Gd ₂ O ₃	0,868	I,I9I	I,50	I,30
8	Tb ₂ O ₃	0,869	I,I80	0,40	0,35
9	Dy ₂ O ₃	0,87I	I,I83	0,50	0,438
I0	Ho ₂ O ₃	0,873	I,I74	0,40	0,349
II	Er ₂ O ₃	0,874	I,I72	0,50	0,437
I2	Tm ₂ O ₃	0,876	I,I7I	0,40	0,35
I3	Tb ₂ O ₃	0,878	I,I67	0,40	0,35
I4	Lu ₂ O ₃	0,879	I,I66	0,40	0,35
I5	Y ₂ O ₃	0,787	I,23	2,00	I,575
I6	ThO ₂	0,879	I,I66	2,00	I,758
I7	Sc ₂ O ₃	0,652	I,I48	0,20	0,13

Навеску 0,030 г (0,050г*) подготовленной пробы тщательно смешивают с добавлением спирта в ступке с 0,060 г (0,100г) буферной смеси.

Полученной смесью наполняют отверстия четырех (шести) цилиндрических электродов, имеющих следующие размеры: диаметр электрода - 4 мм; диаметр канала - 2 мм; глубина канала - 7 мм; длина обточенной части - 10 мм.

* Здесь и далее величины, приведенные вне скобок, относятся к анализу на спектрографе ДС-13 с дисперсией 0,4 нм/мм, а величины, заключенные в скобках - с дисперсией 0,2 нм/мм.

Таблица 6

Основные условия анализа
(для спектрографа ДФС-ИЗ с решеткой 600 штр/мм)

Аппаратура и условия, получе- ния спектров	Характеристика условий анализа	
Спектрограф	ДФС-ИЗ с решеткой 600 штр/мм	
Лисперсия	0,4 мм/мм (I порядок)	
Рабочая область спектра	I. 260-360 нм;	2. 420-470 нм
Ширина щели спектрографа	0,01 мм	0,008 мм
Высота отверстия в диафрагме	2 мм	0,8 мм
Освещение щели	Стандартная трехлинзовая система	
Источник возбуждения	Угольная дуга постоянного тока силой 18 А (проба в аноде) или переменного тока 20 А	
Форма и размеры электродов	<u>Нижний электрод</u>	<u>Верхний электрод</u>
	Диаметр внешн. -4мм	Усеченный конус
	Диаметр канала- 2мм	Длина конуса - 8 мм
	Глубина канала- 7 мм	Площадка на конце ко- нуса - 1 мм ²
	Длина обточенной части	-10 мм
Состав силикатной смеси	5% кварца или маршаллита, 40% микроклина, 1% оксида железа	
Состав эталонных образцов (порошков)	Силикатная смесь с окислами определяемых але- ментов	
Состав буферной смеси	45% силикатной смеси, 45% угольного порошка, 10% BaCO ₃	
Соотношение пробы и буфера	1:2	
Количество смеси, помещаемой в электрод	20 мг	
Число повторных экспозиций	Четыре (по два в каждой области спектра)	
Условия экспонирования спектра	Полное испарение пробы(2,5 мин. в дуге постоянного тока и 3,5 мин. в дуге пере- менного тока)	
Фотопластинки	СН-II, чувств. 10-15 ед. ГОСТа размер 9 x 24 см	
Условия проявления спект- rogrammi	Проявитель Д-19, 4 мин. при 20°C. фиксаж кислый	
Метод определения содержания	Метод трех эталонов	
Координаты градуировочного графика	[lgI _л ; lgC] (учитывают фон около аналити- ческих линий)	

2. Испарение образца и получение спектра

Электрод устанавливают в нижний держатель штатива. Верхним электродом служит угольный стержень диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус высотой 8 мм с площадью меньшего основания 1 mm^2 . С помощью подсветки электроды выводят на оптическую ось.

При использовании дуги постоянного тока нижний электрод служит анодом. Дуговой разряд зажигают сведением электродов при силе тока 8-10 А, при этом затвор спектрографа должен быть закрыт. Затем электроды разводят на расстояние 3 мм, силу тока повышают до 16-18 А и начинают экспонирование спектра. Проба испаряется полностью приблизительно за 2,5 минуты. Дуговой промежуток 3 мм во время экспозиции поддерживает постоянным.

При использовании дуги переменного тока соединяют электроды и включают генератор ДГ-2. При этом затвор спектрографа должен быть закрыт. В течение 5 сек. силу тока поддерживают равной 10 А, затем разводят электроды на расстояние 3 мм и одновременно повышают силу тока до 20 А, после чего начинают экспонирование спектра. Когда проба полностью испарится, на что требуется 3,5-4 минуты, генератор выключают, чтобы не усилились полосы погана в области 420-470 нм, что затруднит анализ. Дуговой промежуток 3 мм поддерживает во время экспозиции постоянным.

С решеткой 600 штр/мм для каждого эталонного образца и анализируемой пробы фотографируют участки спектра 260-360 нм и 420-470 нм, а с решеткой 1200 штр/мм - участки 260-300 нм, 300-360 нм и 420-470 нм.

Спектры эталонных образцов и анализируемых проб каждый раз фотографируют дважды на двух фотопластинках, которые проявляют одновременно. Щель спектрографа освещают с помощью стандартной трехлинзовой системы. Ширину щели спектрографа и высоту отверстия в диафрагме на промежуточном конденсоре трехлинзовой осветительной системы подбирают заранее в зависимости от чувствительности фотопластинок и ширины щели спектрографа таким образом, чтобы при экспонировании спектра

пробы почернение фона в области 260 нм было бы не менее 0,1, а в области 320–360 нм и 420–470 нм – не более 0,5–0,75. Обычно при фотографировании на фотопластинках СП-2 чувствительностью 16 ед. ГОСТа в области 260–360 нм при ширине спектрографа 0,01 мм высота отверстия диафрагмы составляет 2 мм.

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

При фотографировании таких сложных спектров, какими являются спектры редкоземельных элементов, используют диафрагмы со ступенчатыми вырезами высотой 0,3–1,0 мм. Это позволяет фотографировать "встык" (без передвижения кассеты) спектры трех–четырех проб и спектр железа, что облегчает идентификацию спектров редкоземельных элементов. При высоте отверстия диафрагмы 1 мм на фотопластинку можно поместить 80–84 спектра.

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.

Для фотографирования спектра используют фотопластинки "микро", "СП-2", тип "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 минут 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 минут при 20°С.

Фотопластинки фиксируют в кислом фиксаже стандартного состава.

3. Фотометрирование спектрограмм

После обработки фотопластинок рассматривают полученные спектрограммы и, руководствуясь табл. 7 и 8, выбирают подходящие аналитические линии, учитывая возможные их перекрытия. При этом пользуются атласом спектральных линий⁶ и таблицами спектральных линий Гаррисона¹⁵, а также А.Н.Зайделя⁴.

При пользовании таблицами 7 и 8 необходимо иметь в виду следующее:

1. Сведения, приведенные в графах 3, 4 и 6, относятся к анализу на спектрографе с дисперсией 0,4 нм/мм. При использовании спектрографа с дисперсией 0,2 или 0,3 нм/мм чувствительность определения несколько повышается и число перекрывающихся линий уменьшается.

2. Если длина волны мешающей линии отличается от длины волны аналитической линии на 0,02 нм и более, то такая линия не мешает определению при условии, что она достаточно тонкая. При увеличении содержания мешающего элемента эта линия расширяется и может перекрыть аналитическую линию.

