

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



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 ИСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электротрафическим 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 Мингeo СССР № 496 от 29.I.76 г.  
инструкция № I84-С рассмотрена и рекомендована Научным сове-  
том по аналитическим методам к применению для анализа рядо-  
вых проб - III категория.

(Протокол № 34 от 16.III.79 г.)

Председатель НСАМ

Г.В.Остроумов

Председатель секции  
спектральных методов

О.Л.Ставров

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 184-С рассмотрена в соответствии с приказом Мингэо СССР № 496 от 29.Х.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 34 от 16.Ш.79 г.) и утверждена БИМСом с введением в действие с 1 января 1981 г.

## СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ<sup>1)</sup> И ТАНТАЛА В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ВОЛЬФРАМITA<sup>2)</sup>

### Сущность метода

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

Таблица I  
Химический состав минералов группы вольфрамита<sup>6</sup>

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

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

Вольфрамит - ведущий минерал вольфрамовых оруденений. Зная содержание в минерале основных рудных элементов и элементов-индикаторов (в первую очередь ниобия и tantalа), можно решать ряд вопросов региональной геохимии и оценивать роль гидротермальных растворов в рудообразовании<sup>1)</sup>. При современном уровне развития химической технологии этот минерал

<sup>1)</sup> Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ИМГРЭ.

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

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

Для повышения правильности определения пробу сильно разбавляют (1:12) буферной смесью, состоящей из угольного порошка и фторопласти-4 (5:1). При высокой температуре в электроде (аноде) определяемые элементы взаимодействуют с химически активным реагентом — фторопластом-4. Трудноиспаряющиеся окисли ниobia и тантала переходят в легколетучие фториды, что повышает чувствительность определения. Для усиления дифракционного 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 ниobia 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 ниobia и тантала появляются в спектре вольфрамита уже через 30–40 секунд после начала испарения пробы<sup>7)</sup>.

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

<sup>6)</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: кризис его испарения сходны с кризисами испарения ниобия и tantalа.

При определении повышенных (более 2,0%) содержаний ниобия испарение его замедляется и прекращается только при полном испарении пробы. При этом в кратере электрода происходят химические превращения ниобия по схеме: фторид — оксид — металлический<sup>1)</sup>. Это вызывает оптическую погрешность (зашкаливание) в результатах определения ниобия. Поэтому пробы, содержащие большие количества ниобия, перед разбавлением их буферной смесью в отношении 1:12 разбавляют основой в 2-10 раз.

В качестве эталонных образцов используют смесь окислов вольфрама, железа и марганца (химические реактивы), выплавленную по составу вольфрамит<sup>2)</sup>, в которую вводят окислы ниобия и tantalа в расчетных количествах.

Большая часть химических реактивов представляет собой высокодисперсные порошки. Если эталонные образцы приготовлены из таких реактивов, то анализируемая проба 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 tantalа при содержании от 0,01 до 1,0% в минералах группы вольфрамита.

Расхождения между повторными определениями для содержаний 0,2-2,0% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 0,02-1,0% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> укладываются в допустимые расхождения. Расхождения между повторными определениями для содержаний 0,02-0,2% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> укладываются в удвоенные допустимые расхождения. Допустимые расхождения<sup>3)</sup>, расхождения по данным авторов инструкции и запас точности приведены в табл. 2.

<sup>1)</sup> То же самое происходит и с некоторыми другими труднокалчущими элементами, например, с цирконием и гафнием.

<sup>2)</sup> 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> ( $\Delta_{\text{доп}}$ ) расхождения по данным авторов ( $\Delta_{\text{эксп}}$ ) и запас точности ( $z = \Delta_{\text{доп}} / \Delta_{\text{эксп}}$ )

Содержание, %	$\text{Nb}_2\text{O}_5$			$\text{Ta}_2\text{O}_5$		
	$\Delta_{\text{доп}}$	$\Delta_{\text{эксп}}$	$z$	$\Delta_{\text{доп}}$	$\Delta_{\text{эксп}}$	$z$
I - I,99	21	16	1,3	-	-	-
0,5 - 0,99	26	22	1,2	18	21	0,9
0,2 - 0,499	31	32	1,0	24	25	1,0
0,1 - 0,199	37	45	0,8	32	30	1,1
0,05 - 0,099	45	60	0,75	40	35	1,1
0,02 - 0,049	53	80	0,7	50	40	1,2
0,01 - 0,019	-	-	-	-	50	-

#### Реактивы и материалы

- I. Калий хлористый (КОІ) ос.ч.-5-4; ос.ч.-9-3 или для спектрального анализа х.ч.
2. Вольфрама трехокись ( $\text{W}_2\text{O}_3$ ) ос.ч. - 7-3 или для спектрального анализа ч.д.а.
3. Железа окись ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ос.ч. - 2-4 или ос.ч. - 6-2.
4. Марганца двуокись ( $\text{MnO}_2$ ) ос.ч.-9-2.
5. Спирт этиловый гидролизный СТУ-59-65-51 или СТУ-57-227-64 для приготовления смесей (расход спирта 10 мл на 1 г смеси).
6. Помистирол, 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 чувствительностью 16 ед. ГОСТа размером 9x24 см или ЭС-ПС 10 ед. ГОСТа.
10. Фторопласт-4 (Ф-4) сп.ч.
- II. Обычные реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.

#### Аппаратура и оборудование

- I. Спектрограф ДФС-8 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 подуправляемый или другого типа.
3. Штатив дуговой с осветителем и электроблокировкой, например из комплекта "AC-I".
4. Реостат регулировочный, рассчитанный на силу тока 25А.
5. Спектропроектор СПШ-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 торзационные ВТ-20, ВТ-100 и ВТ-500 (или ВТ-1000).
- I0. Станок и фрезы для заточки электродов.
- II. Ступки агатовые или яшмовые диаметром 60 и 100 мм.
- I2. Эксцентриковая маровая мельница<sup>5</sup> для измельчения проб до крупности, при которой размер основной массы частиц составляет 20-30 мкм.
- I3. Шкаф сушильный.

#### Приготовление эталонных образцов и буферной смеси

##### I. Приготовление буферной смеси

Для приготовления I2 г буферной смеси в агатовую (ящи-  
вую) ступку помещают 10,00 г угольного порошка и 2,00 г фторопластика-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 окислов ниобия и tantalа

Для приготовления 3,5 г исходной смеси окислов 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 ниobia 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<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 1,00% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Навеску 1,00 г эталонного образца I и столько же основы тщательно смешивают в ступке, добавляя спирт. Смесь выносят в сушильном шкафу при 105–110°C в течение 40 мин. Получают 2,00 г эталонного образца II, содержащего 1,25% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 0,50% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Таблица 3  
Содержание ниobia и тантала в эталонных образцах

№ п/п	№ эталон- ных об- разцов	Содержание, %			
		ниobia		тантала	
		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta
1	I	2,50	1,747	1,00	0,32
2	II	1,25	0,873	0,50	0,41
3	III	0,63	0,436	0,25	0,205
4	IV	0,32	0,218	0,125	0,102
5	V	0,16	0,109	0,063	0,051
6	VI	0,08	0,055	0,032	0,0255
7	VII	0,04	0,0275	0,016	0,0127
8	VIII	0,02	0,0137	0,008	0,0063
9	IX	0,01	0,0068	0,004	0,0032

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 tantalа в анализируемых пробах требуется выразить в расчете не на окисел, а на металл. В табл.3 содержания ниобия и tantalа в эталонных образцах даны в расчете не только на окисел, но и на металлы.

#### Ход анализа<sup>X)</sup>

Навеску 0,030 г пробы<sup>XX)</sup>, истертой до 20–30 мкм в мажевой 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 бензole 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, затороченный на усеченный конус.

Электроды устанавливают в держатель штатива и с помощью подсветки 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>X)</sup>Основные условия анализа даны в табл.4.

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

Таблица 4

## Основные условия анализа

Аппаратура и условия получения спектров	Характеристика условий анализа
Спектрограф	ДФС-13 с решеткой 600 шт/мм
Дисперсия	0,4 нм/мм
Рабочая область спектра	280,0 - 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 18 А (проба в аноде)
Форма и размеры электродов	Нижний электрод      Верхний электрод Диаметр внешний- 6 мм      Усеченный конус Диаметр канала- 4,5 мм      Высота конуса-8 мм Глубина канала- 15 мм      Площадка на конце конуса - 1 мм <sup>2</sup>
Состав основных эталонных образцов	Смесь окислов $W_2O_3$ , $Fe_2O_3$ и $MnO_2$ (6:1:1)
Состав буферной смеси	Угольный порошок и фторопласт-4 (5:1)
Соотношение пробы 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 полистиrolа в бензине
Число параллельных экспозиций	Две
Условия испарения пробы	Дуга постоянного тока силой 18 А (проба в аноде); экспозиция 1 минута

Фотопластины

СП-2 чувствительностью 16 ед. ГОСТа,  
размер 9x24 см

Обработка фотопластинок

Произвитель Д-19, 4 мин. при 20<sup>0</sup>С;  
фиксаж кислыйМетод определения содержания  
координаты градуировочного  
графикаМетод трех эталонов  
[lg  $\frac{J_L}{J_w}$ ; 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 поддерживает 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 фотопластиниках 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<sup>0</sup>С. 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 перекрывающие аналитические, но расположенные очень близко к ним: при недостаточном внимании их можно ошибочно принять за аналитические. Постир таких линий в графе "Примечания" указано, что эти линии и аналитические линии разрешаются.

