

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



Научный совет по аналитическим  
методам

Спектральные методы

Инструкция №102-С

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ  
ЭЛЕМЕНТЫ, ИТ ТРИЙ, ТОРИЙ, СКАНДИЙ

МОСКВА  
1970

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 ВНИИСОМ.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВНИИСОМ, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от 1 ноября 1964 г. № 998;

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

Приложение № 3, § 8. Размещать инструкции на местах во избежание возможных искажений ~~размещением~~ только фотографическим или электрографическим путем.

**МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР**  
**Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе**

**Спектральные методы**  
**Инструкция №102-С**

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

**Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья.**  
**(ВИМС)**

**Москва , 1970**

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964г. инструкция № 102-С рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.  
(Протокол № 17 от 8.IV.1970г.)

Председатель НСАМ

В.Г.Софьянов

Председатель секции  
спектральных методов

А.К. Русанов

Ученый секретарь

Р.С. Фридман

Инструкция № 102-С рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 17 от 8.IV.70г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие.....  
С. И. В. 70г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ИТТРИЯ, ТОРИЯ И СКАНДИЯ  
В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ<sup>x)</sup>

Сущность метода

Разработанная Л.Г. Логиновой и М.М. Малашиной в спектральной лаборатории ИМГРЭ в 1964-68гг. методика количественного спектрального определения индивидуальных редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в редкоземельном минеральном сырье на спектрографе ДФС-13 с решеткой 600 штр/мм является усовершенствованным вариантом предложенного А.К. Русановым, В.М. Алексеевой, Н.В. Ильясовой и В.Г. Хитровым метода количественного определения индивидуальных р.з.э., иттрия и тория в силикатных горных породах на спектрографе ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм<sup>8</sup>.

Методика заключается в испарении анализируемого образца в смеси с буферным порошком из канала угольного электрода в электрической дуге и измерении интенсивности спектральных линий определяемых элементов фотографическим путем.

Буферная смесь, служащая для устранения влияния состава образцов на результаты анализа, состоит из 45% порошка, имитирующего состав силикатной горной породы ("силикатная смесь").

x) Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ИМГРЭ, 1968г.

45% угольного порошка и 10% углекислого бария. № Г02-С

"Силикатную смесь" используют также для разбавления образцов, богатых редкими землями, и, кроме того, в качестве основы при изготовлении стандартных образцов. "Силикатная смесь" состоит из 59% кварца, 40% микроклина и 1% окиси железа.

Анализируемые пробы (горные породы; предварительно разбавленные "силикатной смесью" минералы и выделенные суммы окислов р.з.э.) разбавляют буферной смесью в отношении 1:2. При таком разбавлении состав силикатных горных пород, породообразующих и акцессорных минералов в достаточной степени нивелируется по основным компонентам и приближается к составу стандартных порошков.

Барий, вводимый в виде углекислой соли, стабилизирует температуру дуги, уменьшает влияние состава анализируемых проб на результат анализа и повышает его воспроизводимость.

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

В качестве внутреннего стандарта используют европий, содержание которого в сумме редких земель в среднем не превышает 0,5%<sup>1</sup>. Поэтому появление линий европия в спектре горных пород, богатых редкими землями, или в спектре предварительно разбавленных редкоземельных минералов наименее вероятно. Европий вводят в буферную смесь в виде окиси ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) в количестве 0,045%<sup>х</sup>).

Барий, рекомендованный ранее в качестве внутреннего стандарта<sup>8</sup>, может быть использован лишь при анализе выделенной суммы окислов р.з.э., так как редкоземельные элементы и барий различно реагируют на изменение температуры облака дуги, вызываемое изменением концентрации щелочных элементов (натрия и калия) в образце, а это может быть причиной возникновения систематических ошибок при анализе горных пород и минералов.

х) В пробах, богатых европием, редкие земли определяют по абсолютной интенсивности спектральных линий с учетом фона.

Источником возбуждения служит дуга переменного тока силой 20 а или дуга постоянного тока силой 18 а.

Ввиду того, что редкоземельные элементы обладают сложными многолинейными спектрами, для анализа используют дифракционный спектрограф ДФС-13 (лучше с решеткой 1200 штр/мм) и устанавливают узкую щель (0,010-0,015 мм).

Каждую анализируемую пробу фотографируют в двух (при решетке 600 штр/мм) или в трех (при решетке 1200 штр/мм) областях спектра, чтобы использовать наиболее чувствительные, свободные от перекрытий линии редкоземельных элементов.

Определение выполняют по методу трех эталонов. Стандартными образцами (эталоны) служат смеси чистых окислов редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия с "силикатной смесью". Можно использовать в качестве основы также искусственную смесь реактивов того же химического состава.

Методика рекомендуется для определения редкоземельных элементов, иттрия, скандия и тория в силикатных горных породах, в породообразующих минералах, а также в собственно редкоземельных минералах за исключением тантало-титано-ниобатов. Методика рекомендуется также для анализа суммы окислов редкоземельных элементов, выделенных из природных материалов химическим путем.

Методика опробована при анализе силикатных горных пород с повышенным содержанием р.з.э., аксессуарных и породообразующих минералов, сухих остатков природных вод и сумм окислов редких земель, химически выделенных из горных пород, руд и минералов.

Прямое спектральное определение всей гаммы редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в природном материале с повышенным содержанием окисей титана (выше 10%), железа (выше 20%), марганца (выше 3%), ниобия (выше 5%), тантала (выше 10%), урана (выше 1%), циркония, никеля, кобальта, хрома, тория (выше 10% каждого), кальция (выше 30%) и других элементов вызывает значительные затруднения при использовании решетки 600 штр/мм, так как многие из аналитических линий р.з.э. перекрываются теми или иными линиями перечисленных выше элементов.

Чувствительность определения большей части индивидуальных редкоземельных элементов составляет  $10^{-3}$  -  $10^{-2}\%$ . Практически, при сумме окислов р.з.э. в пробе 0,01-0,03% такая чувствительность позволяет определять один-три элемента (итрий, иттербий, лантан). При сумме р.з.э. 1-1,5% определяют всю гамму редкоземельных элементов за исключением европия, который используют в качестве внутреннего стандарта.

Оптимальное суммарное содержание окислов р.з.э. при использовании решетки 600 штр/мм составляет 1,0-3,5%. Поэтому редкоземельные и другие минералы, в которых сумма окислов р.з.э. составляет более 3,5%, а также выделенные суммы окислов р.з.э. анализируют после предварительного разбавления. Степень разбавления пробы зависит от предполагаемого содержания суммы р.з.э. в минерале. Перечень редкоземельных минералов и приблизительные коэффициенты их разбавления, рассчитанные на основании литературных данных<sup>9</sup>, приведены в Приложении I.

Если сумма окислов р.з.э. в минерале составляет меньше 3,5%, то такие минералы большей частью анализируют без разбавления. Перечень этих минералов дан в Приложении 2.

Если требуется полная расшифровка состава редких земель, а суммарное содержание р.з.э. меньше 0,5%, то прибегают к предварительному выделению суммы окислов р.з.э. Для этого может быть применен любой химический метод, обеспечивающий количественное выделение суммы окислов р.з.э. из анализируемого материала<sup>2, 10</sup>. Описание рекомендуемого химического метода выделения чистой суммы окислов р.з.э., иттрия, скандия и тория приведено в Приложении 3.

В приложении к Инструкции по внутрилабораторному контролю<sup>8</sup> отсутствуют допустимые расхождения для индивидуальных редкоземельных элементов, а нормируется только их сумма. Поэтому в табл. I приведены расхождения между повторными определениями р.з.э., иттрия и скандия, рассчитанные по результатам, полученным в спектральной лаборатории ИМГРЭ.

Точность определения тория при его содержании 0,01-0,499%



№ 102-С

соответствует удвоенным допустимым расхождениям<sup>8</sup>,  
то есть торий определяют по IV категории классификации.

Таблица I

Расхождения между повторными определениями р.з.э.  
иттрия и скандия

№ пп	Фиксированные значения интервалов содержаний, %	Расхождения между повторными определениями отн. %
9	I-I,99	36
10	0,5-0,99	39
11	0,2-0,499	42
12	0,1-0,199	48
13	0,05-0,099	51
14	0,02-0,049	55
15	0,01-0,019	62
16	0,005-0,0099	66
17	0,002-0,0049	71
18	0,001-0,0019	78

Примечание к табл. I Величины расхождений между параллельными определениями рассчитаны, так же, как и в таблице допустимых расхождений в приложении к Инструкции по внутрилабораторному контролю<sup>8</sup>, и соответствует коэффициенту вариации метода для различных элементов от 10 до 25% (в зависимости от концентрации элемента).

#### Реактивы и материалы

1. Кислота соляная х.ч., разбавленная 1:1
2. Барий углекислый ч.д.а.
3. Окислы иттрия и редкоземельных элементов (лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лите-

ция) по РЭТУ №№ I072-I085 или I сорта х)

4. Окись скандия "0С-99" х).
5. Двуокись тория х.ч. х).
6. Окись железа ч.д.а.
7. Спирт этиловый.
8. Электроды угольные марки "С-1" и угольный порошок марки ос.ч. -4.
9. Кварц. Отбирают чистые кристаллы кварца без видимых включений других минералов. Кристаллы кварца для разрушения нагревают в муфельной печи при  $1200^{\circ}\text{C}$ , затем измельчают до пудры. Порошок промывают дважды соляной кислотой 1:1, затем декантацией дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу.
10. Микроклин. Отбирают чистые кристаллы микроклина без видимых включений других минералов, разбивают и истирают до пудры.