3. Среди перекрывающихся линий приведены также линии, не перекрывающие аналитические, но расположенные очень близко к ним; при недостаточном внимании они могут быть ошибочно приняты за аналитические. Против таких линий в графе "Примечание" указано, что эти линии и аналитические "разрывают".

4. Цифра, расположенная выше символа химического элемента, например La⁹, обозначает чувствительность спектральной линии по двенадцатибалльной шкале⁶.

Фотометрируют выбранные аналитические линии и фон возле них. Если покернение 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 микротометра (0,15-0,20 мм). Линии, имеющие тонкую структуру, состоящую из нескольких неразрешаемых спектрографом компонентов (гольмий, празеодим, тербий, тулий), или имеющие диффузный характер, фотометрируют при более широкой щели прибора

(0,25–0,30 мм). Аналитические линии эталонных образцов и анализируемых проб фотометрируют всегда при щели одной и той же ширины. Значения почернений для повторных экспозиций усредняют. Если какая-либо аналитическая линия перекрыта полосой плаана или другой полосой, то в спектре холостой пробы фотометрируют эту полосу и фон около нее и в дальнейшем учитывают это перекрытие.

4. Построение характеристической кривой фотопластинки

При использовании приборов с большой дисперсией (0,2–0,4 нм/мм) нельзя строить характеристическую кривую по линиям спектра железа, рекомендованным¹¹ в качестве марок почернения для приборов со средней дисперсией, так как многие из этих линий разрешаются на отдельные компоненты. Поэтому марки почернения, необходимые для построения характеристической кривой фотопластиинки, получают, фотометрируя какую-либо линию железа в разных ступенях спектра, сфотографированного через девятиступенчатый ослабитель. При фотографировании спектра железа щель спектрографа должна быть освещена равномерно по высоте: это можно проконтролировать, сравнивая величины почернений одной и той же линии в I и в IX ступенях ослабителя, имеющих одинаковую пропускаемость – почернения не должны различаться более, чем на 0,15.

Чтобы построить характеристическую кривую от минимальных до максимальных почернений и провести ее надежно, фотометрируют три–четыре линии железа, строят для каждой линии отдельную кривую и графически совмещают их¹¹. Для каждой области спектра (например, 260–360 нм и 420–470 нм) строят свою характеристическую кривую, усредняя близкие по величине почернения линий железа, полученных на двух параллельных фотопластинах.

Значительно проще предлагаемый авторами 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 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 ослабителя (пример построения характеристической кривой по этому способу дан в Приложении 3).

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

5. Обработка результатов фотометрирования.

Расчет содержаний определяемых элементов

По характеристическим кривым фотопластиночек переходят от почернений линий к логарифмам их интенсивности ($\lg I_{\text{л}}$) и одновременно учитывают фон спектра. При этом рекомендуется пользоваться специальной расчетной доской ^{II}.

Чтобы учесть перекрытие какой-либо линии молекулярной полосой (например, полосой циана), в каждом спектре к почернению фона около этой линии прибавляют величину $S_{\text{CM}} - S_{\text{ф}}$, где S_{CM} — почернение полосы циана в холостой пробе на месте аналитической линии, $S_{\text{ф}}$ — почернение фона в холостой пробе вблизи этой полосы. Точно так же учитывают примесь определяемых элементов (если она есть) в силикатной смеси, использованной для приготовления эталонных образцов.

Для каждой аналитической линии с помощью эталонных образцов строят градуировочный график в координатах ($\lg I_{\text{л}}$; $\lg C$), где С — содержание определяемого элемента в эталонных образцах (порошках), выраженное в процентах окисла, металла или фторида.

Типичные градуировочные графики для определения редкоземельных элементов по наиболее чувствительным аналитическим линиям приведены на рис. I.

Если почернения линий и фона в спектре пробы имеют норм-

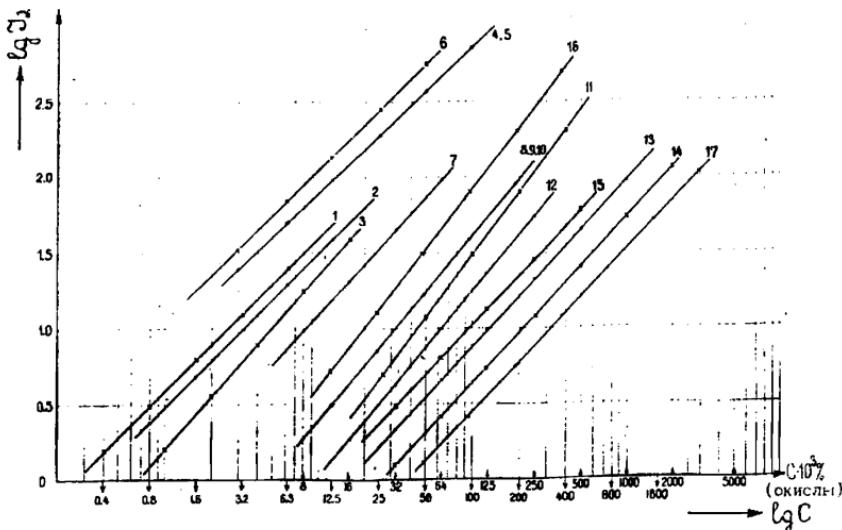


Рис. I. Градуировочные графики для определения редкоземельных элементов, иттрия и скандия.

I - Yb II 328,937 нм; 2 - Sc II 424,683 нм; 3 - Y II 437,493 нм;
4 - Ho II 366,600 нм; 5 - Lu II 261,542 нм; 6 - Tm II 333,126 нм;
7 - Er II 331,242 нм; 8 - La II 333,749 нм; 9 - Nd II 430,357 нм;
10 - Gd II 310,051 нм; II - Dy II 331,989 нм; I2 - Sm II 442,434 нм;
I3 - Ce II 424,870 нм; I4 - Th II 287,041 нм; I5 - Pr II 422,778 нм;
I6 - Eu II 272,778 нм; I7 - Tb II 321,995 нм.

мальные значения, то есть расположены на прямолинейном участке характеристической кривой, градуировочные графики строят в координатах (ΔS ; $lg C$), где ΔS - разность почертений линии и фона около нее.

Содержание каждого из определяемых элементов (%) в проанализированной пробе (C_x) находят непосредственно по градуировочному графику.

Содержание каждого из определяемых элементов в анализируемом материале (C) рассчитывают по формуле:

$$C = C_x \frac{H}{H_0} \%,$$

где H_0 - вес пробы до прокаливания, г ;

Н - вес пробы после прокаливания, г.

Если требуется, находят суммарное содержание редкоземельных элементов (так называемую "сумму РЗЭ"), складывая содержания отдельных элементов.

II. Анализ редкоземельных минералов

Навеску минерала, истерпого до крупности -200 меш, помещают в прокаленный до постоянного веса фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при 950-1000⁰С в течение полутора часов. Остыший в экскаторе тигель с пробой взвешивают и находят вес пробы после прокаливания.

Берут навеску 10-20 мг прокаленного минерала и такую навеску силикатной смеси, чтобы после смешивания в порошке содержалось 3-3,5% редкоземельных элементов^{х)}. Навеску минерала помещают в ступку, в которую предварительно помещено приблизительно равное ей количество силикатной смеси, и истирают до состояния пудры, добавляя спирт. Далее вносят оставшую силикатную смесь и снова тщательно истирают со спиртом. Остаток спирта удаляют, высушивая смесь в сушильном шкафу при 105-110⁰С.

