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

gost.e-ecolog.ru

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 ана 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 № I84-С рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб – III категория.

(Протокол № 34 от I6.III.79 г.)

Председатель НСАМ 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.III.79 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I января 1981 г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ВОЛЬФРАМИТА[x)]

Сущность метода

Минералы группы вольфрамита 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 вольфрамита[6]

Минералы	Химический состав, %		
	MnO	FeO	WO_3
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[6].

Вольфрамит – ведущий минерал вольфрамовых оруденений. 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[1]. При современном уровне развития химической технологии этот минерал

x) Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ИМГРЭ.

может служить дополнительным источником получения весьма ценных редких металлов – ниобия и тантала[6].

Методика определения ниобия 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, 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 оксиды 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[x)].

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

[x)] Если в буферную смесь не добавлен фторопласт, линии тантала не наблюдаются ни в спектрах минералов, ни в спектрах смесей, имитирующих вольфрамит.

Элементом сравнения служит вольфрам: кривые его испарения сходны с кривыми испарения ниобия и тантала.

При определении повышенных (более 2,0%) содержаний ниобия испарение его замедляется и заканчивается только при полном испарении пробы. При этом в кратере электрода происходят химические превращения ниобия по схеме: фторид – оксид – металл-карбид[x]. Это вызывает систематическую погрешность (занижение) 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), имитирующую по составу вольфрамит[xx], в которую вводят окислы ниобия и тантала в расчетных количествах.

Бо́льшая 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 содержаний 0,2–2,0% Nb_2O_5 и 0,02–1,0% Ta_2O_5 укладываются в допустимые расхождения. Расхождения между повторными определениями для содержаний 0,02–0,2% Nb_2O_5 укладываются в удвоенные допустимые расхождения. Допустимые расхождения[7], расхождения по данным авторов инструкции и запас точности приведены в табл.2.

---

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

xx) 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[7] ($Д_{доп}$), расхождения по данным авторов ($Д_{эксп}$) и запас точности ($z = Д_{доп} / Д_{эксп}$)

Содержание, %	Nb_2O_5			Ta_2O_5		
	$Д_{доп}$	$Д_{эксп}$	z	$Д_{доп}$	$Д_{эксп}$	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,I – 0,I99	37	45	0,8	32	30	I,I
0,05 – 0,099	45	60	0,75	40	35	I,I
0,02 – 0,049	53	80	0,7	50	40	I,2
0,0I – 0,0I9	–	–	–	–	50	–

Реактивы и материалы

I. Калий хлористый (KCl) ос.ч.-5-4; ос.ч.-9-3 или для спектрального анализа х.ч.

2. Вольфрама трехокись (WO_3) ос.ч. – 7-3 или для спектрального анализа ч.д.а.

3. Железа окись (Fe_2O_3) ос.ч. – 2-4 или ос.ч. – 6-2.

4. Марганца двуокись (MnO_2) ос.ч.-9-2.

5. Спирт этиловый гидролизный СТУ-59-65-5I или СТУ-57-227-64 для приготовления смесей (расход спирта I0 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 чувствительностью I6 ед. ГОСТа размером 9х24 см или ЭС-ПС I0 ед.ГОСТа.

I0. Фторопласт-4 (Ф-4) сп.ч.

II. Обычные реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.

Аппаратура и оборудование

I. Спектрограф ДФС-8 с решеткой I200 штр/мм, ДФС-I3 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. Штатив дуговой с осветителем и электроблокировкой, например из комплекта "АС-1".

4. Реостат регулировочный, рассчитаный на силу тока 25А.

5. Спектропроектор СПП-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[8].

8. Весы аналитические ВЛА-200 или другой марки.

9. Весы торзионные 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[5] 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°С.

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 тантала

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 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°С 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°С 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	№№ эталонных образцов	Содержание, %			
		ниобия		тантала	
		Nb_2O_5	Nb	Ta_2O_5	Ta
1	I	2,50	1,747	1,00	0,82
2	II	1,25	0,873	0,50	0,41
3	III	0,63	0,436	0,25	0,205
4	IУ	0,32	0,218	0,125	0,102
5	У	0,16	0,109	0,063	0,051
6	УI	0,08	0,055	0,032	0,0255
7	УII	0,04	0,0275	0,016	0,0127
8	УIII	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 тантала в анализируемых пробах требуется выразить в расчете не на оксиды, а на металл. В табл.3 содержания ниобия и тантала в эталонных образцах даны в расчете не только на оксиды, но и на металл.