Содержание примесей в полученных порошках проверяют полуколичественным спектральным анализом. Кварц и микроклин не должны содержать редкоземельных элементов, а содержание таких элементов, как титан, цирконий, ниобий, тантал, никель, кобальт, должно быть минимальным (тысячные доли процента.)

11. Фотопластинки "спектрографические, тип П" чувствительность I6 или 22 ед. ГОСТа, размером 9 x 24 см.

12. Обычные реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.

13. Буферная смесь. Приготавливают смесь, состоящую из 45% "силикатной смеси", 45% угольного порошка и 10% углекислого бария. В смесь вводят также 0,045% окиси европия ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) хх). Для проверки чистоты смесь испаряют, как описано в разделе "Ход анализа" ххх).

х) Чистоту реактивов проверяют полуколичественным спектральным методом.

хх) Концентрацию внутреннего стандарта уточняют в соответствии с чувствительностью используемых фотоматериалов.

ххх) На спектрограмме не должны появляться наиболее чувствительные линии редкоземельных элементов  $\gamma$  П 328,937 нм,  $\gamma$  П 324,228 нм и  $\lambda$  П 433,373 нм.

14. Основа для приготовления стандартных образцов ("Силикатная смесь"). Смесь состоит из 59% порошка кварца, 40% порошка микроклина и 1% окиси железа. Чтобы убедиться в отсутствии редкоземельных элементов, 0,050 г полученной смеси и 0,100 г буферной смеси (не содержащей окиси европия) испаряют, как описано в разделе "Ход анализа".

Если принять, что состав микроклина отвечает теоретическому, то полученная "силикатная смесь" содержит 84,85%  $\text{SiO}_2$ , 7,65%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,16%  $\text{CaO}$ , 0,06%  $\text{MgO}$ , 0,63%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 5,5%  $\text{K}_2\text{O}$ .

Если не имеется достаточно чистого кварца и микроклина, то можно использовать искусственную смесь химических реактивов приблизительно того же состава:

кислота кремневая <sup>х)</sup>	х.ч.	- 85 г;
окись алюминия ч.д.а.		- 7,5 г;
окись железа ч.д.а.		- 1 г;
калий углекислый ч.д.а.		- 9 г.

Смесь сплавляют в муфельной печи при 900-1000°C в течение 2-3 час. Остывший сплав дробят и истирают до -200 меш.

15. Стандартные образцы. Готовят две исходные смеси окислов - А и Б, состав которых представлен в табл.2 и 3. Все окислы редкоземельных элементов предварительно прокаливают в муфельной печи до постоянного веса в фарфоровых тиглях при 800°C<sup>хх)</sup>.

Для приготовления 1 г головного стандартного образца серии "А" отвешивают на аналитических весах 0,120 г исходной смеси "А" и 0,880 г основы; для приготовления 1 г головного стандартного образца серии "Б" - 0,109 г исходной смеси "Б" и 0,891 г основы.

Стандартные образцы с меньшим содержанием определяемых элементов готовят последовательным разбавлением головного стандартного образца основой в отношении 1:1. Таким образом готовят всю серию стандартных образцов, состав которых указан в табл.4

х) Кремневую кислоту предварительно прокаливают при 900°C 2-3 часа.

хх) Окись лантана прокаливают в платиновой чашке при 600°C. Пользоваться фарфоровыми тиглями нельзя, так как при этой температуре окись лантана может сплавиться с глазурью фарфорового тигля.

№ 102-С  
Таблица 2

Состав исходной смеси "А"

№ пп	Оксид	РЭУ	Содержание по РЭУ, %	Вес (X) оксида в смеси, г	Содержание оксида в смеси, %
1	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Л-1	99,83	0,75	14,0
2	CeO <sub>2</sub>	С	-	1,50	28,04
3	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	П-1	99,50	0,50	9,35
4	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Н-1	-	0,75	14,0
5	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1077-63	99,83	0,50	9,35
6	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1079-63	99,93	0,75	14,0
7	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1081-63	99,85	0,50	9,35
8	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ОС- 99	-	0,10	1,88
9	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1072-63	99,95	0,10	1,88

Таблица 3

Состав исходной смеси "Б"

№ пп	Оксид	РЭУ	Содержание по РЭУ, %	Вес (XX) оксида в смеси, г	Содержание оксида в смеси, %
1	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Л-1	99,83	0,75	12,5
2	CeO <sub>2</sub>	С	-	1,00	16,7
3	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1077-63	99,83	0,25	4,17
4	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1079-63	99,93	0,75	12,5
5	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1080-63	99,43	0,20	3,33
6	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1081-63	99,85	0,25	4,17
7	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1082-63	99,87	0,20	3,33
8	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1083-63	99,93	0,25	4,17
9	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Т-1	-	0,20	3,33
10	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1085-63	99,96	0,20	3,33
11	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1086-63	99,90	0,20	3,33
12	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1072-63	99,95	0,75	12,5
13	ThO <sub>2</sub>	х.ч.	-	1,00	16,7

X/ Расчет сделан на 5,45 г смеси

XX/ Расчет сделан на 6,00 г смеси.

Таблица 4

Содержание редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия  
в стандартных образцах

№ № стан- дартных образцов	Серия "А" (Цериевая группа)				Серия "Б" (Иттриевая группа)			
	Содержание окислов, %				Содержание окислов, %			
	Церий	гадолиний лантан неодим	празеодим самарий диспрозий	иттрий скандий	Иттрий лантан гадолиний	церий торий	самарий диспрозий эрий	лутеций тербий тулий гольмий иттербий
1	3,00	1,50	1,00	0,20	1,50	2,00	0,50	0,40
2	1,50	0,75	0,50	0,10	0,75	1,00	0,25	0,20
3	0,75	0,375	0,25	0,050	0,375	0,50	0,125	0,10
4	0,375	0,188	0,125	0,025	0,188	0,25	0,0625	0,050
5	0,188	0,094	0,0625	0,0125	0,094	0,125	0,0312	0,025
6	0,094	0,047	0,0312	0,00625	0,047	0,0625	0,0156	0,0125
7	0,047	0,0234	0,0156	0,00312	0,0234	0,0312	0,0078	0,00625
8	0,0234	0,0117	0,0078	0,00156	0,0117	0,0156	0,0039	0,00312
9	0,0117	0,0059	0,0039	0,00078	0,0059	0,0078	0,00195	0,00156

Чтобы учесть наложение на аналитические линии полос циаана или SiO и линий железа, входящих в "силикатную смесь" и буферный порошок, используют "нулевой" стандартный образец—"силикатную смесь", не содержащую редкоземельных элементов.

Все смеси (исходные смеси окислов, стандартные образцы и т.д.) готовят тщательным истиранием навесок порошков в агатовых ступках с добавлением этилового спирта из расчета 10 мл на 1 г изготавливаемой смеси. Смесь смачивают до получения кашицы и затем тщательно истирают до полного испарения спирта. Остатки спирта удаляют высушиванием смеси в сушильном шкафу при 105-110°C.

Каждый стандартный образец смешивают в весовом отношении 1:2 с буферной смесью и тщательно истирают с добавлением спирта.

#### Аппаратура и оборудование

1. Спектрограф ДФС-13 с решеткой 600 или 1200 лтр/мм.
2. Генератор дуги переменного тока ДГ-2 или ртутный выпрямитель ВАР-14, ВАРС-275 и др.
3. Штатив дуговой вертикальный с осветителем и с электроблокировкой (например, из комплекта "АС").
4. Реостат регулировочный, рассчитанный на силу тока дуги до 25 а.
5. Микрофотометр МФ-2.
6. Спектропроектор ПС-18 или другой марки.
7. Расчетная доска для перехода от почернений спектральных линий к интенсивностям со шкадой поправок на величину фона<sup>7</sup>.
8. Весы аналитические АДВ-200 или другой марки.
9. Весы торсионные ВТ-500 и ВТ-20.
10. Станок и фрезы для заточки электродов.
11. Ступки агатовые или яшмовые, диаметром 60 и 100 мм.
12. Эксцентриксовая шаровая мельница.

I. Анализ силикатных горных пород

Навеску 0,030 г анализируемого образца, истертого до пудры (40-50 мкм) смешивают с 0,060 г буферной смеси и тщательно истирают с добавлением спирта.

Полученной смесью наполняют отверстия четырех (при использовании решетки 600 штр/мм) или шести (при использовании решетки 1200 штр/мм) цилиндрических электродов, имеющих следующие размеры:

1. Диаметр электрода - 4 мм;
2. Диаметр канала - 1,5 мм;
3. Глубина канала - 8 мм;
4. Длина обточенной части - 10 мм

Электрод устанавливают в нижний держатель штатива. Верхним электродом служит угольный стержень диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус высотой 8 мм, с диаметром меньшего основания 0,5 мм. Электроды выводят с помощью подсветки на оптическую ось на расстоянии 3 мм друг от друга.