Берут навеску разбавленного минерала и поступают с ней, как при анализе силикатных горных пород (смешивают с буферной смесью и т.д.). Найденные содержания определяемых элементов в разбавленном минерале умножают на коэффициент разбавления.

III. Анализ смеси окислов редкоземельных элементов

Смесь окислов редкоземельных элементов, иттрия и тория анализируют после разбавления ее силикатной смесью в 30 раз. Навеску смеси окислов не менее 5 мг, взятую на весах ВТ-20, разбавляют сначала в пять раз (1:4), а затем еще в шесть раз (1:5). Далее берут навеску и поступают, как при анализе

^{х)} При подборе кратности разбавления руководствуются таблицей Приложения 2, в которой дано теоретическое содержание РЗЭ (суммарное) в минералах и рекомендуемое разбавление.

силикатных горных пород (смешивают с буферной смесью и т.д.). Найденные содержания определяемых элементов в разбавленной смеси окислов умножают на коэффициент разбавления.

Результат анализа выражает содержание отдельных редкоземельных элементов (% окислов), иттрия и тория в выделенной смеси окислов.

Техника безопасности

При работе с высоким напряжением, электрической дугой, а также с порошковыми пробами необходимо строго соблюдать меры безопасности, предусмотренные в специальной инструкции⁵.

Литература

1. Анализ минерального сырья. Под общ. ред. Ю.Н. Книпович и Ю.В. Марачевского. Изд. 2-е, Л., Ленгосхимиздат, 1956.
2. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 2. Минералогия редких элементов, ИМГРЭ, М., "Наука", 1964.
3. Гиллебранд В.Ф., Ландель Г.Э., Брейт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.
4. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. Изд. 4-ое, М., "Наука", 1977.
5. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., ВИЭМС, 1976.
6. Калинин С.К., Замятина Г.М. и др. Атлас спектральных линий для дифракционного спектрометра. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1967.
7. Логинова Л.Г., Малашкина М.М. Определение редкоземельных элементов в минеральном сырье методом спектрального анализа. В сб. "Редкометальные месторождения, их генезис и методы исследования", М., "Недра", 1972, стр. 265-277.
8. Лонцких С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В.

Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. Л.,
"Недра", 1969, стр. 78-80.

9. Ляхович В.В. Редкие элементы в акцессорных минералах.
М., "Недра", 1973.

10. Методы лабораторного контроля качества аналитических
работ. Методические указания НСАМ, М., ВИМС, 1975.

11. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного
спектрального анализа металлов и сплавов, ч. II, М.-Л., Тех-
теорфизиздат, 1951.

12. Семенов Е.И. Минералогия редких земель. М., Изд-во
АН СССР, 1968.

13. Серебряников В.В., Алексеенко Л.А., Курс химии ред-
коземельных элементов. Томск, Изд-во Томского Университета,
1963.

14. Спектрографическое определение индивидуальных ред-
коземельных элементов, иттрия, тория и скандия в минеральном
сыре. Инструкция НСАМ № 102-С, М., ВИМС, 1970.

15. Harrison G.R. Wavelength tables of 100000 spectrum
lines. New York, 1939.

Таблица 7

Основные аналитические линии редкоземельных элементов, иттрия и скандия в области спектра 420–470 нм и линии мешающих элементов (для прибора с дисперсией 0,4 нм/мм)

Элемент	Аналитичес- кая линия нм	Интервал оп- ределяемых со- держаний %	Мешающие элементы		Примечание
			Перекрывающая ли- ния нм	Содержание, при котором появляется мешающая линия, %	
1	2	3	4	5	6
Лантан					
	<u>La⁹</u> II 433,373	0,007–0,25	Pr 433, 391 Ce 423, 856 Co 423, 844 Dy 423, 844	0,05 >3,0 5,0 7,5	Мешает ≥0,25%
	<u>La⁸</u> II 423,838	0,03–0,75	Dy 423, 804 Fe 423, 804 Ti 423, 789	0,I 0,07 0,3	
			Pr 426, 967 Dy 426, 960	3,0 5,0	
	<u>La⁷</u> II 426,949	0,I–I,5	Узкая полоса CN W 426, 939 Mo 426, 928	I,0 0,5	
			Ce 423, III7 Nd 423, II15 Ni 423, I04	>2,0 0,5 3,0	
	<u>La</u> II 423,095	0,4–3,0	Ce 423, 056 Cr 423, 048	>2,0 0,3	Мешает ≥I%
Церий					
	<u>Ce⁷</u> 422,260	0,02–0,75	Cr 422, 273 Полоса CN	0,5	
			Th 422, 250 Mo 422, 241 Nb 422, 230 Fe 422, 222	2,5 I,0 0,75 0,I	Мешает ≥10%
			Tl 428, 903 Tl 428, 896 Rh 428, 871	0,005 I,0 0,01	
	<u>Ce</u> 428,867	0,4–3,0	Mo 428, 864 Th 428, 858 Ca 428, 940 Cr 428, 838	0,05 I,0 >10 5,0	Мешает фон
			Nd 430, 674	>1,5	
	<u>Ce⁷</u> II 430,672	0,02–I,5	Th 430, 636 Gd 430, 635	I,5 >1,5	
			Tl 456, 263 Th 456, 250	5,0 I0	
	<u>Ce⁶</u> II 456,236	0,I–3,0	Nd 456, I85	>10	
Презеодим			Ce 422, 315 Gd 422, 298	>10 >2,0	
	<u>Pr⁸</u> II 422,298	0,03–0,5	Полоса CN Mo 422, 296 Ce 422, 288 Cr 422, 278 Th 422, 270 Nb 422, 250	3,0 >10 0,I 2,5 0,75	

I	2	3	4	5	6
			V 429, 803 Co 429, 793 Ce 429, 781	0,25 >I,0 I0	
Pr II 429,776	0,15-I,0		Узкая полоса СИ		
			Cr 429, 773 V 429, 768 Mo 429, 764	0,I >I,0 >5,0	
			Th 440, 889 Ce 440, 887	I,0 5,0	
Pr ⁷ II 440,884	0,I-I,0		Полоса СИ		Со стороны коротких длин волн
			Nr 440, 881 Fe 440, 842	>I,0 0,03	
Неодим			Ca 430, 250 Ti 430, 333 W 430, 333 V 430, 353 Tm 430, 354	I0 15 >I,0 I,0 >0,5	Мешает фон
			Pr 430, 359 Nr 430, 360 Er 430, 381 Nb 430, 388	0,5 >0,25 >I,0 >I,0	
			Mo 425, 249 Ce 425, 245	5,0 5,0	
Nd ⁸ II 430,357	0,0I-0,4		Узкая полоса СИ		
			Co 425, 231 Cr 425, 224	0,5 I,0	
			Th 432, 869 Pr 432, 898 Th 432, 900	2,5 >I,0 I,0	Распределяется
Самарий			Pr 432, 941 Mn 432, 942	>I,0 >I,0	
			V 442, 456 Ca 442, 540 Ti 442, 439 Nd 442, 434	5,0 20 10 0,25	Мешает фон
			Полоса СИ		Со стороны длинных волн
			Zr 442, 433 Ce 442, 431 Cr 442, 428 Mo 442, 420 Cr 442, 407	>5,0 I0 0,5 I0 I,0	
Диспрозий			Nb 430, 869 Mo 430, 865 Er 430, 863	0,4 0,25 >0,5	
Dy ⁷ II 430,862	0,05-I,0		Полоса СИ		
			Ti 430, 850 Ce 430, 850	2,0 I0	
Скандий			Gd 424, 656 Tb 424, 659 Ce 424, 671	0,2 >I,0 0,1	Мешает ≥0,5%
			La 424, 688 Dy 424, 736 Nd 424, 737 Sm 424, 739 Fe 424, 743	>I,5 0,5 0,05 0,05 0,05	

