

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



Научный совет по аналитическим  
методам

Спектральные методы  
Инструкция № 182-С

# ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В ЦИРКОНАХ

Москва  
1981

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по аналитическим методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям НСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР  
Научный совет по аналитическим методам  
при ВИМСе

Спектральные методы  
Инструкция №182-С

*Согласовано*  
*Зам. начальника*  
*Технического управления*  
*Мингео СССР*  
*И.И.Малков*

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ЦИРКОНАХ  
И В ДРУГИХ МИНЕРАЛАХ ЦИРКОНИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1981

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. инструкция № 182-С рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 34 от 16.III.79 г.)

Председатель НСАМ

Г.В.Остроумов

Председатель секции  
спектральных методов

О.Д.Ставроп

Ученый секретарь

Р.С.Фрицман

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

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

### Сущность метода

Содержание элементов-примесей в цирконах и соотношение некоторых из них в каждом конкретном случае могут быть различными; эти показатели чрезвычайно важны для решения ряда генетических вопросов, в частности, для определения формационной принадлежности месторождений. Кроме того, некоторые компоненты при их повышенных содержаниях могут попутно выдвигаться.

Методика определения редких элементов-примесей в минералах цирконии, разработанная И.Т.Логвиновой и Н.М.Надалькиной, позволяет определять содержание индивидуальных редкоземельных элементов, иттрия, тория, скандия, вольфрама, гафния, бериллия, гафния и отношение содержания цирконии к гафнию.

Методика заключается в испарении аналитической пробы в смеси с буферными порохом из канала угольного электрода в электрической дуге, регистрации интенсивности спектральных линий определяемых элементов фотографическим путем, измерение интенсивности этих линий фотометрированием их по черным и определении содержания элементов по градуировочным графикам, построенным с помощью эталонных образцов.

X) Внесена в ИСАМ лабораторной спектрального анализа ИАПРО.

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

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

Угольный порошок не только восстанавливает окислы определенных элементов до металла, но также препятствует сплавлению пробы в крупные капли, что обеспечивает достаточное равномерное и интенсивное поступление элементов в плазму электрической дуги.

В методике используется фракционированное испарение пробы из анода дуги постоянного тока. В процессе испарения пробы на фотопластинке получают две спектрограммы, каждая из которых экспонируется 1,5 минуты.

За первые 1,5 минуты /I экспозиция/ полностью испаряются все 14 редкоземельных элементов, иттрия, скандия и бериллия. Кроме определенных элементов за это время полностью испаряются кремний, алюминий, калий, кальций, магний, марганец

<sup>1</sup> Смесь количество добавленных к пробе веществ I состоит на 40,0-42,0% из графитового порошка, на 20,0-22,0% из фторидов лития, на 19,0-22,0% из фторидист-4, на 3,5-4,5% из микролина, на 3,5-4,5% из борного ангидрида, на 2,0-3,0% из карбоната бария и на 6,5-7,5% из кварцалита.

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

При содержании ниобия и тантала менее 0,25% их линии появляются только в спектре II экспозиции. При больших содержаниях этих элементов их линии появляются также и в спектре I экспозиции.

Скорость испарения основных компонентов циркона — кремния и циркония — резко различна. Кремний полностью испаряется за первые 45 сек; испарение циркония распределяется приблизительно равномерно в обеих экспозициях. Фон спектра I экспозиции интенсивнее, чем фон II экспозиции, что обусловлено интенсивным испарением основной массы пробы в I экспозиции.

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

Так как определяемые элементы и цирконий /элемент оседа/ обладают очень сложными многолинейными спектрами, для анализа необходим дифракционный спектрограф с обратной дисперсией не хуже, чем 0,4 нм/мм. Наиболее чувствительные линии определяемых элементов расположены в областях спектра 260-360 нм и 420-470 нм. Чтобы использовать эти линии, спектр каждой аналитируемой пробы и каждого эталонного образца фотграфирует дважды или трижды в разных областях спектра.

Содержания определяемых элементов находят по методу трех эталонов по абсолютной интенсивности линий /с учетом фона спектра/; градуировочные графики строят в координатах  $[\lg I_{\lambda}; \lg C]$ .

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

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

\*) Эти элементы также могут быть определены, хотя в инструкции это не предусмотрено.

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

Погрешность определения бериллия, имеая в качестве угле-двояется в допустимые расхождения /табл.1/. Погрешность определения тория угледвояется в удвоенные допустимые расхождения /табл.1/. В приложениях к инструкции по внутривлабораторному контролю<sup>2</sup> оговаривают допустимые расхождения для отдельных РЭВ, иттрия, скандия и гафния. Поэтому в табл.1 приведены расхождения между повторными определениями РЭВ, иттрия, скандия и гафния, полученные по опыту работы лаборатории опектрального анализа АИРЭ. Эти расхождения имеют тот же метрологический смысл, что и допустимые расхождения, и их используют при внутривлабораторном контроле воспроизводимости.

