

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



Научный совет по аналитическим  
методам

Спектральные методы

Инструкция № 76-С

## КОБАЛЬТ И НИКЕЛЬ

МОСКВА  
1969

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 1954 г. № 998;

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

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

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

**Спектральные методы**  
**Инструкция № 76-С**

**СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА  
И НИКЕЛЯ В ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ И СИЛИКАТНЫХ  
ГОРНЫХ ПОРОДАХ**

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

**МОСКВА, 1969 г.**

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 76-С рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория - при содержании 0,007-0,1% кобальта и 0,05-1,0% никеля; для особо точного анализа геохимических проб - V категория - при содержании 0,0005-0,007% кобальта и 0,001-0,05% никеля.

( Протокол № 12 от 7 февраля 1968 г.)

Председатель НСАМ

В.Г. Сочеванов

Председатель секции спектральных методов

А.К. Русанов

Ученый секретарь

Р.С. Фридман

Инструкция № 76-С рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета № 229 от 18.V.64 г. Научным Советом по аналитическим методам / протокол № 12 от 7.V.1968 г./ и утверждена ВИСом с введением в действие с 1 мал 1968 г.

## СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ И СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ<sup>х/</sup>

### Сущность метода

Разработанный А.К. Русановым, В.М. Алексеевой и В.Н. Пятовой в 1967 г. метод спектрографического определения кобальта и никеля в железных рудах и силикатных горных породах заключается в испарении анализируемого образца в смеси с буферным порошком из каналов двух угольных электродов в дуге переменного тока и в измерении интенсивности спектральных линий фотографическим методом.

Буферная смесь состоит из угольного порошка и углекислого бария. Угольный порошок способствует более равномерному испарению пробы, углекислый барий стабилизирует температуру дуги и повышает воспроизводимость анализа.

Анализируемые железные руды, а также ультраосновные горные породы содержат большое количество железа, имеющего довольно сложный многолинейный спектр, и поэтому возможно перекрытие аналитических линий линиями железа. В этих случаях применяют спектрограф высокой дисперсии ДФС-13 / лучше с решеткой 1200 штр/мм/.

---

х/ Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ВИСа, 1967 г.

Различные содержания кобальта и никеля определяют по нескольким спектральным линиям этих элементов, обладающим различной чувствительностью.

Элементом сравнения служит скандий, который вводят в образцы в виде окиси. Скандий испаряется в дуге практически одновременно с никелем и кобальтом.

При больших содержаниях железа и при работе со спектрографом ДЭС - ИЗ с решеткой 600 штр/мм все пригодные для анализа линии скандия в исследуемой области перекрываются линиями железа. В таком случае вместо скандия используют лантан, интенсивность линий которого в большей степени зависит от изменения состава проб. Поэтому в буферную смесь вводят в качестве элементов сравнения скандий и лантан одновременно.

При использовании решетки 1200 штр/мм и одновременном определении 0,0005-0,03% кобальта и 0,03-1% никеля спектр образцов фотографируют дважды в разных областях длин волн.

Анализ проводят методом трех эталонов. Искусственные стандартные образцы состоят из порошкообразного гранита, не содержащего кобальта и никеля / лейкократовый гранит/, в который вводят рассчитанные количества кобальта и никеля / в виде трехоксидов /.

Методика предназначена для определения кобальта и никеля в железных рудах и в силикатных горных породах, содержащих не более 10% окисей щелочных элементов. Определяемые содержания кобальта и никеля: по III категории - от 0,007 до 0,1% кобальта и от 0,05 до 1,0% никеля; по V категории - от 0,0005 до 0,007% кобальта и от 0,001 до 0,05% никеля.

Погрешность определения кобальта при его содержании от 0,007 до 0,05% и никеля при его содержании от 0,05 до 1% укладывается в допустимые расхождения /см.таол. I /.

Для большей точности определения образцы, содержащие 0,05 - 1% кобальта, анализируют дважды.

Для содержаний кобальта от 0,0005 до 0,007% и никеля от 0,001 до 0,05% расхождение между повторными определениями не превышает 30% от средней величины содержания каждого

элемента / по опыту работы спектральной лаборатории ВИМСа/.

Таблица I.

Допустимые расхождения I

Содержание никеля, абс. %	Допустимые расхождения отн. %	Содержание кобальта абс. %	Допустимые расхождения, отн. %
0,1 - 0,5	10 - 6	0,5 - 1,0	15 - 10
0,05 - 0,1	20 - 10	0,2 - 0,5	20 - 15
0,01 - 0,05	40 - 20	0,05 - 0,2	30 - 20
0,007 - 0,01	60 - 40		

Реактивы и материалы

1. Барий углекислый, ч.д.а.

2. Кобальта трехокись /  $\text{Co}_2\text{O}_3$  /, ч.д.а.

3. Никеля трехокись /  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  /, ч.д.а.

4. Скандия окись.

5. Спирт этиловый.

6. Купферон, насыщенный спиртовый раствор.

7. Гранит лейкократовый, истертый до крупности-200 меш.

Гранит проверяют на отсутствие заметных количеств кобальта и никеля (при испарении образца гранита в смеси с буферной смесью, как указано в разделе "ход анализа", на спектрограмме не должны появляться линии  $\text{Co}$  1 3453,51 Å и  $\text{Ni}$  1 3050,82 Å).

8. Угли спектральные марки "С-3" диаметром 6 мм.

9. Угольный порошок марки "С-3" крупностью -200 меш.

10. Фотопластинки "микро" чувствительностью 22 ед.

ГОСТА, размером 9 x 24 см.

II. Обычные реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.

12. Буферная смесь. Отвешивают 0,120 г окиси скандия, 2,00 г окиси лантана, 20,0 г углекислого бария и

178,0 г угольного порошка. Все материалы должны быть истерты до крупности - 200 меш. В небольшую ступку помещают приблизительно 0,2 г углекислого бария и 0,120 г окиси скандия. Смесь тщательно истирают, добавляют еще около 0,6 г углекислого бария, снова истирают, добавляют окись лантана и снова перемешивают. Таким же образом порциями добавляют оставшееся количество углекислого бария с таким расчетом, чтобы каждый раз смесь разбавлялась не более, чем в три раза. Далее таким же образом добавляют угольный порошок. По мере увеличения количества смеси содержащее ступки количественно переносят в ступку большего размера. Полученная смесь содержит приблизительно 10% углекислого бария, 89% угольного порошка, 0,050% окиси скандия и 1,0% окиси лантана.

13. Стандартные образцы. Основой для приготовления стандартных образцов служит порошок гранита. Смешивают 1,00 г трехокси кобальта и 6,00 г порошкообразного гранита и тщательно истирают, добавляя спирт. Получают порошок, содержащий 10,15% кобальта. Затем 1,00 г трехокси никеля и 6,00 г порошкообразного гранита также истирают с добавлением спирта. Получают порошок, содержащий 10,13% никеля.

По 1,00 г каждого из полученных порошков и 8,14 г порошкообразного гранита перемешивают и тщательно истирают в ступке, добавляя спирт. Таким способом получают 10 г стандартного образца, содержащего по 1,00% кобальта и никеля.

3,00 г полученного стандартного образца тщательно смешивают с 6,00 г порошка гранита и получают стандартный образец, содержащий по 0,33% кобальта и никеля.

3,00 г этого стандартного образца / содержащего по 0,33% кобальта и никеля / тщательно смешивают с 6 г порошка гранита и получают стандартный образец, содержащий по 0,11 % кобальта и никеля.

Поступая таким же образом, т.е. разбавляя каждый раз в три раза, получают стандартные образцы, содержащие по 0,037% и по 0,0123% кобальта и никеля.

5,00 г стандартного образца, содержащего по 0,0123% кобальта и никеля, тщательно смешивают с равным количеством порошка гранита и получают стандартный образец, содер-



жащий по 0,0063% кобальта и никеля.

Таким же образом, т.е. разбавляя каждый раз вдвое, получают остальные пять стандартных образцов. В итоге получают стандартные образцы, содержащие 1,0; 0,33, 0,11, 0,037, 0,0125, 0,0063, 0,0031, 0,0015, 0,00077 и 0,00039% кобальта и никеля.

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

#### Аппаратура и принадлежности

1. Дифракционный спектрограф ДФС-13 с решеткой I200 или 600 штр./мм.
2. Генератор ДГ- 2<sup>х</sup>/.
3. Реостат балластный, рассчитанный на силу тока до 25 а.
4. Штатив дуговой вертикальный с осветителем.
5. Микрофотометр МФ-2.
6. Весы торсионные или аналитические.
7. Станок и фрезы для заточки электродов.
8. Ступка агатовая или яшмовая.