Продолжение таблицы 7

I	2	3	4	5	6
			Gd 43I, 385 Sm 43I, 387 Nb 43I, 387 Dy 43I, 388 V 43I, 389 Zr 43I, 397	0,2 >1,0 0,75 0,5 0,3 >1,0	
Sc ¹⁰ II 43I, 408	0,005-0,2		Узкая полоса CN		
			Fe 43I, 429 Ti 43I, 435 Pr 43I, 435 Nd 43I, 437 Gd 43I, 440 Ce 43I, 448 Ta 43I, 451	>2,5 >1,0 1,0 0,75 1,5 2,0 >1,0	
Иттрий			Nd 437, 504 Mo 437, 501 Gd 437, 499 Sm 437, 497 Mn 437, 495	0,5 1,5 1,0 0,1 0,5	
T ¹² II 437, 493	0,001-0,02		Co 437, 492 Nd 437, 492 Mo 437, 489 Ti 437, 480 Dy 437, 480 Th 437, 479	2,5 1,0 >3,0 5,0 1,5 1,0	
Y ¹⁰ II 430, 963	0,025-0,2		Fe 430, 938 Полоса CN Cr 430, 971 Ce 430, 974 V 430, 960 Th 430, 999	0,5 0,1 0,5 0,1 3,5	Мешаст >15%

Таблица 8

Основные аналитические линии редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в области спектра 260–360 нм и линии мешающих элементов (для прибора с дисперсией 0,4 нм/мм)

Элемент	Аналитическая линия нм	Интервал определения со- держания %	Мешающие элементы		Примечание
			Перекрывающая линия нм	Содержание, при ко- тором появляется ме- шающая линия, %	
1	2	3	4	5	6
Лантен	La^9 II 324,5I2	0,025–0,75	U 324, 479	0,8	
			Ce 324, 495*)	5,0	
			Eu 324, 507	0,75	
			Mn 324, 510	0,5	
			Sm 324, 511	0,5	
			Ce 324, 512	3,0	
	La^{10} II 333,749	0,01–0,2	Полоса СН		Со стороны длинных волн
			Dy 324, 514	0,1	
			Ce 324, 517	0,3	
			Er 333, 726	0,2	
Церий	Ce^7 II 320,171	0,05–2,0	Tb 333, 749	2,5	
			Узкая полоса СН		Учитывать фон с двух сторон
			Ta 333, 750	5,0	
			Dy 333, 750	2,5	
			Ce 333, 750	3,0	
	Ce^6 II 316,415	0,25–3,0	La 261, 033	5,0	
			Cr 261, 029	2,5	
			Nb 261, 027	1,5	
			Mo 261, 020	0,3	Меет > 1%
	Ce^6 II 316,918	0,15–10	Mn 261, 020	0,1	
			Ta 261, 013	3,0	
			Tb 310, 442	5,0	
			Th 310, 445	1,0	
			Ce 310, 447	10	
			Ce 310, 459	10	
			Ti 310, 459	0,5	
			Cr 310, 470	0,75	
			W 320, 158	1,5	
			Tb 320, 159	0,1	Разрываеться
	Ce^6 II 316,415	0,25–3,0	Sm 320, 179	1,0	
			Ta 320, 197	0,1	Лежит на полосе СН
			Th 320, 213	1,5	
			Zr 316, 431	1,0	
			Fe 316, 430	10	
			Ni 316, 417	2,5	
			Слабая полоса СН		
			Dy 316, 404	1,0	
			Tb 316, 387	1,0	
			Mn 316, 930	2,5	
	Ce^6 II 316,918	0,15–10	Er 316, 929	0,25	
			Tb 316, 927	1,0	
			Полоса СН		
			W 316, 897	0,1	

*) Контрольная линия Ce 308, 447 нм.

Продолжение таблицы 8

I	2	3	4	5	6
Неодим					
			Tb 3II, 574	0,3	
			Ta 3II, 586	>1,0	
			Ce 3II, 598	3,0	
Nd II 3II, 614	0,3-2,5		W 3II, 621	5,0	
			Fe 3II, 625	7,5	
			Ca 3II, 635	>3,0	
			Tb 3II, 648	0,3	
			Tl 32I, 827	0,1	
			Tb 32I, 831	1,0	
Самарий			V 32I, 836	0,12	
			Ce 32I, 838	0,5	
			Mo 32I, 851	0,4	
Sm ⁶ II 32I, 860	0,1-I,0		W 32I, 861	0,3	
			Tl 32I, 868	2,5	
			Zr 32I, 868	>5,0	
			Cr 32I, 969	2,5	
			Ce 32I, 894	0,08	
			Mo 329, 603	0,15	
			Nb 329, 601	0,5	
			Dy 329, 592	2,5	
			V 329, 590	5,0	
			Fe 329, 582	5,0	
Sm ⁶ II 329, 581	0,1-I,5		Tb 329, 577	20	
			Tl 329, 565	1,0	
			Tb 329, 553	0,25	
Nb 336, 587			Nb 336, 587	1,5	
Sm ⁷ II 336, 586	0,06-0,5		Полоса см		
			Ce 336, 584	1,0	
			Cr 336, 580	1,0	
			Dy 336, 580	0,5	
			Mi 336, 577	0,05	
			Nd 336, 571	0,2	
			V 336, 555	0,1	
Европий			Fe 272, 804	35	
			W 272, 795	>1,0	
Ba ⁹ II 272, 778	0,01-0,2		Ta 272, 778 ^{a)}	0,1	
			Sm 272, 774	10	
			Ce 272, 768	>10	
			Fe 272, 754	20	
			Mn 272, 740	1,0	
			Mn 281, 399	0,5	
Ba ⁹ II 281, 395	0,01-0,2		Узкая полоса см		
			Hf 281, 386 ^{a,b)}	0,06	
			Ta 271, 718 ^{a)}	>1,0	
			Mo 271, 716	>1,0	
Ba ⁷ II 271, 697	0,1-I,0		W 271, 690	>1,0	
			Nb 271, 662	0,5	

^{a)}Контрольная линия Ta 271,467 нм.^{b)}Контрольная линия Hf 269,640 нм.

