МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Спектральные методы

Инструкция № 60-С

СТРОНЦИЙ

МОСКВА
1968

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года.

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от 1 ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Спектральные методы
Инструкция № 60-С

ПЛАМЕННОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
/ВИМС/

Москва, 1968 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 60-С рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - Ш категория.

/Протокол № 9 от 29.XII.66 г./

Председатель НСАМ — В.Г.Сочеванов

Председатель секции спектральных методов — А.К.Русанов

Ученый секретарь — Р.С.Фридман

Инструкция № 60-С рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам /протокол № 9 от 29.XII.66 г./ и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 августа 1967 г.

ПЛАМЕННОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ[x/]

Сущность метода

Определение стронция основано на измерении интенсивности излучения его атомов в ацетиленово-воздушном пламени. При этом используется синяя резонансная линия стронция с длиной волны 4607,3 Å.

Интенсивность излучения измеряют на пламенном спектрофотометре, собранном на основе монохроматора УМ-2[2].

Присутствие в растворе больших количеств фосфатов, а также алюминия и некоторых других металлов /особенно многовалентных - железо, хром и т.п./ в значительной степени гасит излучение стронция, что объясняется в первую очередь образованием в пламени труднолетучих соединений стронция с этими элементами[2].

Чтобы устранить влияние состава раствора на результаты анализа, стронций определяют методом добавок[xx/]. При этом присутствие в растворе указанных выше элементов вызывает лишь небольшое снижение чувствительности определения.

[x/] Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ВИМСа, 1967 г.

[xx/] Предварительно находят приблизительное содержание стронция.

Навеску исследуемого материала разлагают[3] сплавлением с содой в платиновом тигле. Сплав выщелачивают водой, нерастворимый остаток, содержащий карбонат стронция, отфильтровывают, отмывают от сульфат-иона и растворяют в соляной кислоте. При таком способе подготовки раствора фосфор и частично алюминий отделяются от стронция. Бо́льшая часть кремневой кислоты также удаляется. Для удаления остатков кремнекислоты ее переводят в нерастворимое состояние упариванием солянокислого раствора досуха и растворением сухого остатка.

Методика предназначена для определения стронция в силикатных горных породах, известняке, доломите, магнезите, гипсе, барите, бокситах и в других аналогичных породах и минералах.

Анализируемый материал не должен содержать веществ, разрушающих платину /сульфиды, соединения свинца, олова, висмута и пр./.

Таблица I

Допустимые расхождения[I]

Среднее содержание стронция, %(SrO)	Допустимые расхождения, отн.%
I,0 - I0,0	I0 - 5
0,I - I,0	30 - 10

По достигаемой точности методика соответствует допустимым расхождениям /см.табл.I/ для содержаний от 0,I до I0% SrO. Для содержаний 0,I - 0,0I% SrO расхождения между параллельными определениями не превышают 30-45% соответственно /по опыту работы химико-аналитической и спектральной лабораторий ВИМСа /.

Реактивы и материалы

1. Кислота соляная d 1,19[x/]; разбавленная 1:1; 0,1 н. раствор /5 мл кислоты 1:1 доливают водой до литра/.

2. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.

3. Барий хлористый, 10%-ный раствор.

4. Натрий углекислый, безводный, ч.д.а.; 1-2%-ный раствор.

5. Стронций углекислый ч.д.а.

6. Стандартный раствор стронция. Навеску 0,2850 г карбоната стронция помещают в мерную колбу на 200 мл, добавляют 20-30 мл воды и по каплям соляную кислоту 1:1 до растворения навески. Затем добавляют 3-4 мл избытка кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Полученный раствор содержит 1 мг SrO в 1 мл.

Приготовление серии стандартных растворов. В мерную колбу на 500 мл помещают 25 мл стандартного раствора стронция, содержащего 1 мг SrO в 1 мл, доливают 0,1 н. раствором соляной кислоты до метки и перемешивают. Полученный раствор содержит 50 мкг SrO в 1 мл /первый раствор серии/. Отмеривают 200 мл этого раствора и смешивают в сухой колбе или склянке с равным объемом 0,1 н. раствора соляной кислоты. Продолжая такое разведение, получают всю серию стандартных растворов, содержащих 50,0; 25,0; 12,5; 6,25; 3,125; 1,56; 0,78 мкг SrO в 1 мл.

Аппаратура

Стронций определяют при помощи пламенного спектрофотометра, собранного на основе монохроматора УМ-2[2]. Принципиальная схема установки дана на рис. 1.

[x/] d - относительная плотность.

