

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



Научный совет по аналитическим
методам

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Инструкция № 58 - С

НИОБИЙ И ТАНТАЛ

МОСКВА - 1966 г.

Выписка из приказа ГТК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлением 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 ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, 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 № 2, § 3. 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 № 58 - С

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИОБИЯ И ТАНТАЛА
В СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)
Москва, 1966 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от
18 мая 1964 г. инструкция № 58 - С рассмотрена и рекомен-
дovана Научным Советом по аналитическим методам к примене-
нию для анализа рядовых проб - II категории.

(Протокол № 5 от 25.I.66г.)

Председатель НСАМ

В.Г.Сочеванов

Председатель секции
спектральных методов

А.К.Русанов

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 58 - С рассмотрена в со-
ответствии с приказом Государственного
геологического комитета СССР № 229 от
18 мая 1964 г. Научным Советом по ана-
литическим методам (протокол № 5 от
25.I.66г) и утверждена ВИМСом с вве-
дением в действие

с 1 октября 1966г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ^{x)}

Сущность метода

Разработанный А.К. Русановым, В.М. Алексеевой и Н.В.

⁵ Ильясовой метод определения ниобия и тантала в горных породах основан на испарении анализируемого образца в смеси с буферным порошком из каналов двух угольных электродов в дуге переменного тока и измерении относительных интенсивностей линий ниобия и тантала фотографическим методом. Источником возбуждения служит вертикальная дуга переменного тока силой 25 а. Тантал определяют по линии Ta I 2963,32 Å, ниобий - по линии Nb II-2950,88 Å.

Для повышения чувствительности анализа и для уменьшения числа элементов, перекрывающих аналитические линии ниобия и тантала, анализ выполняют на спектральном приборе высокой дисперсии - спектрографе ДФС-13 с решеткой 1200штр/мм.

В качестве внутреннего стандарта используют фон. Почекнение аналитических линий и фона измеряют с помощью микрофотометра МФ-2. Анализ проводят по методу трех эталонов.

Стандартными образцами (эталонами) служат искусственные смеси, получаемые разбавлением чистых пятиокисей ниобия и тантала основой, состоящей из трех весовых частей кварца и од-

^{x)} Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ВИМСа, 1966 г.

ной части гранита, содержащего не более 0,001% пятиокиси ниобия и тантала.

Буферная смесь состоит из пяти частей прокаленного хлористого кобальта, двух частей угольного порошка и одной части кварца. Добавлением к анализируемым пробам буферной смеси указанного состава устраняется влияние ниобия на результаты определения тантала, однако остается влияние других трудно-летучих элементов, например, циркония и вольфрама.

Тантал и другие трудно-летучие элементы не влияют на результаты определения ниобия.

Методика рекомендуется для определения 0,003 - 0,1% Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в силикатных горных породах, содержащих не более 1% ZrO_2 и 0,4% WO_3 .

Погрешность определения при содержании от 0,005 до 0,1% укладывается в допустимые расхождения (см. табл. I). Для содержаний от 0,003 до 0,005%, для которых допустимые расхождения не предусмотрены, расхождение между параллельными определениями составляет 30-25% от содержания Nb_2O_5 или Ta_2O_5 (по опыту работы спектральной лаборатории ВИМСа).

Таблица I
Допустимые расхождения^I

Содержание пятиокиси тантала и ниобия, %	Допустимые расхождения, отн. %	
	Nb_2O_5	Ta_2O_5
0,05 - 1,0	20 - 15	15 - 10
0,02 - 0,05	30 - 20	25 - 15
0,005 - 0,02	50 - 30	50 - 25

Реактивы и материалы

1. Кобальт хлористый ч.д.а

2. Пятиокись ниобия, содержащая не более 1% тантала

3. Пятиокись tantalа, содержащая не более 1 % ниобия.
4. Купферон, насыщенный водный раствор.
5. Обычные реактивы для обработки фотопластинок.
6. Кварц, истертый до крупности ~200 меш.
7. Гранит, истертый до крупности ~200меш., не содержащий ниобия и tantalа.
8. Электроды угольные, спектрально чистые, диаметром 6 мм.
9. Угольный порошок, спектрально чистый.
10. Фотопластинки "микро", чувствительностью 22 ед. ГОСТа, размером 9 x 12 см^х)

II. Буферная смесь и стандартные образцы

а) приготовление буферной смеси

Приготавлиают смесь безводного хлористого кобальта, угольного порошка и кварца в отношении 5:2:1 (по весу). Хлористый кобальт, содержащий 6 молекул кристаллизационной воды, предварительно прокаливают в фарфоровой чашке в муфельной печи при 400⁰С до перехода окраски из розовой в синюю (безводная форма). О конце прокаливания можно судить также по появлению на стенках чашки черного налета окиси-закиси кобальта. Буферная смесь и эталоны гигроскопичны, и их следует хранить в экоикаторе.