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

При использовании дуги переменного тока соединяют электроды и включают генератор ДГ-2, соблюдая те же условия. В течение 5 сек. силу тока поддерживают равной 10а, затем электроды разводят на расстояние 3 мм, а силу тока одновременно повышают до 20а. После полного выгорания пробы, на что требуется 3,5-4 минуты, генератор немедленно выключают, так как в противном случае сильно возрастает интенсивность полос циана в области 420-470 нм, что затрудняет анализ. Дуговой промежуток 3 мм во время экспозиции поддерживают постоянным.

Каждый стандартный и анализируемый образец фотографируют дважды на двух фотопластинках, которые проявляют одновременно. Спектрограммы получают при следующих условиях:

1. Спектрограф ДФС-13 с решеткой 600 штр/мм (дисперсия 0,4 нм/мм) или 120 штр/мм (дисперсия 0,2 нм/мм).

2. Освещение щели - стандартная трехлинзовая система.

3. Ширина щели - 0,010 мм (для дисперсии 0,4 нм/мм) или 0,015 мм (для дисперсии 0,2 нм/мм).

4. Фотографируемые участки спектра:

при дисперсии 0,4 нм/мм - 250-350 нм и 420-470 нм

при дисперсии 0,2 нм/мм - 250-300 нм, 300-350 нм и 420-470 нм

**ПРИМЕЧАНИЕ:** Так как в большинстве случаев в природных образцах преобладает цериевый состав редких земель, то сначала определяют элементы этой группы и скандий (стандартные образцы серии "А", видимая область спектра). При этом определяют также итрий по линии  $\lambda_{\text{П}} 439,8$  нм. Если его содержание менее 0,02%, то ограничиваются определением элементов цериевой группы. Если в образце преобладает иттриевая группа, то сначала определяют элементы этой группы и торий (стандартные образцы серии "Б", ультрафиолетовая область спектра).

5. Высоту отверстия диафрагмы на промежуточном конденсаторе трехлинзовой осветительной системы подбирают заранее в зависимости от чувствительности фотопластинок таким образом, чтобы почернение фона в области спектра 250 нм было не менее 0,1-0,2, а в области 320-350 нм не более 0,5-0,6.

6. На щель устанавливают 4-5 ступенчатую диафрагму с высотой ступеньки 0,3 - 0,4 мм. После каждого 3-4-х спектров, полученных без передвижения кассеты, рядом с ними фотографируют спектр железа ("встк").

7. Фотопластинки "спектрографические, тип П" проявляют в контрастном проявителе Д-19 (рецепт № 27) следующего состава<sup>6</sup>:

метол	- 2,2 г
сульфит натрия безводный	- 96 г;
гидрохинон	- 8,8 г;



сода безводная - 48г;  
калий бромистый - 5г;  
вода - до 1л.

№ 102-С

Проявлять при 20°С около 4 минут.

Кроме спектров образцов, на той же фотопластинке фотографировать спектр железа через 9 ступенчатый кварцевый ослабитель. Для этого в штатив устанавливают два железных стержня диаметром 6 мм и экспонируют спектр железа при силе тока 5а с такой же экспозицией, что и образцы.

Для уменьшения количества света уменьшают высоту отверстия в диафрагме.

После обработки фотопластинок рассматривают полученные спектрограммы и, руководствуясь табл.5 и 6, выбирают аналитические линии, учитывая возможные их перекрытия<sup>х)</sup>.

Фотометрируют выбранные аналитические линии и фон возле них<sup>хх)</sup>.

Тонкие резкие линии фотометрируют при узкой щели микрофотометра (0,15-0,20 мм). Линии, имеющие тонкую структуру, состоящую из нескольких компонентов, неразрешаемых спектрографом (гольмий, празеодим, тербий, тулий), или имеющие диффузный характер, фотометрируют при более широких щелях прибора (0,25-0,30 мм). Аналитические линии в спектрах стандартных и анализируемых образцов фотометрируют всегда при одной и той же ширине щели микрофотометра.

Если аналитические линии перекрыты полосами циана, фотометрируют также эту полосу на месте линии и фон около нее в спектре "нулевого" эталона.

Для построения характеристической кривой фотопластинки фотометрируют линии железа в разных ступеньках ослабителя. Подробнее это изложено в специальных руководствах, например, в книге В.К. Прокофьева<sup>7)</sup>.

Вдоль ступенек ослабителя фотометрируют разные по интен-

---

х) Для этого можно воспользоваться атласами спектральных линий<sup>4), 5)</sup>.

хх) Если почернение фона различно по обе стороны от аналитической линии, измеряют фон слева и справа от линии и находят среднее значение.

сивности линии железа, почернения которых изменяются от 0,02 до 2,2.

Значения логарифмов пропускания ступенек ослабителя указаны в паспорте ослабителя. Градуировку ослабителя следует периодически проверять<sup>8</sup>.

При малых почернениях правильность результатов в значительной степени зависит от тщательности, с которой строится область недодержек характеристической кривой. Поэтому необходимо располагать достаточным количеством марок почернения, значения которых близки к почернениям фона около аналитических линий (фотометрирует несколько линий)<sup>4</sup>. При работе с приборами большой дисперсии (0,2-0,4 нм/мм) нельзя строить характеристическую кривую по линиям спектра железа, рекомендованным в качестве марок почернения для дуги постоянного и переменного тока<sup>7</sup>, так как некоторые из них разрешаются на отдельные компоненты. В каждой области спектра (напр., 250 нм - 350 нм и 420 нм - 470 нм) строят по одной характеристической кривой. При этом используют линии железа, длины волн которых наиболее близки к длинам волн большинства аналитических линий определяемых элементов.

По характеристической кривой фотопластины с помощью расчетной доски переходят от почернений линий к логарифмам их интенсивностей и учитывают фон<sup>х</sup>). При этом используют одну линию сравнения для всех аналитических линий определяемых элементов (расположенных на одной фотопластинке), независимо от длины их волны.

Далее находят величину  $\lg \frac{J_{ан}}{J_{ср}} = \lg J_{ан} - \lg J_{ср}$ , где  $J_{ан}$  и  $J_{ср}$  - интенсивности линии определяемого элемента и линии сравнения. Значения для параллельных экспозиций усредняют.

х) Если аналитическая линия перекрыта полосой циана или другой полосой, к почернению фона около аналитической линии прибавляют величину  $J_{сн} - J_{сф}$ , где  $J_{сн}$  - почернение полосы в "нулевом" стандартном образце на месте аналитической линии, а  $J_{сф}$  - почернение фона вблизи этой полосы.

## № 102-С

С помощью стандартных образцов строят градуировочные графики в координатах ( $\lg \frac{I_{\text{ан}}}{I_{\text{ср}}}$ ;  $\lg C$ ), где  $C$  - содержания определяемых элементов в стандартных образцах. Типичные градуировочные графики представлены на рис.1. Так как анализируемые и стандартные образцы готовят аналогично, то никакие расчеты не нужны, и определяемые концентрации находят непосредственно по градуировочным графикам.

Если содержание определяемых элементов в анализируемых образцах достаточно велико (например, при анализе выделенных сумм окислов р.з.э.), и почернения линий соответствуют области нормальных почернений характеристической кривой фотоластинки (почернения от 0,5 до 2,0 при почернении фона 0,2-0,3), то градуировочные графики строят в координатах ( $\Delta S$ ;  $\lg C$ ), где  $\Delta S$  - разность между почернениями аналитической линии и линии сравнения. Предварительно из почернения аналитических линий и линий сравнения вычитают почернение фона. Типичные градуировочные графики для анализа по разности между почернениями представлены на рис.2.

## II. Анализ редкоземельных и других минералов.

Навеску анализируемого материала 10-20 мг<sup>x</sup>) помещают в фарфоровый или платиновый тигель и прокаливают в муфельной печи при 950-1000° С в течение полутора часов. Прокаленную навеску количественно переносят в ступку и тщательно смешивают с таким количеством "силикатной смеси", чтобы в полученной смеси содержалось не более 3% р.з.э. (при этом руководствуются таблицей Приложения I и 2). Из этой смеси берут навеску 0,030 г и далее поступают, как описано в разделе "Анализ силикатных горных пород". Полученные содержания определяемых элементов умножают на коэффициент предварительного разбавления.

Если нужно определить европий, его вводят в стандартные образцы серии "Б" в такой же концентрации, как и диспрозий,

---

x) Навеску берут на торсионных весах ВТ-20 или на полумикро-весах.

