МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по
аналитическим методам

Химико-аналитические методы
Методика № 103 – Х – 1

ТАНТАЛ, НИОБИЙ

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ ИЛИ РОДАМИНОМ-6Ж И С СУЛЬФОХЛОРФЕНОЛОМ-С В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДАХ И МИНЕРАЛАХ

(редакция 2007года)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2007

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по
аналитическим методам

Химико-аналитические методы
Методика № 103 – Х – 1

ТАНТАЛ, НИОБИЙ

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ ИЛИ РОДАМИНОМ-6Ж И С СУЛЬФОХЛОРФЕНОЛОМ-С В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДАХ И МИНЕРАЛАХ

(редакция 2007года)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2007

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ ИЛИ РОДАМИНОМ-6Ж И С СУЛЬФОХЛОРФЕНОЛОМ-С В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДАХ И МИНЕРАЛАХ

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб горных пород, руд и минералов для определения в них массовой доли тантала фотометрическим методом с кристаллическим фиолетовым и флуориметрическим методом по реакции с родамином 6Ж в интервале массовых долей оксида тантала (V) от 0,001-1 %.

Документ устанавливает также методику количественного химического анализа проб горных пород, руд и минералов для определения в растворах, приготовленных для определения тантала, содержания массовой доли ниобия по реакции с сульфохлорфенолом-С в интервале массовых долей оксида ниобия (V) от 0,002 до 3 %.

Метод унифицированный и предназначен для определения тантала и ниобия из одной навески.

Методика соответствует III категории точности по ОСТ 41-08-212-04 [14].

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Пределы приписанной погрешности измерений соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1.

Указанные в таблице 1 погрешности соответствуют требованиям к погрешности измерений, установленным ОСТ 41-08-212-04 и принятым в МПР России.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателя повторяемости, точности и воспроизводимости

Диапазон измерений массовой доли оксидов элементов, %	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %		Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %		Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95), ±Δ, %	
	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5
от 0,001 до 0,002 вкл.	0,12 С	-	0,30 С	-	0,59 С	-
св. 0,002 до 0,005 вкл.	0,12 С	0,12 С	0,30 С	0,30 С	0,59 С	0,59 С
св. 0,005 до 0,010 вкл.	0,10 С	0,11 С	0,26 С	0,27 С	0,51 С	0,53 С
св. 0,010 до 0,020 вкл.	0,084 С	0,088 С	0,21 С	0,22 С	0,41 С	0,43 С
св. 0,020 до 0,050 вкл.	0,072 С	0,076 С	0,18 С	0,19 С	0,35 С	0,37 С
св. 0,050 до 0,10 вкл.	0,064 С	0,064 С	0,14 С	0,16 С	0,27 С	0,31 С
св. 0,10 до 0,20 вкл.	0,044 С	0,052 С	0,11 С	0,13 С	0,22 С	0,25 С
св. 0,20 до 0,50 вкл.	0,034 С	0,044 С	0,085 С	0,11 С	0,17 С	0,22 С
св. 0,50 до 1,0 вкл.	0,026 С	0,037 С	0,065 С	0,093 С	0,13 С	0,18 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	-	0,03 С	-	0,075 С	-	0,15 С
св. 2,0 до 3,0 вкл.	-	0,024 С	-	0,06 С	-	0,12 С

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и реактивы.

3.1. Средства измерений.

- Фотоколориметр или спектрофотометр любого типа, позволяющий измерить оптическую плотность в области 530-650 нм.
- Весы аналитические общего назначения среднего класса точности, ГОСТ 24104-01.
- pH – метр, ТУ 25-7410.003.
- Пипетки градуированные 2 кл. точности, вместимостью 1 см3, 2 $см^3$, 5 $см^3$. ГОСТ 29227.
- Колбы мерные, вместимостью 50 $см^3$, 100 $см^3$, 200 $см^3$, 500 $см^3$, 1 000 $см^3$, ГОСТ 1770.

Стандартные образцы состава.

- Стандартные образцы состава горных пород и руд или аттестованные смеси с аттестованным содержанием массовой доли оксида тантала (V) от 0,001 до 1,0 %, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл.1).

- Стандартные образцы состава горных пород и руд с аттестованным содержанием массовой доли оксида ниобия (V) от 0,002 до 3,0 %, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл.1).

3.2. Вспомогательное оборудование и посуда.

- Печь муфельная СНОЛ-,6.265.1/9 с температурой нагрева до 800°С, ТУ 16-531.561-79.
- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева, ГОСТ 14419.
- Водяная баня, ТУ 64-1-2850, ТУ 10-2-3103
- Стаканы химические ТС, вместимостью 50 $см^3$, 100 $см^3$, 300 $см^3$, 500 $см^3$, ГОСТ 23932-90Е.
- Воронки химические ХС, ГОСТ 25336.
- Платиновые чашки, 115-2, ГОСТ 6563.
- Кварцевые тигли, В-80, ГОСТ 19908.
- Никелевые тигли.
- Платиновые тигли, 100-7, ГОСТ 6563.
- Полиэтиленовые банки вместимостью 50 $см^3$, 100 $см^3$.
- Делительные воронки ВД-1, вместимостью 50 $см^3$, 100 $см^3$, ГОСТ 25336.
- Пробирки с притертой пробкой, вместимостью 25 $см^3$, ГОСТ 1770.
- Ступки фарфоровые, диаметром 150-200 см, ГОСТ 9147.

3.3. Реактивы и материалы.

- Серная кислота, чда, ГОСТ 4204.
- Соляная кислота, чда, ГОСТ 3118.
- Фтористоводородная кислота, 40 %-ная, чда, ГОСТ 10484.

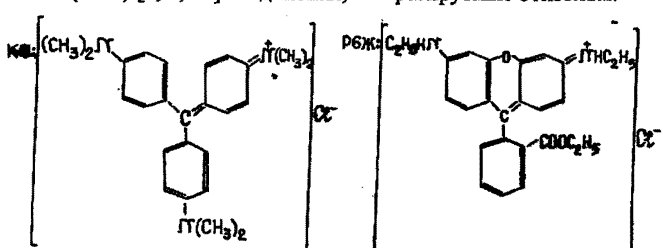
- Аммиак водный, 25 %-ный, чда, ГОСТ 3760.
- Натр едкий кристаллический, чда, ГОСТ 4238.
- Аммоний виннокислый, средний, чда, ГОСТ 4951.
- Железо хлорное, шестивалентное, чда, ГОСТ 4147.
- Калий марганцевокислый, чда, ГОСТ 20490.
- Калий пиросернокислый (пиросульфат калия), чда, ГОСТ 7172.
- Калий фтористый, 2-водный, чда, ГОСТ 20848.
- Натрий сернокислый безводный, чда, ГОСТ 4166.
- Натрий углекислый безводный (сода), чда, ГОСТ 83.
- Натрий фтористый, чда, ГОСТ 4463.
- Натрий хлористый, чда, ГОСТ 4233.
- Натрия пероксид, ТУ 6-69-2706.
- Ацетон, ч, ГОСТ 2603.
- Бензол, хч, ГОСТ 5955.
- Гидроксиламин солянокислый или перегнанный, чда, ГОСТ 5456.
- Желатин пищевой, ГОСТ 11293.
- Родамин 6Ж, чда, ТУ 6-09-2463.
- Таннин, чда, ТУ6-09-50-2366.
- Комплексон III (Трилон Б), чда, ГОСТ 10652.
- Сульфохлорфенол С, чда, ТУ6-09-05-712-77.
- Дистиллированная вода, ГОСТ 6709.
- Фильтры обеззоленные, "синяя лента", диаметром 9 см, ТУ6-09-1678.
- Бумага универсальная, ТУ 6-09-1181.

Указанные технические средства, материалы и реактивы могут быть заменены другими с аналогичными техническими и метрологическими характеристиками.

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Определение массовой доли тантала и ниобия выполняют фотометрическим методом.

Определение массовой доли тантала основано на способности фтортанталата образовывать с красителями кристаллическим фиолетовым (КФ) [2, 4, 8, 12] и с родамином-6Ж (Р6Ж) [3, 7, 13] соединения, экстрагируемые бензолом.



К бензольному экстракту прибавляют для стабилизации ацетон и измеряют светопогашение (при определении с кристаллическим фиолетовым) или флуоресценцию (при определении с родамином 6Ж) полученного раствора.

Фтортанталат кристаллического фиолетового экстрагируют из серновиннокислого раствора (pH≅1,5). Максимум светопогашения бензольного

экстракта, к которому прибавлен ацетон в отношении 7:3, составляет 595 нм, условный молярный коэффициент светопогашения – $8{,}7 \cdot 10^4$.

