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

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от I8 мая I964 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 ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от I ноября I954 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 - У 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 I8.У.64 г. Научным Советом по аналитическим методам / протокол № I2 от 7.П.I968 г./ и утверждена ВИМСом с введением в действие с I мая I968 г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ И СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ[x/]

Сущность метода

Разработанный А.К. Русановым, В.М. Алексеевой и В.Н. Пятовой в I967 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-I3 / лучше с решеткой I200 штр/мм/.

---

x/ Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ВИМСа, I967 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 ДФС - I3 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 1300 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 трехокисей /.

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 Ш категории- от 0,007 до 0,1% кобальта и от 0,05 до 1,0% никеля; по У 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.табл. 1 /.

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,I - 0,5	I0 - 6	0,5 - I,0	I5 - I0
0,05 - 0,I	20 - I0	0,2 - 0,5	20 - I5
0,0I - 0,05	40 - 20	0,05 - 0,2	30 - 20
0,007 - 0,0I	60 - 40		

Реактивы и материалы

I. Барий углекислый , ч.д.а.

2. Кобальта трехокись / Co_2O_3 /, ч.д.а.

3. Никеля трехокись / Ni_2O_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 Co I 3453,51 Å и Ni I 3050,82 Å).

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

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

I0. Фотопластинки "микро " чувствительностью 22 ед. ГОСТА, размером 9 х 24 см.

II. Обычные реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.

I2. Буферная смесь . Отвешивают 0,I20 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 содержимое 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 1,00г трехокиси кобальта и 6,00 г порошкообразного гранита и тщательно истирают, добавляя спирт. Получают порошок, содержащий 10,15% кобальта. Затем 1,00 г трехокиси 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 I,0; 0,38, 0,II, 0,037, 0,0125,0,0063, 0,003I, 0,00I5, 0,00077 и 0,00039% кобальта и никеля.

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

Аппаратура и принадлежности

I. Дифракционный спектрограф ДФС-I3 с решеткой I200 или 600 штр./ мм.

2. Генератор ДГ- 2[x/].

3. Реостат балластный, рассчитанный на силу тока до 25 а.

4. Штатив дуговой вертикальный с осветителем.

5. Микрофотометр МФ-2.

6. Весы торзионные 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,I00 г буферной смеси тщательно истирают в ступке с добавлением спирта. Полученной смесью с помощью пластмассовой воронки [xx/] наполняют отверстия четырех цилин-

---

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

xx/ 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 - I,5 мм;
глубина канала - 8 мм;
длина обточенной части - I2 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:

I. Спектрограф ДФС-I3 с решеткой I200 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 I200 штр/мм- 2990-3470 Å / для определения не более 0,I% никеля и любых содержаний кобальта / или 2800-3I50 Å / для определения кобальта при содержании более 0,003% и любых содержаний никеля/.

5. Фотопластинки "микро" чувствительностью I6 или 22 ед. ГОСТа, размером 9 х 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 почернение фона вблизи аналитических линий составляло 0,1-0,3. При этом почернение линии 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 фотопластинки 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 / ΔS / линий кобальта / никеля / и скандия / или лантана /. Значения для параллельных экспозиций усредняют.

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

Так как анализируемые и стандартные образцы подготавливают 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.

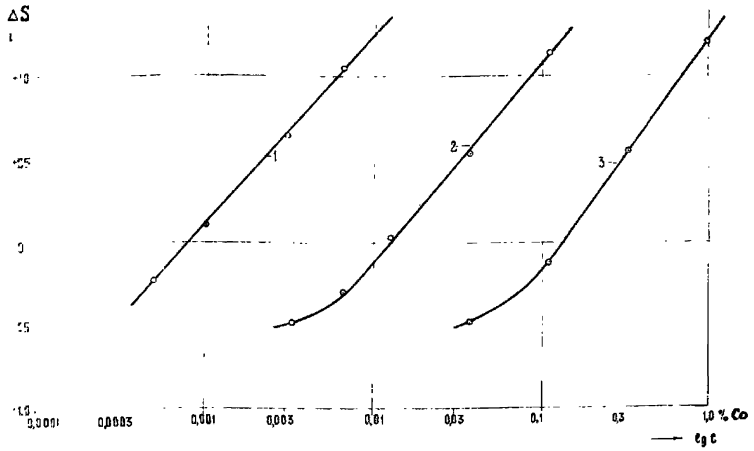


Рис. I. Градуировочные графики для определения кобальта по линиям.
I. Co I 3453,51 Å; 2. Co I 3044,00 Å;
3. Co I 3121, 42 Å. Элемент сравнения - скандий.
Спектрограф ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм.

