

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



Научный совет по аналитическим  
методам

ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

ИНСТРУКЦИЯ № 20 - ХС

НИОБИЙ  
и  
ТАНТАЛ

МОСКВА - 1966 г.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР  
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-спектральные методы  
Инструкция № 20 - ХС

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ  
НИОБИЯ И ТАНТАЛА В СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ С  
ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ХИМИЧЕСКИМ ОБОГАЩЕНИЕМ ОБРАЗЦОВ

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

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 20 - ХС рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для особо точного анализа геохимических проб (У категория) (Протокол № 3 от 10.У.65 г.)

Председатель НСАМ

В.Г.Сочеванов

Председатель секции  
химико-аналитических методов

К.С.Пахомова

Председатель секции  
спектральных методов

А.К.Русанов

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 20 - ХС рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 3 от 10.У.65г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/VI-65г.

## СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ХИМИЧЕСКИМ ОБОГАЩЕНИЕМ ОБРАЗЦОВ<sup>x/</sup>

Метод, предложенный В.М.Алексеевой, Н.В.Ильясовой, Ф.В.Зайковским, А.К.Русановым и Е.В.Фуртовой в 1965 г., основан на химическом обогащении анализируемых образцов tantalом и ниобием и спектрографическом анализе полученных концентратов.

Образцы горных пород разлагаются плавиковой и серной кислотами. Тантал и ниобий осаждаются из растворов салицил-флюороном в 3 н.соляной кислоте с применением в качестве соосаждителя дианизидин-бисалицилала (основание Шиффа), полученного непосредственно в растворе при взаимодействии орто-дианизидина и салицилового альдегида.

Кроме ниobia и tantalа, в этих условиях осаждаются количественно вольфрам и частично титан, цирконий, железо, олово IV, молибден, висмут и уран VI.

Осаждаемые и соосаждаемые элементы, за исключением вольфрама и циркония, не мешают спектрографическому определению ниobia и tantalа.

Спектрографический анализ концентратов основан на испарении их в смеси с буферным порошком из каналов угольных электродов в дуге переменного тока и фотографировании спектра с помощью спектрографа ДФС-13 (решетка 1200 штр/мм, дисперсия 2 Å/мм).

Источником возбуждения служит вертикальная дуга переменного тока силой 25 а. Определение tantalа производится по линии TaI<sub>2</sub> - 2963,32 Å, определение ниobia - по линии № II - 2950,88 Å.

<sup>x/</sup> Внесена в НСАИ химико-аналитической и спектральной лабораториями ВИМСа, 1965 г.

В качестве внутреннего стандарта используется фон. Измерение почернения аналитических линий и фона производят с помощью микрофотометра МФ-2. Анализ осуществляется методом трех эталонов по графикам зависимости логарифма относительной интенсивности линий и фона от логарифма процентного содержания ниобия и тантала в стандартных образцах.

Стандартными образцами служат порошки, получаемые разбавлением чистых пятиокисей ниобия и тантала буферной смесью.

Буферная смесь состоит из четырех частей хлористого кобальта, двух частей угольного порошка, одной части кварца и одной части углекислого бария.

Хлористый кобальт добавляют для снижения влияния ниобия на результаты определения тантала, угольный порошок и кварц способствуют более равномерному испарению, углекислый барий стабилизирует температуру пламени дуги.

При использовании описанного метода чувствительность определения тантала и ниобия увеличивается не менее, чем в 10 раз по сравнению с методом прямого спектрографического определения ниобия и тантала.

Определению ниобия и тантала мешает содержание в анализируемых образцах более 0,1% циркония и 0,04% вольфрама.

Таблица

Допустимые расхождения<sup>X/</sup>

Содержание Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), % β	Допустимые расхождения, отн.%
0,01 - 0,001	30 - 40
0,001-0,0003	40 - 50

Реактивы и материалы

А. Для химического обогащения

I. Кислота соляная d I,19<sup>XX</sup> и 3 н. раствор (270 мл HCl d I,19 разбавляют до 1 л. водой).

x/ По опыту работы химико-аналитической и спектральной лабораторий ВИМСа.

xx/ d - относительная плотность.