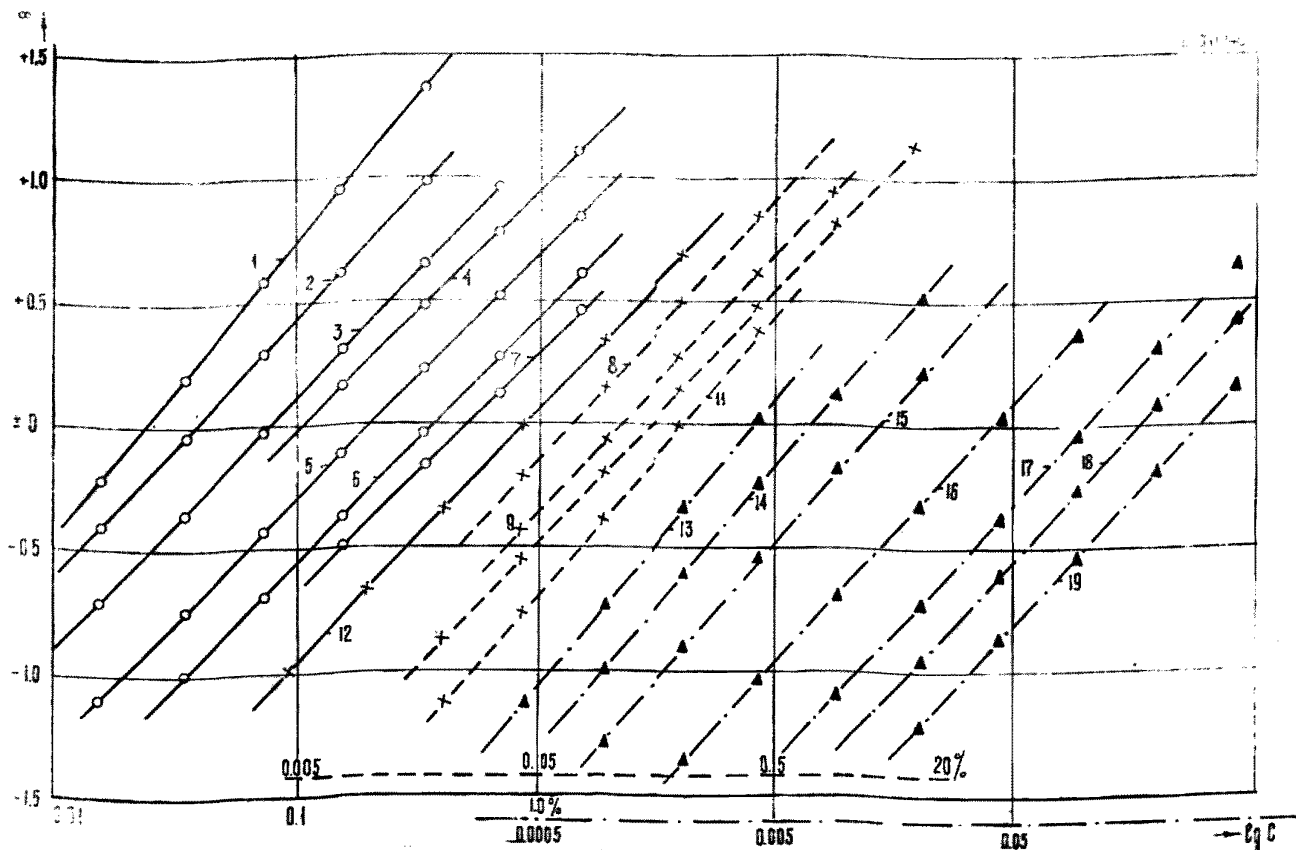


рис. 1 Градуировочные графики для определения редкоземельных элементов иттрия, скандия и тория по логарифмам относительной интенсивности спектральных линий.

- 1 -  $\text{Lu}_1^3$ -430,357 нм/фон; 2 -  $\text{La}_1^3$ -324,512 нм/ $\text{Eu}_1^3$ -281,595 нм;
- 3 -  $\text{Y}_1^3$ -320,332 нм/ $\text{Eu}_1^3$ -281,595 нм; 4 -  $\text{Ce}_1^3$ -320,171 нм/ $\text{Eu}_1^3$ -272,778 нм;
- 5 -  $\text{Er}_1^3$ -301,014 нм/ $\text{Eu}_1^3$ -272,778 нм; 6 -  $\text{La}_2^3$ -426,949 нм/ $\text{Eu}_1^3$ -462,722 нм;
- 7 -  $\text{La}_2^3$ -261,033 нм/ $\text{Eu}_1^3$ -271,70 нм; 8 -  $\text{Sm}_1^3$ -336,586 нм/фон;
- 9 -  $\text{Y}_1^3$ -303,829 нм/ $\text{Eu}_1^3$ -272,778 нм; 10 -  $\text{Pr}_1^3$ -287,041 нм/ $\text{Eu}_1^3$ -281,595 нм;

- 11 -  $\text{Pr}_1^3$ -422,298 нм/фон; 12 -  $\text{Er}_1^3$ -381,242 нм/ $\text{Eu}_1^3$ -272,778 нм;
- 13 -  $\text{Y}_1^3$ -328,937 нм/фон; 14 -  $\text{Ce}_1^3$ -424,688 нм/ $\text{Eu}_1^3$ -462,722 нм;
- 15 -  $\text{La}_1^3$ -261,542 нм/ $\text{Eu}_1^3$ -272,778 нм; 16 -  $\text{Nd}_1^3$ -345,60 нм/фон;
- 17 -  $\text{Y}_1^3$ -289,138 нм/ $\text{Eu}_1^3$ -281,595 нм; 18 -  $\text{Tb}_1^3$ -321,995 нм/ $\text{Eu}_1^3$ -281,595 нм;
- 19 -  $\text{Tb}_1^3$ -266,922 нм/ $\text{Eu}_1^3$ -271,70 нм.

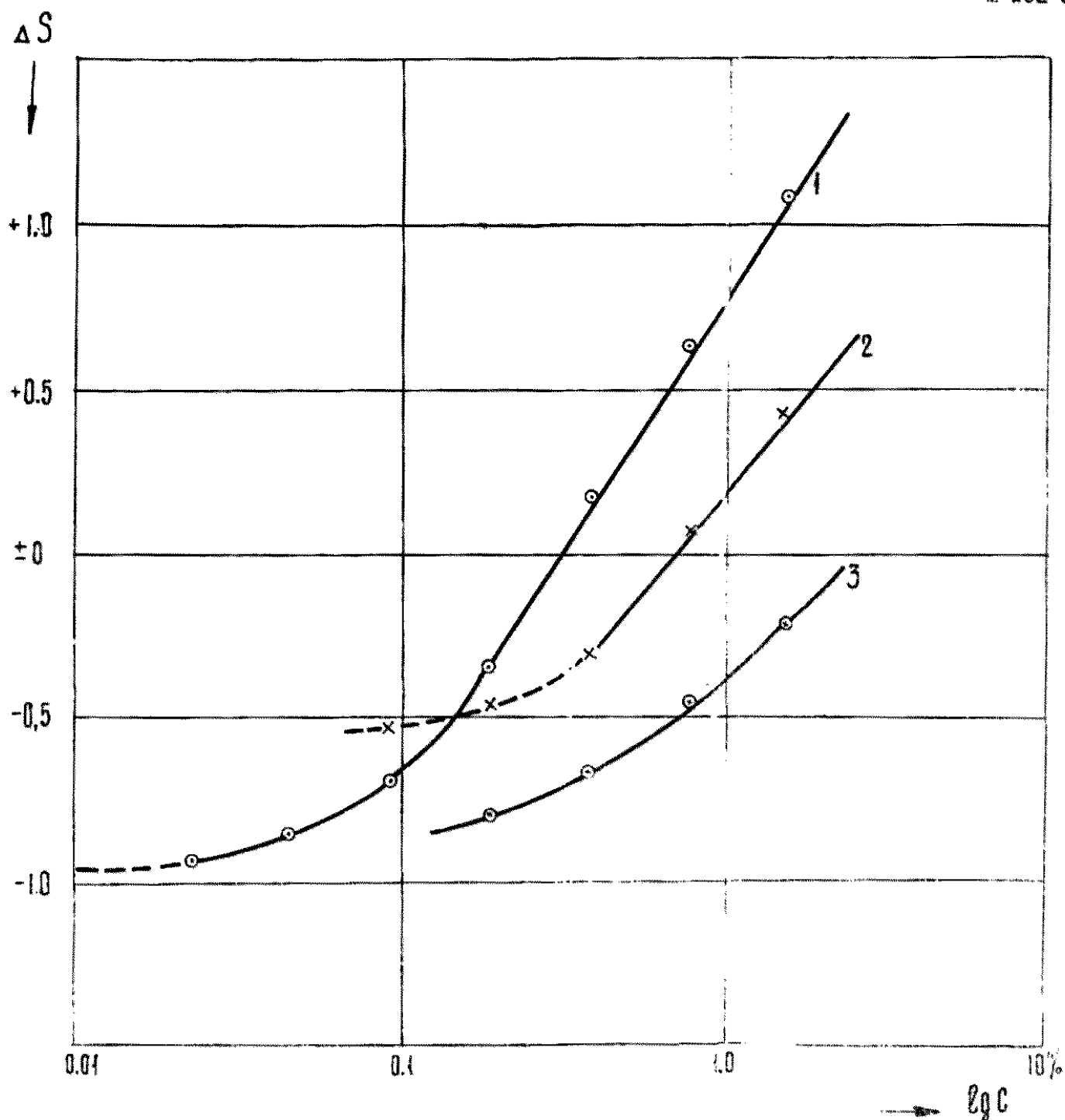


Рис. 2 Градуировочные графики для определения лантана по разности почернений.

1-  $La_{\text{II}}^{\text{III}}$  - 324,512/  $Eu_{\text{II}}^{\text{III}}$  - 231,355 нм;  
 2-  $La_{\text{II}}^{\text{III}}$  - 426,949/  $Eu_{\text{II}}^{\text{III}}$  - 462,722 нм;  
 3-  $La_{\text{II}}^{\text{III}}$  - 261,083/  $Eu_{\text{II}}^{\text{III}}$  - 271,70 нм.