б) Приготовление стандартных образцов (эталонов).

В качестве основы для приготовления эталонов применяют смесь порошков кварца и гранита в отношении 3:1. Отвешивают 0,800 г основы, из этого количества приблизительно 0,2 г помещают в небольшую ступку, добавляют по 0,100 г пятиокисей ниобия и tantalа, тщательно перемешивают и истирают. Добавляют спирт до получения сметанообразной массы и снова тщатель-

^х) Более чувствительны фотопластинки УФШ-О³, но их необходимо хранить при пониженной температуре (в холодильнике).

ко перемешивают до полного испарения спирта. Добавляют остальную основу (приблизительно 0,6 г) и снова перемешивают таким же способом. Полученная смесь содержит по 10,0 % Nb_2O_5 и Ta_2O_5 .

Приблизительно 1 г полученной смеси смешивают в ступке соответствующего размера описанным способом с точно 9-кратным количеством основы: сначала добавляют 2-3 г основы, затем остальную ее часть. Полученная смесь содержит по 1,00 % Nb_2O_5 и Ta_2O_5 .

Из этой смеси таким же образом готовят смесь, содержащую по 0,100% Nb_2O_5 и Ta_2O_5 .

Половину последней смеси разбавляют в два раза основой. Получается образец, содержащий по 0,050 % Nb_2O_5 и Ta_2O_5 .

Половину этого образца разбавляют в два раза основой и получают образец, содержащий по 0,025 % Nb_2O_5 и Ta_2O_5 и т.д.

Таким образом получают образцы, содержащие по 0,10; 0,050; 0,025; 0,0125; 0,0062 и 0,0031 % Nb_2O_5 и Ta_2O_5 .

Для получения рабочих стандартных образцов каждый образец смешивают с равным весовым количеством буферной смеси. Полученные образцы хранят в экскаторе.

Аппаратура и принадлежности

1. Спектрограф ДФС-13 (решетка 1200 лин/мм) с трехлинзовой осветительной системой.
2. Штатив дуговой вертикальный.
3. Генератор ДГ-2.
4. Балластный реостат, рассчитанный на силу тока до 30а.
5. Микрофотометр МФ-2.
6. Весы торационные или аналитические.
7. Станок и фрезы для заточки электродов.
8. Ступка агатовая или ямовая.

Ход анализа

Навеску 0,050 - 0,060 г анализируемого образца смешивают с равным весовым количеством буферного порошка и тщательно истирают в агатовой ступке с добавлением спирта.

Наполняют смесью отверстия четырех угольных электродов, имеющих следующие размеры:

- | | |
|----------------------------|----------|
| 1. Диаметр электрода | - 3 мм |
| 2. Диаметр канала | - 1,4 мм |
| 3. Глубина канала | - 12 мм |
| 4. Длина проточенной части | - 18 мм |

Во избежание разбрзгивания пробы поверхность смеси смачивают насыщенным водным раствором купферона, просушивают электроды в сушильном шкафу при 105-110°С в течение 20-30мин. и устанавливают в штатив.

Дугу зажигают соединением электродов (сила тока 8-10 а); через 10 сек электроды разводят на расстояние 3 мм, которое далее поддерживают постоянным, а силу тока постепенно повышают до 25 а. Спектры анализируемых и стандартных образцов фотографируют дважды.

Спектр экспонируют до полного выгорания пробы и фотографируют при следующих условиях:

Спектрограф ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм; спектр первого порядка.

Ширина щели - 0,020 мм.

Фотографируемый участок спектра 2825-3075 Å.

Произв. - стандартный № I.

Обработка фотопластинки обычная.

Так как фон используется в качестве внутреннего стандарта, почернение его должно соответствовать области нормальных почернений характеристической кривой фотопластинки. Это дости-

гается подбором величины диафрагмы на промежуточной линзе осветительной системы. После обработки фотопластинки фотометрируют аналитические линии тантала и ниобия, приведенные в таблице 2, и фон возле них. В таблице 2 даны также длины волн и примерные концентрации мешающих элементов.

Таблица 2

Аналитические линии ниобия и тантала

Аналитические линии опреде- ляемых элемен- тов	Интервал определеняемых концен- тра- ций	Мешающие элементы	
		Длина волн мешающих линий	Примерная концентра- ция
%	%	%	%
НЬ II 2950,88	0,008-0,1	Ta X) Mo X)	10 2
Ta I 2963,32	0,008-0,1	v II 2963,25 Mn 2963,26 Lu II 2963,82 Nd 2963,87 Tb 2963,43 W I 2963,48 Cr X)	I 2 0,01 I I >20 2

С помощью стандартных образцов строят градуировочные графики в координатах $\left[\lg \frac{J_p}{J_f} ; \lg C \right]$.