2. Кислота серная, разбавленная 1:1.
3. Кислота фтористоводородная, 38–40%–ная.
4. Ортодианизидин, 1%-ный раствор. Навеску 5 г ортодианизидина растворяют при нагревании в 200–300 мл воды, в которую добавлено 5 мл соляной кислоты 1:19. Доливают водой до 500 мл и перемешивают.
5. Салициловый альдегид, 10%-ный раствор. 10 мл салицилового альдегида доливают метиловым спиртом до 100 мл.
6. Салицилфлуорон, 1%-ный раствор в метиловом спирте. Навеску 10 г салицилфлуорона растворяют в 300–400 мл метилового спирта, в который добавлено 5 мл соляной кислоты 1:1; раствор переносят в мерную колбу на 1 л, доливают до метки метиловым спиртом и перемешивают.
7. Салицилфлуорон, промывной раствор. К 500 мл воды добавляют 5 мл 1%-ного раствора салицилфлуорона и 50 мл соляной кислоты 1:1.

**Б. Для спектрографического определения**

1. Барий углекислый, ч.д.а.
  2. Кобальт хлористый, ч.д.а.
  3. Пятиокись ниobia, не содержащая тантала.
  4. Пятиокись tantalа, не содержащая ниobia.
  5. Купферон, насыщенный водный раствор.
  6. Обычные реактивы для обработки фотопластиинок.
  7. Кварц, истертый до крупиности – 200 меш.
  8. Электроды угольные, спектрально-чистые, диаметром 6 мм.
  9. Угольный порошок, спектрально-чистый.
  10. Фотопластиинки "микро" чувствительностью 22 ед. ГОСТа, размером 9x12 см.
  11. Буферная смесь и стандартные образцы.
- а) приготовление буферной смеси:
- приготовляют смесь безводного хлористого кобальта, угольного порошка, кварца и углекислого бария в соотношении 4:2:1:1. Хлористый кобальт, содержащий 6 молекул кристаллизационной воды, предварительно прокаливают в муфельной печи при 400°C до перехода окраски из розовой в синюю (безводная форма). О конце прокаливания можно судить также по появлению на стенках фарфоровой чашки, в которой прокаливается хлористый кобальт, черного налета окиси-закиси коба-

льта. Буферная смесь и эталоны гигроскопичны, и их следует хранить в экскаторе.

б) приготовление стандартных образцов:

для спектрального анализа концентратов готовят серию эталонов, последовательно разбавляя чистые пятиокиси ниобия и тантала буферным порошком.

Эталоны содержат 0,1; 0,05; 0,025; 0,0125; 0,0062 и 0,0031%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (каждого).

Каждое разбавление сопровождается тщательным истиранием смеси в ступке с добавлением спирта.

#### Аппаратура

1. Вертикальный дуговой штатив.
2. Генератор ДГ-2.
3. Дифракционный спектрограф ДФС-13 (решетка 1200 штр/мм) с трехлинзовой осветительной системой.
4. Микрофотометр МФ-2.
5. Реостат балластный, рассчитанный на силу тока до 25 а.
6. Ступка агатовая или яшмовая.

#### Ход анализа

##### A. Химическое обогащение образцов

Навеску анализируемого образца 0,5-1 г (в зависимости от ожидаемых содержаний) помещают в платиновую чашку, смачивают водой, добавляют 5-10 мл серной кислоты I:I и 15-20 мл 38-40%-ной фтористоводородной кислоты. Одновременно ведут глухой опыт.

Смесь слабо нагревают, затем нагревание усиливают до выделения густых паров серной кислоты и выдерживают 10-15 минут. Чашку охлаждают, осторожно обмывают стенки холодной водой и снова выпаривают до удаления большей части серной кислоты. Еще раз обрабатывают водой и упаривают досуха.

К сухому остатку добавляют 10-15 мл соляной кислоты 4 I,19, упаривают до 1-2 мл, снова добавляют 10-15 мл соляной кислоты 4 I,19 и упаривают до 1-2 мл. Затем содержимое чашки переносят горячим 3 н. раствором соляной кислоты (100 мл) в стакан емкостью 300 мл, нагревают до растворения солей и охлаждают. к раствору добавляют 4 мл 1%-ного

раствора салицилфлуорона и кипятят 15-20 минут. Раствор охлаждают в течение 5-10 минут, добавляют еще 2 мл 1%-ного раствора салицилфлуорона (если объем раствора при кипячении уменьшился, доливают водой до 100 мл) и снова кипятят 15-20 минут. К охлажденному до 40-50°C раствору добавляют 5 мл 1%-ного раствора ортодиазидина и 1 мл 10%-ного раствора салицилового альдегида, перемешивают и оставляют на ночь. Раствор фильтруют (фильтр с белой лентой диаметром 9 см) и промывают 3-4 раза промывным раствором салицилфлуорона. Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, прокаливают при 700-800°C и взвешивают. При правильно выполненном концентрировании вес осадка не должен превышать 3-5 мг.