с таким расчетом, чтобы в головном стандартном образце содержалось 0,5%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (см. табл. 3 и 4). При этом применяют буферную смесь, не содержащую европия; внутренним стандартом служит фон спектра.

### III. Анализ выделенной суммы окислов редкоземельных элементов.

Анализ выполняют, как описано в разделе "Анализ редкоземельных и других минералов", но образцы не прокачивают.

Элементом сравнения при определении р.з.э. в выделенной сумме окислов может служить барий, входящий в состав буферной смеси.

Таблица 5

Основные аналитические линии редкоземельных элементов, иттрия и скандия в области спектра 420-470 нм и линии мешающих элементов.

Элемент	Аналитическая линия	Интервал определяемых концентраций %	Мешающие элементы, перекрывающая линия нм	Концентрация, при которой появляется мешающая линия %	Примечание
1	2	3	4	5	6
Лантан	$\text{La}_{II}^9$ 433,873	0,015-0,25	Pr 433,391	0,05	мешает от 0,25%
	$\text{La}_{II}^8$ 423,838	0,03-0,75	Co 423,844 Dy 423,844 Dy 423,804 Ni 423,804	5,0 7,5 0,1 2,5	
	$\text{La}_{II}^7$ 426,949	0,1-1,5	узкая полоса CN W 426,939 Mo 426,928 Dy 426,960 Pr 426,967	1 0,5 5 3	
	$\text{La}$ 423,095	0,4-3,0	Ni 423,104 Nd 423,115 Ce 423,117 Ce 423,056 Sr 423,048	3 0,5 >2 >2 0,3	мешает от 1%

I	1	2	1	3	1	4	1	5	1	6			
Церий	Ce <sub>II</sub> <sup>7</sup>	422,260	0,02-3,0	Полоса CN									
				Mo	422,241			1,0					
				Th	422,250			2,5					
				Cr	422,273			0,5					
				Nb	422,230			0,75					
					Fe	422,222			0,1		мешает от 10%		
	Ce	428,871	0,4-3,0	Rh	428,871			0,01					
				Mo	428,8			0,05					
				Cr	428,8			5,0					
				Th	428,87			1,0					
				Ca	428,94			>10					мешает фот
				Ti	428,81			5,0					
	Ce	427,019	0,2-3,0	Ti	427,014			0,05				ПОЛЬЗОВАТЬСЯ ТОЛЬКО В ОТСУТСТВИИ ТИТАНА.	
				Cr	426,995			2,5					
				V	427,032			0,25					
Th				427,033			1,0						
Ce <sub>II</sub> <sup>7</sup>	430,672	0,02-1,5	Th	430,638			1,5						
			Gd	430,635			>1,5						
			Nd	430,674			>1,5						
Ce <sub>II</sub> <sup>6</sup>	456,286	0,1-3,0	Ti	456,263			5						
			Th	456,250			10						

Пра Фео- дин	Pr <sub>II</sub> <sup>6</sup>	422,298	0,03-0,5	Полоса CN								
				Ce	422,288			>10				
				Mo	422,296			3				
				Ce	422,315			>10				
				Gd	422,298			>2				
	Pr	429,776	0,15-1,0	узкая полоса CN								
				Cr	429,773			0,1				
				V	429,768			>1				
				Mo	429,764			>5				
				Ce	429,781			10				
				Co	429,793			>1				
				V	429,803			0,25				
	Pr <sub>II</sub> <sup>7</sup>	440,884	0,1-1,0	Nd	440,882			1,0				
				Ce	440,887			5,0				
				Th	440,889			1,0				

I	!	2	!	3	!	4	!	5	!	6
						Hf 440,881 Fe 440,842 полоса CN		>1,0 0,03		со стороны коротких волн
Нео- дим	Nd <sup>8</sup> <sub>II</sub>	430,357	0,01-0,4			Tu 430,354 V 430,853 Pr 430,859 Ca 430,25 Er 430,381 Tl 430,590		>0,5 1 0,5 10 1 15		
	Nd <sup>5</sup> <sub>II</sub>	425,244	0,1-1,5			узкая полоса CN Cr 425,224 Co 425,231 Ce 425,245 Mo 425,049		1 0,5 5 5		
Сама- рий	Sm <sup>7</sup> <sub>II</sub>	432,901	0,05-1			Th 432,900 Pr 432,898 Pr 432,941 Th 432,869		1,0 >1 >1 2,5		разрешаются
	Sm <sup>8</sup> <sub>II</sub>	442,434	0,03-1			полоса CN Ce 442,431 Cr 442,428 Mo 442,420 Cr 442,407 Nd 442,434 Tl 442,439 V 442,456 Ca 442,540		10 0,5 10 1 0,25 10 5 20		
Евро- пий	Eu <sup>8</sup>	462,722	линия сравнения			полоса CN				со стороны длинных волн
Дис- про- зий	Dy <sup>7</sup> <sub>II</sub>	430,867	0,05-1			полоса CN Ce 430,850 Tl 430,850 Mo 430,865 Th 430,826  Nb 430,869 Er 430,863		10 2 0,25 1,0  0,4 >0,5		совпадает с линией Fe



I	1	2	3	4	5	6
Скан-Sc <sup>12</sup> <sub>II</sub>	424,683	0,0008-0,06	Ce 424,67I	0,1	разре- шаются	
			Nd 424,688	>1,5		
			V 424,680	1		
			Tb 424,659	>1		
			Gd 424,655	0,2		
			Nd 424,737	0,05		
			Sm 424,739	0,05		
			Fe 424,743	0,05		
Sc <sup>10</sup> <sub>I</sub>	431,409	0,005-0,2	узкая полоса CN			
			Sm 431,387	>1		
			Gd 431,385	0,2		
			Sm 431,37I	0,5		
			Nb 431,387	0,75		
			Ti 431,43I	>1		
			Gd 431,440	1,5		
			Ce 431,448	2		
			Ta 431,452	>1		
Иттрий Y <sup>10</sup> <sub>I</sub>	430,963	0,025-0,2	Fe 430,938	0,5	До 15% не мешает	
			Cr 430,97I	0,1		
			Ce 430,974	0,5		
			V 430,980	0,1		
			Th 430,999	3,5		
			полоса CN			
<sup>12</sup> Y <sup>12</sup> <sub>II</sub>	437,493	0,001-0,02	Mn 437,495	1,0		
			Th 437,490	1,0		
			Sm 437,497	0,1		
			Gd 437,499	1,0		
			Nd 437,504	1,5		
			Co 437,492	2,5		
			Nd 437,492	1,0		
			Ti 437,480	5,0		
			Dy 437,480	1,5		
			Mo 437,489	1,5		
			Mo 437,50I	1,5		

Основные аналитические линии редкоземельных элементов,  
иттрия и тория в области спектра 250-350 нм и линии  
мешающих элементов

I	1	2	3	4	5	6	
Лан- тан	$La_{II}^9$	342,512	0,025-0,75	Се 324,495 <sup>х)</sup>	5,0		
				Се 324,512	8,0		
				Ду 324,514	0,1		
				полоса СИ			В сторону длинных волн
				Sm 324,511	0,5		
				Ср 324,517	0,3		
La <sup>10</sup>	$La_{II}^{10}$	333,749	0,01-0,2	Er 333,725	0,2		
				Ду 333,730	2,5		
				Се 333,730	5,0		
				Тл 333,749	2,5		
				узкая полоса СИ			УЧИТЫВАТЬ ФОН С ДВУХ СТО- РОН
				Та 333,750	5,0		
La <sup>7</sup>	$La_{II}^7$	261,033	0,2-3,0	Се 261,033	5,0		
				Ср 261,029	2,5		
				Нь 261,027	1,5		
				Мо 261,020	0,3	мешает от 1%	
				Мп 261,020	0,1		
				Та 261,013	3,0		
La <sup>7</sup>	$La_{II}^7$	310,459	0,1-1,5	Се 310,447	10		
				Ср 310,459	10		
				Тл 310,459	0,5		
				Тл 310,445	1,0		
				Мп 310,442	5,0		
				Ср 310,470	0,75		

х) Контрольная линия: Се 308,447 нм

I	2	3	4	5	6					
Церий $Ce_{II}^7$	320,171	0,1-2	Ti 320,159	0,1	разрешаются появляется в цирконах					
			Zr 320,180							
				Sm 320,179	1,0	лежит на полосе CN				
				Ta 320,197	0,1					
				Th 320,213	1,5					
				W 320,158	1,5					
	$Ce_{II}^7$	322,117	0,06-6	Ti 322,115	0,1	лежит на полосе CN				
				W 322,121	2,0					
				Ni 322,127	0,25					
				Th 322,129	5,0					
$Ce_{II}^6$	316,415	0,25-3	Fe 316,430	10	появляется в цирконах					
			Zr 316,431							
			Ni 316,417	2,5						
			слабая полоса CN							
			Dy 316,404	1,0						
			Th 316,387	1,0						
$Ce_{II}^6$	316,918	0,15-10	Fe 316,387		разрешаются <10					
			Th 316,927	1,0						
			Mn 316,930	2,5						
			Er 316,929	0,25						
			W 316,897	0,1						
Сама- рий	$Sm_{II}^6$	321,860	0,1-1	Ce 321,838	0,5	появляется в цирконах				
				V 321,836	0,1					
				Mo 321,851	0,4					
				W 321,861	0,3					
				Th 321,831	1,0					
				Ti 321,868	5,0					
				Ti 321,827	0,1					
				Cr 321,869	2,5					
				Zr 321,868						
				Ce 321,894	0,1					
				$Sm_{II}^6$	329,581		0,1-1	Th 329,577	20	
								Ti 329,565	1,0	
Th 329,553	0,25									
Fe 329,582	5,0									
Dy 329,592	2,5									
Mn 329,603	0,15									
Nb 329,601	0,5									
V 329,590	5,0									