Для перехода от почернения линий к их интенсивностям и для учета фона удобно использовать расчетные приспособления⁴.

Примерные градуировочные графики представлены на рис. 1 и 2.

Так как и стандартные и анализируемые образцы разбавлялись буферной смесью в одном и том же соотношении (1:1), то

^{2,6}) Линия отсутствует в таблицах спектральных линий.^{2,6}.

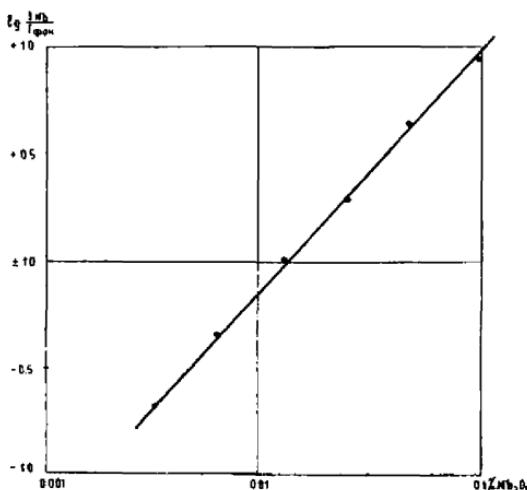


Рис. 1. Градуировочный график для определения ниобия

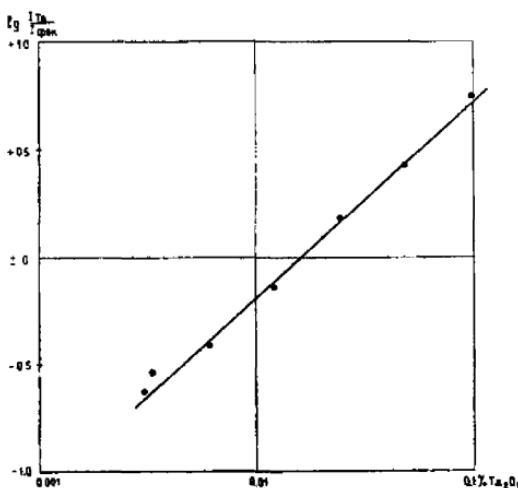


Рис. 2. Градуировочный график для определения тантала

никакие расчеты не нужны, и содержание ниобия и tantalа в образце определяют непосредственно по градуировочному графику.

Литература

1. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю в лабораториях системы МГ и ОН СССР, 1960.
2. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Шрейдер Е.Н. Таблицы спектральных линий. Физматгиз, М., 1962.
3. Калинкина Т.А. и др. Фотоматериалы НИКФИ для спектрального анализа в ультрафиолетовой области спектра. Ж.прикладной спектроскопии, 1965, 2, № 5, 475.
4. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. Гостехиздат, М., 1951.
5. Русаков А.К., Алексеева В.М., Ильясова Н.В. Об устройстве взаимного влияния tantalа и ниобия при спектральном анализе горных пород. Зав. лаб., 1966, 32, № 6, 696.
6. Harrison G.K. Wavelength tables of 100000 Spectrum lines, New York , 1939.

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректор Н.Т.Осипенко

Сдано в печать 12/IX-66г. Подписано к печати 20/XI-66г.
Л81772 Заказ № 139 Уч.изд.л.0,58 Тираж 550

Москва , Старомонетный пер.,29 . ОФП ВИМСа

КЛАССИФИКАЦИЯ
лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Кате- гория анали- за	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрила- бораторного контроля	Коэффи- циент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы гор- ных пород и минера- лов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пре- делах 99,5-100,5%	
III.	Анализ рядо- вых проб	Массовый анализ гео- логических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контролль- ных анализах.	Ошибка анализа должна укладываться в допуски	I
IV.	Анализ техноло- гических про- дуктов	Текущий контроль тех- нологических процес- сов	Ошибка анализа могут ук- ладываться в расширенные допуски по особой до- говорности с заказчиком.	I-2
V.	Особо точный анализ геохи- мических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутни- ков" при близких к кларковым содержа- ниях.	Ошибка определения не должна превышать полови- ны допуска; для низких со- держаний, для которых до- пуски отсутствуют, - по договоренности с заказчи- ком.	0,5
VI.	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при гео- химических и других исследованиях с ис- пользованием высокой чувствительности и вы- сокой производительности.	Ошибка определения долж- на укладываться в удво- енный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчи- ком.	2
VII.	Полуколичествен- ный анализ	Качественная харак- теристика минераль- ного сырья с ориен- тировочными указани- ем содержания эле- ментов, применимая при металлоискатель- ской съемке и др. поисковые геологи- ческих работах	При определении содержа- ния элемента допускают- ся отклонения на 0,5-1 порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное опре- деление присутствия элемента в минераль- ном сырье.	Точность определения не нормируется	