Оптическую плотность раствора изменяют на спектрофотометре при λ=595 нм или на фотоколориметре (λ=580-584 нм) при толщине слоя 1 или 2 см, по отношению к смеси бензола с ацетоном (7:3).

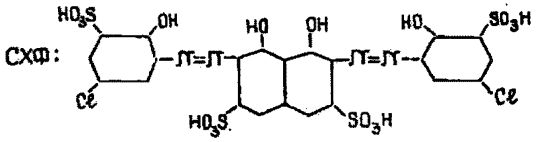
Фтортанталат родамина 6Ж экстрагируют из раствора, 10 н по серной кислоте, содержащего виннокислый аммоний. Максимум светопогашения экстракта – 530 нм, флуоресценции – 560 нм, условный молярный коэффициент светоопогашения – $4{,}8 \cdot 10^4$. Флуоресценцию раствора измеряют на флуориметре, оптическую плотность – на спектрофотометре при λ=530 нм, или на фотоколориметре (λ=530-536 нм).

Определяемый минимум элемента колеблется от 0,5 до 1 мкг, в зависимости от чистоты применяемых реактивов (светопогашения или флуоресценции раствора «контрольного опыта») и от типа прибора, на котором измеряют оптическую плотность или флуоресценцию окрашенного экстракта.

Результаты определения тантала завышаются в присутствии следующих элементов, образующих экстрагируемые соединения с красителем: бор; более чем 20-кратные (с использованием КФ) или 15-кратные (с использованием Р6Ж) по отношению к танталу количества ниобия; анионы NO_3^-, J^-; при определении с Р6Ж – платина; Cl^- и Br^- в присутствии значительных количеств трехвалентного железа.

В присутствии элементов, образующих не экстрагируемые соединения с красителем (вольфрам, молибден, марганец, ванадий, хром) или прочные соединения с фтор-ионом (кремний, алюминий, кальций, титан, цирконий), при содержании их от 0,1 мг до 10 мг результаты определения тантала занижаются (при определении с КФ значительно больше, чем с Р6Ж). Соединения, образующие объемистые аморфные осадки, нерастворимые в винной кислоте, также занижают результаты определения вследствие адсорбции тантала осадком (фосфор в присутствии циркония или больших количеств титана, вольфрам и олово при их содержания в растворе выше 20 – 30 мг).

<u>Определение содержания ниобия</u> основано на взаимодействии его с сульфохлорфенолом С (СХФ) в солянокислом растворе и образовании комплексного соединения синего цвета [1, 5, 9, 10, 11].



Раствор реагента имеет фиолетовую окраску. При комнатной температуре реакция протекает медленно (1 час и более), при нагревании значительно быстрее. Окраска раствора после полного ее развития устойчива в течение нескольких часов. Реакция проходит как в водной, так и в водно-ацетоновой среде. В водно-ацетоновой среде окраска несколько интенсивнее и устойчивее. Реакция идет в растворе 2 н по соляной кислоте, в присутствии виннокислого аммония и ацетона.

Максимум светопоглощения окрашенного комплекса находится при λ=650 нм. При этой длине волны спектр поглощения соединения ниобия с сульфохлорфенолом С отчасти перекрывается спектром поглощения реагента. Это вынуждает точно дозировать реагент, поэтому лучше пользоваться более слабым его раствором.

В образующемся комплексном соединении молекулярное отношение ниобия и сульфохлорфенола равно 1:1. Для полного развития окраски следует вводить в реакцию пятикратный избыток реагента: при фотометрировании до 50 мкг оксида ниобия (V) в объеме 50 $см^3$ достаточно 5 $см^3$ 0,02%-ного раствора сульфохлорфенола С. Так как содержание реагента в продажном препарате может меняться, реактив перед употреблением следует проверить.

Молярный коэффициент светопоглощения в водно-ацетоновой среде равен $3{,}7 \cdot 10^4$, линейное изменение оптической плотности подчиняется закону Бугера-Беера до содержания оксида ниобия (V) 40 мкг в 50 $см^3$ раствора.

Оптическую плотность растворов измеряют на спектрофотометре при длине волны 650 нм.

Определяемый минимум оксида ниобия (V) составляет 1 мкг (при измерении оптической плотности на спектрофотометре) или 2 мкг (при измерении на фотоколориметре).

Результаты определения завышаются в присутствии элементов, образующих интенсивно окрашенные соединения с сульфохлорфенолом С (цирконий, гафний, молибден; в меньшей степени – титан, вольфрам, хром), и занижаются в присутствии элементов, образующих с реагентом слабоокрашенные соединения (медь (II), ванадий, тантал). Содержание тантала в 50 $см^3$ фотометрируемого раствора не должно превышать 100 мкг.

Влияние циркония и гафния (при их содержании до 3 мг в 50 $см^3$ раствора) устраняют введением комплексона III, вольфрама – винной кислоты; железо III и медь II восстанавливают гидроксиламином, который также препятствует разрушению сульфохлорфенола С в сильнокислой среде. Комплексообразующие вещества – винная кислота, сульфаты, комплексон III – могут присутствовать в больших количествах, в то время как щавелевая кислота не должна присутствовать, так как она подавляет реакцию ниобия с сульфохлорфенолом С.

Подготовка к определению тантала и ниобия включает отделение земельных кислот (оксидов ниобия (V) и тантала (V)) от мешающих элементов и от других компонентов пробы.

Кремний, бор, хлор, бром и йод отделяют отгонкой, применяя обработку навески фтористоводородной и серной кислотами. Большая часть алюминия, кальция, вольфрама, молибдена, олова, хрома и ванадия остается в растворе при осаждении гидроксидов едким натром (при анализе вольфрамитов гидроксиды осаждают дважды).

Большие (более 5 мг) количества меди остаются в растворе при осаждении гидроксидов аммиаком. Небольшие количества всех перечисленных элементов (за исключением вольфрама и олова), адсорбированные осадком гидроксидов, а также

большая часть титана и циркония (при содержании этих элементов в навеске не более 100 мг) остаются в растворе после осаждения земельных кислот таннином[1].

В методике не предусмотрено специальное разделение тантала и ниобия: мешающее влияние ниобия при определении тантала с родамином 6Ж может быть уменьшено промыванием окрашенного экстракта раствором «контрольного опыта», содержащим все реагенты, используемые при экстракции.

Стабильность конечного раствора в отношении реакционной способности ниобия и тантала достигается применением виннокислого аммония в качестве растворителя и комплексообразователя.

Чтобы предотвратить образование при этом труднорастворимых кислых виннокислых солей, добавляют аммиак. Существенное значение имеет достаточно длительное выстаивание виннокислого раствора: воспроизводимые результаты фотометрирования ниобия и особенно тантала получается после одно-двухдневного выстаивания раствора с момента переведения сульфатов в раствор виннокислого аммония. Раствор содержит 1,5 % пиросульфата натрия, 4 % виннокислого аммония и должен иметь pH=4-5.

Чтобы создать кислотность, необходимую для определения тантала, к соответствующей аликвотной части этого раствора добавляют серную кислоту, для определения ниобия – соляную кислоту.

При анализе минералов циркония, титана, олова и вольфрама нижние пределы определяемых содержаний увеличиваются в 2-3 раза.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений массовой доли тантала и ниобия соблюдают следующие требования:

5.1. Техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

5.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5.5. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005.

5.6. При пользовании кислотами, приготовлении градуировочных растворов, растворов реактивов следует руководствоваться общими правилами работы в химико-аналитической лаборатории [13].

5.7. Измерительные пипетки должны быть снабжены закрепленными на них резиновыми грушами.

5.8. Закрытые помещения при использовании в них приборов должны быть оснащены вентиляцией.

---

[1] Полному выделению микрограммовых количеств ниобия при осаждении таннином в кислой среде препятствуют значительные количества сульфатов, а также микрограммовые количества фтора. Поэтому осаждать таннином земельные кислоты следует всегда (независимо от наличия мешающих элементов в пробе) после осаждения гидроокисей едким натром или аммиаком.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих высшее или среднее техническое образование, опыт работы в химической лаборатории, опыт работы на спектрофотометре или фотоколориметре. Перед выполнением измерений оператор проводит оперативный контроль процедуры анализа в соответствии с разделом 12.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории соблюдают следующие условия:

Температура воздуха (20±5)°С.
Относительная влажность не более 80% при температуре 25°С.
Атмосферное давление (101,3 ± 3) кПа.
Частота переменного тока (50±1) Гц.
Напряжение в сети (220±10) В.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

8.1. Отбор, подготовка и хранение проб

Отбор проб горных пород, руд и продуктов их переработки осуществляется по действующим у заказчика нормативным документам.

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа,
- место, время отбора,
- номер пробы,
- должность, фамилия отбирающего пробы, дата.

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85 [15].

8.2. Подготовка прибора к работе.

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

8.3. Приготовление вспомогательных растворов реактивов.

8.3.1. Серная кислота разбавленная 2:1. К одному объему дистиллированной воды прибавляют два объема серной кислоты, охлаждают, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.3.2. Серная кислота разбавленная 1:1. К объему дистиллированной воды прибавляют равный объем серной кислоты, охлаждают, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.3.3. Серная кислота 10 н раствор. 279 $см^3$ серной кислоты вливают в дистиллированную воду, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 1 000 $см^3$ и доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.3.4. Соляная кислота разбавленная 2:1. К одному объему дистиллированной воды прибавляют два объема соляной кислоты, охлаждают, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.3.5. Соляная кислота разбавленная 1:1. К объему дистиллированной воды прибавляют равный объем соляной кислоты, охлаждают, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.3.6. Соляная кислота разбавленная 1:2. К двум объемам дистиллированной воды прибавляют один объем соляной кислоты, охлаждают, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.3.7. Соляная кислота разбавленная 1:20. К двадцати объемам дистиллированной воды прибавляют один объем соляной кислоты, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.3.9. Аммиак, разбавленный 1:9. К девяти объемам дистиллированной воды прибавляют один объем аммиака, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.3.10. Натр едкий. 10 %-ный раствор. 10 г едкого натра растворяют при перемешивании в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен. Раствор должен быть прозрачным.

8.3.11. Аммоний виннокислый, средний, 20 %-ный раствор. 20 г виннокислого аммония растворяют в 80 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.3.12. Железо хлорное $FeCl_3 \cdot 5H_2O$, 3 %-ный раствор. 3 г хлорного железа растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен. Раствор должен быть прозрачным.

8.3.13. Калий марганцевокислый, 1 %-ный раствор. 1 г марганцевокислого калия растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 1 месяц. Раствор должен быть прозрачным.

8.3.14. Калий фтористый, $KF \cdot 2H_2O$, 6 %-ный по фтору раствор. Навеску $KF \cdot 2H_2O$ массой 29,7 г растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды в полиэтиленовой склянке. При отсутствии фтористого калия можно приготовить раствор из углекислого калия: навеску углекислого калия 22 г помещают в полиэтиленовую склянку, прибавляют небольшими порциями фтористоводородную кислоту до pH≅4-5 и доливают дистиллированной водой до 100 $см^3$. Срок хранения 1 месяц. Раствор должен быть прозрачным.

8.3.15. Натрий фтористый, 4 %-ный раствор. Готовят в стеклянном стакане и хранят в полиэтиленовой посуде. 4 г фтористого натрия растворяют в 96 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 1 месяц. Раствор должен быть прозрачным.

8.3.16. Натрий хлористый, 2 %-ный раствор. 2 г хлористого натрия растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.3.17. Ацетон, разбавленный дистиллированной водой 1:1. Смешивают равные объемы ацетона и дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.3.18. Гидроксиламин солянокислый, 10 %-ный раствор в соляной кислоте 1:2. 10 г солянокислого гидроксиламина растворяют в 90 $см^3$ соляной кислоты (1:2). Срок хранения 1 месяц.

8.3.19. Желатин, 1 %-ный раствор водный, свежеприготовленный. 1 г желатина растворяют при перемешивании в 100 $см^3$ горячей дистиллированной воды.

8.3.20. Кристаллический фиолетовый, 0,25 %-ный раствор. Навеску 0,25 г кристаллического фиолетового растворяют в 80-90 $см^3$ горячей дистиллированной воды. Если кристаллы плохо растворяются, слегка нагревают на закрытой плитке

при перемешивании 10-20 минут. Фильтруют в мерную колбу на 100 $см^3$ и доливают до метки дистиллированной водой. Срок хранения 2-3 месяца.

8.3.21. Родамин 6Ж, 0,2 %-ный раствор водный. 0,2 г родамина 6Ж растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 2-3 месяца.

8.3.22. Таннин, 5 %-ный раствор. 5 г танина растворяют в дистиллированной воде, доливают до 100 $см^3$ той же водой. Срок хранения 2-3 месяца.

8.3.23. Комплексон III, 10 %-ный раствор. 10 г комплексона III растворяют в дистиллированной воде, доводят до 100 $см^3$ той же водой. Срок хранения 5-6 месяцев.

8.3.24. Сульфохлорфенол С, 0,1 %-ный водный раствор. 0,1 г сульфохлорфенола С растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 5-6 месяцев.

8.3.25. Раствор (смешанный), 0,02 %-ный по сульфохлорфенолу С и 2 %-ный по комплексону III. В мерную колбу на 500 $см^3$ помещают 100 $см^3$ 0,1 %-ного раствора сульфохлорфенола С и 100 $см^3$ 10 %-ного раствора комплексона III, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения – несколько недель.

Если раствор сульфохлорфенола С приготовляют из вновь полученного реактива, в нем должно бить проверено содержание действующего начала, которое в препаратах разных партий может существенно различаться. Готовят раствор, содержащий 40 мкг оксида ниобия (V) (см. построение калибровочного графика), и изменяют его оптическую плотность по отношению к нулевому раствору при толщине слоя 3 см. Если при измерении на спектрофотометре оптическая плотность составляет ~ 0,7, то это означает, что истинная концентрация сульфохлорфенола С в смешанном растворе близка к номинальной (0,02 %). При меньшем значении оптической плотности концентрацию сульфохлорфенола в исходном (запасном) растворе следует повысить.

8.3.26. Смесь соды (натрия углекислого безводного) и буры (натрий тетраборнокислый, предварительно обезвоженный) в отношении 1:1. Смешивают в фарфоровой ступке равные количества натрия углекислого и буры. Хранят в склянке с притертой пробкой. Срок хранения не ограничен.

8.3.27. Раствор для разбавления. 10 г безводного сульфата натрия и 40 г среднего тартрата аммония растворяют в 400 -500 $см^3$ дистиллированной воды, прибавляют 11 $см^3$ 25%-ного аммиака, 3,8 $см^3$ серной кислоты и доливают водой до 1 $дм^3$: pH раствора должен быть равен 4-5. Раствор может храниться 2-3 недели. Если появится плесень, раствор следует отфильтровать.

8.3.28. Раствор для промывания. Смешивают равные объемы раствора для разбавления (п.8.3.27.) и серной кислоты 2:1. Раствор охлаждают. Срок хранения не ограничен.

8.4. Приготовление градуировочных растворов тантала и ниобия.

8.4.1. Приготовление раствора А.

В кварцевом тигле расплавляют 1,5 – 2 г пиросульфата натрия. К остывшему сплаву прибавляют 10,0 мг оксида тантала (V) или оксида ниобия (V), ставят в муфельную печь и сплавляют, постепенно повышая температуру до ярко-красного каления. К остывшему сплаву прибавляют несколько капель серной кислоты (d 1,84) и нагревают на сильной плитке до прекращения выделения паров серной кислоты. Сплав переносят в стакан емкостью 100 $см^3$ 20%-ным раствором тартрата аммония (20 $см^3$), ополаскивают тигель аммиаком 1:9 (11 $см^3$) и затем дистиллированной

водой. Раствор, объем которого составляет 50 - 60 $см^3$, нагревают на плитке при температуре, близкой к кипению, при непрерывном перемешивании в течение 20-30 мин. Остывший раствор переносят в мерную колбу на 100 $см^3$, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. 1 $см^3$ раствора А содержит 100 мкг оксида тантала (V) или оксида ниобия (V). Срок хранения 1 месяц.

Примечание При одновременном определении ниобия и тантала следует готовить стандартный раствор, содержащий оба элемента. Способ приготовления тот же: в кварцевый тигель со сплавленным пиросульфатом натрия помещает 10,0 мг оксида тантала (V) и 10,0 мг оксида ниобия (V) и сплавляют как указано выше (в присутствии ниобия быстрее достигается полное разложение оксида, чем при оплавлении одного оксида тантала).

8.4.2. Приготовление раствора Б.

10 $см^3$ раствора А помещают в мерную колбу на 100 $см^3$, доливают до метки раствором для разбавления и перемешивают. 1 $см^3$ раствора Б содержит 10 мкг оксида тантала (V) или 10 мкг оксида ниобия (V). Раствор пригоден для работы через 1-2 дня. Срок хранения 2-3 дня.

