МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Спектральные методы

Инструкция № 105-С

НИОБИЙ, ТАНТАЛ, ИНДИЙ И СКАНДИЙ

МОСКВА
1971

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 № 105-С

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ, ТАНТАЛА, ИНДИЯ И СКАНДИЯ В КАССИТЕРИТЕ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

Москва, 1971

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 105-С рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых геохимических проб -VI категория.

(Протокол № 18 от 22 октября 1970 г.)

Председатель НСАМ	В.Г.Сочеванов
Председатель секции спектральных методов	А.К.Русанов
Ученый секретарь	Р.С.Фридман

Инструкция № 105-С рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 18 от 22 октября 1970 г.) и рекомендована к применению с введением в действие с 1 декабря 1970 г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ, ТАНТАЛА, ИНДИЯ И СКАНДИЯ В КАССИТЕРИТЕ x)

Сущность метода

Содержание в касситерите элементов-примесей (в первую очередь ниобия и тантала, а также индия, скандия и др.) позволяет судить об условиях рудообразования. Кроме того, касситеритовые руды с повышенным содержанием ряда элементов могут служить источником получения этих элементов, в частности, тантала.

Разработанный В.М.Алексеевой и Н.В.Ильясовой в 1969 году метод определения ниобия, тантала, индия и скандия в касситерите заключается в испарении анализируемого образца в смеси с буферным порошком из каналов двух угольных электродов в дуге переменного тока и в измерении относительной интенсивности спектральных линий определяемых элементов фотографическим методом.

Буферная смесь состоит из равных частей сернокислого калия и угольного порошка. Добавление к анализируемым образцам этой смеси предотвращает разбрызгивание пробы, способствует более равномерному ее испарению, стабилизирует условия возбуждения спектра и повышает чувст-

---

x) Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ВИМСа, 1969 г.

вительность анализа за счет уменьшения скорости диффузии атомов и ионов из плазмы дуги[5].

Касситерит анализируют на спектрографе ДФС-13, используя решетку 1200 штр./мм, чтобы получить возможно бо́льшую чувствительность определения ниобия и тантала.

Определение выполняют в ультрафиолетовой области спектра, так как в видимой области спектра тантал и ниобий не имеют достаточно чувствительных линий; наиболее чувствительная линия индия In 451,132 нм в этой области спектра перекрыта линией олова Sn 451,180 нм, а чувствительность линии скандия Sc I 424,683 нм почти не превышает чувствительности используемых линий Sc I 326,920 нм и Sc I -327,862 нм.

В качестве внутреннего стандарта при определении индия и скандия используют европий, который вводят в буферную смесь, а при определении тантала и ниобия - фон спектра, что, как было показано в работах по определению ниобия и тантала в горных породах[4], дает лучшие результаты.

Анализ выполняют по методу трех эталонов. Стандартными образцами служит чистая двуокись олова, в которую вводят рассчитанные количества окислов определяемых элементов.

Методика предназначена для определения 0,003-0,5% Nb_2O_5; 0,003-0,05% Ta_2O_5; 0,001-0,02% In_2O_3 и 0,0005-0,03% Sc_2O_3 в касситерите.

Для ниобия, тантала и индия точность определения укладывается в допустимые расхождения (см.табл.1). Для скандия допустимые расхождения в инструкции по внутрилабораторному контролю отсутствуют.

По данным спектральной лаборатории ОЭП ВИМСа расхождения между повторными определениями скандия составляют 30% отн. Эта величина имеет тот же метрологический смысл, что и допустимые расхождения в инструкции по внутрилабораторному контролю, и соответствует коэффициенту вариации методики около 10%.

Таблица I

Допустимые расхождения[I]

Фиксированные значения интервалов содержаний %		Допустимые расхождения между первичными и повторными определениями в относительных процентах		
		Nb_2O_5	Ta_2O_5	Sn_2O_3
0,2	-0,499	28		
0,I	-0,I99	29		
0,05	-0,099	30		
0,02	-0,049	40	32	40
0,0I	-0,0I9	60	53	48
0,005	-0,0099	75	73	58
0,002	-0,0049			72
0,00I	-0,00I9			78

Присутствие в образцах окислов кремния, алюминия, железа, кальция и магния в количестве до 5% (каждого) не влияет на результаты анализа.