3. Цифра, стоящая выше символа химического элемента, например №<sup>8</sup>, обозначает чувствительность спектральной линии по двенадцатипунктовой 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 фотогалстинки. 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 одних и той же линии в I и в IX ступеньках ослабителя, имеющих одинаковую пропускаемость; почернения не должны различаться более чем на 0,15.

Чтобы построить характеристическую кривую от минимальных до максимальных почернений и провести ее надежно, фотометрируют 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 спектральные линии ниобия и tantalа  
и линии некоторых элементов

Аналитичес- кая линия, нм	Интервал оп- ределенных содержаний, %	Мешающие элементы		Примеч- ние
		Длина волны, нм	Содержание, при котором появляется мешающая ли- ния, %	
I	2	3	4	5
Nb <sup>6</sup> II 292,781	0,03-0,3	Fe 292,811*) W 292,793*) Fe 292,788 Nb 292,785 Er 292,772 W 292,770	6 >6 10 1 0,3 1	Разрываеться
Nb <sup>8</sup> II 291,174	0,03-0,3	Mo 291,192 Cr 291,168 V 291,166	3 1 0,6	
Nb <sup>8</sup> II 271,662	0,06-1,0	W 271,690 Mn 271,679 Th 271,632*) W 271,631*)	>5 1 0,6 1	Разрываеться
Nb <sup>6</sup> II 259,094	0,1-2,0	Ta 259,094 V 259,079 Cr 259,073 Mn 259,069	6 5 1 2,5	
Ta <sup>8</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	Разрываеться Разрываеться
Ta <sup>8</sup> I 293,355	0,015-0,25	Fe 293,381 U 293,357 Ti 293,355 U 293,331	>30 >1,0 6 1,25	
Ta <sup>7</sup> I 285,049	0,05-1,0	W 285,039 Nb 285,038 Ho 285,011 Sr 285,062 Mo 285,067 V 285,069 Mo 285,079 W 285,080	— — — — — — — —	Линии раз- рываються
W II 291,237 W I 271,753	{ Линии сравнения		Отсутствуют —	

\*) Линия меняет, 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 хелеза.

По характеристической кривой фотопластинки переходят от почернений линий к логарифмам их интенсивностей ( $\lg \frac{J}{J_0}$ ) и одновременно учитывают фон спектра. При этом рекомендуется применять специальную расчетную доску<sup>8</sup>.

Находят разности  $\lg \frac{J_{Nb}}{J_0} - \lg \frac{J_W}{J_0} = \lg \frac{J_{Nb}}{J_W}$  и  $\lg \frac{J_{Ta}}{J_0} - \lg \frac{J_W}{J_0} = \lg \frac{J_{Ta}}{J_W}$ , где  $J_{Nb}$ ,  $J_{Ta}$ ,  $J_W$  – интенсивности линий ниобия, tantalа 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  $(\lg \frac{J_L}{J_W}; \lg C)$ , где С – содержание ниобия или tantalа в эталонных образцах (порошках), выраженное в процентах окисла или металла. Типичные градуировочные графики для определения ниобия и tantalа показаны на рис. I.

В тех случаях, когда почернения линий ниобия ( $S_{Nb}$ ), тантала ( $S_{Ta}$ ) и фона около них ( $S_{\Phi}$ ) соответствуют нормальному почернению характеристической кривой, график строят в координатах ( $\Delta S$  :  $\log S$ ), где  $\Delta S = (S_{Nb} - S_{\Phi}) - (S_w - S_{\Phi})$  или  $\Delta S = (S_{Ta} - S_{\Phi}) - (S_w - S_{\Phi})$ , 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., ВИЭМС, 1976.
3. Калинин С.К., Замятина Г.М., Переvertун 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 вольфрамитах группы трудно летучих элементов: ниобия, тантала, циркония, гафния и бериллия. В сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977, 129-138.
5. Лопух С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. Л., "Недра", 1969, 78-80.
6. Максимюк И.Е. Кассiterиты и вольфрамиты. М., "Недра", 1972.
7. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. М., ВИМС, 1975.
8. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. Ч.2 .Техгеорфизиздат, М.-Л., 1951.
9. Harrison G.R. Wavelength tables of 100000 spectrum lines. New-York, 1939.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

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, пропускаемость ступенек которого характеризуется данными, приведенными в табл. 4 (паспортные данные).