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

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

#### Реактивы и материалы

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



Допустимые расхождения  $\Delta_{\text{доп}}^{\text{в}}$ , расхождения по данным  
авторов  $\Delta_{\text{эксп}}$  и величина точности  $Z = \Delta_{\text{доп}} / \Delta_{\text{эксп}}$

Таблица 1

Содержание % окислов	La, Sm, Eu, Gd, Dy, Ce, Nd, Pr, Er, Yb, Tm, Lu, Y, Ho, Tb		Th			Be			Mg			Ca			Zn/BC	
	Sc, Bi	$\Delta_{\text{эксп}}$ отн. %	$\Delta_{\text{доп}}$	$\Delta_{\text{эксп}}$	Z	$\Delta_{\text{доп}}$	$\Delta_{\text{эксп}}$	Z	$\Delta_{\text{доп}}$	$\Delta_{\text{эксп}}$	Z	$\Delta_{\text{доп}}$	$\Delta_{\text{эксп}}$	Z		$\Delta_{\text{эксп}}$
1	-1,99	36	40	-	-	-	-	-	21	20	1,05	-	-	-	-	30
0,5	- 0,99	39	45	-	-	-	-	-	26	23,5	1,1	-	-	-	-	33
0,2	- 0,499	42	50	-	-	-	-	-	31	26	1,1	24	30	0,8	40	
0,1	- 0,199	48	53	17	39	0,44	-	-	37	33	1,1	32	30	1,1	47	
0,05	- 0,099	51	58	21	39	0,54	-	-	45	38	1,2	40	45	0,9	54	
0,02	- 0,049	55	64	26	39	0,67	-	-	53	45	1,2	-	-	-	61	
0,01	- 0,019	62	70	33	39	0,8	56	54	1,0	62	53	1,2	-	-	70	
0,005	- 0,0099	66	75	-	-	-	75	54	1,4	-	-	-	-	-	-	
0,002	- 0,0049	71	-	-	-	-	83	54	1,5	-	-	-	-	-	-	
0,001	- 0,0019	79	-	-	-	-	83	54	1,5	-	-	-	-	-	-	
0,0005	- 0,0009	83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

В скобках для содержания  $\text{ThO}_2$  в интервале от 0,2 до 2,0% приведены удвоенные допустимые расхождения.

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

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

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

12. Спирт этиловый гидролизный СТУ-59-65-51 или СТУ-57-227-64 для приготовления смесей /расход спирта 10 мл на 1 г смеси/.

13. Графит высокой чистоты ос.ч.-7-4 /порошок/. Порошок дополнительно истирают в эксцентриковой мельнице.

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

15. Фторопласт-4 /Ф-4/.

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

17. Фотоластинки СП-П, "Микро" или "ЭС" чувствительностью 10-22 ед. ГОСТа, размером 9x24 см.

18. Фотореактивы для обработки фоторастинок.

#### Аппаратура и оборудование

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

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

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

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

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

6. Микрофотометр МФ-2 или другой марки.

7. Спектропроектор СПП-2 или другой марки.

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

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

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

#### Приготовление эталонных образцов и буферной смеси

##### I. Подготовка исходных веществ

**Кварц или маршаллит.** Чистые кристаллы кварца или маршаллита /песок/ без видимых включений других минералов нагревают в муфельной печи до 1200°C и после остывания истирают порциями в эксцентриковой паровой мельнице до состояния пудры /размер основной массы частиц 20-30 мкм/. Порошок дважды промывают соляной кислотой 1:1, затем декалциацией дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при 105-110°C. Порошок помещают в ступку, добавляют спирт и тщательно перемешивают пестиком, пока спирт не испарится. Для удаления остатков спирта порошок сушат в сушильном шкафу при 105-110°C. Порошок не должен содержать определяемых элементов. О его чистоте судят по результатам полуколичественного спектрального анализа: порошок смешивают в отношении 1:1 с буферной смесью, помещают в угольный электрод, нагревают в электрической дуге и фотоспектрируют спектр. На полученной спектрограмме должны отсутствовать наиболее чувствительные аналитические линии определяемых элементов.

**Двуокись кремния.** Кристаллы двуоксида кремния прокаливают в муфельной печи при 900°C в течение 2-3 часов. Остывшие кристаллы измельчают, перемешивают порошок и проверяют его на чистоту как при подготовке порошка кварца. Двуокись кремния исключают в отсутствие чистых кварца или маршаллита.

**Магнетит.** Чистые кристаллы магнетита без видимых включений

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

## 2. Приготовление основы для эталонных образцов

Эталонные образцы/порошки/ готовят на основе легирующей смеси, состоящей из остатков циркон. Для приготовления 100 г основы отвешивают на аналитических весах 67,0 г двуокиси циркония и 33,0 г кварца / маршалита или двуокиси кремния/. Смесь тщательно перемешивают в ступке, добавляют оксид, затем прокаливают при 800°C и проверяют на чистоту, как описано выше. Смесь содержит 67,0%  $ZrO_2$  и 33,0%  $SiO_2$ .

## 3. Приготовление буферной смеси

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

## 4. Приготовление смеси графитового порошка с фторопластом

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

## 5. Приготовление смеси оксидов определяемых элементов

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

Все оксиды кроме оксида лантана предварительно прокаливают в муфельной печи в фарфоровых тарелках при 600°C до постоянного веса. Оксид лантана прокаливают в платиновой чашке при 600°C, так как при прокаливании в фарфоровой

Смесь оксидов определяемых элементов для  
приготовления I эталонного образца

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

Тигле смеси лантана может сплавляться с плазурой титана.  
Тигли и чашку с прокаленными навесками охлаждают в экотем-  
поре. При смешивании оксидов прежде всего отбирают оксид  
лантана, так как она очень гигроскопична. Во избежание слу-  
чайных ошибок показание весов при каждом взвешивании провешивают  
другой аналитик.

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

ния. Истирание со спиртом повторяют еще два-три раза. В общей сложности смесь истирают в течение 2-3 часов. Остатки спирта удаляют, высушивая смесь в сульфидном шкафу при 105-110°C.