Определению тантала в касситерите, как и в горных породах[4], мешает присутствие в пробе более 0,2% окислов вольфрама и ниобия (каждого) и более 0,5% циркония. Содержание ниобия определяют по ходу анализа. О мешающих содержаниях вольфрама и циркония судят по появлению линий W -298,26I нм и Zr -296,963 нм. Если эти элементы содержатся в мешающих количествах, анализ повторяют, предварительно разбавив образцы чистой двуокисью олова. При этом чувствительность определения тантала соответственно снижается.

Определению индия мешает одновременное присутствие в образце I% железа и 0,0I% марганца (или 0,5% вольфрама).

В этом случае индий определяют по менее интенсивной линии, и чувствительность его определения снижается до 0,005%.

Определению индия и скандия мешает присутствие в образце более 5% железа; в этом случае образец необходимо предварительно разбавить.

Реактивы и материалы

1. Калий сернокислый безводный, х.ч.
2. Европия окись (Eu_2O_3), I сорт.
3. Индия окись (In_2O_3), ос.ч. или х.ч.
4. Ниобия окись (Nb_2O_5), ос.ч. или х.ч.
5. Олова двуокись (SnO_2), не содержащая заметных количеств ниобия, тантала, индия и скандия. При фотографировании спектра двуокиси олова, предварительно смешанной с буферной смесью, как описано в разделе "Ход анализа", на спектрограмме не должны появляться наиболее чувствительные аналитические линии этих элементов (см.табл.2). Чаще всего двуокись олова бывает загрязнена индием.

Если не имеется двуокиси олова, не содержащей индия, ее получают из хлористого олова (марки ч.д.а.)[2]. Растворяют 50 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в смеси 80 мл воды и 15 мл HCl (d 1,19), фильтруют и к фильтрату добавляют небольшими порциями NH_4OH (d 0,91) до слабощелочной реакции на лакмус (около 75 мл). Осадок $Sn(OH)_2$ отсасывают, промывают три раза дистиллированной водой (по 50 мл), переносят в фарфоровую чашку и сушат в течение 5 час. при 50-60°С, изредка перемешивая. Сухую массу переносят в муфельную печь и прокаливают 5-6 часов при 800-900°С. Выход 62-63 г. Полученную массу проверяют на отсутствие примесей (см.выше).

6. Скандия окись (Sc_2O_3), ОС-99 (ТУ-485-57).
7. Тантала окись (Ta_2O_5), ос.ч. или х.ч.

8. Спирт этиловый, ректификат (1 л на 1000 анализов)

9. Купферон, насыщенный спиртовый раствор.

10. Угли спектральные марки "С-3" диаметром 6 мм и угольный порошок из угля этой марки крупностью -200 меш.

11. Фотопластинки "спектрографические тип П" чувствительностью 22 ед. ГОСТа, размером 9 х 12 см и "микро" чувствительностью 16 ед. ГОСТа, размером 9 х 24 см.

12. Обычные реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.

13. Буферная смесь. Для приготовления 100 г буферной смеси отвешивают 50,0 г сернокислого калия и 50,0 г угольного порошка, предварительно истертых до крупности -200меш. В небольшую ступку помещают 0,2-0,3 г сернокислого калия и 0,100 г окиси европия. Смесь тщательно истирают, добавляют еще около 0,6 г сернокислого калия и снова тщательно истирают. Таким же образом порциями добавляют оставшийся сернокислый калий, а затем и угольный порошок с таким расчетом, чтобы каждый раз смесь разбавлялась не более, чем в три-четыре раза. По мере увеличения объема смеси содержимое ступки количественно переносят в ступку большего размера. Полученная смесь содержит 50% сернокислого калия, 50% угольного порошка и 0,10% окиси европия.

14. Стандартные образцы. Отвешивают по 1,000 г Nb_2O_5 и Ta_2O_5 и 7,800 г двуокиси олова.

В небольшую ступку помещают приблизительно 0,2 г двуокиси олова, 0,1000 г окиси индия и 0,1000 г окиси скандия. Смесь тщательно истирают с добавлением спирта, прибавляют всю окись ниобия и снова истирают с добавлением спирта. Таким же образом, порциями, каждый раз истирая смесь со спиртом, добавляют окись тантала, а затем двуокись олова с таким расчетом, чтобы каждый раз смесь разбавлялась не более, чем в три-четыре раза. Получают порошок, содержащий по 10,0% Nb_2O_5 и Ta_2O_5 и по 1,00% In_2O_3 и Sc_2O_3.