I	!	2	!	3	!	4	!	5	!	6
		$Sm_{II}^7$	336,586	0,06-0,5		полоса СГГ Ce 336,584 Nb 336,587 Dy 336,580 Ni 336,577 Nd 336,571 V 336,555 Cr 336,580		1,0 1,5 0,5 0,05 0,2 0,1 1,0		
Евро- пей		$Eu_{II}^9$	272,778	0,01-0,2 (или линия сравнения)		Ta 272,778 <sup>x</sup> Sm 272,774 Ce 272,768 W 272,795 Fe 272,804 Fe 272,754 Mn 272,740		0,1 10 >10 >1,0 35 20 1,0		разрешается разрешается
		$Eu_{II}^9$	281,395	0,01-0,2 (или линия сравнения)		узкая полоса CN Hf 281,386 <sup>xx</sup> Mn 281,399		0,03 0,5		
		$Eu_{II}^7$	271,697	(или линия сравнения)		Ta 271,718 <sup>xx</sup> Mo 271,716 W 271,690 Nb 271,662		>1,0 >1,0 >1,0 0,5		
		$Eu_I^8$	311,143	0,06-1 (или линия сравнения для дуговых линий р.в.э)		Dy 311,155 Th 311,140 Nb 311,145 Co 311,139 Cr 311,134 Ti 311,129		2,5 0,3 0,5 1,0 10 5,0		
Гадо- линий		$Gd_{II}^9$	301,014	0,01-0,4		Fe 301,014 Dy 301,020 Sm 301,001 Zr 300,981 Ce 300,977 Cr 300,970 Th 300,972 Ti 301,014 Zr 301,023		5,0 0,5 >1,0 1,5 5,0 1,0 10 10		появляется в цирконях  появляется в цирконях

x) контрольная линия Ta 271,467 нм

xx) контрольная линия Hf 269,640 нм

I	!	2	!	3	!	4	!	5	!	6	
$\text{Gd}_{II}^8$	299,906	0,02-1,5	Tb	299,905	>1,5						
			Fe	299,885	0,5						
			Cr	299,879	0,03						
			Ce	299,876	0,5						
			Ce	299,907	2,5						
			Th	299,909	0,1						
Fe	299,951	10									
$\text{Gd}_{II}^{10}$	310,051	0,01-0,2	Cr	310,050	1,0						
			Mo	310,051	2,0						
			Tb	310,051	1,0						
			Dy	310,060	2,5						
			Ti	310,067	1,0						
			Nb	310,040	0,2						
			Fe	310,030	0,1						
			Fe	310,067	0,1						
$\text{Gd}$	284,023	0,2-1,5	W	284,022	>1,0						
			Th	284,011	>2,0						
			Cr	284,002	>1,0						
			Mn	284,000	>1,0						
			Sn	283,999	0,001						
			Fe	284,042	>10						
Тер- бий	321,995	0,02-0,4	Ce	321,995	10						
			Sm	321,986	>0,5						
			Fe	321,981	10						
			Zr							появляется в цирконах	
			W	322,006	2,0						
Ti	322,028	10									
Тб <sup>7</sup>	307,005	0,1-1	Mn	306,997	0,15						
			Hf	307,000						появляется в цирконах	
			Mn	307,027	0,03						
			Th	307,010	2,5						
			Ti	306,980	5,0						
Тб <sub>II</sub> <sup>8</sup>	328,504	0,02-0,4	V	328,502	0,5						
			Mo	328,502	0,25						
			Zr	328,471	0,001						
			Mo	328,462	3,0						
			<del>Mo</del>	328,461	1,5						
			Th	328,559	5,0						
			Ti	328,505	0,2						
			Fe	328,520	5,0						
			Ce	328,522	0,1						
			Ti	328,525	5,0						

Ta

разрешаются

	1	2	3	4	5	6
	Tb <sup>8</sup>	332,440	0,01-0,4	Fe 332,454 Cr 332,485 Dy 332,42	0,1 5,0 1,0	
Дис- про- зий	Dy <sup>6</sup>	331,989	0,015-0,25	Er 331,989 Mn 331,989 Eu 331,989 Ca 331,982 Ti 331,991 Tb <del>331,991</del> Th 331,991 Zr [ ]	0,5 5,0 0,5 0,3 0,5 >1,0 1,0	ПОЯВЛЯЕТСЯ В ЦИРКОНАХ
	Dy <sup>7</sup>	303,829	0,05-0,5	Fe 303,829 Co 303,831 Th 303,840 Mn 303,850 V 303,853	10 0,5 1,0 0,3 -0,5	
Голь- мий	Ho <sup>10</sup> II	345,600	0,003-0,1	Er 345,600 Zr 345,591 Th 345,594 Ce 345,634 Ti 345,639 Nb 345,610	1,0 0,1 0,75 5,0 1,0 10	
	Ho <sup>8</sup> II	341,646	0,05-0,4	Er 341,645 Th 341,642 Fe 341,629 Ce 341,655 Ce 341,670 Zr 341,669	>1,0 1,0 10 5,0 0,15	РАЗРЕШАЮТСЯ ПОЯВЛЯЕТСЯ В ЦИРКОНАХ
	Ho <sup>7</sup>	308,654	0,1-0,4	Co 308,640 Co 308,678 Y 308,685  Zr 308,646	0,25 0,015 0,75	ЛЕЖИТ НА ПОЛОСЕ СМ ПОЯВЛЯЕТСЯ В ЦИРКОНАХ
Эр- бий	Er <sup>8</sup> II	331,2424	0,008-0,1	Sm 331,241 Dy 331,233 Ni 331,232 Nb 331,260	0,1 0,3 0,3 0,2	

I	!	2	!	3	!	4	!	5	!	6
Ez <sup>7</sup> <sub>II</sub>	322,073	0,03-0,5	Hf	322,060						появляется в цирконях
				Dy	322,050	0,3				
				Ti	322,047	0,05				
				Co	322,043	2,5				
				Ca	322,075	10				
				Ce	322,087	1,0				
Ez <sup>7</sup> <sub>II</sub>	267,03	0,1-0,5	Nb	322,093	3,0					лежит на полосе CN
				V	267,023	2,5				
				Cr	267,024	2,5				
				Mn	267,020	2,5				
				Nb	267,015	5,0				
				Mo	267,032	1,0				
Zn	267,053	10								
Ту-лий	Ту <sup>12</sup> <sub>II</sub>	313,126	0,003-0,05	Cr	313,121	0,15				появляется в цирконах
					Ti	313,150	2,5			
					Mo	313,120	1,5			
					Zr	313,110	10			
					Be	313,107	0,001			
					Th	313,107	1,0			
Tb	313,135	1,0								
										полоса CN
Ту	286,922	0,025-0,4	V	286,913	1,0					
				W	286,910	3,0				
				Fe	286,887	5,0				
				Fe	286,931	0,5				
				Zr	286,981	0,003				
				Hf	286,982	0,003				
Ту <sup>10</sup>	315,103	0,0063-0,1	Fe	315,100	10					мешает ффн
				Ta	315,085	3,0				
				Ca	315,074	10				
				Ce	315,113	0,1				
				W	315,129	1,5				
				Th	315,100	2,5				
Иттербий	Уб <sup>11</sup> <sub>II</sub>	289,138	0,003-0,1	Mn	289,132	0,3				
					Mo	289,127	0,75			
					Er	289,139	1,0			
					Th	289,125	0,5			
					Fe	289,140	10			
					Tb	289,141	> 1,0			
Nb	289,141	10								