Продолжение таблицы 8

I	2	3	4	5	6
Гадолиний			Cr 300, 970	5,0	
			Th 300, 972	1,0	
			Ce 300, 977	1,5	
			Zr 300, 981	>3,0	
			Sm 301, 001	>1,0	
			Tl 301, 014	~10	
Gd ⁹ II 301, 014	0,01-0,4		Fe 301, 014	5,0	
			Dy 301, 020	0,5	
			Zr 301, 023	~10	
			Fe 310, 030	0,1	
			Nb 310, 040	0,2	
			Cr 310, 050	1,0	
			Mo 310, 051	2,0	
Gd ¹⁰ II 310, 051	0,01-0,2		Tb 310, 051	1,0	
			Dy 310, 060	2,5	
			Tl 310, 067	1,0	
			Fe 310, 067	0,1	
Тербий			Th 322, 030	0,2	
			Tl 322, 028	10	
			V 322, 006	2,0	
Tb 321, 995	0,02-0,4		Ge 321, 995	10	Тщательно учитывать фон
			Sm 321, 986	>0,5	
			Fe 321, 981	10	
			Zr 321, 981	1,0	
			Tl 306, 980	5,0	
			Mn 306, 997	0,15	
Tb ⁷ 307, 005	0,1-1,0		Th 307, 010	2,5	
			Mn 307, 027	0,03	
			Th 328, 559	5,0	
			Tl 328, 525	5,0	
			Ce 328, 522	0,1	
			Fe 328, 520	5,0	
			Tl 328, 505	0,2	
Tb ⁸ II 328, 504	0,02-0,4		V 328, 502	0,5	
			Mo 328, 502	0,25	
			Zr 328, 47I	0,001	
			Mo 328, 462	3,0	
			Ta 328, 46I	1,5	
Дисперсий			Tl 331, 99I	0,5	
			Tb 331, 99I	>1,0	
			Th 331, 99I	1,0	
			Er 331, 989	0,5	
			Mn 331, 989	5,0	
Dy ⁸ II 331, 989	0,015-0,25		Eu 331, 989	0,5	
			Co 331, 982	0,3	

Продолжение таблицы 8

I	2	3	4	5	6
			Tl 345, 416	>1,0	
			Th 345, 421	10	
			Ce 345, 425	10	
			Er 325, 432	0,5	
Dy ⁸ II 345,433	0,015-0,25		Узкая полоса СН		
			Nd 345, 439	5,0	
			Ce 345, 447	>10	
			Dy 345, 452	3,0	
Гольмий			Tl 345, 639	1,0	
			Ce 345, 634	5,0	
			Nb 345, 610	10	
No ¹⁰ II 345,600	0,003-0,1		Br 345, 600	1,0	
			Th 345, 594	0,75	
			Zr 345, 591	0,1	
			Ce 341, 670	0,15	
			Zr 341, 669	0,08	
			Ce 341, 655	0,8	
No ⁸ II 341,646	0,05-0,4		Er 341, 645	>1,0	
			Th 241, 642	1,0	
			Fe 341, 629	10	
Эрбий			Tl 331, 261	0,25	
			Nb 331, 260	0,2	
Er ⁸ II 331,242	0,008-0,1		Sm 331, 241	0,1	
			Dy 331, 233	0,3	
			Ni 331, 232	0,3	
			Nb 322, 093	3,0	
			Ce 322, 087	1,0	
			Ce 322, 075	10	
Er ⁷ II 322,073	0,03-0,5		Полоса СН		
			Dy 322, 050	0,3	
			Tl 322, 047	0,05	
			Ce 322, 043	2,5	
			Zn 267, 053	10	
			Mo 267, 032	1,0	
Er ⁷ II 267,026	0,1-0,5		Cr 267, 024	2,5	
			V 267, 023	2,5	
			Mo 267, 020	2,5	
			Nb 267, 015	5,0	
Титан			Ti 313, 150	2,5	
			Tb 313, 135	1,0	
Ta ¹² II 313,126	0,003-0,05		Полоса СН		
			Or 313, 121	0,15	
			Mo 313, 120	1,5	
			Zr 313, 110	>1,5	
			Be 313, 107	0,001	
			Th 313, 107	1,0	

Продолжение таблицы 8

I	2	3	4	5	6	
			Hf 286, 982 Zr 286, 981 Fe 286, 93I	0,003 0,003 0,5		
Tm	286, 922	0,025-0,4	V 286, 913 W 286, 910 Fe 286, 887	1,0 3,0 5,0		
			W 315, I29 Ce 315, II3 Th 315, I00	1,5 0,1 2,5		
Tm ¹⁰	U 315, I03	0,006-	Fe 315, I00 Ta 315, 085 Ca 315, 074	10 3,0 10	Мешает фон	
Иттербий			Nb 328, 945 Fe 328, 944 V 328, 939	1,5 5,0 0,5		
Rb ¹²	II 328, 937	0,0004-0,01	Узкая полоса СН			
			Er 328, 936 Fe 328, 935 Ce 328, 928 Mo 328, 90I	0,25 7,5 2,5 0,5		
			Tb 289, I25 Mo 289, I27 Mn 289, I32	0,5 0,75 0,3		
Yb ¹¹	II 289, I38	0,003-0,1	Er 289, I39 Fe 289, I40 Tb 289, I4I Nb 289, I4I Cr 289, I4I V 289, I64	1,0 10 >1,0 10 0,1 0,5		
			Ce 275, 089 Fe 275, 088 Fe 275, 073 Cr 275, 073 Mo 275, 060	>10 >0,5 0,05 5,0		
Rb ⁸	II 275, 048	0,05-0,4	Ce 275, 048 Mn 275, 043 Ta 275, 04I Er 275, 0I7 Fe 275, 0I4 W 275, 0I5	7,5 2,5 1,0 1,0 5,0 >1,0		
Лантан			Ta 26I, 525 Ce 26I, 533 Mo 26I, 539 Er 26I, 542	0,3 1,5 1,5 0,5		
Lu ¹¹	II 26I, 542	0,003-0,1	Fe 26I, 542*) Ce 26I, 546 Ta 26I, 545 Ta 26I, 565	1,5 20 10		

*) Контрольные линии: Fe 267,32I nm и Fe 26I,449 nm.

Продолжение таблицы 8

I	2	3	4	5	6
			V 29I, I06 Cr 29I, II4 Th 29I, I32	0,5 2,5 0,15	
Lu^{10}	II 29I, I39	0,006-0,2	Er 29I, I42 Co 29I, I45 Ce 29I, I51	0,5 2,5 1,0	
			Mn 290, 055 Ce 290, 037 Ta 290, 036	1,5 >3,0 0,2	
Lu^9	II 290, 030	0,01-0,4	Cr 290, 025 Mn 290, 016 Th 290, 000 V 289, 996 Co 289, 982	5,0 0,5 0,01 10 2,5	Мешает ≥2%
Иттрий			Mn 324, 270 Ta 324, 257 Nb 324, 253 Dy 324, 251 Nb 324, 241	0,75 0,75 6,0 0,3 1,5	
γ^{12}	II 324, 228	0,003-0,05	Помоса СИ		
			Fe 324, 227 Th 324, 226 Zr 324, 216 Ce 324, 213 Ta 324, 205 Nb 324, 205 Sm 324, 203 W 324, 202 Ni 324, 200 Ti 324, 199 V 324, 193	0,5 0,5 10 2,0 0,5 1,5 2,5 0,5 1,5 0,05 0,1	
			Mo 332, 766 Zr 332, 767 Fd 332, 769	0,75 >1,0 0,75	Мешает ≥1,5%
γ^{11}	II 332, 787	0,006-0,05	Помоса СИ		
			Tb 332, 789 Ce 332, 790 Sm 332, 790 Nb 332, 792	1,25 0,5 0,06 1,0	
			Fe 319, 952 Ti 319, 932 Hf 319, 999 Mo 320, 021	0,01 0,008 0,75 2,0	Мешает ≥10% Мешает ≥0,5%
γ^{11}	II 320, 027	0,01-0,4	Ni 320, 042 Fe 320, 047 Ce 320, 051 Nb 320, 053	0,5 0,001 -	Мешает ≥0,5% Разрешается