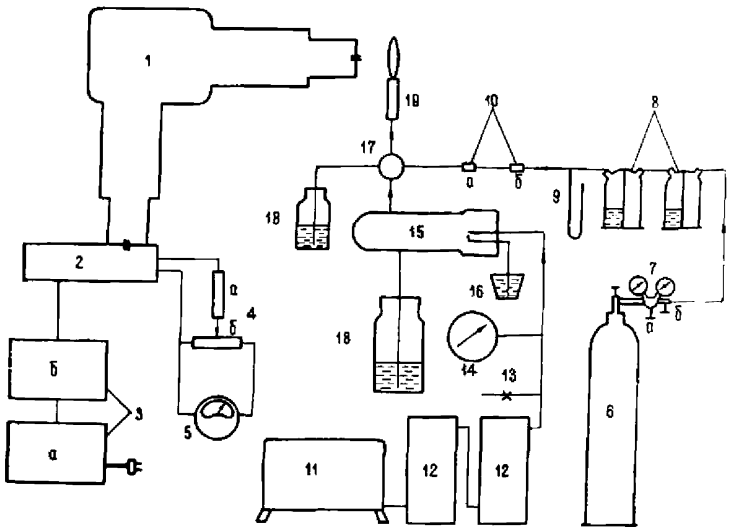

Рис. I. Принципиальная схема пламеннофотометрической установки

I - универсальный монохроматор УМ-2, 2 - фотоумножитель ФЭУ-I9, 3 - стабилизированный источник высокого напряжения для питания фотоумножителей типа "Орех".(а - стабилизатор, б - выпрямитель), 4 - защитное сопротивление /а/ и потенциометр /б/ для плавного регулирования чувствительности.
5 - зеркальный гальванометр /например, М-2I/, 6 - баллон с ацетиленом, 7 - редуктор /а - мембранный вентиль, б - игольчатый вентиль/.
8 - Промывные склянки с серной кислотой.
9 - Манометр водяной, I0 - предохранительное устройство.
(а - сетка, б - капилляр), II - компрессор /например, КВМ-8/
I2 - ресиверы по I5-20 л каждый, I3 - регулятор давления воздуха,
I4 - манометр стрелочный, I5 - распылитель, I6 - тигель с раствором,
I7 - смесительная камера, I8 - сливная склянка с водным затвором,
I9 - горелка из плавленного кварца.

В схеме применена плавная регулировка чувствительности с помощью потенциометра /4б на рис. I/, сопротивление которого подбирается в зависимости от критического сопротивления гальванометра.

Порядок работы на установке

Включение установки.

I. Установить фотоумножитель ФЭУ-I9 и подключить его к выпрямителю.

2. Проверить заземление высоковольтного выпрям теля, кожуха фотоумножителя и корпуса монохроматора.

3. Проверить плотность соединения резиновых шлангов со стеклянными трубками.

4. Проверить наличие воды в водяных затворах.

5. Проверить крепление распылителя в горловине распылительной камеры.

6. Убедиться, что шунт установлен на минимальную чувствительность.

7. Включить высоковольтный выпрямитель типа "Орех" согласно прилагаемой к нему инструкции /на прогревание прибора требуется около получаса/ и установить необходимое напряжение /максимально допустимое напряжение указано в паспорте фотоумножителя/.

8. Включить компрессор и отрегулировать давление по манометру /оптимальное давление подбирают заранее/.

9. Открыть баллон с ацетиленом и с помощью вентиля /7-а/ отрегулировать давление по водяному манометру. При этом надо так отрегулировать положение игольчатого вентиля /7-б/, чтобы второй манометр на редукторе показывал давление 0,2-0,6 атм.

I0. Поджечь горючую смесь над горелкой: необходимо предварительно поднести к распылителю тигель с водой.

II. Включить осветитель шкалы гальванометра.

12. Установить ширину входной щели 0,10 мм, выходной - 0,12 мм.

13. Установить барабан монохроматора на аналитическую линию определяемого элемента.

14. Открыть затвор монохроматора и приступить к измерениям.

Выключение установки

1. Установить потенциометр на минимальную чувствительность гальванометра.

2. Закрыть затвор монохроматора.

3. Закрыть ключом баллон с ацетиленом.

4. Выключить компрессор после того, как пламя погаснет.

5. Выключить высоковольтный выпрямитель /согласно инструкции/.

6. Выключить осветитель шкалы гальванометра.

Ход анализа

Навеску образца от 0,1 до 1 г /в зависимости от предполагаемого содержания в нем стронция/ сплавляют в платиновом тигле с шестикратным количеством безводной соды. Сплав выщелачивают водой при нагревании до полного его распадения. Остаток, содержащий карбонаты стронция, кальция и бария вместе с гидроокисями титана, железа и части алюминия, и остаточную кремнекислоту отфильтровывают и тщательно промывают горячим 1-2%-ным раствором соды до отсутствия в промывных водах сульфат-иона /проба с раствором хлористого бария при подкислении соляной кислотой/.

