

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



**Научный совет по аналитическим  
методам**

**Спектральные методы**  
**Инструкция № 184-С**

## **НИОБИЙ И ТАНТАЛ**

**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 № 184-С

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

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
НИОБИЯ И ТАНТАЛА В МИНЕРАЛАХ  
ГРУППЫ ВОЛЬФРАМИТА

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1981

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. инструкция № 184-С рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа радио-  
вых проб — III категория.

(Протокол № 34 от 16.III.79 г.)

Председатель ИСАМ

Г.В.Остроумов

Председатель секции  
спектральных методов

О.Д.Ставров

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 184-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 ЕИМСом с введением в действие с 1 января 1981 г.

## СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ВОЛЬФРАМИТА<sup>х)</sup>

### Сущность метода

Минералы группы вольфрамит образуют изоморфный ряд: гюбнерит  $Mn[WO_4]$  - вольфрамит  $[Mn, Fe][WO_4]$  - ферберит  $Fe[WO_4]$ . Химический состав этих минералов показан в табл. I.

Таблица I

Химический состав минералов группы вольфрамит<sup>6</sup>

Минералы	Химический состав, %		
	MnO	FeO	WO <sub>3</sub>
Гюбнерит	24,42	-	76,58
Вольфрамит	от 8,31	от 5,33	от 74,78
	до 20,29	до 15,75	до 75,45
Ферберит	-	23,65	76,35

В вольфрамитах обнаружены примеси многих редких элементов, но концентрируются в них в основном ниобий и тантал<sup>6</sup>.

Вольфрамит - ведущий минерал вольфрамовых оруженений. Зная содержание в минерале основных рудных элементов и элементов-индикаторов (в первую очередь ниобия и тантала), можно решать ряд вопросов региональной геохимии и оценивать роль гидротермальных растворов в рудообразовании<sup>4</sup>. При современном уровне развития химической технологии этот минерал

<sup>х)</sup> Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ИМТЭ.

может служить дополнительным источником получения весьма ценных редких металлов — ниобия и тантала<sup>6</sup>.

Методика определения ниобия и тантала в минералах группы вольфрамита, разработанная Л. Г. Логиновой и М. М. Малашиной, заключается в испарении анализируемого материала в смеси с буферным порошком из канала угольного электрода в электрической дуге постоянного тока, регистрации спектров, полученных фотографическим путем на дифракционном спектрографе, измерении интенсивности аналитических линий определяемых элементов фотометрированием спектров и определении содержаний по градуировочным графикам.

Для повышения правильности определения пробу сильно разбавляют (1:12) буферной смесью, состоящей из угольного порошка и фторопласта-4 (5:1). При высокой температуре в электроде (аноде) определяемые элементы взаимодействуют с химически активным реагентом — фторопластом-4. Трудноиспаряющиеся окислы ниобия и тантала переходят в легколетучие фториды, что повышает чувствительность определения. Для усиления фракционированного поступления определяемых элементов пробы испаряют из электрода с глубоким кратером (15 мм). На поверхность смеси пробы с буфером насыпают 5 мг угольного порошка, содержащего 0,1% хлорида калия. Хлорид калия стабилизирует поступление и условия возбуждения определяемых элементов в первые 15–30 секунд горения дуги. Этим достигается хорошая воспроизводимость определения при использовании как атомных, так и ионных линий ниобия и тантала.

В смеси, заполняющей кратер электрода, делают канал диаметром 1,0 мм для выхода паров и газов в первые секунды горения дуги. Поверхность смеси смачивают несколькими каплями 3%-ного раствора полистирола в бензоле.

Линии ниобия и тантала появляются в спектре вольфрамита уже через 30–40 секунд после начала испарения пробы<sup>х)</sup>.

При сильном (1:12) разбавлении пробы интенсивность линий основных элементов пробы настолько снижается, что аналитические линии ими не перекрываются.

<sup>х)</sup> Если в буферную смесь не добавлен фторопласт, линии тантала не наблюдаются ни в спектрах минералов, ни в спектрах смесей, имитирующих вольфрамит.