Продолжение таблицы 8

I	2	3	4	5	6
			Cr 298, 403	1,0	
			Co 298, 411	10	
			Ni 298, 413	0,05	
			Co 298, 413	>1,0	
			W 298, 414	2,0	
Y I	298, 426	0,05-1,5	Tb 298, 430	1,0	
			V 298, 433	0,5	
			Ta 298, 435	1,0	
			Nb 298, 435	1,0	
			Dy 298, 435	2,5	
			Hf 298, 436	5,0	
			Ca 298, 456	1,0	
Торий			Ce 287, 062	2,5	
			Fe 287, 062	>5,0	
			V 287, 055	0,03	
			W 287, 053	>1,0	
			Co 287, 050	2,5	
			Cr 287, 044 ^{a)}	0,05	
Th ⁸ II	287, 041	0,03-2,0	Mo 287, 018	1,5	
			Cr 287, 018	0,05	
			V 287, 011	0,5	
			Mn 287, 008	0,5	
			Mo 329, 159	3,0	
			V 329, 157	1,0	
Th ⁸ II	329, I74	0,06-2,0	Cr 329, I76	0,1	
			Ta 329, I89	0,1	
			Nb 329, I92	10	
			Nb 329, 202	0,15	
			Fe 329, 202	>0,5	
			Tl 329, 207	0,05	
Скандий			Dy 335, 359	1,0	
			Cr 335, 361	0,75	
			Zr 335, 365	1,0	
			Nb 335, 369	5,0	
			Er 335, 370	1,0	
Sc ¹² II	335, 373	0,0008-0,02	Tb 335, 374	5,0	
			W 335, 374	>2,0	
			V 335, 377	0,09	
			Ge 335, 394	2,5	
			Fe 335, 406	5,0	
			U 327, 322	10	
			Sm 327, 332	2,0	
			Sm 327, 348	>1,0	
			Nb 327, 351	3,5	
Sc ¹¹ I, II	327, 362	0,001-	Hf 327, 365	1,5	
			Tb 327, 386	0,75	
			Co 327, 393	>1,5	
			Co 327, 393	0,5	

^{a)}Контрольная линия Cr 296,764 нм (несколько более сильная).

Рекомендуемый порядок фотографирования спектров

Наиболее чувствительные аналитические линии редкоземельных элементов иттриевой подгруппы расположены на участке спектра 260–360 нм, цериевой подгруппы – на участке 420–470 нм. Нельзя одновременно сфотографировать оба участка спектра. Наиболее рационально поступать следующим образом.

Если заранее известно, что в пробе преобладают редкоземельные элементы цериевой подгруппы, начинают с определения этих элементов. Получают спектры проб и эталонных образцов в области 420–470 нм и определяют содержание в пробах элементов цериевой подгруппы, скандия, а также содержание иттрия по линии Y 437,493 нм. Если иттрия содержится менее 0,02%, то элементы иттриевой подгруппы обычно не удается определить даже по наиболее чувствительным линиям, и анализ на этом заканчивают. Если содержание иттрия более 0,02% или если оно менее 0,02%, но требуется обязательно определить торий, получают спектры анализируемых и эталонных образцов в области 260–360 нм и определяют редкоземельные элементы иттриевой подгруппы, иттрий и торий.

Если заранее известно, что в пробе преобладают редкоземельные элементы иттриевой подгруппы, начинают с определения этих элементов. Получают спектры проб и эталонных образцов в области 260–360 нм и определяют содержание в пробах элементов иттриевой подгруппы, тория, а также наиболее распространенных элементов цериевой подгруппы (церия и лантана). Если содержание церия и лантана настолько мало, что определить их не удается, обычно анализ на этом заканчивают.

Если никаких предварительных сведений о составе проб не имеется, анализ начинают с определения редкоземельных элементов цериевой подгруппы, так как эти элементы более широко распространены в природе.

Таким образом, во многих случаях иттрий, лантан, церий и некоторые другие элементы определяют по нескольким линиям, расположенным как в видимой, так и в ультрафиолетовой областях спектра. В таких случаях сопоставляют результаты двух определений и, если расхождения между ними не превышают указанных в табл. 2 текста инструкции, за окончательный результат принимают среднее арифметическое двух определений. Если расхождения между повторными определениями превышают указанное в табл. 2, выясняют причину этого.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Наиболее распространенные минералы редкоземельных элементов

№ пп	Минерал	Химическая формула	Теоретическое Рекомендуе- содерж. окис- мое разбав- лов РЗЭ (сум- ление (во марное), % сколько раз)	
			4	5
I	2	3		
С И Л И К А Т Ы				
I.	Гадолинит	$Y_2, Fe, Be_2 [O/SiO_4]_2$	48-55	20-30
2.	Бритолит	$[Na, Ce, Ca]_5 [F/SiO_4 (PO_4)_3]$	50-65	20-30
3.	Альмобритолит	$[Ca, Al, Ce, La, Y, Fe]_5 [(F, OH)][SiO_4, PO_4, AlO_4]_3$		
4.	Иттробритолит (абукумалит)	$[Y, Th, Ca]_5 [(F, O)][SiO_4, PO_4, AlO_4]_5$		
5.	Ортит	$(Ca, Ce, Mn)_2 (Fe^{+2}, Fe^{+3}, Mg)Al_2 [O/OH/SiO_4/Si_2O_7]$	8-29	5-10
6.	Иттроортит	Та же, но содержит Y		
7.	Mg - ортит	$Ca, Ce, Mg, Al [O/OH/SiO_4/Si_2O_7]$		
8.	Ринкит	$Na(Ca, Ce)_2 (Ti, Ce)[F/O/Si_2O_7]$	13-20	5-10
9.	Ринкомит (ловчоррит)	Та же, но содержит Sr		
10.	Чевкинит	$[Ce, La, Ca]_4 Fe^{+2} (Ti, Al, Fe^{+3})_2 Ti_2 [O_4/Si_2O_7]_2$	26-47	20
II	Иттриялит	$Y_2 (Th)[Si_2O_7]$	50-65	25-30
I2.	Церит	$(Ca, Fe)Ce_3 H[(OH)_2/SiO_4/Si_2O_7]_2 [La, Dy, Al]$	70-75	35
I3.	Стенструлин	$Na_2 Ce(Mn, Ta, Fe^{+3})H_2 [(Si, P)O_4]_3$	24-35	20
I4.	Вудъявит	$Ce_4 (Ti_2O_6)_3 \cdot n SiO_2 \cdot m H_2O$	15-25	10
I5.	Спенсит	$(Y, Ca)_4 (Al, Fe)B_3 [(O, OH)/SiO_4]_4$	20-30	10-15
К А Р Б О Н А Т Ы				
I.	Лантанит	$(La, Dy, Ce)_2 (CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	50-55	25-30
2.	Сахамалит	$[Ce, La, Nd]_2 (Mg, Fe)[CO_3]_4$	31-52	20-25
3.	Бербенкит	$Na_2 [Ca, Sr, Ba, Ce, La]_4 [CO_3]_5$	10-15	5-10
4.	Анкеллит	$Sr_3 (Ce, La, Dy)_4 [(OH)_4 / (CO_3)_7] \cdot 3H_2O$	44-50	25