Ход анализа[x)]

Навеску 0,030 г пробы[xx)], истертой до 20–30 мкм в яровой 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°С 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 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

---

x) Основные условия анализа даны в табл.4.

xx) Все навески берут на торзионных 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	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	Нижний электрод: Диаметр внешний – 6 мм; Диаметр канала – 4,5 мм; Глубина канала – 15 мм. Верхний электрод: Усеченный конус; Высота конуса – 8 мм; Площадка на конце конуса – 1 мм^2
Состав основы эталонных образцов	Смесь окислов WO_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 ⌀ 1 мм; поверхность смачивают раствором полистирола в бензоле
Число параллельных экспозиций	Две
Условия испарения пробы	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°С; фиксаж кислый
Метод определения содержаний	Метод трех эталонов
Координаты градуировочного графика	$[\lg J_л/J_w;\ \lg C]$ (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 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°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[3] и таблицами спектральных линий Гарриссона[9]. При пользовании таблицей 5 необходимо иметь в виду следующее:

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

2. Среди перекрывающих линий приведены также линии, не перекрывающие 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^{8}, обозначает чувствительность спектральной линии по двенадцатибальной шкале[3].

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 ступеньках 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 ступеньках ослабителя, имеющих одинаковую пропускаемость; почернения не должны различаться более чем на 0,I5.

Чтобы построить характеристическую кривую от минимальных до максимальных почернений и провести ее надежно, фотометрируют 5–I0 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 линии ниобия и тантала и линии мешающих элементов

Аналитическая линия, нм	Интервал определяемых содержаний, %	Мешающие элементы: Длина волны, нм	Мешающие элементы: Содержание, при котором появляется мешающая линия, %	Примечание
1	2	3	4	5
Nb[6] II 292,781	0,03–0,3	Fe 292,811	6	Разрешается
		W 292,793 x)	>6	
		Fe 292,788	I0	
		Tb 292,785	I	
		Er 292,772	0,3	
		W 292,770	I	Разрешается
Nb[8] II 291,174	0,03–0,3	Mo 291,192	3	
		Cr 291,168	I	
		V 291,166	0,6	
Nb[8] II 271,662	0,06–I,0	W 271,690	>5	Разрешается
		Mn 271,679	I	
		Th 271,632	0,6	Разрешается
		W 271,631 x)	I	
Nb[6] II 259,094	0,I–2,0	Ta 259,094	6	
		V 259,079	5	
		Cr 259,073	I	
		Mn 259,069	2,5	
Ta[8] I 271,467	0,0I5–0,25	Fe 271,487	0,5	Разрешается
		W 271,482	>I0	Разрешается
		Mn 271,473	>I0	
		Th 271,462	0,3	
		Fe 271,441	0,00I	Разрешается
Ta[8] I 293,355	0,0I5–0,25	Fe 293,381	>20	
		U 293,357	> I,0	
		Ti 293,355	6	
		U 293,331	I,25	
Ta[7] I 285,049	0,05–I,0	W 285,039	"	Линии разрешаются
		Nb 285,038	"	
		Mo 285,0II	"	
		Sn 285,062	"	
		Mo 285,067	"	
		V 285,069	"	
		Mo 285,079	"	
		W 285,080	"	
W II 291,257 / Nb I 271,753	Линии сравнения	Отсутствуют	-"-	

x) Линия мешает, если не соблюдены условия испарения пробы.

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[8].

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 ($\lg \frac{I_л}{I_W}$; $\lg C$), 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_{Φ}) соответствуют нормальным почернениям характеристической кривой, график строят в координатах (ΔS ; $\lg C$), 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[2].

Литература

I. Иванова Г.Ф. Минералогия и геохимия вольфрамового оруденения Монголии. М., "Наука", 1976.

2. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., НИЭМС, 1976.