8.5. Построение градуировочного графика при определении тантала с родамином 6Ж. В мерные колбы на 50 $см^3$ помещают 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 $см^3$ стандартного раствора А, содержащего 100 мкг оксида тантала (V) в 1 $см^3$ (0; 50; 100; 150; 200 мкг[2] оксида тантала (V)), доливают до метки раствором для разбавления и перемешивают, отбирают по 5 $см^3$ каждого раствора (0; 5; 10; 15; 20 мкг и т.д. оксида тантала (V)), помещают в делительные колонки, добавляют по 5 $см^3$ серной кислоты 2:1 и далее, как при анализе проб, включая промывание окрашенных экстрактов, если оно выполнялось при анализе проб.

8.6. Построение градуировочного графика при определении тантала с кристаллическим фиолетовым. В мерные колбы на 50 $см^3$ помещают 0,0; 1,0; 2,0; 5,0; 8,0 $см^3$ стандартного раствора Б, содержащего 10 мкг оксида тантала (V) в 1 $см^3$ и 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 $см^3$ раствора А, содержащего 100 мкг оксида тантала (V) в 1 $см^3$ (0; 10; 20; 50; 80; 100; 150; 200; 250 мкг оксида тантала (V), доливают до метки раствором для разбавления, отбирают по 10 $см^3$ каждого раствора (0; 2; 4; 10; 16; 20; 30; 40; 50 мкг оксида тантала (V), прибавляют 1 $см^3$ 10 н серной кислоты и далее, как описано в п. 9.2.1.

8.7. Построение градуировочного графика при определении ниобия. В мерные колбы на 50 $см^3$ помещают 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 $см^3$ стандартного раствора Б, содержащего 10 мкг оксида ниобия (V) в 1 $см^3$ (0; 5; 10; 15; 20; 30; 40; 50 мкг[3] оксида ниобия (V)), доводят до объема 10 $см^3$ раствором для разбавления и далее поступают как при анализе проб.

Градуировочные графики строят в координатах (А; С), где:

А - величина оптической плотности в относительных единицах

С - массовая концентрация определяемого элемента, мкг/$см^3$

---

[2] При измерении на спектрофотометре шкалу продолжают до 5,0 $см^3$ стандартного раствора (500 мкг оксида тантала (V)).

[3] При измерении на спектрофотометре шкалу продолжают до 5,0 $см^3$ стандартного раствора (500 мкг оксида тантала (V)).

8.8. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят одновременно с измерением анализируемых растворов. Средствами контроля являются приготовленные растворы для градуировки (не менее трех растворов, отвечающих по концентрации определяемого элемента приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого раствора градуировки следующего условия:

$$|C - C_0| \le 0{,}33\,\Delta, \qquad (1)$$

Где C - результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки, мкг/см^3;

C_0 - аттестованное значение массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки, мкг/см^3;

Δ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки. Значения Δ приведены в таблице 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное его измерение с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика не стабильна, что может быть вызвано изменением условий анализа, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и проводят повторные измерения оптической плотности во всех градуировочных растворах. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики готовят новые градуировочные растворы, по которым строят новые градуировочные графики.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

При выполнении измерения массовой доли тантала и ниобия выполняют следующие операции.

9.1. Разложение навески.

В зависимости от минералогического состава пробы применяют кислотное или щелочное разложение.

Большая часть тантало-ниобиевых руд вскрывается смесью фтористоводородной и серной кислот с последующим сплавлением с пиросульфатом калия. Однако некоторые минералы, особенно содержащие тантал в преобладающем по отношению к ниобию количестве, трудно разлагаются этим способом. Если после растворения пиросульфатного сплава в соляной кислоте остаются частицы минерала, которые легко отличить по цвету и твердости от целого нерастворимого остатка сульфата свинца, бария, стронция и пр., то осадок отфильтровывают, сплавляют с содой или с содой и бурой, сплав растворяют в разбавленной соляной кислоте и присоединяют к основному раствору.

Природные оксиды титана, циркония или других минералов с малым содержанием кремнокислоты непосредственно разлагают сплавлением с пиросульфатом калия. Навеска не должна превышать 0,2 г.

Горные порода и руды, содержащие касситерит, циркон и другие особо трудноразлагаемые минералы, вскрывают щелочным разложением, оплавляя пробу с

содой и бурой или с едким натром и пероксидом натрия. Оба способа сплавления универсальны и равноценны и применение их зависит от возможностей лаборатории: с содой и бурой сплавляют в платиновых тиглях, с едким натром и пероксидом натрия - в никелевых тиглях. В последнем случае в ход анализа вводится осаждение аммиаком для отделения основной массы никеля.

9.1.1. Кислотное разложение.

Навеску пробы 0,1 - 1,0 г разлагают в платиновой чашке смесью фтористоводородной и серной кислот. Избыток кислот выпаривают почти досуха. Остаток сплавляют с 3-5 г пиросульфата калия до полного разложения. Сплав обрабатывают при нагревании 20-30 $см^3$ соляной кислоты 2:1. Если разложение окажется неполным, осадок отфильтровывают, сплавляют с содой и присоединяют к основному раствору. Если неразложившийся остаток содержит циркон или касситерит, его сплавляют со смесью соды и буры. Раствор переносят в стакан емкостью 200 $см^3$ и обрабатывают раствором едкого натра так, как описано в разделе 9.1.4.

9.1.2. Щелочное разложение.

Сплавление с содой и бурой (для проб, содержащих циркон и касситерит).

В платиновой чашке или тигле расплавляют смесь соды и безводной буры в отношении 1:1, в количестве 10-12 -кратном по отношению к навеске, но не менее 2 г[4]. В остывший сплав вносят навеску пробы 0,1-0,5 г и сплавляют, периодически перемешивая, на сильной горелке или в муфеле до полного разложения. При остывании сплав на некоторое время становится прозрачным и видно, полностью ли разложилась навеска.

Остывший сплав заливают дистиллированной водой и нагревают до его распадения. Раствор переносят в стакан емкостью 200 $см^3$, приливают соляную кислоту из расчета 4-5 $см^3$ на каждый грамм сплава, нагревают до растворения основной массы осадка и обрабатывают едким натром (см. раздел 9.1.4).

Примечание: При большом содержании в навеске кремнекислоты (200 мг) ее предварительно удаляют, так как, хотя она и не мешает полному выделению ниобия и тантала при последующем осаждении таннином, большие ее количества образуют слишком объемистые таннинные осадки, которые трудно фильтруются. В этом случае осаждают в солянокислом растворе гидроксиды избытком аммиака (до сильного запаха), осадок отфильтровывают и промывают дистиллированной водой с добавлением небольшого количества аммиака. Осадок смывают в платиновую чашку и обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами. Раствор выпаривают почти досуха, остаток обрабатывают 20-30 $см^3$ соляной кислоты 2:1, переносят в стакан емкостью 200 $см^3$ и обрабатывают едким натром, как указано в разделе 9.1.4.

Если содержание кремнекислоты в навеске не более 200 мг, ее можно не удалять.

9.1.3. Сплавление с едким натром и пероксидом натрия

В никелевом или корундовом тигле сплавляют 3-4 г едкого натра, охлаждают, прибавляют пробу массой 0,1-0,5 г и сплавляют при температуре темнокрасного каления до прекращения вскипания. Нагревание прекращают, прибавляют 1-2 г пероксида натрия и продолжают сплавление до прекращения выделения кислорода (10-15 минут). Сплав выщелачивают дистиллированной водой, раствор нагревают в

[4] При малом объеме тигля лучше сначала сплавить буру, затем всыпать соду и навеску и далее сплавлять до полного разложения.

течение 15-20 минут для разрушения пероксида водорода, прибавляют 10-12 $см^3$ серной кислоты 1:1 и небольшими порциями раствор марганцевокислого калия для окончательного разрушения пероксида водорода (до появления слаборозовой окраски). Осаждают гидроксиды и земельные кислоты аммиаком (никель остается в растворе). Осадок отфильтровывают и промывают дистиллированной водой с добавлением небольшого количества аммиака. Для удаления кремнекислоты (если содержание ее в навеске более 200 мг) смывают осадок в платиновую чашку, обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами, выпаривают почти досуха, остаток обрабатывают 20-30 $см^3$ соляной кислоты 2:1, переносят в стакан емкостью 200 $см^3$ и осаждают гидроксиды едким натром.