### 6. Приготовление эталонных образцов

Для приготовления 1,0 г эталонного образца I отвешивают на аналитических весах 0,208 г смеси оксидов и 0,792 г основы, помещают в аналитическую ступку и тщательно истирают, как описано выше, добавляя два-три раза спирт. Получают 1,0 г эталонного образца I, содержащего определенные элементы в количествах даны в табл.3.

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

Получают таким же образом, получают две серии эталонных образцов, содержащие определенные элементы в количествах даны в табл. 3.

Чтобы учесть найденные на аналитических весах колос чистота, а также другие мешающие помехи в анализе вещества, входящих в основу и в буферную смесь, пользуются в качестве холостой пробы основу для эталонов.

Каждый эталонный образец и холостую пробу смешивают в весовом отношении 1:1 с буферной смесью и тщательно истирают с добавлением спирта.

Иногда содержание РЗЭ, втроя, тория и оксидов в аналитических пробах требуется выразить в расчете не на оксид, а на металл. В этом случае пользуются коэффициентом пересчета /табл.4/. Чтобы не делать таких пересчетов, содержания определенных элементов в эталонных образцах можно выразить сразу в расчете на металл. В табл.4 даны содержания каждого определенного элемента в эталонном образце I в расчете на металл и на оксиды.

Приготовление эталонных образцов используют также при определении относительных процентов /  $C_{ZrO_2}$  / и доли /  $C_{InO_2}$  / в пробах. Отношение  $C_{ZrO_2} / C_{InO_2}$  в эталонных образцах рассчитывают, как указано в табл.5.

Содержание определенных элементов в эталонных образцах

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

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

№ пп	Определяемый элемент /оксид/	Коэффициент пересчета от оксида на металл	Содержание, % в расчете	
			на оксид	на металл
1	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,853	1,50	1,28
2	CeO <sub>2</sub>	0,814	3,00	2,44
3	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,849	1,00	0,85
4	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,857	1,50	1,286
5	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,862	1,00	0,862
6	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,863	0,50	0,432
7	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,868	1,50	1,302
8	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,869	0,40	0,348
9	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,871	0,50	0,438
10	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,873	0,40	0,349
11	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,874	0,50	0,437
12	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,876	0,40	0,350
13	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,878	0,40	0,351
14	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,879	0,40	0,352
15	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,787	2,00	1,575
16	TiO <sub>2</sub>	0,879	2,00	1,758
17	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,652	0,20	0,130
18	K <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,699	1,00	0,699
19	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,819	1,00	0,819
20	HfO <sub>2</sub>	0,848	1,50	1,272
21	BeO	0,360	0,100	0,036

Таблица 5

Расчет отношения содержания циркония к гафния  
в эталонных образцах /состав образцов показан в табл.3/

№ эталонного образца	Суммарное содержание определяемых элементов, %	Содержание основного, %	Содержание ZrO <sub>2</sub> , %	Содержание HfO <sub>2</sub> , %	Отношение содержания ZrO <sub>2</sub> к HfO <sub>2</sub>
I	20,8	79,2	47,52	1,5	47,52:1,5 ≈ 32
II	10,4	89,6	53,76	0,75	53,76:0,75 ≈ 72
III	5,2	94,8	56,88	0,375	56,88:0,375 ≈ 152
IV	2,6	97,4	58,44	0,1875	58,44:0,1875 ≈ 312
V	1,3	98,7	59,22	0,0937	59,22:0,0937 ≈ 632
VI	0,65	99,35	59,61	0,0468	59,61:0,0468 ≈ 1274
VII	0,325	99,675	59,805	0,0234	59,805:0,0234 ≈ 2556
VIII	0,1625	99,8375	59,90	0,0117	59,90:0,0117 ≈ 5120



Уд анализа<sup>X)</sup>

## I. Подготовка пробы

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

Прокаленную пробу истарают в шаровой эксцентриковой мельнице до состояния пудры.

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

Для испарения порошков используют угольные электроды следующих размеров: диаметр электрода - 4,0 мм; диаметр канала - 3,0 мм; глубина канала - 7,0 мм; длина обточенной части - 10 мм.

На дно электрода помещают 5 мг смеси угольного порошка с фторосиликоном-1, а затем 15 мг пробы, смешанной с буферной смесью. Поверхность смеси смачивают грама каплями 3%-ного раствора полистирола в бензоле и с помощью стержня диаметром 1 мм делают в пробе канал для выхода газов. Непосредственно перед экспонированием электрод с пробой вкручивают в сушильном шкафу при 105-110°C в течение 30-40 мин. Для каждой пробы и для каждого эталонного образца готовят по два /или по четыре/ таких электрода.

## 2. Порядок выполнения анализа

Сначала фотографируют спектр в области 260-360 нм, в котором расположены аналитические линии всех определяемых элементов кроме празеодима и неодима.

Пробы, в которых был определен лантан, анализируют повторно, фотографируя спектр в области 420-470 нм. При этом определяют празеодим и неодим, которые не могли быть определены в области 260-360 нм, а также повторно определяют с большей чувствительностью самарий, лантан и церий.

X) Основные условия анализа даны в табл. 6.

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

Аппаратура и условия получения спектра	Характеристика условия анализа	
Спектрограф	ДСС-13 с решеткой 600 нтр/мм	
Дисперсия	0,4 нм/мм /1 порядок/	
Рабочая область спектра	1. 260-360 нм	2. 420-470 нм
Ширина щели спектрографа	0,01 мм	0,008 мм
Высота отверстия в диффрагме	2 мм	0,8 мм
Освещение щели	Стандартная граблиновая система	
Источники возбуждения	Угольный дуга постоянного тока силой 18 А. /проба в аноде/	
Форма и размеры электродов	<u>Нижний электрод</u>	<u>Верхний электрод</u>
	Диаметр конуса - 4 мм	Усеченный конус
	Диаметр канавки - 3 мм	Высота конуса - 8 мм
	Глубина канавки - 7 мм	Плоскость на конусе
	Длина обтечной части - 10 мм	конуса - 1 мм <sup>2</sup>
Состав основных эталонных образцов	Смесь химических реактивов ZnO <sub>2</sub> и SiO <sub>2</sub> /или марганец/ в отношении 6,7:3,3	
Состав эталонных образцов /порочков/	Основа, индифферентная по составу порочка и содержащая основные определяемые элементы	
Фторидная смесь /5 мг./ /комнат на два электрода/	Угольный порошок /50%/ и фтороцианат-4 /50%/	
Состав буферной смеси	36% LiF ; 36% графитового порошка; 11% микроалюма; 7,5% микрокремня; 4,0% BaCO <sub>3</sub> ; 6,5% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Соотношение проб и буферной смеси	1:1	
Количество смеси, помещаемой в электрод	15 мг	
Число повторных экспозиций	Четыре /во два в каждой области спектра/	
Условия экспонирования спектров	Фракционированное распаривание проб /для экспозиции по 1,5 мин /	
Фотопластики	СП-2 чувствительностью 15 ед. ГОСТа, размером 9x24 см	
Условия проявления	Проявитель Д-19; 4 мин при 20°C; фиксаж кислый	
Метод определения содержания	Метод трех эталонов	
Координаты градуировочного графика	$\left[ \lg I_{\lambda} ; \lg c \right] \times \left[ \lg \frac{I_{Zn}}{I_{Hf}} ; \lg \frac{C_{ZnO_2}}{C_{HfO_2}} \right] / \text{с учетом фона около аналитических линий} /$	

## 3. Испарение пробы и получение спектра

Электрод с пробой /он служит анодом/ устанавливает в нижний держатель штатива. Верхним электродом служит графитовый стержень диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус высотой 8 мм с меньшим основанием площадью  $1 \text{ мм}^2$ . С помощью подсветки электроды выводят на оптическую ось и устанавливают на расстоянии 3 мм друг от друга. Закрывают дуговой разряд, смыкая электроды при силе тока 8-10 А; при этом затвор спектрографа должен быть закрыт. Через 10 сек. электроды разводят на расстояние 3 мм, силу тока повышают до 18 А и открывают затвор спектрографа. Дуговой промежуток 3 мм во время экспозиции поддерживает постоянным. Приблизительно через 1,5 мин после начала горения дуги в течение нескольких секунд наблюдается "вспышка" /усиление яркости дуги/, которая указывает на окончание испарения основной, сравнительно летучей части пробы. После прекращения "вспышки" передвигают диафрагму<sup>х)</sup> на второе окошко, через которое экспонируют спектр пробы до полного ее испарения /также около 1,5 мин/. Рядом с этими спектрами фотографируют /используя третье окошко диафрагмы/ спектр железа, служащий репером при расшифровке спектрограмм. Спектр железа достаточно сфотографировать на фотопластинке всего два-три раза /например, в середине и с краев фотопластинки/.

На спектрографе ДФС-13 с решеткой 600 нтр/мм для каждого эталонного образца и анализируемой пробы фотографируют участки спектра 260-360 нм и 420-470 нм, а с решеткой 1200 нтр/мм - участки 260-300 нм, 300-360 нм и 420-470 нм.

Спектры эталонных образцов и анализируемых проб каждый раз фотографируют дважды /параллельные определения/ на двух фотопластинках, которые проявляют одновременно. Щель спектрографа освещают с помощью стандартной гребенчатой системы. Ширину щели спектрографа и высоту отверстия в диафрагме на промежуточном конденсоре гребенчатой осветитель-

х) Если передвинуть диафрагму раньше "вспышки", линии РЗЗ появятся не только в спектре I экспозиции, но и в спектре II экспозиции, что нарушит условия анализа.

ной системы подбирают заранее в зависимости от чувствительности фотопластинок таким образом, чтобы при экспонировании спектра пробы почернение фона в области 260 нм было не менее 0,1-0,2, а в области 320-360 нм и 420-470 нм - не более 0,5-0,8. Обычно при фотографировании на фотопластинках СИ-2 чувствительность 16 ад. ГОСТа в области 260-360 нм при ширине щели спектрографа 0,01 мм такие почернения фона можно получить при высоте отверстия диафрагмы 2 мм.

Чтобы уменьшить ширину щели щелевой призмы в области 420-470 нм, спектры обычно фотографируют при щели спектрографа шириной 0,008 мм через диафрагму с высотой отверстия 0,8 мм.

Кроме спектров проб и эталонных образцов на каждой фотопластинке фотографируют спектр железа через девятиступенчатый или трехступенчатый кварцевый ослабитель. В штатив устанавливают два железных стержня диаметром 6 мм и экспонируют спектр железа при силе тока 5 А с такой же экспозицией, что и пробы. Для уменьшения количества света уменьшают высоту отверстия в диафрагме /обычно до 0,5-0,8 мм/.

Для фотографирования спектра используют фотопластинки "микро", "СИ-2", типа "ЭС" и другие с достаточной чувствительностью.

Фотопластинки "СИ-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 I л. Продолжительность проявления - около 4 мин при 20°C.

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 I л. Продолжительность проявления - 5 мин при 20°C.

Фотопластинки фиксируют в кислом фиксаже стандартного состава.