Элементом сравнения служат вольфрам: при этом его испарения сходны с другими испарениями ниобия и тантала.

При определении повышенных (более 2,0%) содержаниях ниобия испарение его замедляется и заканчивается только при полном испарении пробы. При этом в катодере электрода происходят химические превращения ниобия по схеме: фторид — оксид — металл-карбид<sup>х)</sup>. Это вызывает систематическую погрешность (завышение) в результатах определения ниобия. Поэтому пробы, содержащие большие количества ниобия, перед разбавлением шт. буферной смесью в отношении 1:12 разбавляют основой в 2-10 раз.

В качестве эталонных образцов используют смесь оксидов вольфрама, железа и марганца (химические реактивы), известную по составу вольфрамит<sup>хх)</sup>, в которую вводят оксиды ниобия и тантала в расчетных количествах.

Большая часть химических реактивов представляет собой высокодисперсные порошки. Если эталонные образцы приготовлены из таких реактивов, то анализируемые пробы необходимо тщательно истирать до состояния пудры: в противном случае результаты определения будут содержать систематическую погрешность до 25%.

Для получения спектров используют спектрограф ДФС-8 с решеткой 1200 шт/мм, ДФС-13 с решеткой 600 шт/мм или другие с аналогичной дисперсией.

Методика предназначена для определения окиси ниобия при ее содержании от 0,03 до 2,0% и окиси тантала при содержании от 0,01 до 1,0% в минералах группы вольфрамита.

Расхождения между повторными определениями для содержания 0,2-2,0%  $Nb_2O_5$  и 0,02-1,0%  $Ta_2O_5$  укладываются в допустимые расхождения. Расхождения между повторными определениями для содержания 0,02-0,2%  $Nb_2O_5$  укладываются в удвоенные допустимые расхождения. Допустимые расхождения<sup>х)</sup>, расхождения по данным авторов инструкции и запас точности приведены в табл.2.

х) То же самое происходит и с некоторыми другими труднотопучими элементами (например, с цирконием и гафнием).

хх) Если имеется вольфрамит, не содержащий определяемых элементов, его используют в качестве основы для эталонных образцов. Однако подобрать такие вольфрамиты очень трудно.

Таблица 2

Допустимые расхождения<sup>7</sup> ( $D_{\text{доп}}$ ), расхождения по данным авторов ( $D_{\text{эксп}}$ ) и запас точности ( $Z = D_{\text{доп}} / D_{\text{эксп}}$ )

Содержание, %	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
	$D_{\text{доп}}$	$D_{\text{эксп}}$	Z	$D_{\text{доп}}$	$D_{\text{эксп}}$	Z
I - I,99	2I	I6	I,3	-	-	-
0,5 - 0,99	26	22	I,2	I8	2I	0,9
0,2 - 0,499	3I	32	I,0	24	25	I,0
0,1 - 0,199	37	45	0,8	32	30	I,1
0,05 - 0,099	45	60	0,75	40	35	I,1
0,02 - 0,049	53	80	0,7	50	40	I,2
0,01 - 0,019	-	-	-	-	50	-

#### Реактивы и материалы

1. Калий хлористый (KCl) ос.ч.-5-4; ос.ч.-9-3 или для спектрального анализа х.ч.
2. Вольфрама трехокись (WO<sub>3</sub>) ос.ч. - 7-3 или для спектрального анализа ч.д.а.
3. Железа окись (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ос.ч. - 2-4 или ос.ч. - 6-2.
4. Марганца двуокись (MnO<sub>2</sub>) ос.ч.-9-2.
5. Спирт этиловый гидролизный СТУ-59-65-5I или СТУ-57-227-64 для приготовления смесей (расход спирта 10 мл на I г смеси).
6. Полистирол, 3%-ный раствор в бензоле.
7. Графит высокой чистоты (порошок) ос.ч. - 7-4.
8. Угли спектральные ос.ч. - 7-3 диаметром 6 мм.
9. Фотопластинки СП-2 чувствительность I6 ед. ГОСТа размером 9x24 см или ЭС-ПС I0 ед. ГОСТа.
10. Фторопласт-4 (Ф-4) сп.ч.
11. Обычные реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.