9.1.4. Отделение земельных кислот от мешающих элементов едким натром и таннином.

К солянокислому раствору, полученному после разложения по варианту 9.1.1. или 9.1.2., прибавляют 5 $см^3$ раствора хлорного железа (при малом содержании железа в пробе). Раствор нагревают и приливают небольшими порциями 10 %-ный раствор едкого натра до появления мути и добавляют избыток 15-20 $см^3$. Прибавляют фильтробумажную массу (1/2 чайной ложки) и ставят стакан с раствором на водяную баню или на теплую плитку для коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают, промывают 2 %-ным раствором хлористого натрия, смывают с фильтра дистиллированной водой в тот же стакан, прибавляют 20-25 $см^3$ 5 %-ного раствора таннина, 25 $см^3$ соляной кислоты 1:1, доводя объем до 120-150 $см^3$, и кипятят 15-20 минут, покрыв стакан часовым стеклом. К остывшему раствору прибавляют малыми порциями при постоянном помешивании 10-15 $см^3$ 1 %-ного раствора желатины, хорошо перемешивают и оставляют на час или на ночь[5]. Осадок отфильтровывают через тот же фильтр, промывают соляной кислотой 1:20 и озоляют фильтр в платиновом тигле.

Для удаления кремнекислоты и растворения оксидов ниобия (V) и тантала (V) остаток в том же тигле обрабатывают при нагревании смесью 3-5 $см^3$ фтористоводородной кислоты и 2-3 $см^3$ серной кислоты 1:1. Полученный раствор выпаривают до выделения паров серной кислоты (не досуха), прибавляют 0,5 г безводного сульфата натрия, нагревают до прекращения выделения паров серной кислоты и переносят остаток с помощью 10 $см^3$ 20%-ного раствора виннокислого аммония в стакан емкостью 50 $см^3$. Тигель ополаскивают 5-6 $см^3$ аммиака 1:9, затем дистиллированной водой в тот же стакан и раствор (30 $см^3$) нагревают при перемешивании в течение 15-20 мин. при температуре, близкой к кипению. Остывший раствор переносят в мерную колбу или цилиндр емкостью 50 $см^3$, перемешивают и оставляют на 1-2 дня. Если предполагается, что в навеске содержится более 0,5 мг ниобия и тантала, удваивают количество всех реагентов.

9.2. Определение тантала.

9.2.1. Определение оксида тантала (V) с кристаллическим фиолетовым.

Аликвотную часть подготовленного раствора (не более 10 $см^3$) помещают в делительную воронку[6] емкостью 50-100 $см^3$ или в пробирку с притертой пробкой, изготовленную из стекла, не содержащего бора, из кварца или из полиэтилена, и доводят объем до 10 $см^3$ раствором для разбавления. Приливают 1,0 $см^3$ 10 н серной

[5] При большом содержании в навеске титана или циркония (более 30-50 мг) таннином осаждают при более высокой кислотности – 1,6-1,8 н по соляной кислоте. К 100 $см^3$ раствора, содержащего до 100 мг оксида циркония или титана, прибавляют 40-50 $см^3$ соляной кислоты 1:1. При большем содержании этих элементов объем раствора и количество реагентов соответственно увеличивают. В остальном ход анализа тот же.

[6] Краны делительных воронок не смазывать!

кислоты, перемешивают, прибавляют 10 $см^3$ бензола, 2 $см^3$ 4%-ного раствора фторида натрия, 1 $см^3$ 0,25 %-ного раствора кристаллвиолета и сразу же экстрагируют в течение 1 минуты. Пробку вынимают и дают жидкости стечь с нее по стенкам делительной воронки (пробирки), снова закрывают и оставляют на одну минуту.

Осторожно (не касаясь концом пипетки водной фазы) отбирают с помощью пипетки с грушей 7 $см^3$ экстракта и переносят в цилиндр с притертой пробкой емкостью 10 $см^3$, в который предварительно наливают 3 $см^3$ ацетона. Раствор перемешивают и измеряют его оптическую плотность на спектрофотометре или на фотоколориметре при толщине слоя 1 см или 2 см по отношению к смеси бензола с ацетоном (7:3).

Следует иметь в виду, что только бензол можно добавлять во все растворы одновременно, остальные реагенты добавляют в указанном порядке в каждый раствор непосредственно перед его экстрагированием. Необходимо также строго выдерживать одинаковый интервал времени от момента окончания экстракции до смешивания с ацетоном. После стабилизации ацетоном окраска экстракта устойчива в течение многих часов.

Содержание тантала находят по градуировочному графику, вводя предварительно поправку на «контрольный опыт».

9.2.2. Определение оксида тантала (V) с родамином 6Ж.

В пробирку с притертой пробкой емкостью 25 $см^3$[7] помещают аликвотную часть подготовленного раствора не более 5 $см^3$ (если было отобрано менее 5 $см^3$, доводят объем до 5 $см^3$ раствором для разбавления). Добавляют из бюретки или пипеткой с максимально возможной точностью 5 $см^3$ серной кислоты 2:1, 1 $см^3$ раствора родамина 6Ж, 10 $см^3$ бензола и 1,50 $см^3$ раствора фтористого калия. После прибавления каждого реактива раствор перемешивают. Сразу после прибавления раствора фтористого калия пробирку встряхивают в течение 30 секунд[8] и при содержании ниобия в анализируемом образце, превышающем содержание тантала более чем в 15 раз, удаляют ниобий промыванием окрашенного экстракта, для чего после расслоения жидкостей экстракт переносят в пробирку, содержащую 2,5 $см^3$ промывного раствора и 0,25 $см^3$ раствора родамина 6Ж. Добавляют 0,4 $см^3$ раствора фтористого калия и сразу же встряхивают в течение 30 секунд. После расслоения фаз и отстаивания в течение 30 мин. 7 $см^3$ бензольного экстракта переносят в стеклянную пробирку, прибавляют 3 $см^3$ ацетона, перемешивают и измеряют флуоресценцию или оптическую плотность. По ходу анализа ведут «контрольный опыт» на реактивах.[9]. Содержание тантала находят по градуировочному графику.

9.3. Определение ниобия.

Аликвотную часть не более 10 $см^3$ подготовленного раствора помещают в мерную колбу на 50 $см^3$ (если было отобрано менее 10 $см^3$, доводят объем до 10 $см^3$ раствором для разбавления). Приливают 3 $см^3$ 10 %-ного раствора солянокислого

---

[7] Во избежание извлечения бора из стекла следует применять пробирки, изготовленные из стекла, содержащего не более 0,2% бора, или лучше полиэтиленовые баночки с пробками емкостью 50-100 $см^3$ или бутылочки из зеленого стекла с полиэтиленовыми пробками.

[8] Рекомендуется экстрагировать в полиэтиленовых баночках с магнитной мешалкой. В каждую баночку помещают кусок железной проволоки (диаметр 1-2 мм, длина 10 - 15 мм) в оболочке из полиэтилена.

[9] Содержание оксида тантала (V) в растворе «глухого опыта» не должно превышать 0,5 мкг (при измерении на приборе ФО-1 или ОФ-4) или 1-1,5 мкг (при измерении на других приборах) оксида тантала (V). При большем содержании оксида тантала (V) следует проверить чистоту фтористого калия или правильность приготовления раствора серной кислоты, используемой при экстракции тантала.

гидроксиламина в соляной кислоте 1:2, 10 $см^3$ ацетона, разбавленного водой в отношении 1:1, добавляют пипеткой 5 $см^3$ раствора сульфохлорфенола С, содержащего комплексен Ш, перемешивают и доливают до метки соляной кислотой 1:2. Раствор нагревают при 60-80°С в горячей воде в течение 10-15 мин. и через 40-50 мин. измеряют оптическую плотность остывшего раствора на спектрофотометре при толщине слоя 3 см или 5 см по отношению к нулевому раствору, содержащему все реактивы. Параллельно анализу ведут «контрольный опыт» на реактивах. Содержание ниобия находят по градуировочному графику.

10. ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

10.1. Содержание оксида тантала (V) и оксида ниобия (V) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot Б}{B \cdot H \cdot 10^6} \cdot 100, \qquad (2)$$

где:

A – количество – оксида оксида тантала (V) (или оксида ниобия (V)), найденное по градуировочному графику, мкг;

$Б$ – общий объем испытуемого раствора, $см^3$;

B – объем аликвотной части, взятой для определения, $см^3$;

H – навеска, г.

10.2. За результат анализа (измерения) принимают результат единичного анализа, рассчитанного по формуле 2.

При необходимости выполняют параллельные анализы. За результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости r. Значение r приведено в таблице 2.