I	2	3	4	5
ФТОРКАРБОНАТЫ				
1. Бастнезит		Ce[F/CO ₃]	75-78	35
2. Хуанхит		Ba, Ce[F/(CO ₃) ₂]	34-40	20
3. Паризит		Ca,Ce ₂ [F ₂ /(CO ₃) ₅]	55-80	30-35
ФТОРИДЫ				
1. Иттрефлюорит		[Ca,Y]F _{2-3,3}	8-2I	5
2. Церфлюорит		[Ca,Ce]F _{2-3,3}		
3. Флюорит		[Ce,La]F ₃	68-7I	30-35
4. Гагаринит		Na,TR,CaF ₆	55-65	30
5. Чухровит		Ca ₃ Al ₂ TR[SO ₄ /F ₃]·10H ₂ O	II-20	5-10
ФОСФАТЫ				
1. Монацит		Ce[PO ₄]	58-75	25-30
2. Цераллит		(Ca,Ce,La,Th)[PO ₄]	25-30	10-15
3. Рабдофранит		Ce[PO ₄]·2H ₂ O	32-65	I5-20
4. Ксеноцит		Y[PO ₄]	57-75	30
5. Вейнштейнит		(Y,Er)[PO ₄]·2H ₂ O	44-55	20-25
6. Черцит		[Ca,Ce]PO ₄		
ОКИСЛЫ				
1. Давидит		(Fe,Ce,U) ₂ (Ti,Fe ⁺⁺⁺) ₅ O ₁₂	II-I9	10
2. Фергисонит		Y(Nb,Ta)O ₄	30-45	I5-20
3. Эвксениит-поликрас		(Y,Er,Ce,U,Pb,Ca)(Nb,Ta,Ti) ₂ (OH,OH) ₆	20-35	I0-I5
4. Эшанит		(Ce,Nb,Th,Y)(Ti,Nb ₂) ₂ O ₆	I5-32	10
5. Ферсмит		(Ca,TR)(Nb,Ti) ₂ (OH,O,F) ₆	3-I7	5-10
6. Самарскит		(Y,Er) ₄ [(Nb,Ta) ₂ O ₇] ₃	I5-23	10
7. Смесь окислов РЗО, Y и Th, выде- ленная из природ- ных материалов хи- мическим путем		Σ TR ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃ + ThO ₂	100	30-35

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. 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 девяностоступенчатый кварцевый ослабитель УФ-28I, пропускаемость ступенек которого характеризуется данными, приведенными в табл. 4 (паспортные данные).

Таблица I

Почернение линий в спектре железа, сфотографированном через девяностоступенчатый ослабитель на I фотопластинке

№ ступенек ослабителя	Почернения линий железа,				S . 100
	I	2	4	7	9
8	2	4	2,5	29	76
7	6	II	5	44	88
6	II	I7	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 ^{**})	43	52	44	I44	200

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

Почернения линий в спектре железа, снятого фотографированием
через девятиступенчатый ослабитель на II фотопластиинке

№ ступеники 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	158	200	
I*)	46	45	96	175	210	

*) В этой строке дано среднее арифметическое почертение для ступеней ослабителя № I и 9.

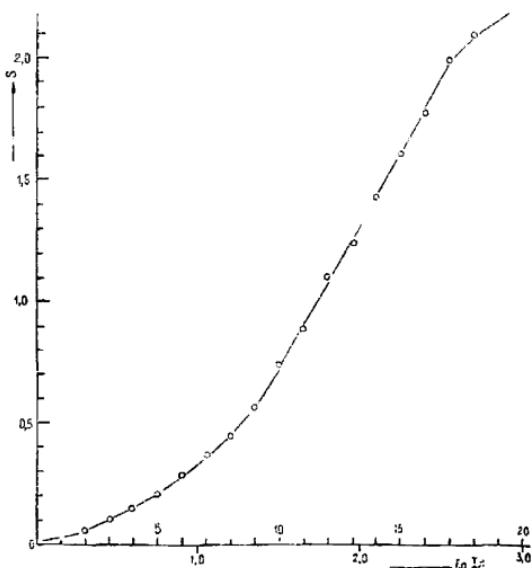


Рис. 2. Единая характеристическая кривая для области спектра 420-470 нм.

Таблица 3

Вычисление марок почернения

№ III	Почернение линий железа,						S. 100				$\Sigma(S) \cdot 100$	Число линий п	$\frac{\Sigma(S)}{п} \cdot 100$
	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	II	II	10,5	II,7	7,10						54	5	10,8
4	I4	I7	15,5	15,5	I5	I5					92	6	15,3
5	I9	22	23	24	2I	23					I3I	6	2I,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				3I4	7	44,8
9		52			6I	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						II0	I04	II3	II5		442	4	II0,5
I3						I22	II9	I25	I3I		497	4	I24,2
I4						I44	I37	I48	I47		576	4	I44,0
I5							I58	I60	I65		483	3	I6I,0
I6							I75	I78	I80		533	3	I78,0
I7								200	200		400	2	200,0
I8									2I0		2I0	I	2I0,0

Характеристика девяноступенчатого кварцевого ослабителя
УФ-28I (заводской № 700448)

Номер ступенек ослабителя	Логарифм пропускания света	Разность логарифмов пропускания сосед- них ступенек
1	2,00	
2	1,84	0,16
3	1,68	0,16
4	1,54	0,14
5	1,38	0,16
6	1,22	0,16
7	1,07	0,15
8	0,93	0,14
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. 2). Характеристическую кривую для области 260–360 нм строят аналогично.

**Совместное выделение редкоземельных элементов,
иттрия и тория из минералов и горных пород**

Сущность метода

Если в пробе содержится меньше 0,3–0,5% редкоземельных элементов, спектральным анализом можно определить не все редкоземельные элементы.

Для определения всех редкоземельных элементов, а также иттрия и тория количественно выделяют эти элементы из проби химическим способом и анализируют полученную смесь их спектральным методом.

Настоящий универсальный способ выделения редкоземельных элементов, иттрия и тория разработан З.Т.Катаевой (ИМГЭ) для количественного совместного выделения этих элементов из самых различных минералов и горных пород, содержащих их в количестве тысячных долей процента и более. Навеска составляет от 3 г до 15 г.

Носителями редкоземельных элементов в горных породах и рудах являются самые разнообразные минералы, различающиеся составом, структурой и химическими свойствами. Поэтому для разложения проб последовательно используют несколько различных способов, а разложение выполняют в две-три стадии.

Для растворения карбонатов, фосфатов и сульфидов анализируемую пробу обрабатывают соляной или язвенной кислотой, а иногда их смесью. Содержащиеся в пробе силикаты растворяют фтористоводородной кислотой. При этом полностью удаляют кремний. Оставшаяся сравнительно небольшая часть пробы (трудно растворимые минералы) подвергают дополнительному разложению в зависимости от того, какие именно минералы присутствуют в пробе.

Редкоземельные элементы концентрируют также в несколько стадий, на каждой из которых одни компоненты отделяют, а другие используют в качестве коллектора для редкоземельных элементов. Например, при отделении магния аммиаком и алюминия щелочи натром коллектором для редких земель служит железо; при осаждении фторидов редкоземельных элементов эту роль иг-

рает специально добавляемый в раствор кальций. Гидроксиды оксалатов редкоземельные элементы осаждают только один раз — после отделения всех мешающих элементов^{*)}.

Универсальный метод концентрирования позволяет выделять редкоземельные элементы, иттрий и торий как из минералов с большим содержанием редких земель, так и из горных пород и руд с низким их содержанием. Благодаря использованию групповых химических свойств редкоземельных элементов и подавлению комплексообразования устраивается самая характерная систематическая ошибка, наблюдавшаяся при выделении редкоземельных элементов, а именно потеря отдельных элементов в иттрии.