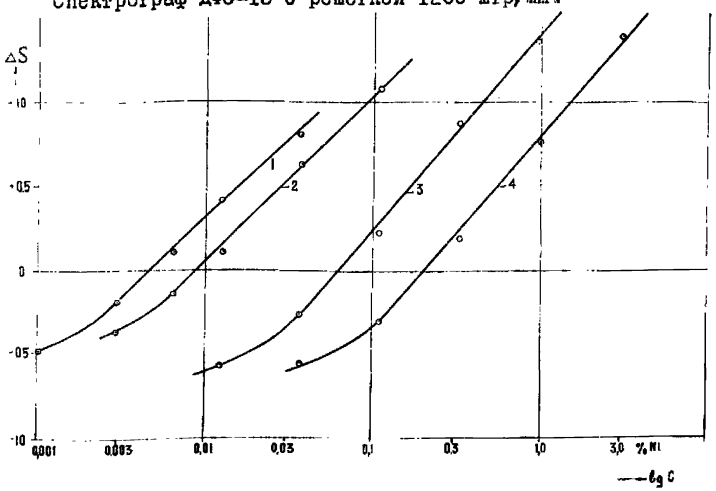


Рис.2. Градуировочные графики для определения никеля по линиям :
I. Ni I 3050,82 Å ; 2. Ni I 3003,63 Å;
3. Ni I 2992,60 Å ; 4. Ni I 2821,29 Å
Элемент сравнения - скандий. Спектрограф ДФС-13 с решеткой 1200 штр./ мм.

Таблица 2.

Аналитические линии и интервалы определяемых концентраций кобальта и никеля.

Аналитическая линия Å	Интервал определяемых содержаний %	Мешающие элементы: Длина волны Å	Ориентировочная концентрация, %	Контрольная линия Å
Co I 3453,51	0,0005-0,01	нет	–	–
Co I 3044,00	0,003 - 0,1	Mo 3043,90	2	Mo 3052,56
		Ta 3043,92	2	Ta 3076,38
		Zr 3044,12	1	Zr 3061,34
				Zr 3043,25
Co I 3121,42	0,05- 1,0	U 3121,38	1	U 3108,69
Co I 3086,40	0,3 - 3	Mo 3086,36	3	Mo 3052,56
		V 3086,50	0,1	V 3108,70
				V 3087,06
		Zr 3086,46	1	Zr 3061,35
Ni I 3050,82	0,001-0,03	Co 3050,98[x]	0,3	Co 3086,40
Ni I 3003,63	0,005-0,1	Ti 3003,64	10	Ti 2993,06
		Zr 3003,74	1	Zr 3061,35
Ni I 2992,60	0,03 -1,0	Mo 2992,62	1	Mo 3052,56
		Fe 2992,61[xx]	–	–
		U 2992,72	0,2	U 3016,96
Ni I 2821,29	0,1 - 3	W 2821,31	15	W 2823,71
		Ti 2821,42	10	Ti 2993,06
Sc I 3030,77	Линия сравнения	Fe 3030,61[x]	15	
		U 3030,83	1	U 3108,69
La II 3108,46	Линия сравнения	U 3108,37	1	U 3108,69
		Zr 3108,37	1	Zr 3061,34
		Cu 3108,45	1	Cu 2997,36

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

xx/ Линия приведена в таблицах Гаррисона [2], однако в условиях анализа в спектре не появляется.

Литература

I. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и Охраны Недр СССР, I960 г. и дополнения и изменения к ней, I962 г.

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

Сдано в печать 24/У-68г.Подп.к печ. I8/XI-68 г.
Л82018 Заказ 6I Тираж 600 экз.

Опытно-экспериментальное предприятие ВИМСа

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
П.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
Ш.	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
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	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
УI.	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
УП.	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-I порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru