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.

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 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 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 2, § 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 № 58 - С

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ 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 рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(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 соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 5 от 25.I.66г) и утверждена ВИМСом с введением 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. Ильясовой[5] 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 25а. Тантал определяют по линии Та 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. Почернение 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 труднолетучих элементов, например, циркония и вольфрама.

Тантал и другие труднолетучие 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. 1). 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 1

Допустимые расхождения[1]

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 тантала, содержащая не более I % 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 тантала.

8. Электроды угольные, спектрально чистые,диаметром 6 мм

9. Угольный порошок, спектрально чистый.

I0. Фотопластинки "микро", чувствительностью 22 ед.ГОСТа , размером 9 х I2 см[x)]

II. Буферная смесь и стандартные образцы

а) приготовление буферной смеси

Приготовляют смесь безводного хлористого кобальта, угольного порошка и кварца в отношении 5:2:I (по весу). Хлористый кобальт, содержащий 6 молекул кристаллизационной воды, предварительно прокаливают в фарфоровой чашке в муфельной печи при 400°С 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 эксикаторе.

б) Приготовление стандартных образцов (эталонов).

В качестве основы для приготовления эталонов применяют смесь порошков кварца и гранита в отношении 3:I. Отвешивают 0,800 г основы, из этого количества приблизительно 0,2 г помещают в небольшую ступку, добавляют по 0,I00 г пятиокисей ниобия и тантала, тщательно перемешивают и истирают. Добавляют спирт до получения сметанообразной массы и снова тщатель-

x) Более чувствительны фотопластинки УФШ-О[3], но их необходимо хранить при пониженной температуре (в холодильнике).

но 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 эксикаторе.

Аппаратура и принадлежности

1. Спектрограф ДФС-13 (решетка 1200 штр/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 торзионные или аналитические.
7. Станок и фрезы для заточки электродов.
8. Ступка агатовая или яшмовая.

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:

I. Диаметр электрода	– 8 мм
2. Диаметр канала	– I,4 мм
3. Глубина канала	– I2 мм
4. Длина проточенной части	– I3 мм

Во избежание разбрызгивания пробы поверхность смеси смачивают насыщенным водным раствором купферона, просушивают электроды в сушильном шкафу при I05-II0°С в течение 20-30мин. и устанавливают в штатив.

Дугу зажигают соединением электродов (сила тока 8-I0 а); через I0 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 I200 штр/мм; спектр первого порядка.

Ширина щели – 0,020 мм.

Фотографируемый участок спектра 2825-3075 Å.

Проявитель – стандартный № I.

Обработка фотопластинок 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 определяемых элементов	Интервал определяемых концентраций	Мешающие элементы	
		Длина волны мешающих линий	Примерная концентрация
Å	%	Å	%
Nb II 2950,88	0,008-0,I	Th x)	I0
		Mo x)	2
Ta I 2963,32	0,008-0,I	V II 2963,25	I
		Mn 2963,26	2
		Lu II 2963,32	0,0I
		Nd 2963,37	I
		Yb 2963,43	I
		W I 2963,48	>20
		Cr x)	2

С помощью стандартных образцов строят градуировочные графики в координатах $[\ell g \frac{J_л}{J_{ср}} ; \ell g C]$.

Для перехода от почернения линий к их интенсивностям и для учета фона удобно использовать расчетные приспособления[4].

Примерные градуировочные графики представлены на рис. I и 2.

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

x) Линия отсутствует в таблицах спектральных линий[2,6].

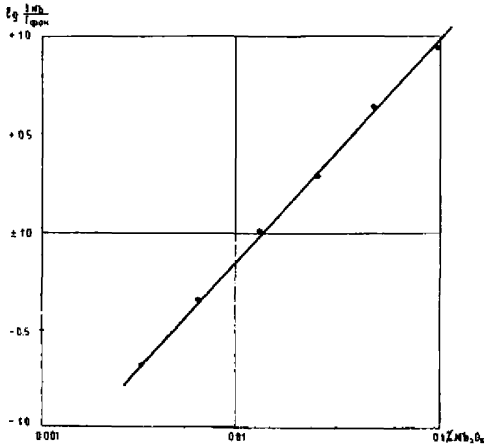


Рис. I. Градуировочный график для определения ниобия

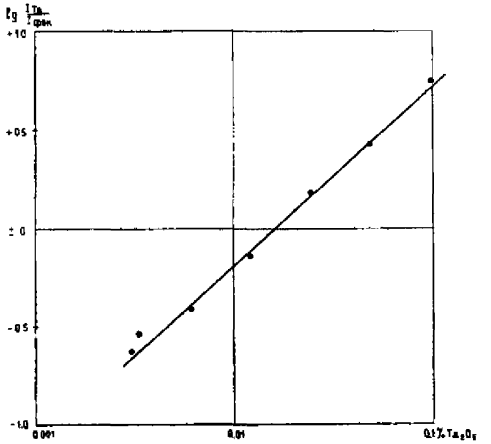


Рис. 2. Градуировочный график для определения тантала

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

Литература

I. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю в лабораториях системы МГ и ОН СССР, I960.

2. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.м., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. Физматгиз, М., I962.

3. Калинкина Т.А. и др. Фотоматериалы НИКФИ для спектрального анализа в ультрафиолетовой области спектра. Ж.прикладной спектроскопии, I965,2, № 5, 475.

4. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. Гостехиздат, М.-Л. I95I.

5. Русаков А.К., Алексеева В.М., Ильясова Н.В. Об устранении взаимного влияния тантала и ниобия при спектральном анализе горных пород. Зав. лаб., I966, 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. 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