Отвешивают 1,000 г этого порошка, подсушенного на воздухе, и 9,000 г двуокиси олова. В ступку помещают около 2 г двуокиси олова и 1,0 г стандартного образца (полученного ранее). Смесь тщательно истирают (со спиртом), добавляют оставшееся количество двуокиси олова и снова истирают со спиртом. Получают порошок, содержащий по 1,00% Nb_2O_5 и Ta_2O_5 и по 0,100% In_2O_3 и Sc_2O_3 .

Отвешивают 2,000 г этого порошка, подсушенного на воздухе, и 8,000 г двуокиси олова и,смешивая порошки, как описано выше, получают стандартный образец, содержащий по 0,200% Nb_2O_5 и Ta_2O_5 и по 0,0200% In_2O_3 и Sc_2O_3.

Далее, смешивая 0,500 г этого порошка с 0,500 г двуокиси олова, получают стандартный образец, в котором содержание определяемых элементов в два раза меньше.

Таким же образом, т.е. разбавляя каждый раз вдвое, получают следующие стандартные образцы (по 5 г каждого). В итоге получают стандартные образцы, содержащие 0,200; 0,100; 0,050; 0,025; 0,0125; 0,00625; 0,00312 % Nb_2O_5 и Ta_2O_5 (каждого) и в десять раз меньшие количества In_2O_3 и Sc_2O_3 .

Каждый стандартный образец тщательно смешивают (с добавлением спирта) с равным по весу количеством буферной смеси.

Аппаратура и оборудование

1. Спектрограф ДФС-13 с дифракционной решеткой 1200 штр./мм.

2. Генератор ДГ-2.

3. Реостат балластный, рассчитанный на силу тока до 20 а; реостат подключают к клеммам генератора ДГ-2.

4. Штатив дуговой вертикальный с осветителем и с электроблокировкой (например, из комплекта "АС").

5. Микрофотометр МФ-2.

6. Весы торзионные ВТ-500 или аналитические АДВ-200.

7. Станок и фрезы для заточки угольных электродов.

8. Ступка агатовая или яшмовая.

Ход анализа

Навеску 0,05-0,06 г анализируемого образца крупностью -200 меш смешивают с равным весовым количеством буферного порошка и тщательно истирают в ступке с добавлением спирта.

Полученной смесью с помощью воронки наполняют отверстия четырех цилиндрических угольных электродов, имеющих следующие размеры:

1. Внешний диаметр электрода - 3 мм;
2. Диаметр высверленного канала - 1,7 мм;
3. Глубина канала - 8 мм;
4. Длина обточенной части - 10 мм.

Во избежание разбрызгивания пробы при ее испарении 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 концы электродов на оптическую ось на расстоянии 3 мм друг от друга и включают генератор ДГ-2 при силе тока 5 а. Через несколько секунд, когда дуга разгорится, силу тока повышают до 20 а и экспонируют спектр до полного выгорания пробы, обычно 2,5-3мин. Дуговой промежуток и силу тока в течение всего времени горения дуги поддерживают постоянными.

Спектры каждого анализируемого и стандартного образца фотографируют дважды.

Спектрограмму получают при следующих условиях:

I. Спектрограф ДФС-I3 с решеткой I200 штр./мм; спектр I порядка.

2. Освещение щели - стандартная трехлинзовая система.

3. Ширина щели 0,030 мм.

4. Фотографируемый участок спектра 285,0 -330,0 нм /выводят барабан на 3I0,0 нм/.

5. Фотопластинки: используют две фотопластинки различной чувствительности. Более чувствительную фотопластинку (например, "спектрографическую, тип П") размером 9 х 7 см помещают в левую (коротковолновую) часть кассеты, где фотографируются аналитические линии ниобия и тантала, а фотопластинку с меньшей чувствительностью (например, "микро") размером 9 х I6 см - в правую (длинноволновую) часть кассеты, где фотографируются аналитические линии индия, скандия и европия.

6. Проявитель стандартный № I.

7. Обработка фотопластинок обычная.