Развернув фильтр на стенке стакана, смывают остаток струей

горячей воды и растворяют его в соляной кислоте d 1,19 при нагревании. Частицы осадка, оставшиеся на фильтре, растворяют в нескольких каплях соляной кислоты 1:1 и промывают фильтр горячей водой, собирая жидкость в тот же стакан. Раствор часто получается мутный от выделяющегося геля кремневой кислоты. Если в растворе помимо аморфной кремнекислоты имеется тяжелый осадок неразложившегося материала, его отфильтровывают и промывают небольшими порциями горячей воды. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, подсушивают, озоляют, остаток смешивают с достаточным количеством соды и повторяют сплавление и переведение стронция в раствор, который присоединяют к основному раствору.

Объединенный раствор упаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток смачивают 2 мл соляной кислоты d 1,19, прибавляют немного горячей воды и нагревают до растворения солей. Кремнезую кислоту отфильтровывают и промывают осадок на фильтре горячей водой. Солянокислый фильтрат упаривают до малого объема на водяной бане, переносят в мерную колбу на 25-50 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Анализируемый раствор фотометрируют на линии стронция и на 20° выше линии стронция и вычитают значение фона из полученного для стронция отсчета[x/]. Находят приблизительное содержание стронция в пробе, сравнивая полученные отсчеты с отсчетами для стандартных растворов /без учета фона/. Ввиду того, что в растворе почти

---

x/ Фон не учитывают при определении больших содержаний стронция, при котором используется сильное разведение /0,1-0,5 г в 50 мл/.

всегда присутствуют соли алюминия и железа, сильно ослабляющие излучение стронция, полученное приблизительное содержание стронция следует удвоить[x/].

Если содержание стронция в растворе составляет более 10 мкг в 1 мл, раствор разбавляют водой до содержания стронция 5-10 мкг в 1 мл и снова определяют приблизительное содержание стронция.

Далее, в три пробирки помещают по 5 мл основного /или разбавленного/ раствора и добавляют: в первую пробирку - 5 мл воды; во вторую - 5 мл стандартного раствора, содержащего примерно такое же количество стронция, как анализируемый раствор; в третью - 5 мл стандартного раствора в два раза большей концентрации.

Растворы перемешивают и последовательно фотометрируют на линии стронция. Затем растворы фотометрируют в обратном порядке и берут среднее из полученных отсчетов. Измеряют интенсивность фона по обе стороны от линии стронция /на 20-30°/, при этом распыляют любой из трех растворов, находят среднее значение и вычитают его величину из полученных отсчетов.

В системе координат / J ; C/, где J - отсчет по шкале гальванометра, C - концентрация стронция в стандартном растворе, находят точки А, Б и Д /см.рис. 2/, соответствующие интенсивности стронция в измеряемых растворах. Через три точки проводят прямую и находят отрезок X, который соответствует концентрации стронция в растворе /в масштабе координаты/.

Содержание стронция в анализируемом материале вычисляют по формуле:

$$\% \ SrO = \frac{C \cdot V \cdot q}{H \cdot 1000000} \cdot 100 = \frac{C \cdot V \cdot q}{H \cdot 10000},$$

x/ При анализе бокситов, а также при малом разведении /1 г на 25 мл/ влияние солей алюминия настолько велико, что даже ориентировочное содержание стронция необходимо определять по методу добавок /см.ниже/ с использованием только одной добавки.

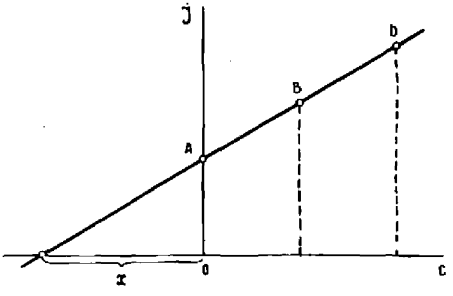

Рис. 2. Градуировочный график для определения стронция

где: С - концентрация стронция в растворе (мкг/мл SrO);

V - объем раствора, мл;

q - дополнительное разбавление;

Н - навеска, г;

1000000 - переход от г к мкг.

Литература

1. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, 1960г.

2. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. "Химия". М., 1967.

3. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. Из-во АН СССР, М., 1961 г.

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректоры : Л.Д.Шалина
Н.Т.Осипенко

Сдано в печать 12.VIII.67г. Подписано к печати 9.1.68 г.
Л53073 Заказ № 51 Уч.-изд.л.0,6 Тираж 550

Москва, Старомонетный пер.,29. ОЭП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
П.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
Ш.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	Анализ рядовых геохимических проб	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	2
УП.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-I порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	