#### Аппаратура и оборудование

1. Спектрограф ДФС-9 с решеткой 1200 штр/мм, ДФС-13 с решеткой 600 штр/мм или другие с аналогичной дисперсией.



2. Выпрямитель тока на 170-250 В мощностью 2,5-5,0 кВт полупроводниковый или другого типа.
3. Итатив дуговой с осветителем и электроблокировкой, например из комплекта "АС-1".
4. Реостат регулировочный, рассчитанный на силу тока 25А.
5. Спектропроектор СП-2 или другой марки.
6. Микрофотометр МФ-2 или другой марки.
7. Расчетная доска для перехода от почернений линий к интенсивностям со шкалой поправок на величину фона<sup>8</sup>.
8. Весы аналитические ВЛА-200 или другой марки.
9. Весы торсионные ВТ-20, ВТ-100 и ВТ-500 (или ВТ-1000).
10. Станок и фрезы для заточки электродов.
11. Ступки агатовые или яшмовые диаметром 60 и 100 мм.
12. Эксцентриковая шаровая мельница<sup>5</sup> для измельчения проб до крупности, при которой размер основной массы частиц составляет 20-30 мкм.
13. Шкаф сушильный.

## Приготовление эталонных образцов и буферной смеси

### 1. Приготовление буферной смеси

Для приготовления 12 г буферной смеси в агатовую (яшмовую) ступку помещают 10,00 г угольного порошка и 2,00 г фторопласта-4, приливают спирт и тщательно перемешивают до его испарения. Для удаления остатков спирта и воды смесь сушат в сушильном шкафу в течение 40 мин при 105-110°C.

### 2. Приготовление стабилизирующей смеси

Тщательно смешивают в ступке 10 г графитового порошка и 0,01 г хлорида калия.

### 3. Приготовление основы для эталонных образцов

Для приготовления 10 г основы тщательно смешивают в агатовой ступке 7,50 г  $WO_3$ , 1,25 г  $Fe_2O_3$  и 1,25 г  $MnO_2$ .

### 4. Приготовление исходной смеси оксидов ниобия и тантала

Для приготовления 3,5 г исходной смеси оксидов тщательно смешивают 2,5 г  $Nb_2O_5$  и 1,0 г  $Ta_2O_5$ .

### 5. Приготовление эталонных образцов

Для приготовления 10,0 г эталонного образца I (см. табл. 3) отвешивают на аналитических весах 0,35 г исходной смеси окислов и 9,65 г основы. В ступку помещают приблизительно 1,0 г основы из отвешенного количества и всю смесь окислов ниобия и тантала. Прибавляют спирт и тщательно истирают смесь до полного испарения спирта. Добавляют еще приблизительно 2,0 г основы и опять истирают со спиртом. Добавляют оставшуюся часть основы и истирают со спиртом. Смесь сушат в сушильном шкафу при 105-110°C в течение 40 мин. Получают 10 г эталонного образца I, содержащего 2,50%  $Nb_2O_5$  и 1,00%  $Ta_2O_5$ .

Навеску 1,00 г эталонного образца I и столько же основы тщательно смешивают в ступке, добавляя спирт. Смесь высушивают в сушильном шкафу при 105-110°C в течение 40 мин. Получают 2,00 г эталонного образца II, содержащего 1,25%  $Nb_2O_5$  и 0,50%  $Ta_2O_5$ .