8. Чувствительность фотопластинок и высоту выреза в диафрагме на второй линзе осветительной системы заранее подбирают таким образом, чтобы почернение фона вблизи аналитических линий ниобия и тантала составляло бы 0,4-0,6, а вблизи аналитических линий индия и скандия - 0,I-0,3.

Кроме спектров образцов на той же фотопластинке фотографируют спектр железа через девятиступенчатый ослабитель. Для этого в штатив устанавливают два железных стержня диаметром 6 мм со свежезаточенными торцами и экспонируют спектр при тех же условиях (источник дуги, время экспозиции, ширина щели спектрографа), что и спектр образцов, только силу тока уменьшают до 5-7 а. Для уменьшения количества света уменьшают высоту выреза в диафрагме; кроме того, можно установить в плоскости диафрагмы частую металлическую сетку.

После обработки фотопластинок проверяют, есть ли на спектрограммах образцов линии вольфрама W 298,261 нм и циркония Zr 296,968 нм. В тех образцах, в спектрах которых обнаружена хотя бы одна из этих линий, тантал не определяют [x]. Пользуясь табл.2, выбирают аналитические линии, свободные от перекрытий. В первую очередь обращают внимание на линии марганца и железа, мешающие содержания которых встречаются чаще всего. При появлении в спектре контрольной линии мешающего элемента пользоваться соответствующей аналитической линией определяемого элемента нельзя.

Определение ниобия и тантала

Фотометрируют выбранные аналитические линии ниобия и тантала и фон возле них.

Для построения характеристической кривой фотопластинки фотометрируют несколько линий железа вблизи линий ниобия и тантала в разных ступенях ослабителя [xx].

Значения логарифмов пропускаемости соответствующих ступеней ослабителя указаны в его паспорте. Градуировку ослабителя следует периодически проверять.

По характеристической кривой фотопластинки переходят от почернения линий к логарифмам их интенсивностей и учитывают фон (при этом рекомендуется пользоваться специальными расчетными приспособлениями[3]). Получают величины $\lg I_л = \lg (I_{л+ф} - I_ф)$ и $\lg I_ф$.

Далее находят значение:

$$\lg \frac{I_л}{I_ф} = \lg I_л - \lg I_ф$$

x) Такие образцы анализируют после предварительного разбавления (см.ниже).

xx) Строить характеристическую кривую по линиям спектра железа, рекомендованным в качестве марок почернения, нельзя, так как при использовании дифракционных спектрографов многие из этих линий разрешаются на отдельные компоненты.

Таблица 2

Аналитические линии, интервалы определяемых содержаний и элементы, мешающие анализу

Аналитическая линия, нм	Интервал определяемых содержаний, %	Мешающие элементы			Примечание
		длина волны нм	ориентировочное содержание %	контрольная линия нм	
ГЬII 295,088	0,003 - 0,05	Fe 295,098	10	-	Мешает ореол этой линии
Ta I 296,382	0,003 - 0,1	U 296,325	0,5	U 297,157	-
				U 297,422	-
		Mn 296,326	1	Mn295,116	-
		Lu 296,332	0,01	-	-
InI 325,609	0,0005 - 0,01	W 325,596	0,5	W 325,944	-
		W 325,628		W 325,229	-
		Mn325,614	0,01	Mn325,841	-
InI 308,986	0,0005 - 0,01	Fe 308,932	1	Fe 321,045	-
		ГЬ 308,941	0,05	-	Иногда определяют по ходу анализа
InI 325,856	0,005 - 0,01	отсутствуют			Не смешивать с линией Mn325,841 нм, которая появляется при 0,01% Mn.
Sc I 326,990	0,0005 - 0,01	отсутствуют			-
Sc I 327,362	0,0005 - 0,01	-	отсутствуют		Не смешивать с линией ГЬ 327,351нм, которая появляется при 0,1% ГЬ.
Eu I 321,057	линия сравнения	Fe 321,045	5	-	Мешает ореол этих линий
		Fe 321,066		-	

Примечание к табл.2

Кроме перекрывающих линий, приведенных в таблице 2, изучалась возможность перекрытия аналитических линий следующими линиями: W 296,346 нм - появляется только при ~10% W ; W 303,981 нм - появляется при ~1% W ; Fe 321,065 нм - при ~10% Fe не появляется; ГЬ325,613 нм - при ~ 5% ГЬ не появляется; Fe 326,996 нм - при ~10% Fe не появляется. Линии европия Eu 295,085 нм и Eu 325,867 нм в спектре буферной смеси не появляются.