I	2	3	4	5	6
				Cr 289,141	0,1
				V 289,164	0,5
Yb <sup>12</sup> <sub>II</sub>	328,937	0,0004-0,01	узкая полоса сн		
			Er 328,936	0,25	
			Fe 328,985	7,5	
			Co 328,928	2,5	
			Mo 328,901	0,5	
			V 328,989	0,5	
			Fe 328,944	5,0	
			Nb 328,945	1,5	
Yb <sup>8</sup> <sub>II</sub>	275,048	0,05-0,4	Mo 275,050	5,0	
			Co 275,048	7,5	
			Ta 275,041	1,0	
			Er 275,017	1,0	
			Mn 275,043	2,5	
			W 275,015	>1,0	
			Cr 275,073	0,05	
			Fe 275,014		
			Fe 275,073	5,0	
			Fe 275,088		
			Co 275,089		
			Ni 275,045	2,5	} ПОНЯВЛЯЮТСЯ В ЦИРКОНАХ
			Zr 275,094		
Лютеций	Lu <sup>II</sup> <sub>II</sub>	261,542	0,003-0,1	Er 261,542	0,5
				Mo 261,589	1,5
				Co 261,688	1,5
				Fe 261,542 <sup>x)</sup>	2,5
				Co 261,546	20
				Ta (261,545)	0,3
				(261,525)	
				Ta 261,565	0,1
Lu <sup>9</sup> <sub>II</sub>	290,030	0,01-0,4	Cr 290,025	5,0	
			Mn 290,016	0,5	
			Th 290,000	0,01	} МЕНЬШЕ ОТ 2%
			V 289,996	10	
			Co 289,982	2,5	
			Ta 290,036	0,2	
			Co 290,037	>3,0	
			Mn 290,055	1,5	

x) Контрольные линии: Fe 267,321 нм и Fe 261,449 нм



I	!	8	!	4	!	5	!	6	:	6
Lu <sup>10</sup>		291,139		0,006-0,2		Th 291,132 Cr 291,114 V 291,106 Er 291,142 Ce 291,151 Co 291,145	дуб.	0,15 2,5 0,5 0,5 1,0 2,5		
Итрий Y <sub>II</sub> <sup>12</sup>		324,228		0,003-0,05		Tl 324,199 Fe 324,227 Th 324,225 Zr 324,216  Ce 324,213 Nb 324,200 Ta 324,205 Nb 324,205 Sm 324,203 W 324,202  V 324,19		0,1 0,5 0,5 10 2,0 1,5 0,5 1,5 2,5 0,5 0,05	разрешаются   появляются в цирконях      мешает от 1,5%	
Y <sub>II</sub> <sup>11</sup>		320,027		0,01-0,4		Mo 320,021 Ni 320,042 Fe 320,047  Nb 320,053 Hf 319,999 Ti 319,992		2,0 0,5 0,001 0,5 0,75 0,003	мешает от 0,5%	
Y <sub>I</sub>		298,426		0,05-1,5		Th 298,430 W 298,414 Ni 298,413 Ce 298,411 Cr 298,403 Dy 298,435 V 298,433 Ta 298,435 Hf 298,436		1,0 2,0 0,05 10 1,0 2,5 0,5 1,5 5,0	мешает от 1%	появляются в цирконях
Y <sub>II</sub> <sup>9</sup>		297,459		0,095-1,5		Ce 298,456 V 297,450 V 297,460 Nb 297,455 Ce 297,448 Er 297,448 W 297,439 Th 297,482 Th 297,432		1,0 0,5 0,3 0,75 1,0 0,1 3,0 1,0 0,1		

I	2	3	4	5	6
$Y_{II}^7$	291,905	0,2-1,5	Mo 291,888 Tb 291,899 Ta 291,896 Nb 291,892 Dy 291,890 Mn 291,912 Co 291,930 Fe 291,921	1,0 1,0 2,5 0,75 2,5 1,0 0,3 6,5	
Торий $Th_{II}^8$	287,041	0,03-2,0	Cr 287,044 <sup>x)</sup> Ce 287,050 V 287,055 Mo 287,018 Cr 287,018 Mn 287,008 V 287,011	0,05 2,5 0,03 1,5 0,1 0,5 0,5	
$Th_{II}^8$	269,242	0,03-2,0	Ce 269,241 Ta 269,240 <sup>xx)</sup> Mn 269,244 Zr 269,260  Fe 269,225 Fe 269,266 Mn 269,266	10 0,03 10 5,0  20 5,0 2,5	появляется в цирконах
$Th_{II}^8$	304,909	0,06-2,0	Eu 304,903 Fe 304,901 W 304,900 Ce 304,893 Co 304,889 Ta 304,886 Dy 304,913 Mo 304,929 Er 304,929 Hf 304,929 Zr 304,933	0,5 30 1,5 10 0,1 0,05 0,3 10 0,5  появляются в цирконах	
$Th_{II}^8$	329,17	0,06-2,0	V 329,167 Cr 329,176 Nb 329,192 Nb 329,202 Mo 329,159 Ta 329,189	1,0 0,1 10 0,15 3,0 0,1	

x) Контрольная линия Cr 296,764 нм (несколько более сильная).

xx) Контрольные линии Ta 271,467 нм и Ta 285,049 нм.

I	!	2	!	3	!	4	!	5	!	6
Барий	$\text{Ba}^{\text{II}}$	277,136		линия срав-		Ce 277,151]		2,5		
				нения		Ce 277,146]				
				(только		Th 277,152		0,25		
				для анали-		Mn 277,148		0,5		
				за суммы		Tu 277,151		1,0		
				окислов)		Cr 277,129		2,5		
						Cr 277,145		1,0		
						V 277,140		5,0		
						Nb 277,140		0,75		

Примечания к табл. 5 и 6:

1. Таблицы 5 и 6 составлены для дисперсии 0,4 нм/мм. При дисперсии 0,2 нм/мм несколько повышается чувствительность анализа и устраняется ряд мешающих линий.

2. Чувствительность и принадлежность линий к атомам и ионам указана по атласу С.К. Калинина и др.<sup>4</sup>. Длины волн линий, чувствительность и принадлежность которых не обозначена, взяты в таблицах Гаррисона<sup>II</sup>.

3. Если длина волны мешающей линии отличается от длины волны аналитической линии не менее, чем на 0,02 нм, то такая линия не мешает определению при условии, что она достаточно тонкая. При увеличении содержания мешающего элемента его линия расширяется и может перекрыть аналитическую линию при различии в длинах их волн 0,02 нм и даже более (для дисперсии 0,4 нм/мм).

### Л и т е р а т у р а

1. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах извержения горных пород земной коры. Геохимия, 1962, № 7.

2. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Бройт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат., М., 1957.

3. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства геологии СССР. Москва, ВИМС, 1968.

4. Калинин С.К., Замятина Г.М. и др. Атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа. Изд-во АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1967.

5. Маламед Ш.Г., Земскова М.С. Атлас спектральных линий редкоземельных элементов для спектрографа ДФС-13. Гиредмет, М. 1964г.

6. Микулин В.П. Фоторецептурный справочник для фотолюбителя. Изд-во "Искусство", М., 1960.

7. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. ч. II, Техтеориздат, М.Л., 1951г.

8. Русанов А.К., Алексеева В.М., Ильясова Н.В., Хитров В.Г. "Спектрографическое количественное определение малых содержаний редкоземельных элементов в горных породах и минералах". Ж. аналит. химии., 1962, 17, № 7, 809.

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

10. Серебрянников В.В., Алексеенко Л.А., Курс химии редкоземельных элементов. Изд-во Томского ун-та, Томск, 1963.

11. Norris G.K. Wavelength tables, New-York, 1939.



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	$Ca, Ce_2 [F_2   (CO_3)_3]$	55-80	30-35

## ФТОРИДЫ

1. Иттрофлюорит	$[Ca, Y] F_2 - 2,33$	} 8-21	5
2. Церфлюорит	$[Ca, Ce] F_2 - 2,33$		
3. Флюорит (Тивонит)	$[Ce, La] F_3$	68-71	30-35
4. Гагаринит	$Na, TR, Ca, F_6$	55-65	30
5. Чухровит	$Ca_3 Al_2 TR [SO_4   F_{13}] \cdot 10H_2O$	11-20	5-10

## ФОСФАТЫ

1. Монацит	$Ce [PO_4]$	58-75	25-30
2. Цералит	$(Ca, Ce, La, Th) [PO_4]$	25-30	10-15
3. Рабдофанит	$Ce [PO_4] \cdot 2H_2O$	32-65	15-20
4. Ксенотим	$Y [PO_4]$	57-75	30
5. Вейншенкит	$(Y, Er) [PO_4] \cdot 2H_2O$	} 44-55	20-25
6. Черчит	$[Ca, Ce] PO_4$		

## ОКИСЛЫ

1. Сумма окислов р.з.э., выделенная из различных объек- тов химическим пу- тем	$\Sigma TR_2 O_3$	~100	30-35
2. Давидит	$(Fe, Ce, U)_2 (Ti, Fe^{III})_5 O_{12}$	11-19	10
3. Фергусонит	$Y (Nb, Ta) O_4$	30-45	15-20
4. Эвксенит-поликраз	$(Y, Er, Ce, U, Pb, Ca) (Nb, Ta, Ti)_2 (O, OH)_6$	20-35	10-15
5. Эшинит	$(Ce, Nb, Th, Y) (Ti, Nb_2)_2 O_6$	15-32	10
6. Ферсмит	$(Ca, TR) (Nb, Ti)_2 (O, OH, F)_6$	3-17	1-10
7. Самарскит	$(Y, Er)_4 [(Nb, Ta)_2 O_7]_3$	15-23	10

Перечень наиболее распространенных минералов, содержащих  
редкоземельные элементы

№ пп.	Минерал	Химическая формула	Содержание суммы окислов р. з. э., %	Рекомендуемый коэффициент разбавления (во сколько раз).
-------	---------	--------------------	--------------------------------------	---