## 4. 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<sup>4</sup> и таблицами<sup>12</sup> спектральных линий. При использовании таблицы 7 необходимо иметь в виду следующее:

1. В графе "Примечания" приведены только основные линии, перекрывающие аналитические. Более полные сведения о перекрытиях содержатся в инструкции ИСАМ № 177-С<sup>11</sup>.

2. Среди перекрывающих линий приведены также линии, не перекрывающие аналитические, но расположенные очень близко к ним: при недостаточном внимании их можно принять за аналитические. Против таких линий в графе "Примечания" указано, что эти линии к аналитическим "разрешаются".

3. Цифра, расположенная выше символа химического элемента /например,  $1a^9$ /, обозначает чувствительность спектральной линии по двенадцатибалльной шкале<sup>4</sup>.

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

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

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

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

Определение элементного состава и их содержания  
аналитическими линиями

№ п/п	Определенный элемент / в скобках погрешность измерения его атомов $\alpha - \beta / \lambda$	Аналитические линии	Потенциальная возможность (в-р)	Интенсивность определяемых элементов, %	Примечания
1	2	3	4	5	6
1. Лантан /5,56/	La <sup>9</sup> П 433,376	2,67	0,006-0,4	В спектре П эквивалентная концентрация элементов $\Sigma$ $\alpha - \beta$ / рас. $\Sigma$	
	La <sup>7</sup> П 426,950	4,34	0,1 -1,5		
	La <sup>10</sup> П 333,759	3,77	0,006-0,2		
	La <sup>9</sup> П 324,512	3,64	0,006-0,2		
	La <sup>7</sup> П 261,034	5,31	0,1 -1,5		
2. Церий / ~5,6/	Ce <sup>6</sup> П 456,246	3,19	0,1 -0,75	В спектре П эквивалентная концентрация элементов $\Sigma$	
	Ce <sup>6</sup> П 439,203	3,14	0,2 -1,5		
	Ce <sup>7</sup> П 423,991	3,40	0,025-0,4		
	Ce <sup>7</sup> П 320,171	4,73	0,04 -3,0		
3. Празеодим / ~5,58/	Pr <sup>7</sup> П 440,880	2,81	0,06 -1,0		
	Pr <sup>8</sup> П 422,298	2,99	0,015-0,1		
4. Неодим / ~5,5/	Nd <sup>5</sup> П 452,240	-	0,1 -1,5	В спектре П эквивалентная концентрация элементов $\Sigma$ и $\Sigma$ / > 3%/	
	Nd <sup>6</sup> П 430,357	2,88	0,025-0,75		
5. Самарий /5,6/	Sa <sup>8</sup> П 442,434	3,29	0,004-0,25		
	Sa <sup>7</sup> П 432,902	3,05	0,03 -0,5		
	Sa <sup>7</sup> П 336,586	-	0,06 -1,0		
	Sa <sup>6</sup> П 329,581	3,86	0,06 -1,0		
6. Европий /5,67/	Eu <sup>5</sup> П 272,778	4,54	0,008-0,5		
7. Гадолиний /6,162/	Gd <sup>10</sup> П 335,047	3,84	0,01 -0,75		
	Gd <sup>9</sup> П 333,139	3,72	0,01 -1,5		
	Gd <sup>10</sup> П 310,050	4,24	0,006-0,4		
8. Тербий /6,74/	Tb <sup>7</sup> П 329,317	-	0,025-0,4		
9. Диспрозий /6,20/	Dy <sup>9</sup> П 340,779	3,63	0,008-0,5	В спектре П эквивалентная концентрация элементов $\Sigma$ $\alpha - \beta$ / рас. $\Sigma$	
	Dy <sup>8</sup> П 345,435	3,64	0,015-0,5		
10. Гольмий /6,9/	Ho <sup>9</sup> П 339,903	-	0,01 -0,2	На носике $\Sigma$	
	Ho <sup>8</sup> П 341,646	-	0,01 -0,4		

1	2	3	4	5	6
11.	Зрбная /6,20/	кв <sup>8</sup> II 331,242	3,80	0,008-0,5	
12.	Тудная /6,20/	кв <sup>10</sup> II 313,388	3,95	0,006-0,4	
13.	Итгерская /6,20/	кв <sup>12</sup> II 328,937 кв <sup>11</sup> II 289,139 кв <sup>9</sup> II 297,059 кв <sup>8</sup> II 266,374	3,76 4,29 4,17 7,32	0,0004-0,01 0,003-0,1 0,006-0,4 0,05 -0,4	Слева линия кв /разрешается/
14.	Летевский /6,15/	кв <sup>11</sup> II 281,542 кв <sup>10</sup> II 291,139	4,74 6,02	0,0015-0,05 0,003-0,3	Может железо
15.	Витрий /6,25/	кв <sup>12</sup> II 437,494 кв <sup>11</sup> II 332,739 кв <sup>9</sup> II 320,028 кв <sup>8</sup> II 298,426	3,24 3,78 3,65 3,87	0,004-0,06 0,008-0,06 0,015-0,25 0,06 -2,0	
16.	Корый /6,2/	кв <sup>8</sup> II 289,174 кв <sup>9</sup> II 287,041	4,54 4,55	0,05 -2,0 0,03 -1,0	
17.	Славский /6,25/	кв <sup>11</sup> II 336,895 кв <sup>10</sup> II 322,980 кв <sup>9</sup> II 255,233 кв <sup>12</sup> II 424,682 кв <sup>10</sup> II 431,406	3,44 3,61 4,53 2,98 3,24	0,003-0,1 0,01 -0,2 0,05 -0,2 0,0008-0,01 0,01 -0,2	
18.	Борисский /9,02/	кв <sup>11</sup> II 313,042	3,76	0,002-0,03	
19.	Талый /7,76/	кв <sup>8</sup> I 271,467	3,82	0,06 -1,0	
20.	Вюбий /6,97/	кв 319,498 кв <sup>10</sup> II 309,417 кв <sup>8</sup> II 292,760 кв <sup>6</sup> II 291,180	3,71 4,02 4,25 4,08	0,04 -1,0 0,04 -1,0 0,15 -1,0 0,3 -2,5	
21.	Годский /7,04/	кв <sup>5</sup> II 264,729 кв <sup>9</sup> II 277,336 кв <sup>8</sup> II 273,860	5,72 5,26 5,13	0,08 -1,0 0,02 -1,0 0,015-2,5	Справа линия кв 277,350
22.	Перский /6,72/	кв II 272,993 кв II 258,340 кв II 285,606	- 4,95 5,14	- - -	