где $I_л$ и $I_ф$ – интенсивность линии ниобия (тантала) и интенсивность фона. Значения для параллельных экспозиций усредняют.

По спектрам стандартных образцов строят градуировочные графики в координатах $[\lg\frac{I_л}{I_ф}; \lg C]$, где С – содержание ниобия (тантала) в стандартных образцах. Типичные градуировочные графики представлены на рис.1.

Так как анализируемые и стандартные образцы подготавливают к анализу аналогично, то никакие расчеты не нужны, и содержание ниобия и тантала находят непосредственно по градуировочным графикам.

Определение индия и скандия

Фотометрируют выбранные аналитические линии индия, скандия и европия.

По результатам фотометрирования находят разность почернения (ΔS) линий индия (скандия) и линии европия. Значения для параллельных экспозиций усредняют.

По спектрам стандартных образцов строят градуировочные графики в координатах $[\Delta S; \lg C]$, где С – содержание индия (скандия) в стандартных образцах. Типичные градуировочные графики представлены на рис.2.

Так как анализируемые и стандартные образцы подготавливают к анализу аналогично, то никакие расчеты не нужны, и содержание индия и скандия находят непосредственно по градуировочным графикам.

Анализ образцов с предварительным разбавлением

К предварительному разбавлению образцов прибегают в следующих случаях:

I. Если при непосредственном анализе не удалось подобрать аналитическую линию, свободную от перекрытий.

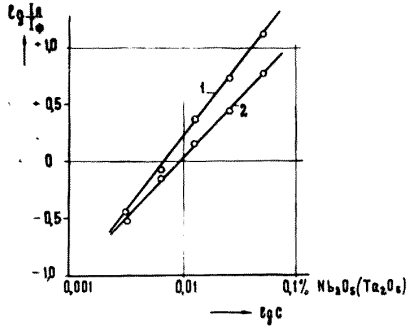


Рис.I. Градуировочные графики для определения ниобия (I) и тантала (2).

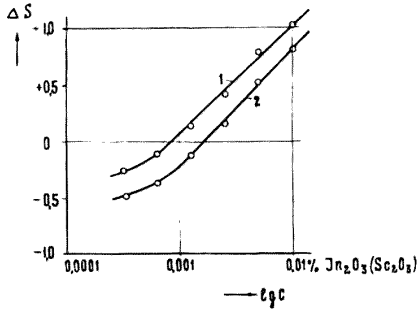


Рис.2. Градуировочные графики для определения индия (2) по линии InI 325,609 нм и скандия (I) по линии ScI 327,362 нм.

2. Если образец содержит вольфрам или цирконий в количествах, мешающих определению тантала.

3. Если содержания определяемых элементов превышают указанные в табл.2.

Во всех случаях имеет смысл разбавлять только те образцы, которые содержат не очень малые концентрации определяемых элементов. В противном случае после разбавления определение не может быть выполнено, так как чувствительность при разбавлении соответственно снижается.

Для разбавления пробы навеску ее 0,050 г крупностью -200 меш тщательно смешивают в ступке (с добавлением спирта) с таким количеством двуокиси олова, чтобы разбавить пробу в 2-5 раз. После удаления спирта смесь анализируют, как описано выше.

Полученные результаты умножают на коэффициент разбавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства геологии СССР, Москва,1968.

2. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, М., 1955.

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

4. Русанов А.К., Алексеева В.М., Ильясова Н.В."Об устранении взаимного влияния тантала и ниобия при спектральном анализе горных пород". Зав. лаб., 1966, 32, № 6, 696-700.

5. Русанов А.К., Сердобова Л.И."Устранение влияния состава и дисперсности проб при спектральном анализе сульфидных руд и минералов с вдуванием порошков в плазму дуги".Ж.прикладной спектроскопии,1970,12,№ 4,596-601.

Сдано в печ.4/XI-70г.Подп.к печ. 29/I-7Iг.
Л 8I554 Заказ 8I. Тираж 600

Ротапринт ОЭП 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
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
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