3. Калинин С.К., Замятина 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 вольфрамитах группы труднолетучих элементов: ниобия, тантала, циркония, гафния и бериллия. В сб. "Методические минералогические исследования". М., "Наука", 1977, 129-138.

5. Лощих 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. Касситериты и вольфрамиты. М.,"Недра", 1972.

7. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. М., НИМС, 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.

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. I). Таким же образом фотометрируют линии железа на II фотопластинке и результаты записывают в виде таблицы (табл. 2).

Данные табл. I 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–28I, 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

№№ ступеньки ослабителя	Почернения линий железа, S . I00				
	I	2	4	7	9
8	2	4	2,5	29	76
7	6	II	5	44	88
6	II	I7	II,5	56	II3
5	I4	22	I5,5	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

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

Таблица 2

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

№№ 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
1*)	46	45	96	175	210

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

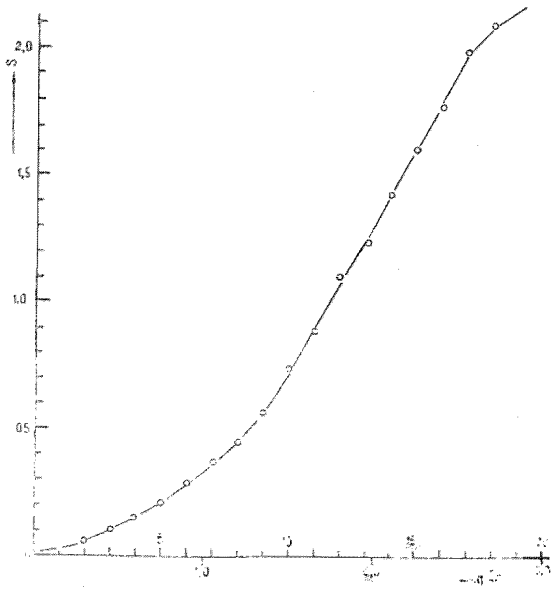

Рис.2. Единая характеристическая кривая для спектра [illegible]

№ I84-С

Таблица 3

Вычисление марок почернения

№№ пп	Почернение линий железа, S . I00										$\Sigma(S)\cdot 100$	Число линий n	$\bar{S}\cdot 100 = \frac{\Sigma(S)}{n}\cdot 100$
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0			
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	I0,5	II,7	7,I0						54	5	I0,8
4	I4	I7	I5,5	I5,5	I5	I5					92	6	I5,3
5	I9	22	23	24	2I	23					I3I	6	2I,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
I0						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	II9	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 кварцевого ослабителя УФ-281 (заводской № 700448)

Номер ступеньки ослабителя	Логарифм пропускания света	Разность логарифмов пропускания соседних ступенек
I	2,00	0,I6
2	I,84	0,I6
3	I,68	0,I4
4	I,54	0,I6
5	I,38	0,I6
6	I,22	0,I5
7	I,07	0,I4
8	0,93	
9	2,00	
	Среднее	0,I5

Находят разности между логарифмами пропускания света для соседних ступенек. Так как эти разности различаются мало, находят их среднее арифметическое значение (0,I5). Принимая его за единицу шкалы на оси абсцисс и беря из табл. 3 значения $\bar{S}$, получают точки, соединяя которые отрезками, получают характеристическую кривую для области спектра 260-300 нм. (рис. 2).

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х № 53-Х	№ I03-Х
№ 92-Х	№ II3-Х
№ 90-Х	№ II5-Х
№ 9-ЯФ	№ II6-ЯФ
№ I3-Х	№ II9-Х
№ I07-С	№ I4I-С
№ 8-С	№ I50-С
№ 95-ЯФ	№ I58-ЯФ
№ 69-Х	№ I63-Х
№ 78-Х	№ I74-Х
№ I02-С	№ I77-С

Инструкция № I84-С
Заказ № 70. Л-89524. Подписано к печати I6/II-8Iг.
Объем I,0 уч.-изд.л. Тираж 700

Ротапринт ОЭИ ВИМСа

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.ЛАВЕРОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ
ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Количественный анализ

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля[x] (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±I,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±I,50%	
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	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,I%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IУ	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
У	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
УI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
УII	Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4–I0 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
УIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

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

gost.e-ecolog.ru