#### **Б. Спектрографическое определение ниобия и tantalа**

Полученный концентрат количественно переносят в агатовую ступку и тщательно смешивают с буферным порошком.

Смесь помещают в 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 - 13 мм.

Во избежание разбрзгивания пробы поверхность смеси смачивают насыщенным водным раствором купферона и просушивают электроды в сушильном шкафу при 100-110°C в течение 20-30 минут. Затем электроды попарно 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 образцов фотографируют дважды, используя два электрода для получения каждого спектра.

Спектрограммы получают при следующих условиях:

1. Спектрограф ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм; спектр первого порядка.
2. Освещение щели - стандартная трехлинзаовая система;
3. Ширина щели - 0,020 мм;

4. Фотографируемый участок спектра - 2825-3075 Å ;  
 5. Фотопластинки - "МИКРО" чувствительностью 22 ед.  
 ГОСТа, размером 9x12 см;  
 6. Произвитель - стандартный № I.

Так как фон используется в качестве внутреннего стандарта, почернение его должно соответствовать области нормальных почернений характеристической кривой фотопластинки. Этого можно достичь подбором соответствующей диафрагмы на промежуточной линзе осветительной системы спектрографа.

После обработки фотопластинки фотометрируют аналитические линии Та I 2963,32 Å и № II 2950,88 Å и фон возле них. Для обоих элементов интервал определяемых в концентрате содержаний составляет 0,003-0,1%.

С помощью стандартных образцов строят градуировочный график в координатах

$$\left[ \lg \frac{\text{Эллини}}{\text{Фон}} ; \lg C \right]$$

Для перехода от почернения линий к их интенсивностям и для учета фона удобно использовать расчетные приспособления<sup>I</sup>.

Если в глухом опыте обнаруживают ниобий, его содержание вычитают из найденного в анализируемом образце. Тантала в глухом опыте обычно не находят.

Содержание ниобия и тантала в анализируемой пробе вычисляют по формуле:

$$\% \text{Nb}_2\text{O}_5 (\text{Ta}_2\text{O}_5) = \frac{(m + 110) \cdot C}{H} ,$$

где: m - вес концентрата, мг;

C - содержание определяемого элемента в смеси концентрата с буфером, %;

H - навеска исходного материала, мг.

110 - вес буферной смеси, мг.

#### Литература

- I. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов II ч. Гостехиздат, 1951.

---

Сдано в печать З.И.66г.  
 Подписано к печати 15.И.66г.  
 Заказ 12. Уч.-изд.л.0,43. №81140.  
 Тираж 550.

---

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

? 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 и применение наиболее прогрессивных методов анализа.

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

**КЛАССИФИКАЦИЯ**  
**лабораторных методов анализа минерального сырья по их наз-**  
**начению 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 контроле ных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IV.	Анализ техноло- гических про- дуктов	Текущий контроль тех- нологических процес- сов	Ошибки анализа могут ук- ладываться в расширенные допуски по особой до- говоренности с заказчиком.	I-2
V.	Особо точный анализ геохи- мических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутни- ков" при близких и кларковых содержа- ниях.	Ошибка определения не должна превышать полови- ны допуска; для низких со- держаний, для которых до- пуски отсутствуют, - по договоренности с заказ- чиком.	0,5
VI.	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при гео- химических и других исследованиях с по- вышенной чувствитель- ностью и высокой про- изводительностью.	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- тировочным указани- ем содержания эле- ментов, применяемая при металлометриче- ской съемке и др. поисковых геологи- ческих работах	При определении содержа- ния элемента допускают- ся отклонения на 0,5-1 порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное опреде- ление присутствия элемента в минераль- ном сырье.	Точность определения не нормируется	