#### Ход анализа.

Навеску 0,050 г анализируемого образца крупностью -200 меш и 0,100 г буферной смеси тщательно истирают в ступке с добавлением спирта. Полученной смесью с помощью пластмассовой воронки <sup>хх</sup>/ наполняют отверстия четырех цилин-

---

х/ Высокочастотный разряд не используется, и его можно отключить.

хх/ При использовании воронок из бронзы или стали в пробу может попасть кобальт и никель.

дрических угольных электродов, имеющих следующие размеры:  
 диаметр электрода - 3 мм;  
 диаметр высверленного канала - 1,5 мм;  
 глубина канала - 8 мм;  
 длина обточенной части - 12 мм.

Поверхность смеси, заполняющей отверстия электродов, смачивают раствором купферона и просушивают электроды под электрической лампой в течение 20-30 минут.

Два электрода устанавливают в дуговой штатив, при помощи световой проекции выводят на оптическую ось и смыкают друг с другом. Включают генератор ДГ-2. Во избежание разбрызгивания пробы электроды держат в сомкнутом состоянии в течение 20 сек при силе тока 7-8 а. Затем разводят электроды на расстояние 3 мм, повышают силу тока до 20 а и экспонируют спектр до полного выгорания пробы, обычно 2,5-3 минуты.

Дуговой промежуток 3 мм во время горения дуги поддерживают постоянным.

Каждый анализируемый и стандартный образец фотографируют дважды.

Спектрограммы получают при следующих условиях:

1. Спектрограф ДФС-13 с решеткой 1200 или 600 штр/мм; спектр I порядка.

2. Освещение щели - стандартная трехлинзовая система.

3. Ширина щели 0,020 мм.

4. Фотографируемый участок спектра:  
 для решетки 600 штр/мм - 2800-3500 Å;  
 для решетки 1200 штр/мм - 2990-3470 Å / для определения не более 0,1% никеля и любых содержаний кобальта / или 2800-3150 Å / для определения кобальта при содержании более 0,003% и любых содержаний никеля/.

5. Фотопластинки "микро" чувствительностью I6 или 22 ед. ГОСТа, размером 9 x 24 см.

6. Проявитель стандартный № I.

## 7. Обработка фотопластинок обычная.

8. Высоту отверстия диафрагмы на второй линзе осветительной системы заранее подбирают таким образом, чтобы для данной партии фотопластинок почернению фона вблизи аналитических линий составляло 0,1–0,3. При этом почернение линий сравнения должно быть в среднем 1,0 – 1,3, а почернение линий кобальта и никеля / вместе с фоном / от 0,5 до 1,9 / для аналитического интервала / .

После обработки фотопластины фотометрируют аналитические линии кобальта, никеля, скандия / или лантана /, приведенные в таблице 2. При этом учитывают возможность перекрытия аналитических линий линиями других элементов. При появлении в спектре контрольной линии пользоваться перекрытой аналитической линией нельзя.

По результатам фотометрирования находят разность почернений /  $\Delta S$  / линий кобальта / никеля / и скандия / или лантана /. Значения для параллельных экспозиций усредняют.

С помощью стандартных образцов строят градуировочные графики в координатах /  $\Delta S$  ;  $\lg C$  /, где  $C$  – содержание кобальта / никеля / в стандартных образцах. Типичные градуировочные графики представлены на рисунках 1 и 2.

Так как анализируемые и стандартные образцы готовят к анализу аналогично, то никакие расчеты не нужны, и определяемые концентрации находят непосредственно по градуировочным графикам. Образцы, содержащие 0,05–0,1% кобальта, анализируют повторно со следующей партией проб и результаты анализа усредняют.

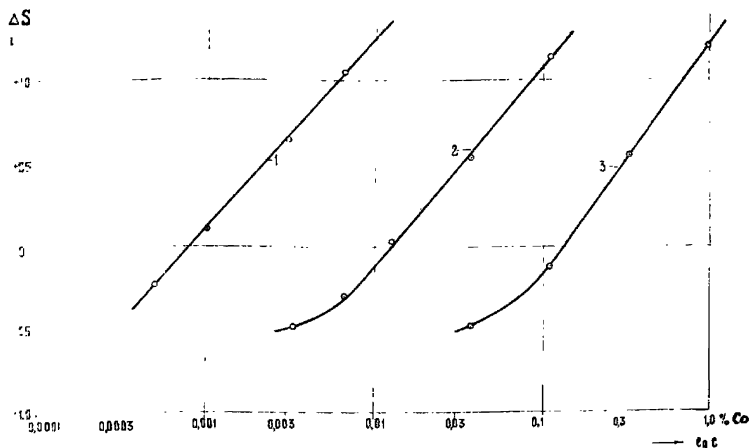


Рис. 1. Градуировочные графики для определения ко - бальта по линиям.