Таблица 3

Содержание ниобия и тантала в эталонных образцах

№ п/п	№ эталон- ных об- разцов	Содержание, %			
		ниобия		тантала	
		$Nb_2O_5$	Nb	$Ta_2O_5$	Ta
1	I	2,50	1,747	1,00	0,32
2	II	1,25	0,873	0,50	0,16
3	III	0,63	0,436	0,25	0,08
4	IV	0,32	0,218	0,125	0,04
5	V	0,16	0,109	0,063	0,02
6	VI	0,08	0,055	0,032	0,01
7	VII	0,04	0,0275	0,016	0,005
8	VIII	0,02	0,0137	0,008	0,0025
9	IX	0,01	0,0068	0,004	0,00125

Навеску 1,00 г эталонного образца II смешивают, как описано выше, с равным количеством основы. Получают 2,00 г эталонного образца III.

Поступая таким же образом, то есть смешивая каждый вновь полученный эталонный образец с равным количеством основы, получают все остальные эталонные образцы, состав которых приведен в табл.3.

Иногда содержание ниобия и тантала в анализируемых пробах требуется выразить в расчете не на оксиды, а на металлы. В табл.3 содержания ниобия и тантала в эталонных образцах даны в расчете не только на оксиды, но и на металлы.

#### Ход анализа<sup>х)</sup>

Навеску 0,030 г пробы<sup>хх)</sup>, истертой до 20-30 мкм в шаровой эксцентриковой мельнице, и 0,360 г буферной смеси тщательно смешивают в ступке с добавлением спирта до его испарения. Для удаления остатков спирта смесь сушат в сушильном шкафу при 105-110°C в течение 20-30 мин.

Навеску полученной смеси 65 мг помещают в канал нижнего электрода. На поверхность смеси насыпают 5 мг стабилизирующей смеси. Иглой делают в смеси канал диаметром 1,0 мм и глубиной 15 мм. Поверхность смеси смачивают двумя каплями 3%-ного раствора полистирола в бензоле и оставляют на 20-30 минут для испарения бензола. Поверхность смеси в канале электрода должна быть на 1 мм ниже краев электрода: это улучшает воспроизводимость определений. Для каждой пробы и для каждого эталонного образца готовят по два таких электрода (для параллельных определений).

Верхним электродом служит угольный стержень диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус.

Электроды устанавливают в держатель штатива и с помощью подосетки выводят их концы на оптическую ось. При силе тока 8-10 А зажигают дугу с помощью высокочастотного поджига. Если поджига не имеется, дугу зажигают, соединяя на короткое

<sup>х)</sup> Основные условия анализа даны в табл.4.

<sup>хх)</sup> Все навески берут на торсионных весах, подходящих по нагрузке.

## Основные условия анализа

Аппаратура и условия получения спектров	Характеристика условий анализа
Спектрограф	ДЭС-13 с решеткой 600 шт/мм
Дисперсия	0,4 нм/мм
Рабочая область спектра	230,0 - 330,0 нм
Ширина щели спектрографа	0,01 мм
Высота отверстия в диафрагме	2 мм
Освещение щели	Стандартная трехлинзовая система
Источник возбуждения спектра	Дуга постоянного тока силой 13 А (проба в аноде)
Форма и размеры электродов	<div>Нижний электрод</div> <div>Верхний электрод</div> <div>Диаметр внешний - 6 мм</div> <div>Усеченный конус</div> <div>Высота конуса - 8 мм</div> <div>Диаметр канала - 4,5 мм</div> <div>Площадь на конце конуса - 1 мм<sup>2</sup></div> <div>Глубина канала - 15 мм</div>
Состав основы эталонных образцов	Смесь оксидов $WO_3$ , $Fe_2O_3$ и $MnO_2$ (6:1:1)
Состав буферной смеси	Угольный порошок и фторопласт-4 (5:1)
Соотношение проб и буфера	1:12
Количество смеси, помещаемой в электрод	65 мг
Состав стабилизирующей добавки	Угольный порошок, содержащий 0,1% KCl
Навеска стабилизирующей добавки	5 мг (на поверхности смеси в электроде)
Подготовка электрода	В смеси делают канал Ø 1 мм; поверхность смачивают раствором полистирола в бензоле
Число параллельных экспозиций	Две
Условия испарения проб	Дуга постоянного тока силой 18 А (проба в аноде); экспозиция 1 минута