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

xx) "Слева" и "справа" от аналитической линии при таком положении фотоэлектрической линии, при котором коротковолновая часть спектра находится с левой ее стороны.

Химический состав важнейших минералов циркония

Минералы Оксиды, %вес.	Циркон	Портландит	Зидналит	Эксолит	Катаклит
$SiO_2$	32,0	24,0	46-51	46,7	42-46
$ZrO_2$	64,0	44,0	11-15	12,9	23-31
$HfO_2$	0,01-1,0	1,0-5,0	-	-	-
$ThO_2$	0,05-0,1	0,5-1,0	0,1-1,0	-	-
$U_3O_8$	0-0,05	0,5-3,0	-	-	-
$Th_2O_3$	0-0,5	0,5-5,0	0,3-7,0	2,5-3,0	0,2-0,5
$Nb_2O_5+Ta_2O_5$	-	0,1-1,0	0,05-1,7	0,30	-
$TiO_2$	следы		0,1-1,5	0,74	0,16-1,42
$Al_2O_3$	0,01-0,05	0,5-1,0	0-3,0	-	0,7-1,8
$FeO+Fe_2O_3$	0,1-1,0	1,0-5,0	0,6-7,0	3,5	0,5-3,0
$CaO$	0-0,5	0,5-2,0	11-15	5,8	0,2-6,5
$MgO$	0-0,5	0,3-1,0	0-0,3	0,24	0-0,30
$MnO$	-	0,05-0,5	0,3-2,5	11,0	0-0,03
$Na_2O+K_2O$	-	-	11-15	13,0	4,5-15
$H_2O$	0-0,5	0,5-10	0,20-3,16	1,80	7-10
$P_2O_5$	-	0,1-2,0	-	-	-

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

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

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



5. Построение характеристической кривой  
(Фотоматрица)

При незначительном ширине с большой дисперсией  $0,2-0,4$  мк/ можно строить характеристическую кривую по данным спектра железа, размещавшимся в зазоре между иочернения для кристаллов со средней дисперсией, тем как многие из этих линий размещаются на отдельных слабителях. Поэтому марки иочернений, построенные для построения характеристической кривой (Фотоматрица, полусфера, Фотоматрица полу-надежные железа в разных ступенях ослабления, фотоматрица через девятиступенчатые слабители. Для фотоматрицы спектра железа мале фотоматрица должна быть освещена равномерно по высоте. Это можно контролировать, сравнивая величину иочернений одной и той же линии в I и в IX ступенях слабителя, имеющих одинаковую пропускную способность: иочернения должны различаться не более, чем на 0,15.

Чтобы построить характеристическую кривую от минимального до максимального иочернений и провести ее по данным фотоматрицы три-четыре линии железа, строят для каждой линии отдельную кривую и графически соединяют их<sup>2</sup>. Для каждой области спектра /например, 260-360 мк и 420-470 мк/ строят свои характеристическую кривую, усредняя близкие по величине иочернения линий железа, полученных на двух параллельных фотоматрицах.

Значительно проще предлагаемый авторами инструкцией способ построения единой характеристической кривой с использованием многих линий железа, частные характеристические кривые которых объединяют не графически, а математически. Способ основан на том, что девятиступенчатые слабители обычно имеют равномерную градуировку, то есть логарифм пропускания света каждой следующей ступеньки отличается от логарифма пропускания предыдущей ступеньки приблизительно на одну и ту же величину. Это позволяет находить марки иочернений как среднее арифметическое из иочернений многих линий железа в разных ступенях слабителя /пример построения характеристической кривой этим способом дан в Приложении 2/.