1. Co I 3453,51 Å; 2. Co I 3044,00 Å;  
3. Co I 3121,42 Å. Элемент сравнения - скандий.  
Спектрограф ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм.

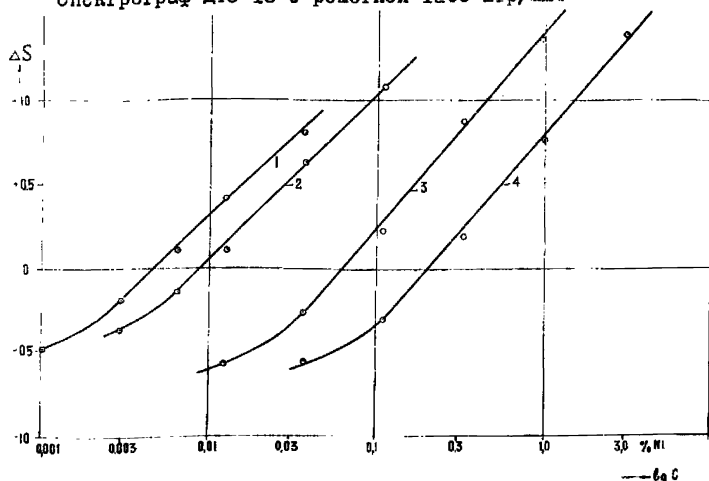


Рис. 2. Градуировочные графики для определения никеля по линиям :

1. Ni I 3050,82 Å; 2. Ni I 3003,63 Å;  
3. Ni I 2992,60 Å; 4. Ni I 2821,29 Å

Элемент сравнения - скандий. Спектрограф ДФС-13 с решеткой 1200 штр./мм.

Таблица 2.

Аналитические линии и интервалы определяемых концентраций кобальта и никеля.

Аналитическая линия А	Интервал определяемых содержаний %	Мешающие элементы		
		Длина волны А	Ориентировочная концентрация, %	Контрольная линия А
Co I 3453,51	0,0005-0,01	нет	-	-
Co I 3044,00	0,003 - 0,1	Mo 3043,90 Ta 3043,92 Zr 3044,12	2 2 1	Mo 3052,56 Ta 3076,38 Zr 3061,34 Zr 3043,25
Co I 3121,42	0,05- 1,0	U 3121,33	1	U 3108,69
Co I 3086,40	0,3 - 3	Mo 3086,36 V 3086,50 Zr 3086,46	3 0,1 1	Mo 3052,56 V 3108,70 V 3087,06 Zr 3061,35
Ni I 3050,82	0,001-0,03	Co 3050,93 <sup>x/</sup>	0,3	Co 3086,40
Ni I 3003,63	0,005-0,1	Ti 3003,64 Zr 3003,74	10 1	Ti 2993,06 Zr 3061,35
Ni I 2992,60	0,03 -1,0	Mo 2992,62 Fe 2992,61 <sup>xx</sup>	1 -	Mo 3052,56
Ni I 2821,29	0,1 - 3	U 2992,72 W 2821,31 Ti 2821,42	0,2 15 10	U 3016,96 W 2823,71 Ti 2993,06
Se I 3030,77	Линия сравнения	Fe 3030,61 <sup>x</sup> U 3030,83	15 1	U 3108,69
La II 3108,46	Линия сравнения	U 3108,37 Zr 3108,37 Cu 3108,45	1 1 1	U 3108,69 Zr 3061,34 Cu 2997,36

x/ При использовании решетки 1200 штр/мм линия не мешает определению.

xx/ Линия приведена в таблицах Гаррисона<sup>2</sup>, однако в условиях анализа в спектре не появляется.

## Литература

1. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и Охраны Недр СССР, 1960 г. и дополнения и изменения к ней, 1962 г.

2. Harrison G.R. Wavelength tables. New-York, 1939.

---

Сдано в печать 24/V-68 г. Подп. к печ. 18/XI-68 г.  
Л82018 Заказ 61 Тираж 600 экз.

---

Опытно-экспериментальное предприятие ВИАС

**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 геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	2
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 порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	