Таблица I

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

№ ступенек ослабителя	Почернение линий железа,				S . 100	9
	1	2	4	7		
8	2	4	2,5	29	76	
7	6	II	5	44	88	
6	II	II	II,5	56	II3	
5	I4	22	15,5	74	I25	
4	I9	27	24	86	I48	
3	27	39	29	II0	I60	
2	35	42	39	I22	I78	
I*)	43	52	44	I44	200	

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

Таблица 2

Почернения линий в спектре железа, сфотографированном  
через девятисотичатый ослабитель это-  
пластинке

№ ступеньки ослабителя	Почернения линий железа,				S . I00	I0
	3	5	6	8		
8	3	2	15	60	90	
7	8	6	23	73	115	
6	10,5	10	34	87	131	
5	15,5	15	44	104	147	
4	23	21	50	119	165	
3	29	30	61	137	180	
2	38,5	38	75	158	200	
I*)	46	45	96	175	210	

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

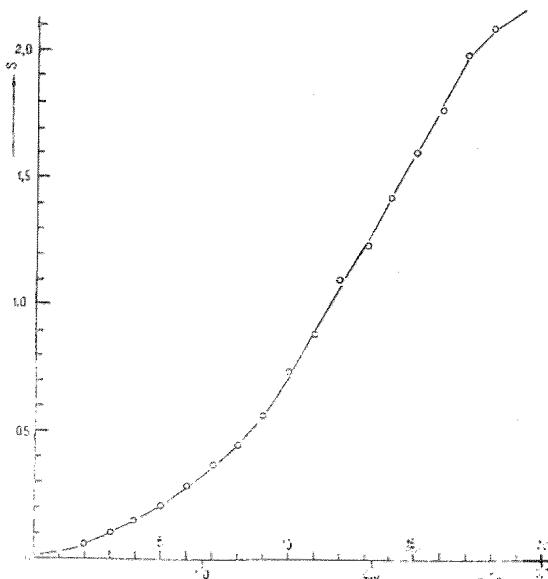


Рис. 2. Единая характеристическая кривая для спектра  
спектра 280-300 мк.

Таблица 3

## Вычисление марок почернения

№ пп	Почернение линий железа,							S · 100	$\sum(S) · 100$	Число линий $n$	$\frac{S \cdot 100}{n} =$ $\frac{\sum(S)}{n} \cdot 100$	
	1	2	3	4	5	6	7	8				
I	2		3	2,5	2				9,5	4	2,4	
2	6	4	8	5	6				29,0	5	5,8	
3	II	II	10,5	II,7	7,10				54	5	10,8	
4	I4	I7	I5,5	I5,5	I5	I5			92	6	15,3	
5	I9	22	23	24	21	23			I3I	6	21,8	
6	27	27	29	29	30	34			I76	6	29,3	
7	35	39	38,5	39	38	44	29		262,5	7	37,5	
8	43	42	46	44	45	50	44		3I4	7	44,8	
9		52			6I	56	60		229	4	57,2	
10					75	74	73	76	298	4	74,5	
II					96	86	87	88	90	447	5	89,4
I2						II0	I04	II3	II5	442	4	II0,5
I3						I22	I19	I25	I3I	497	4	I24,2
I4						I44	I37	I48	I47	576	4	I44,0
I5							I58	I60	I65	483	3	I6I,0
I6							I75	I78	I80	533	3	I78,0
I7								200	200	400	2	200,0
I8									2I0	2I0	I	2I0,0

Таблица 4

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

Номер ступенек ослабителя	Логарифм пропускания света	Разность логарифмов пропускания соседних 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  $S$ , получают точки, соединяя которые строят единую характеристическую кривую для области спектра 260-300 нм. (рис. 2).

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

"УТВЕРЖДАЮ"

ВНЕСЕНО

Научным советом по  
аналитическим методам

1.XII.1974 г.

Начальник управления научно-исследовательских организаций  
Министерства СССР, член коллегии

25 декабря 1974 г. Н.П.ЛАВЕРОВ

**КЛАССИФИКАЦИЯ  
ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент $\times$ допустимому среднеквадратичному отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией "Лабораторного контроля" (см. Примечание)	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 $99,6 \pm 1,5\%$  Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 1,5\%$  Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	I
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	I
IV	Анализ технологических продуктов	Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 0,8\%$  Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	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 рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
VII	Полуколичественный анализ	Воспроизводимость определения 4-10 пар (интервалов) на один порядок содержания с доверительной вероятностью 68%	
VIII	Качественный анализ	Точности определения не нормируются	

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