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

## 6. Обработка результатов.

### Расчет содержания определяемых элементов

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

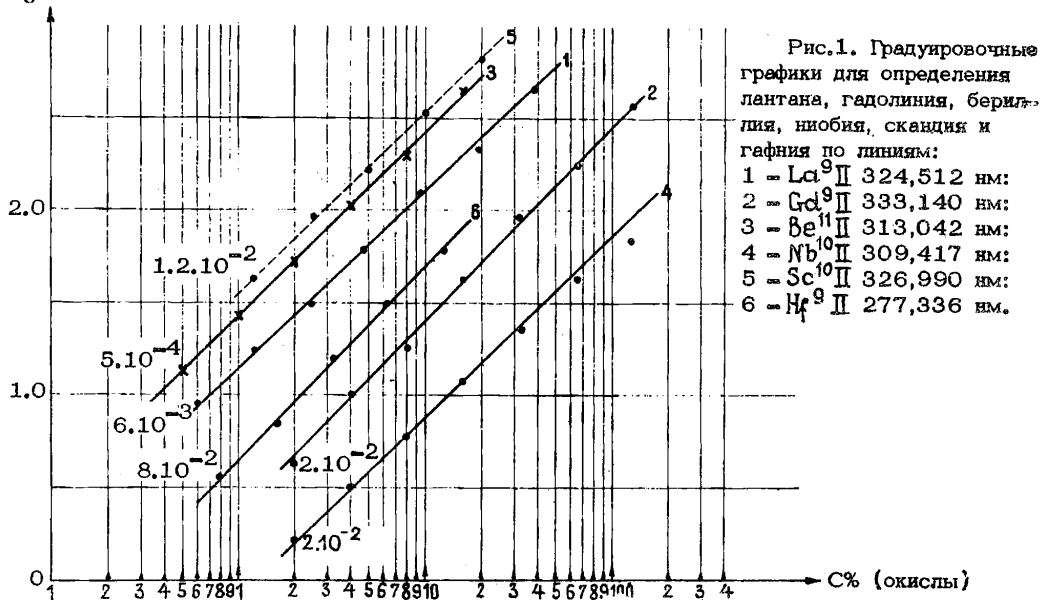
Чтобы учесть перекрытие какой-либо линии молекулярной полосой /например, полосой циана/, предварительно в каждом спектре к почернению фона около этой линии прибавляют величину  $S_{CN} - S_{\phi}$ , где  $S_{CN}$  - почернение полосы циана /или другой полосы/ в холостой пробе на месте аналитической линии,  $S_{\phi}$  - почернение фона в холостой пробе вблизи этой полосы. Точно так же учитывают примесь определяемых элементов /если она есть/ в основе, использованной для приготовления эталонных образцов.

Для каждой аналитической линии с помощью эталонных образцов строят градуировочный график в координатах  $[\lg J_{\lambda}; \lg C]$ , где  $C$  - содержание определяемого элемента в эталонных образцах /порочках/, выраженное в процентах оксида или металла. Типичные градуировочные графики для определения ряда элементов приведены на рис. 1.

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

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

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

$\lg \Delta \lambda$ 

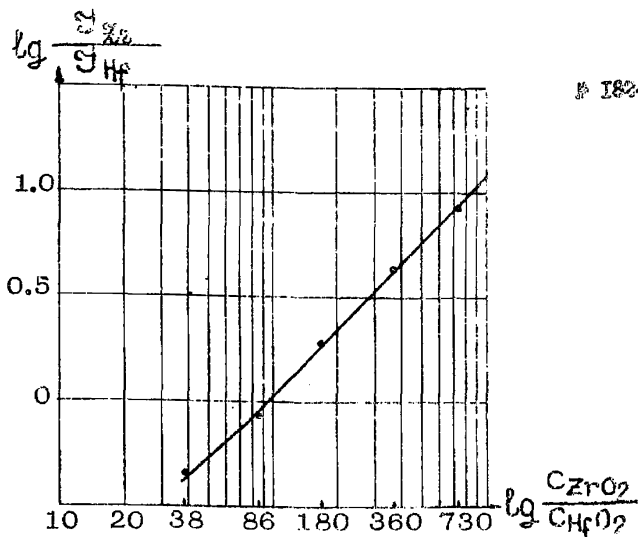


Рис. 2. Градуировочный график для определения отношения содержания циркония и гафния по аналитической паре Zr II 272,993 нм - Hf II 277,336 нм.

линия гафния/ строит градуировочный график в координатах:

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

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

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

#### Техника безопасности

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

## Литература

1. Авторское свидетельство № 674988. Логнинова Л.Г., Малюжкина М.М. "Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки", 1979, № 27, с.66.
2. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т.2. Изд-во "Наука", М., 1964.
3. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., ВНИМС, 1976.
4. Калиткин С.К., Замыatina Г.М. и др. Атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа. Аляма-Ата, изд-во АН КазССР, 1967.
5. Краснобаев А.А., Эмменский Н.Д., Старков В.Ф., Логнинова Л.Г. Редкие земли в цирконах Урала. "Геохимия", 1976, № 3, 378-389.
6. Леонычев А.Н., Червинская А.Д., Логнинова Л.Г. Эволюция состава редкоземельных элементов в породах и в цирконах гранеземит-гранит-щелочно-гранитового плутона Анкашляу. ДАН СССР, 1976, т. 223, № 2, стр. 454-457.
7. Кончих С.В., Недлер В.В., Райкбаум Я.Д., Уохлов В.В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. Д., "Недра", 1969, 78-80.
8. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ, ВНИМС, М., 1975.
9. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. ч.II, Техтеориздат, М.-Л., 1951.
10. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. "Недра", М., 1978.
11. Спектрографическое определение индивидуальных редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в минеральном сырье. Инструкция НСАМ № 177-С. М., ВНИМС, 1980.
12. Harrisson G.K. Wavelength tables of 100 000 spectrum lines. New-York, 1939.

Приложение I

Расхождения между повторными определениями,  
принятые в геодезических организациях ЧССР

Содержание, %	Расхождения, отн. %			
	La	Ge	Y	So
I - 1,99	26	32		32
0,5 - 0,99	30	35		35
0,2 - 0,499	36	39		40
0,1 - 0,199	41	42	38	44
0,05 - 0,099	46	46	48	49
0,02 - 0,049	50	52	58	55
0,01 - 0,019	54		65	60
0,005- 0,0099	57		72	63
0,002- 0,0049				69
0,001-0,0019				71
0,0005- 0,00099				75

Приложение 2

Пример построения единой характеристической  
кривой фотопластинки по большому числу линий  
спектра железа

Для построения единой (для двух фотопластинок) характеристической кривой выбирают на I фотопластинке в области спектра 420-470 нм не менее пяти любых линий железа различной интенсивности, в том числе не менее двух слабых линий. Эти линии фотометрируют во всех ступенях ослабителя и результаты записывают в виде таблицы (табл. 1). Таким же образом фотометрируют линии железа на II фотопластинке и результаты записывают в виде таблицы (табл. 2).