Фотопластинки	СП-2 чувствительностью 16 ед. ГОСТа, размер 9х24 см
Обработка фотопластинок	Проявитель Д-19, 4 мин. при 20°C; фиксаж кислый
Метод определения содержания	Метод трех эталонов
Координаты градуировочного графика	$[\lg I_{\lambda}/I_w; \lg C]$ (учитывается фон спектра)

время электроды непосредственно или с помощью угольного стержня, закрепленного на изоляторе. Силу тока увеличивают до 18 А и экспонируют спектр в течение одной минуты. Дуговой промежуток 3 мм поддерживают постоянным.

На одной фотопластинке фотографируют по одному спектру каждой пробы и каждого эталонного образца. Таким образом, получают две фотопластинки, которые проявляют одновременно.

Высоту выреза диафрагмы на промежуточном конденсоре трехлинзовой системы освещения подбирают заранее в зависимости от чувствительности и типа фотопластинок. Обычно при фотографировании на фотопластинках СП-2 чувствительностью 16 ед. ГОСТа устанавливают высоту промежуточной диафрагмы 2 мм. На каждой фотопластинке фотографируют также спектр железа через девятиступенчатый или трехступенчатый кварцевый ослабитель. В штатив вставляют 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 мм.

Для фотографирования спектра используют фотопластинки СП-2 или другие с достаточной чувствительностью. Фотопластинки СП-2 как мало контрастные проявляют в контрастном проявителе Д-19 следующего состава: метол - 2,2 г, сульфит натрия безводный - 96,0 г, гидрохинон - 8,8 г, сода безводная - 48,0 г, калий бромистый - 5,0 г, вода - до 1 л. Продолжительность проявления - около 4 мин. при 20°C. Фотопластинки фиксируют в кислом фиксаже стандартного состава.

Полученные спектрограммы рассматривают визуально и, руководствуясь табл.5, выбирают подходящие аналитические линии, учитывая возможные их перекрытия. При этом пользуются атласом спектральных линий<sup>3</sup> и таблицами спектральных линий Гаррисона<sup>9</sup>. При пользовании таблицей 5 необходимо иметь в виду следующее:

1. Данные табл.5 относятся к анализу на спектрографе с дисперсией 0,4 нм/мм: при дисперсии 0,2 или 0,3 нм/мм число перекрывающихся линий уменьшается.

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

3. Цифра, стоящая выше символа химического элемента, например Nb<sup>3</sup>, обозначает чувствительность спектральной линии по двенадцатибалльной шкале<sup>3</sup>.

Фотометрируют выбранные аналитические линии и фон возле них. Если почернение фона различно по обе стороны от аналитической линии, его величину измеряют слева и справа от линии и находят среднее значение. Значения почернений для линий и для фона в параллельных экспозициях усредняют.

Строят характеристическую кривую фотопластинки. Для этого фотометрируют какую-либо линию железа в разных ступенях спектра, сфотографированного через девятиступенчатый ослабитель. При фотографировании спектра железа щель спектрографа должна быть освещена равномерно по высоте: это контролируют, сравнивая величины почернений одной и той же линии в I и в IX ступенчатых ослабителя, имеющих одинаковую пропускную способность; почернения не должны различаться более чем на 0,15.

Чтобы построить характеристическую кривую от минимальных до максимальных почернений и провести ее надежно, фотометрируют 5-10 линий железа, находят марки почернений как среднее арифметическое из почернений этих линий железа в разных ступенях ослабителя и строят единую характеристическую кривую (пример ее построения дан в Приложении).

ОСНОВНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДЛИНЫ ИНОСИ И ТАТАЛА  
И ДЛИНЫ ПОСЛЕДНИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Аналитическая длина, нм	Интервал определения содержания, %	Металлические элементы		Примечание
		Длина волны, нм	Содержание, при котором допускается помеховая длина, %	
1	2	3	4	5
№ <sup>6</sup> II 292,781	0.03-0.3	Fe 292,811 W 292,793 <sup>x)</sup> Fe 292,788 Yb 292,785 Er 292,772 W 292,770	6 6 10 1 0.3 1	Разрешается
№ <sup>6</sup> II 291,174	0.03-0.3	Mo 291,192 Cr 291,168 V 291,166	3 1 0.6	Разрешается
№ <sup>6</sup> II 271,662	0.06-1.0	W 271,690 Mn 271,679 Th 271,632 W 271,631 <sup>x)</sup>	>6 1 0.6 1	Разрешается
№ <sup>6</sup> II 259,094	0.1-2.0	Ta 259,094 V 259,079 Cr 259,073 Mn 259,069	6 5 5 2.5	Разрешается
№ <sup>6</sup> I 271,467	0.015-0.25	Fe 271,487 W 271,482 Mn 271,473 Th 271,462 Fe 271,441	0.5 >10 >10 0.3 0.001	Разрешается
№ <sup>6</sup> I 293,355	0.015-0.25	Fe 293,381 U 293,357 Ti 293,355 U 293,331	>20 >1.0 6 1.25	Разрешается
№ <sup>6</sup> I 285,049	0.05-1.0	W 285,039 Nb 285,038 Fe 285,011 Sn 285,062 Mo 285,067 V 285,069 Mo 285,079 W 285,080	1 1 1 1 1 1 1 1	Длина разрешается
W II 291,237	Линии сравнения	Отсутствуют		
W I 271,753		"-		

x) Длина мешает, если не соблюдены условия испарения проб.

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

По характеристической кривой фотопластинки переходят от почернений линий к логарифмам их интенсивностей ( $\lg I$ ) и одновременно учитывают фон спектра. При этом рекомендуется применять специальную расчетную доску<sup>8</sup>.

Находят разности  $\lg I_{Nb} - \lg I_w = \lg \frac{I_{Nb}}{I_w}$  и  $\lg I_{Ta} - \lg I_w = \lg \frac{I_{Ta}}{I_w}$ , где  $I_{Nb}$ ,  $I_{Ta}$ ,  $I_w$  — интенсивности линий ниобия, тантала и вольфрама. В аналитической паре линий обе линии должны быть или ионными ( $Nb II - W II$ ) или атомными ( $Ta I - W I$ ).

Для каждой аналитической линии с помощью эталонных образцов строят градуировочный график в координатах ( $\lg \frac{I_l}{I_w}$ ;  $\lg C$ ), где  $C$  — содержание ниобия или тантала в эталонных образцах (порошках), выраженное в процентах окисла или металла. Типичные градуировочные графики для определения ниобия и тантала показаны на рис. I.



В тех случаях, когда почернения линий ниобия ( $S_{Nb}$ ), тантала ( $S_{Ta}$ ) и фона около них ( $S_{\varphi}$ ) соответствует нормальным почернениям характеристической кривой, график строят в координатах ( $\Delta S : I_{qC}$ ), где  $\Delta S = (S_{Nb} - S_{\varphi}) - (S_w - S_{\varphi})$  или  $\Delta S (S_{Ta} - S_{\varphi}) - (S_w - S_{\varphi})$ , а  $S_w$  почернение соответствующей линии вольфрама.

Содержание ниобия и тантала в пробах находят непосредственно по градуировочным графикам.

#### Техника безопасности

При работе с высоким напряжением, электрической дугой, а также с порошковыми пробами необходимо строго соблюдать меры безопасности, предусмотренные в специальной инструкции<sup>2</sup>.

#### Литература

1. Иванова Г.Ф. Минералогия и геохимия вольфрамового оруденения Монголии. М., "Наука", 1976.
2. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., ВИАМС, 1976.
3. Калинин С.К., Замятин Г.М., Перевертун В.М., Терехович С.Л. Атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа. Алма-Ата, "Наука" КазССР, 1967.
4. Логинова Л.Г., Малашкина М.М. Количественное спектральное определение в вольфрамитовых группах труднолетучих элементов: ниобия, тантала, циркония, гафния и бериллия. В сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977, 129-138.
5. Лончих С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. Л., "Недра", 1969, 78-80.
6. Максимов И.Е. Касситериты и вольфрамиты. М., "Недра", 1972.
7. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания ИСАМ. М., ВИАМС, 1975.
8. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. Ч.2. Техтеорфизиздат, М.-Л., 1951.
9. Harrison G.R. Wavelength tables of 100000 spectrum lines. New-York, 1939.