Реактивы и материалы

- I. Азотная кислота х.ч. с I,42 и разбавленная I:2.
2. Серная кислота х.ч. с I,84.
3. Соляная кислота х.ч. с I,19 и разбавленная I:I и I:2.
4. Фтористоводородная кислота х.ч., 40%-ная и разбавленная I:20.
5. Хлорная кислота х.ч., 40%-ная.
6. Щавелевая кислота х.ч., насыщенный и 1%-ный растворы.
7. Аммиак, 25%-ный раствор, не содержащий CO_2 (перегианный).
8. Натр едкий х.ч., 20%-ный раствор.
9. Аммоний азотнокислый х.ч., 1%-ный раствор.
10. Калий пиросернокислый х.ч.
- II. Натрий углекислый безводный х.ч.
12. Перекись водорода, 25%-ный раствор.

Ход анализа

Разложение навески

Навеску 3-15 г (в зависимости от предполагаемого содержания редкоземельных элементов) обрабатывают разбавленной I:2 соляной или азотной кислотой в термостойком стакане. Раствор кипятят и упаривают до небольшого объема. Нерастворив-

^{*)} Исключение составляет анализ фосфатного сырья (апатитов и фосфоритов), богатого кальцием и фосфором.

шийся остаток отфильтровывают, промывают водой, помещают в платиновую чашку и прокаливают (предварительно осаждают фильтр) при 600–700°C. После остывания содержимое чашки смачивают водой, приливают приблизительно 50 мл фтористоводородной кислоты и 30 мл хлорной кислоты и выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 10–20 мл хлорной кислоты и столько же воды, снова выпаривают досуха и прокаливают на плите с открытой спиралью. Приливают 25–50 мл соляной кислоты 1:1, нагревают в течение 30 минут, добавляют горячей воды и переносят содержимое чашки в стакан. Если после кипячения этого раствора остается нерастворившийся остаток, его отфильтровывают и подвергают специальному разложению. Например, кварц и циркон ссыпают с углекислым натрием; окислы алюминия и титана – с циркосульфатом калция; монацит, рутил и флюорит разлагают серной кислотой и т.д. Силы разтворяют в разбавленной соляной кислоте. Растворы, полученные на всех трех стадиях разложения, объединяют и разбавляют таким образом, чтобы каждому грамму навески соответствовало приблизительно 100 мл раствора.

Отделение кальция и магния

К раствору добавляют по 5 мл HCl с 1,19 на каждые 100 мл, кипятят 5–10 минут и осаждают аммиаком (не содержанием CO_2) гидроокислы редкоземельных элементов, иттрия, тория, железа, алюминия, титана, циркония и других элементов. После остывания осадок отфильтровывают и промывают. Если осадок несольной, его промывают 1%-ным раствором азотнокислого аммония, если большой – водой. Гидроокислы переосаждают аммиаком,

Отделение алюминия

Осадок гидроокислов смыает обратно в стакан, в котором они осадились, растворяют в горячей соляной кислоте и разбавляют до 400–1000 мл в зависимости от навески. Раствор кипятят и осаждают гидроокислы редкоземельных элементов, иттрия, тория, железа, титана и циркония 20%-ным раствором едкого натра, вливая его тонкой струей при перемешивании. Затем прибавляют избыток раствора щелочи, равный приблизительно од-

ной трети объема раствора, и кипятят раствор. После остывания отфильтровывают осадок, промывают его водой, смывая с фильтра, тщательно перемешивая и снова отфильтровывая через тот же фильтр. Промывание прекращают при pH фильтрата, равном 7 (по универсальной индикаторной бумаге).

Отделение натрия

Осадок гидроокислов переосаждают дважды аммиаком, освобождаясь таким образом от натрия, который мешает осаждению фторидов редкоземельных элементов. Одновременно отделяется магний, если он не полностью отделился ранее.

Осаждение фторидов редкоземельных элементов

Осадок гидроокислов смывают с фильтра в платиновую чашку (туда же добавляют золу высушенного и сожженного в тигле фильтра) и растворяют в концентрированной фтористоводородной кислоте. Раствор упаривают на водяной бане приблизительно вдвое, прибавляют фтористоводородную кислоту до прежнего объема и снова упаривают. Когда осадок гидроокислов полностью растворится, а на дне чашки образуется белый осадок фторидов редкоземельных элементов (если их очень мало, видимого осадка может и не быть), добавляют раствор азотнокислого кальция, содержащий 40 мг кальция, в качестве коагулатора. Раствор упаривают до небольшого объема (но не до влажных солей), разбавляют холодной водой и оставляют на ночь. Осадок фторидов редкоземельных элементов и кальция отфильтровывают через два сложенных вместе фильтра - с белой и с синей лентами (полиэтиленовая или эбонитовая воронка). Осадок промывают разбавленной I:20 фтористоводородной кислотой, содержащей не несколько миллилитров азотной кислоты и 1%-ного раствора азотнокислого аммония. Осадок смывают в ту же чашку, фильтр озолят и прокаливают, золу присоединяют к осадку. Приливают 5-10 мл хлорной кислоты и упаривают раствор досуха. Обработку хлорной кислотой повторяют. Затем прибавляют 2-3 мл соляной кислоты с I,19, столько же воды и нагревают до раст-

ворения осадка. Раствор, полученный при растворении осадка, помещают в стакан емкостью 50–100 мл^{X/}.

Для отделения кальция осаждают гидроокислы аммиаком. Осадок отмывают от избытка аммиака. Для переведения гидроокислов в оксалаты осадок гидроокислов редкоземельных элементов, иттрия и тория переносят водой в стакан, в котором они осаждались, приливают равное количество насыщенного раствора щавелевой кислоты, нагревают и оставляют до следующего дня. Осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты, переносят в платиновый тигель, озолят фильтр, прокаливают осадок при 600–700°C и взвешивают. Полученный порошок представляет собой смесь окислов редкоземельных элементов, иттрия и тория.

^{X/} При микрограммовых количествах редкоземельных элементов раствор помещают в центрифужную пробирку на 10 мл из огнеупорного стекла. Осаждают гидроокислы аммиаком, центрифугируют, осадок промывают водой. Для переведения гидроокислов в оксалаты в пробирку приливают несколько капель насыщенного раствора щавелевой кислоты, тщательно перемешивают, нагревают в горячей воде и оставляют до следующего дня. Центрифугируют, сливают раствор и прокаливают осадок непосредственно в пробирке при 600°C.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х № 53-Х	№ 103-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

Инструкция № 177-С

Заказ № 255. Л-69865. Подписано к печати 23/Х-80г.
Объем 3,4 уч.-изд.л. Тираж 750

Ротапринт ОЭП НИМСа

"УТВЕРЖДАЮ"

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

Начальник управления научно-исследовательских организаций
Мингео СССР, член коллегии
25 декабря 1974г. Н.П.ЛАВЕРОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ
ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Кате- гория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент х допустимому среднеквадра- тическому отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, regelmäntiziruемого 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 99,5±1,50%	I
III	Анализ рядовых проб	Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале 99,9±1,50%	0,33
IV	Анализ технологических продуктов	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 99,5±0,80%	I
V	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать 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 цифр (интервалов) на один порядок содержания с доверительной вероятностью 68%	
VIII	Качественный анализ	Точность определения не нормируется	

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