Данные табл. 1 и 2 переносят в табл. 3, располагая столбики почернений линий таким образом, чтобы в каждой строке находились близкие по величине почернения, и для каждой строки находят среднее арифметическое значение почернения  $\bar{S}$ .

Для фотографирования спектра железа использован девятиступенчатый кварцевый ослабитель УФ-28I, пропускная способность ступенек которого характеризуется данными, приведенными в табл. 4 (паспортные данные).

Таблица I

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

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

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

Таблица 2

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

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

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

Таблица 3

## Вычисление марок почернения

№ ли	Почернение линий железа, S .100										$\Sigma(S) \cdot 100$	Число линий n	$\bar{S} \cdot 100 = \frac{\Sigma(S)}{n} \cdot 100$
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
1	2		3	2,5	2						9,5	4	2,4
2	6	4	8	5	6						29,0	5	5,8
3	11	11	10,5	11,7	7,10						54	5	10,8
4	14	17	15,5	15,5	15	15					92	6	15,3
5	19	22	23	24	21	23					131	6	21,8
6	27	27	29	29	30	34					176	6	29,3
7	35	39	38,5	39	38	44	29				262,5	7	37,5
8	43	42	46	44	45	50	44				314	7	44,8
9		52				61	56	60			229	4	57,2
10						75	74	73	76		298	4	74,5
11						96	86	87	88	90	447	5	89,4
12							110	104	113	115	442	4	110,5
13							122	119	125	131	497	4	124,2
14							144	137	148	147	576	4	144,0
15								158	160	165	483	3	161,0
16								175	178	180	533	3	178,0
17									200	200	400	2	200,0
18										210	210	1	210,0



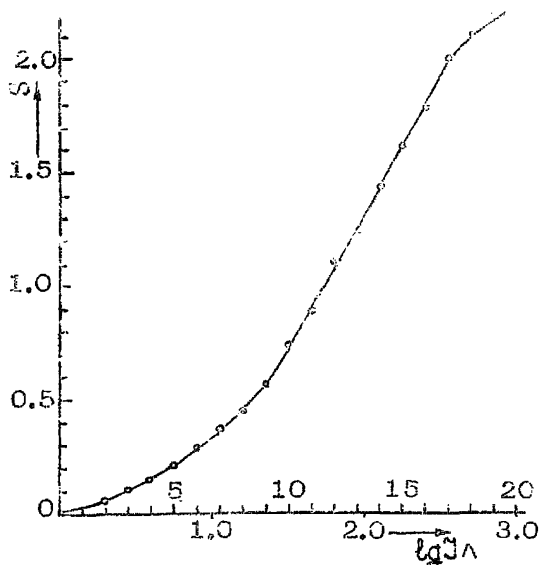


Рис.3. Единая характеристическая кривая для области спектра 420-470 нм.

Таблица 4

Характеристика девятиступенчатого кварцевого ослабителя  
УФ-28I (завдской № 700448)

Номер ступеньки ослабителя	Логарифм пропуска- ния света	Разность логарифмов пропускания сосед- них ступеней
1	2,00	0,16
2	1,84	
3	1,68	
4	1,54	
5	1,38	
6	1,22	
7	1,07	
8	0,93	
9	2,00	
Среднее		0,15

Находят разности между логарифмами пропускания света для соседних ступенек. Так как эти разности различаются мало, находят их среднее арифметическое значение (0,15). Принимая его за единицу шкалы на оси абсцисс и беря из табл. 3 значения  $\bar{S}$ , получают точки, соединяя которые строят единую характеристическую кривую для области спектра 420-470 нм (рис. 3). Характеристическую кривую для области 260-360 нм строят аналогично.

Изыятие из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-X	№ 103-X
№ 53-X	
№ 92-X	№ 113-X
№ 90-X	№ 115-X
№ 9-ИФ	№ 116-ИФ
№ 13-X	№ 119-X
№ 107-С	№ 141-С
№ 8-С	№ 150-С
№ 95-ИФ	№ 158-ИФ
№ 69-X	№ 163-X
№ 78-X	№ 174-X
№ 102-С	№ 177-С

Инструкция № 162-С

Заказ № 69. Л-89522. Подписано в печати 16/II-81г.  
Объем 1,8 уч.-изд.л. Тираж 700

Ротвипринт СЭИ ВИАС

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

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

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я  
 ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент и допустимому среднеквадратичному отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентированного инструкцией внутрилабораторного контроля <sup>*)</sup> (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале $99,6 \pm 1,50\%$	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 1,50\%$	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	0,33
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале $99,5 \pm 0,80\%$	
IV	Анализ технологических продуктов	Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 0,80\%$	
		Среднеквадратичное отклонение результатов определения не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
V	Анализ особо точный анализ геологических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
VI	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
VII	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
VIII	Полуполноценный анализ		Воспроизводимость определения 4-10 проб (интервалов) на один порядок содержания с доверительной вероятностью 68%
IX	Бачковенный анализ		Точность определения не проверяется

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

К л а с с и ф и к а ц и я  
 а н а л и т и ч е с к и х  
 м е т о д о в  
 а н а л и з а  
 м и н е р а л ь н о г о  
 с ы р ь я