**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 260-300 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-281, пропускная способность ступенек которого характеризуется данными, приведенными в табл. 4 (паспортные данные).

Таблица 1

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

№ ступеньки ослабителя	Почернения линий железа, S . 100				
	1	2	4	7	9
8	2	4	2,5	29	76
7	6	11	5	44	88
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
1*)	43	52	44	144	200

\*) В этой строке дано среднее арифметическое почернение для ступеней ослабителя № 1 и 9.

Почернения линий в спектре железа, сфотографированном  
через девятиступенчатый ослабитель это-  
пластинес

№ 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	158	200
1ж)	46	45	96	175	210

В) В этой строке дано среднее арифметическое почернение для ступеней ослабителя № 1 и 9.

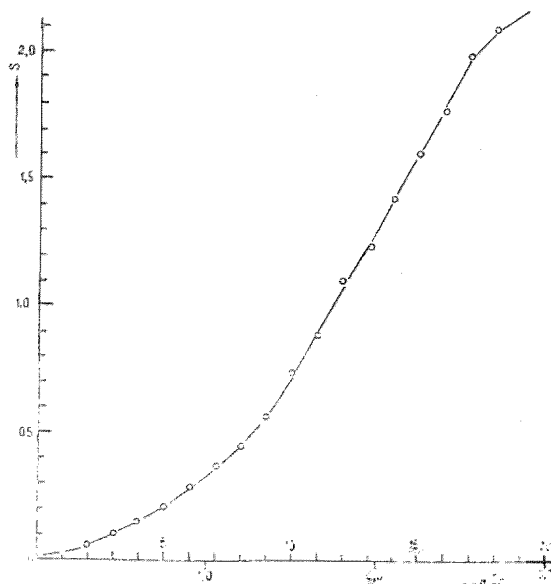


Рис. 2. Единая характеристическая кривая для спектра  
считыва 260-300 нм.

Таблица 3

## Вычисление марок потернения

№ п/п	Потернение линий железа, S. 100										$\Sigma(S) \cdot 100$	Число линий n	$S \cdot 100 = \frac{\Sigma(S)}{n} \cdot 100$
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
I	2		3	2,5	2						9,5	4	2,4
2	6	4	8	5	6						29,0	5	5,8
3	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

Характеристика девятиступенчатого кварцевого ослабителя  
УФ-281 (заводской № 700448)

Номер ступеньки ослабителя	Логарифм пропускания света	Разность логарифмов пропускания сосед- них ступенек
1	2,00	0,16
2	1,84	0,16
3	1,68	0,14
4	1,54	0,16
5	1,38	0,16
6	1,22	0,15
7	1,07	0,14
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 260-300 нм. (рис. 2).

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

Инструкция № 184-С

Заказ № 70. Л-89524. Подписано к печати 16/II-81г.  
Объем 1,0 уч.-изд.л. Тираж 700

Ротапринт ОСП ВММСа

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 $k$ допустимому среднеквадратичному отклонению
К о д и к у с о т в е т с т в е н н ы й а н а л и з	I Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля (см. Приложение)	0,33
	II Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений  Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале $99,5 \pm 1,50\%$  Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 1,50\%$  Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	I     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 $99,5 \pm 0,80\%$  Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 0,80\%$	
	III Анализ радио-ных проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определения не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
	IV Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
	V Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
	VI Анализ радио-ных геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
	VII Полуколичественный анализ		Воспроизводи-мость определе-ния 4-10 цифр (интервалов) на один поре-док содержания с доверительной вероятностью 68%
	VIII Качественный анализ		Точность опре-деления не нормируется

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