СИЛИКАТЫ

1.	Везувин	$\text{Ca}_{10}(\text{Mg, Fe})\text{Al}_4[\text{OH}](\text{SiO}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$	0-2,5	I
2.	Эпидот	$\text{Ca}_2(\text{Al, Fe}^{2+})\text{Al}_2[\text{OH}](\text{SiO}_4)_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$	} 0-5	I
3.	Иттроэпидот	— " — " — $\text{Ca} \rightarrow \text{Y}$		
4.	Эвдиалит	$(\text{Na, Ca, Fe})_6\text{Zr}[\text{OH, Ce}](\text{Si}_3\text{O}_9)_2$		
5.	Иттроэвдиалит	— " — " — $\text{Ca} \rightarrow \text{Y}$		
6.	Торит (оранжит)	$\text{Th}(\text{SiO}_4)$		
7.	Хаттонит (се-торит)	$(\text{Ce, Th})(\text{SiO}_4)$		
8.	Сфен (иттротитанит)	$(\text{Ca, Y, Ce})(\text{Ti, Al, Fe})_2(\text{SiO}_4)_2$	8-12	4-5

только при высоком содержании редких земель

ФОСФАТЫ

1.	Апатит	} $\text{Ca}_5[\text{F, Cl, OH, O}](\text{PO}_4)_3$	0-6	I-3
2.	У-апатит			

КАРБОНАТЫ

1.	Се-кальцит	} $\text{CaCO}_3$	} 0-3	I
2.	У-кальцит			

ФТОРИДЫ<sup>х)</sup>

1.	Флюорит	$\text{CaF}_2$	0-2	I
----	---------	----------------	-----	---

х) Фториды и фторкарбонаты редких земель анализируют по стандартным порошкам, изготовленным на основе искусственно-го флюорита.

## ВЫДЕЛЕНИЕ СУММЫ ОКИСЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД

### Сущность метода

Чувствительность спектрального анализа не позволяет определять всю гамму редкоземельных элементов, если в пробе содержится менее 0,3%—0,5% окислов р.з.э. в сумме. В этом случае химическим путем выделяют сумму окислов р.з.э. и анализируют ее спектральным методом.

Навеску анализируемой породы разлагают смесью фтористоводородной и серной или смесью фтористоводородной и хлорной кислот. Для отделения мешающих элементов редкоземельные элементы выделяют в виде фторидов или в виде оксалатов, в зависимости от характера сопутствующих компонентов. Последующим осаждением аммиаком отделяют р.з.э. от кальция и выделяют оксалаты, прокаливая которые получают сумму окислов редкоземельных элементов, иттрия, скандия и тория.

### Реактивы и материалы

1. Кислота азотная  $d = 1,42^x$ ; разбавленная 2:1 и 3-5-ый раствор.
2. Кислота серная  $d = 1,84$ .
3. Кислота соляная  $d = 1,19$  и  $1,12$  и разбавленная 1:1.
4. Кислота фтористоводородная, 40%-ная и разбавленная 1:20.
5. Кислота хлорная, 40%-ная.
6. Кислота павелевая, х.ч., насыщенный и 1%-ный растворы.
7. Аммиак, 25%-ный раствор и перегнанный, не содержащий  $\text{CO}_2$ .
8. Аммоний азотнокислый, 1%-ный раствор.
9. Калий пироксернокислый, х.ч.
10. Натрий углекислый, безводный, х.ч.

x)  $d$ — относительная плотность



## Ход анализа

## Выделение суммы редкоземельных элементов по оксалатной схеме (обычная схема)

Навеску горной породы 3-15г (в зависимости от предполагаемого содержания р.з.э. в образце) смачивают в платиновой чашке несколькими миллилитрами воды, прибавляют 15-20 мл серной и 20-30 мл фтористоводородной кислоты или такие же количества хлорной и фтористоводородной кислот и нагревают до полного разложения пробы и появления обильных паров серной (или хлорной) кислоты. По охлаждении остаток смачивают несколькими миллилитрами воды и снова упаривают до выделения паров. Эту операцию повторяют 2-3 раза для полного удаления следов фтора. К остывшему остатку приливают 15-20 мл соляной кислоты 1:1, переносят содержимое чашки горячей водой в стакан емкостью 200-500 мл, доводят до объема 150-300 мл (в зависимости от величины навески) и кипятят до полного растворения солей. Осаждают аммиаком гидроокиси редкоземельных элементов, иттрия, железа, алюминия и др., приливая избыток  $\text{NH}_4\text{OH}$  (приблизительно 1 мл на каждые 100 мл раствора). Раствор охлаждают, гидроокиси отфильтровывают через фильтр с белой лентой и промывают 2-3 раза 1%-ным раствором азотно-кислого аммония с несколькими каплями аммиака. Осадок с фильтром помещают в тот же стакан, приливают воды, добавляют 1-2 мл соляной или азотной кислоты и насыщенный раствор щавелевой кислоты в объеме, равном половине объема испытуемого раствора. Раствор нагревают до кипения и оставляют на ночь. На следующий день загрязненный осадок оксалатов р.з.э. иттрия, скандия и тория отфильтровывают через фильтр с синей лентой, промывают 1%-ным холодным раствором щавелевой кислоты, фильтр подсушивают, озолят при 400-500°C и осадок растворяют в азотной кислоте с добавлением нескольких капель пергидроля. Вместо растворения в кислоте остаток можно сплавить с пиросульфатом калия и растворить сплав в 3-5%-ной азотной кислоте. В полученном растворе осаждают гидроокиси аммиаком, не содержащим  $\text{CO}_2$ , с добавлением одной капли пергидроля.

№ 102-С

После охлаждения раствора осадок отфильтровывают и заливают водой. Затем прибавляют насыщенный раствор щавелевой кислоты в объеме, равном половине объема испытуемого раствора, и оставляют на ночь. Оксалаты отфильтровывают и фильтр сжигают. При анализе навесок порядка 15 г эти операции (осаждение гидроксидов, оксалатов и их озоление) повторяют 3-4 раза для полной очистки от сопутствующих элементов.

Очищенный осадок оксалатов р.з.э., иттрия, скандия и тория после прокаливания растворяют в стаканчике емкостью 50 мл в азотной кислоте 2:1 с добавкой пергидроля, кипятят, упаривают до влажных солей, приливают 10-15 мл воды, 3-5 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты, доводят до кипения и оставляют на ночь. Выделившийся осадок оксалатов отфильтровывают, промывают, высушивают, прокаливают при 700-800°C и взвешивают. Осадок представляет сумму оксидов редкоземельных элементов, иттрия, скандия и тория.

Выделение суммы редкоземельных элементов по фторидной схеме.

При высоком содержании в анализируемом материале железа, титана, ниобия, тантала и циркония и содержании р.з.э. не менее сотых долей процента следует использовать фторидную схему анализа.

Навеску пробы 3-5 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают на холоду 20-30 мл фтористоводородной кислоты, перемешивают, нагревают на плитке при помешивании и упаривают до объема 3-5 мл. Если проба не разложилась, нагревание с фтористоводородной кислотой повторяют. После полного разложения навески содержимое чашки разбавляют горячей водой, перемешивают, охлаждают и после отстаивания осадка отфильтровывают фториды через плотный фильтр в эбонитовой или полиэтиленовой воронке. Осадок промывают фтористоводородной кислотой 1:20, смывают с фильтра в платиновую чашку, в которой разлагали навеску, фильтр сжигают отдельно и золу присоединяют к осадку. В чашку приливают 3-5 мл серной кислоты и упаривают до выделения паров серной кислоты. По охлаждении стенки чашки обмывают водой и снова упаривают до

обильных паров серной кислоты. Выпаривание повторяют дважды для полного удаления фтора. По охлаждении сульфаты обрабатывают холодной водой, переносят в стакан, прибавляют 3-5 мл соляной кислоты  $d = 1,12$ , нагревают до кипения и осаждают гидроксидом аммиака, не содержащим  $CO_2$  (с добавлением капли пергидроля), до отчетливого запаха аммиака. Если в образце присутствует свинец или барий, то нерастворившийся остаток сульфатов отфильтровывают, сплавляют с содой и после растворения в соляной кислоте присоединяют к основному раствору. Раствор с осадком охлаждают, фильтруют через фильтр с белой лентой, промывают холодным 1%-ным раствором азотнокислого аммония с несколькими каплями аммиака. Осадок с фильтром помещают в тот же стакан, приливают приблизительно 40 мл воды, 1-2 мл соляной кислоты, добавляют 20 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и после кипячения оставляют на ночь. Осадок оксалатов р.з.э., иттрия, скандия и тория отфильтровывают через фильтр с синей лентой и промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты. Фильтр с осадком подсушивают и осаждают при  $400-500^{\circ}C$ . Затем окончательно осаждают оксалаты р.з.э. из малого объема, как описано выше при анализе по оксалатной схеме.

Чтобы определить содержание редкоземельных элементов в исходной пробе, делят содержание р.з.э. в выделенной сумме, найденное спектральным методом, на степень обогащения, которая равна  $\frac{K}{D}$ , где  $D$  - исходная навеска, г;  $K$  - вес концентрата, г.

Сдано в печ. 21.V.70г. Подписано к печ. 19/X-70г.  
Л-93589 Заказ № 41 Тираж 600 экз.

Ротапринт ОЭП ВИАСа

**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
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III.	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
IV.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
V.	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
VI.	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при геологических 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
VII.	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 0,5-1 порядка.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	