При превышении предела повторяемости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа (измерений) согласно разделу 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6.

10.3. Расхождения между результатами анализа (измерений), полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости $R=2,8\sigma_R$. Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает R, эти результаты измерений считают согласующимися, и в качестве окончательного результата может использоваться их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости указаны в таблице 2. Если предел воспроизводимости R превышен, выясняют причины этого превышения (ГОСТ Р ИСО 5725, раздел 5.3) [16].

Таблица 2

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой доли оксидов элементов, %	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), %, r		Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), %, R	
	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5
от 0,001 до 0,002 вкл.	0,33 С	–	0,83 С	–
св. 0,002 до 0,005 вкл.	0,33 С	0,33 С	0,83 С	0,83 С
св. 0,005 до 0,010 вкл.	0,29 С	0,30 С	0,72 С	0,75 С
св. 0,010 до 0,020 вкл.	0,23 С	0,24 С	0,58 С	0,61 С
св. 0,020 до 0,050 вкл.	0,20 С	0,21 С	0,50 С	0,53 С
св. 0,050 до 0,10 вкл.	0,16 С	0,18 С	0,39 С	0,44 С
св. 0,10 до 0,20 вкл.	0,12 С	0,14 С	0,305 С	0,36 С
св. 0,20 до 0,50 вкл.	0,094 С	0,12 С	0,235 С	0,305 С
св. 0,50 до 1,0 вкл.	0,072 С	0,10 С	0,18 С	0,26 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	–	0,083 С	–	0,208 С
св. 2,0 до 3,0 вкл.	–	0,066 С	–	0,166 С

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

Результат анализа (измерений) в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$C \text{ и } \Delta,\ P = 0{,}95,$$

где C – результат анализа (измерений), выраженный массовой долей тантала или ниобия (%),

Δ – показатель точности МКХА проб.

Значения Δ приведены в таблице 1. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение характеристики погрешности.

Допустимо результат анализа (измерений) в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$$C \text{ и } \Delta_л,\ P = 0{,}95 \text{ при условии } \Delta_л < \Delta.$$

где $\Delta_л$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, в соответствии с порядком, принятым в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание: При представлении результата анализа (измерений) в документах, выдаваемых лабораторией, указывают число результатов параллельных определений, выполненных для получения результата анализа (измерений), и способ расчета результата анализа (измерений) – среднеарифметическое значение или медиану результатов параллельных определений.

12. АЛГОРИТМ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ПРОЦЕДУРЫ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ) С ПРИМЕНЕНИЕМ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

Образцами для оперативного контроля точности являются стандартные образцы (СО) или аттестованные смеси (АС), близкие по составу и содержанию рабочим пробам.

Алгоритм проведения оперативного контроля точности с применением образцов для контроля точности в сравнении результатов контрольной процедуры K_K, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля C и его аттестованным значением C_o, с нормативом оперативного контроля точности K.

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$K_K \le K$, где $K_K = |C - C_0|$

и неудовлетворительной, если $K_K > K$.

Норматив контроля погрешности (точности) K вычисляют по формуле:

$K = \Delta_л,\ P = 0{,}95$, при условии $\Delta_л < \Delta$

где $\Delta_л$ – характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая аттестованному значению образца для контроля C_o.

Значения Δ приведены в таблице 1.

13. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Для обеспечения точности результатов анализа следует соблюдать условия анализа, изложенные в настоящей инструкции.

Контроль стабильности результатов анализа (измерений) выполняют в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, раздел 6.

По ходу анализа одновременно с партией проб выполняют «контрольный» опыт, результаты которого вычитают из результатов анализа.

Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04 [17].

Правильность результатов контролируют в соответствии с ОСТ 41-08-265-02 [18].

Внутренний и внешний лабораторный контроль качества результатов анализа проводят согласно [14, 17].

При превышении норматива оперативного контроля К эксперимент повторяют. В случае повторного превышения указанных нормативов выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

На основе результатов оперативного контроля измерений единичных проб можно сделать заключение о наличии ($K_K > K$) или отсутствии ($K_K < K$) грубого нарушения хода анализа.

Периодичность и реализуемые процедуры контроля устанавливают в руководстве по качеству лаборатории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И.П., Саввин С.Б., Дедков Ю.М. Цветные реакции ионов ниобия с некоторыми реагентами, содержащими О, О' – диоксиазогруппу. Журнал аналитическая химия, 19, 3, 328. 1964.

2. Боровикова А.Л. Колориметрическое определение из одной навески тантала с кристаллическим фиолетовым и ниобия с роданидом. Труды КазИМС, в. 6, 196. 1961.

3. Блюм И.А., Шебалкова Г.Н. Новые реагенты для фотометрического определения тантала. Труды КазИМС, в. 5, 265. 1961.

4. Быкова В.С., Скрижинская В.И. Фотометрическое определение тантала с кристаллическим фиолетовым и ниобия о роданидом из одной навески. Химический анализ минералов. Труды ВСЕГЕИ, том 125, стр. 46, Изд-во "Недра", Ленинград, 1966.

5. Елинсон С.В., Саввин С.Б., Мирзоян Н.А. Фотометрическое определение микроколличеств ниобия в металлах и сплавах. Зав. лаб. 34, 2, 136. 1968.

6. Павлова Н.Н., Блюм И.А. Экстракционно-фотометрическое определение тантала с бутилродамином Б и родамином 6Ж. Зав.лаб. 28, 11, 1305. 1962.

7. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Лауэр Р.С. Экстракционно-фотометрическое определение тантала, бора, индия и рения. Журнал аналитическая химия, 13, 4, 396. 1958.

8. Саввин С.Б., Борцова Е.А., Малкина В.Н. Фотометрическое определение ниобия в сплавах на основе циркония с использованием сульфохлорфенола С. Журнал аналитическая химия, 20, 9, 947. 1965.

9. Саввин С.Б., Писаренко И.Д., Юрченко Е.И., Дедков Ю.М. Фотометрическое определение ниобия в легированных сталях с использованием сульфохлорфенола С. ЖАХ, 21, 6, 669. 1966.

10. Саввин СБ., Романов П.Н., Еремин Ю.Г. Экстракционно-фотометрическое определение ниобия в легированных сталях с использованием сульфохлорфенола С. ЖАХ, 21, 12, 1423. 1966.

11. Фотоколориметрическое определение тантала с кристаллвиолетом и колориметрическое определение ниобия в виде роданидного комплекса с экстракцией эфиром. "Методы химического анализа минерального сырья", в.8, стр.129. Изд-во "Недра", М., 1965.

12. Экстракционно-фотометрический метод определения тантала с родамином 6Ж. Методы химического анализа минерального сырья. Госгеолиздат, в. 7, стр. 58, 1963.

13. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М. Изд.ВИЭМС, 1976.

14. ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М. 2004.

15. ОСТ 41-08-249-85. Управление качеством аналитической работы. Подготовка проб и организация выполнения количественного анализа в лабораториях Мингео СССР. М. 1985.

16. ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.

17. ОСТ 41-08-214-04. Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. М. 2004.

18. ОСТ 41-08-265-02. Управление качеством аналитических работ. Статистический контроль воспроизводимости. правильности и точности результатов количественного химического анализа. М., ВИМС, 2002.

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по
аналитическим методам

Химико-аналитические методы
Методика № 103 – Х – 2

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ТАНТАЛ, НИОБИЙ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С БРИЛЛИАНТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ И С СУЛЬФОХЛОРФЕНОЛОМ-С В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

(редакция 2007года)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2007

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С БРИЛЛИАНТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ И С СУЛЬФОХЛОРФЕНОЛОМ-С В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб горных пород для определения в них массовой доли тантала фотометрическим методом с бриллиантовым зеленым в интервале массовых долей оксида тантала (V) от 0,0005-0,1 % (эффективная навеска 0,25 г), при анализе минералов – от 0,002 до 0,1 % (эффективная навеска 0,05 г).

Документ устанавливает также методику количественного химического анализа проб горных пород для фотометрического определения в растворах, приготовленных для определения тантала, содержания массовой доли ниобия по реакции с сульфохлорфенолом-С в интервале массовых долей оксида ниобия (V) от 0,003 до 3 %; и вариант с экстракционным концентрированием. с интервалом определения массовой доли оксида ниобия (V) от 0,0005 до 1 %.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Пределы приписанной погрешности измерений соответствует характеристикам, приведенным в таблице 3.

Указанные в таблице 3 погрешности соответствуют требованиям к погрешности измерений, установленным ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов [11].

Таблица 3

Диапазон измерений, значения показателя повторяемости, точности и воспроизводимости

Диапазон измерений массовой доли оксидов элементов, %	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %		Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %		Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95), ±Δ, %	
	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5
от 0,0005 до 0,001 вкл.	0,12 С	0,12 С	0,30 С	0,30 С	0,59 С	0,59 С
св. 0,001 до 0,002 вкл.	0,12 С	0,12 С	0,30 С	0,30 С	0,59 С	0,59 С
св. 0,002 до 0,005 вкл.	0,12 С	0,12 С	0,30 С	0,30 С	0,59 С	0,59 С
св. 0,005 до 0,010 вкл.	0,10 С	0,11 С	0,26 С	0,27 С	0,51 С	0,53 С
св. 0,010 до 0,020 вкл.	0,084 С	0,088 С	0,21 С	0,22 С	0,41 С	0,43 С
св. 0,020 до 0,050 вкл.	0,072 С	0,076 С	0,18 С	0,19 С	0,35 С	0,37 С
св. 0,050 до 0,10 вкл.	0,064 С	0,064 С	0,14 С	0,16 С	0,27 С	0,31 С
св. 0,10 до 0,20 вкл.	–	0,052 С	–	0,13 С	–	0,25 С
св. 0,20 до 0,50 вкл.	–	0,044 С	–	0,11 С	–	0,22 С
св. 0,50 до 1,0 вкл.	–	0,037 С	–	0,093 С	–	0,18 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	–	0,03 С	–	0,075 С	–	0,15 С
св. 2,0 до 3,0 вкл.	–	0,024 С	–	0,06 С	–	0,12 С

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и реактивы.

3.1. Средства измерений.

- Фотоколориметр или спектрофотометр любого типа, позволяющий измерить оптическую плотность в области 530-650 нм.
- Весы аналитические общего назначения среднего класса точности, ГОСТ 24104-01.
- pH – метр, ТУ 25-7410.003.
- Пипетки градуированные 2 кл. точности, вместимостью 1 см3, 2 $см^3$. ГОСТ 29227.
- Колбы мерные, вместимостью 50 $см^3$, 100 $см^3$, 200 $см^3$, 500 $см^3$, ГОСТ 1770.
- Мерные цилиндры вместимостью 25 $см^3$, ГОСТ 1770.

Стандартные образцы состава.

- Стандартные образцы состава горных пород или аттестованные смеси (АС) с аттестованным содержанием массовой доли оксида тантала (V) от 0,001 до 1,0 %, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл.3).

- Стандартные образцы состава горных пород или аттестованные смеси (АС) с аттестованным содержанием массовой доли оксида ниобия (V) от 0,002 до 3,0 %, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл.3).

3.2. Вспомогательное оборудование и материалы.

- Печь муфельная СНОЛ-,6.265.1/9 с температурой нагрева до 800°С, ТУ 16-531.561-79.
- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева, ГОСТ 14419.
- Водяная баня, ТУ 64-1-2850, ТУ 10-2-3103
- Магнитная мешалка.
- Стаканы химические ТХС, вместимостью 25 $см^3$, 50 $см^3$, 100 $см^3$, 300 $см^3$, 500 $см^3$, ГОСТ 25336.
- Конические колбы ТХС вместимостью 250 $см^3$, ГОСТ 25336.
- Платиновые чашки, 115-2, ГОСТ 6563.
- Никелевые тигли.
- Платиновые тигли, 100-7, ГОСТ 6563.
- Полиэтиленовые банки вместимостью 50 $см^3$, 100 $см^3$, 500 $см^3$.
- Воронки химические ХС, ГОСТ 25336.
- Делительные воронки емкостью 150 $см^3$, изготовленные из стекла, не содержащего бора, из кварца или из полиэтилена.
- Экстракционные пробирки с притертыми пробками емкостью 60-70 $см^3$, изготовленные из стекла, не содержащего бора, или из кварца.
- Цилиндр с внутренним диаметром 26-30 мм и высотой 160-200 мм, изготовленный из стекла, не содержащего бора, или из полиэтилена.

3.3. Реактивы и материалы.

- Серная кислота, осч, ГОСТ 14262.
- Соляная кислота, чда, ГОСТ 3118.
- Фтористоводородная кислота, 40 %-ная, осч, ТУ 6-09-3401-75.
- Аскорбиновая кислота, ГОСТ 5817.
- Бромистоводородная кислота, ч. ГОСТ 2062.
- Винная кислота, ч, ГОСТ 5817.
- Аммиак водный, 25 %-ный, чда, ГОСТ 3760.
- Аммоний щавелевокислый, хч, ГОСТ 5712.
- Натр едкий кристаллический, ГОСТ 4238.
- Железо хлорное шестиводное, чда, ГОСТ 4147.
- Калий марганцевокислый, чда, ГОСТ 20490.
- Калий пиросернокислый (пиросульфат калия), чда, ГОСТ 7172.
- Калий сернокислый, чда, ГОСТ 4145.
- Калий титанофтористый, калий гексафтортитанат, ч, (K_2TiF_6), ТУ 6-09-4200-76.
- Калий фтористый ($KF \cdot 2H_2O$), чда, ГОСТ 20848.
- Калий фтористый кислый (KHF_2), чда, ГОСТ 10067.
- Натрий сернокислый безводный, чда, ГОСТ 4166.
- Натрий фтористый, не содержащий бора (сухая соль), чда, ГОСТ 4463.
- Натрия пероксид, ТУ 6-69-2706-79.
- Пероксид водорода, хч, ГОСТ 10929.
- Ацетон, ч, ГОСТ 2603.
- Бензол, хч, ГОСТ 5955.
- Бриллиантовый зеленый, ч, ТУ 6-09-4278-76.
- Бутиловый эфир родамина С (бутилродамин С), ч, ТУ 6-09-05-504-76.
- Сульфохлорфенол С, ГОСТ чда, ТУ6-09-05-712-77.
- Хлорбензол, ч, ГОСТ 13488.
- Гидроксиламин солянокислый, чда, ГОСТ 5456.
- Комплексон III (Трилон Б), чда, ГОСТ 10652.
- Дистиллированная вода, ГОСТ 6709.
- Фильтры обеззоленные, "синяя лента", диаметром 9 см, ТУ6-09-1678.
- Бумага универсальная, ТУ 6-09-1181.

Указанные технические средства, материалы и реактивы могут быть заменены другими с аналогичными техническими и метрологическими характеристиками.

Пригодность реактивов, делительных воронок и экстракционных пробирок, используемых при анализе, проверяют на растворе «контрольного опыта». Оптическая плотность экстракта «контрольного опыта» после стабилизации ацетоном при толщине слоя 5 см не должна превышать оптическую плотность экстракта, содержащего 1-1,5 мкг оксида тантала (V) (за вычетом оптической плотности экстракта «контрольного опыта»). Расхождение величины оптической плотности экстрактов «контрольного опыта», полученных при применении различных делительных воронок и пробирок, не должно превышать 0,01-0,015.

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Определение массовой доли тантала и ниобия выполняют фотометрическим методом.

Определение тантала основано на способности фтортанталата образовывать ионный ассоциат с бриллиантовым зеленым, экстрагируемой бензолом [3, 5, 6] из 1 н раствора серной кислоты. К бензольному экстракту для стабилизации прибавляют ацетон и измеряют оптическую плотность раствора. При однократной экстракции извлекается более 95 % тантала. Максимум по поглощения окрашенного раствора наблюдается при λ=630 нм, условный молярный коэффициент светопогашения равен $7{,}8 \cdot 10^4$. В отсутствие мешающих элементов определяемый минимум оксида тантала (V) 1 мкг в 25 $см^3$ раствора. Результаты определения завышают бор и рений (за 1 мкг Ta_2O_5 могут быть приняты 8 мкг рения или 80 мкг бора) и занижают элементы, образующие в водной фазе прочные неэкстрагируемые соединения с красителем (хром (III), большие количества вольфрама) или с фтором (титан, цирконий, алюминий, кремний); анализируемый раствор не должен содержать более 20-30 мг вольфрама и 1,5-2 мг оксидов других перечисленных элементов. Платина не мешает определению. Олово (IV) мешает при содержании 20-30 мг и более, так как оно легко гидролизуется; образующийся осадок может адсорбировать часть тантала. Бор, кремний и частично рений улетучиваются в виде фторидов и рениевой кислоты при разложении пробы фтористоводородной и серной кислотами; большая часть алюминия, олова и вольфрама и неулетучившаяся часть рения остаются в растворе при осаждении гидроксидов железа, титана и земельных кислот едким натром. При анализе касситеритов и других проб с высоким содержанием олова захваченное осадком гидроксидов олово отгоняют в виде бромида.

Для отделения тантала от других компонентов его дважды экстрагируют в виде фтортанталата бриллиантового зеленого из сернокислого раствора, содержащего винную кислоту и значительный избыток фтор-иона и красителя [3, 7].

В этих условиях тантал извлекается практически полностью.

Окраска бензольного раствора фтортанталата бриллиантового зеленого неустойчива; поэтому для ее стабилизации через 10-12 минут после окончания экстракции добавляют ацетон [2].

Определение ниобия основано на взаимодействии его соединения с сульфохлорфенолом С (СХФ) и образовании комплексного соединения синего цвета. Окрашенный раствор разбавляют ацетоном (при этом молярный коэффициент светопогашения комплекса увеличивается приблизительно в 1,3 раза) и измеряют его оптическую плотность [1, 8, 9].

Максимум поглощения раствора окрашенного комплекса наблюдается при λ=650 нм, молярный коэффициент светопогашения равен $3{,}7 \cdot 10^4$. Чувствительность определения составляет 1 мкг оксида ниобия (V) в 25 $см^3$. В присутствии молибдена, вольфрама, титана, циркония, гафния, железа II, хрома III и IV, ванадия V результаты завышаются, меди II, ванадия в низших валентных состояниях, тантала - занижаются.

В условиях определения ниобия ускоренным методом (раздел 9.3.) железо III (до 40 мг) и медь II (до 0,5 мг) восстанавливаются аскорбиновой кислотой; цирконий (до 1 мг) связывается комплексоном III; за 1 мкг оксида ниобия (V) могут быть приняты 12-15 мкг молибдена, 0,7-0,8 мкг оксида титана (II) или 1 мг вольфрама. Анализируемый раствор не должен содержать более 50 мкг тантала.

Для отделения земельных кислот от молибдена, вольфрама, ванадия, хрома и большей части (80-90 %) меди осаждают едким натром гидроксидов. При анализе проб, в которых содержание TiO_2 более чем в 50-100 раз превышает содержание

Nb_2O_5, ниобий отделяют от других элементов (кроме тантала) посредством экстрагирования фторниобата бутилродамина С хлорбензолом из раствора, 8 н по серной кислоте, содержащего значительный избыток фтор-иона и красителя. При однократной экстракции и при отсутствии мешающих элементов извлекается 70-72 % ниобия; если; если раствор содержит максимально допускаемые инструкцией количества титана к других «конкурентноспособных» по отношению к фтор-иону элементов, извлечение может быть на 5-7 % меньше. Поэтому применяют двукратную экстракцию, обеспечивающую при любом составе пробы извлечение 88-91 % ниобия. Неполнота извлечения элемента элиминируется при построении гравировочного графика. Таким образом, в зависимости от состава пробы и ожидаемого содержания в ней ниобия, его определяют одним из двух вариантов хода анализа – ускоренным или с экстракционным концентрированием.

При определении тантала и ниобия навеску разлагают сплавлением с бифторидом калия или с пероксидом и осаждают гидроксиды земельных кислот и полуторных окислов едким натром или последовательно аммиаком и едким натром. Осадок растворяют в 1 н серной кислоте, содержащей винную кислоту, и определяют в одной аликвотной части раствора тантал, в другой – ниобий ускоренным методом или с экстракционным концентрированием.

Определяемый минимум оксида тантала (V) составляет: при анализе горных пород – $2 \cdot 10^{-4}$ % (при навеске 1 г и аликвотной части 1/2); при анализе вольфрамитов и касситеритов — $4\text{-}5 \cdot 10^{-4}$ % (при навеске 0.5 г и аликвотной части 1/2 или 2/5); при анализе минералов титана или концентратов диоксида титана – $1\text{-}2 \cdot 10^{-3}$ % (при навеске 0,1 - 0,2 г и аликвотной части 1/2).

Ускоренный вариант позволяет определять оксид ниобия (V) при содержании от $3 \cdot 10^{-3}$ % и выше (при навеске 1 г и аликвотной части 1/10), экстракционный – от $5 \cdot 10^{-4}$ % (при навеске 1 г и аликвотной части 1/5).

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений массовой доли тантала и ниобия соблюдают следующие требования:

5.1. Техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

5.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5.5. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005.

5.6. При пользовании кислотами, приготовлении градуировочных растворов, растворов реактивов следует руководствоваться общими правилами работы в химико-аналитической лаборатории [13].

5.7. Измерительные пипетки должны быть снабжены закрепленными на них резиновыми грушами.

5.8. Закрытые помещения при использовании в них приборов должны быть оснащены вентиляцией.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих высшее или среднее техническое образование, опыт работы в химической лаборатории, опыт работы на спектрофотометре или фотоколориметре. Перед выполнением измерений оператор проводит оперативный контроль процедуры анализа в соответствии с разделом 12.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории соблюдают следующие условия:

Температура воздуха (20±5)°С.
Относительная влажность не более 80% при температуре 25°С.
Атмосферное давление (101,3 ± 3) кПа.
Частота переменного тока (50±1) Гц.
Напряжение в сети (220±10) В.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

8.1. Отбор, подготовка и хранение проб

Отбор проб горных пород осуществляется по действующим у заказчика нормативным документам.

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа,
- место, время отбора,
- номер пробы,
- должность, фамилия отбирающего пробы, дата.

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85 [12].

8.2. Подготовка прибора к работе.

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

8.3. Приготовление вспомогательных растворов реактивов.

8.3.1. Серная кислота разбавленная 1:1. К объему дистиллированной воды прибавляют равный объем серной кислоты, охлаждают, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.3.2. Серная кислота разбавленная 3:97. К 97-ми объемам дистиллированной воды прибавляют 3 объема серной кислоты, охлаждают, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.3.3. Серная кислота 1 н раствор. К 972 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют 28 $см^3$ серной кислоты, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.3.4. Серная кислота 8 н раствор. К 780 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют 220 $см^3$ серной кислоты, охлаждают, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.3.5. Серная кислота 16 н раствор. К 555 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют 445 $см^3$ серной кислоты, охлаждают, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.3.6. Соляная кислота, 5 н раствор. 415 $см^3$ соляной кислоты разбавляют до 1 $дм^3$ дистиллированной водой. Срок хранения не ограничен.

8.3.7. Соляная кислота, 9,5 н раствор. 790 $см^3$ соляной кислоты разбавляют до 1 $дм^3$ дистиллированной водой. Срок хранения не ограничен.

8.3.8. Аскорбиновая кислота, 10 %-ный раствор. Раствор свежеприготовленный. 10 г аскорбиновой кислоты растворяют в дистиллированной воде, доливают той же водой до 100 $см^3$.

8.3.9. Аскорбиновая кислота, 4 %-ный раствор. Раствор свежеприготовленный. 4 г аскорбиновой кислоты растворяют в дистиллированной воде, доливают той же водой до 100 $см^3$.

8.3.10. Винная кислота, 5 %-ный раствор. 5 г винной кислоты растворяют в дистиллированной воде, доливают той же водой до 100 $см^3$. Срок хранения 1 месяц.

8.3.11. Аммиак, разбавленный 1:99. К 99 $см^3$ дистиллированной воды приливают 1 $см^3$ аммиака, перемешивают. Срок хранения в склянке с притертой пробкой 1 месяц.

8.3.12. Аммоний щавелевокислый, 4 %-ный раствор. 4 г аммония щавелевокислого растворяют в дистиллированной воде, доливают той же водой до 100 $см^3$. Срок хранения 1 месяц.

8.3.13. Натр едкий, 20 %-ный раствор. 20 г едкого натра растворяют в дистиллированной воде, доводят дистиллированной водой до 100 $см^3$. Хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения несколько месяцев. Раствор должен быть прозрачным.

8.3.14. Натр едкий, 5 %-ный раствор. 5 г едкого натра растворяют в дистиллированной воде, доливают той же водой до 100 $см^3$. Срок хранения несколько месяцев. Хранят в полиэтиленовой посуде. Раствор должен быть прозрачным.

8.3.15. Натр едкий, 1 %-ный раствор. 1 г едкого натра растворяют в дистиллированной воде, доливают той же водой до 100 $см^3$. Срок хранения несколько месяцев. Хранят в полиэтиленовой посуде. Раствор должен быть прозрачным.

8.3.16. Железо хлорное $FeCl_3 \cdot 5H_2O$, 5 %-ный раствор. 5 г хлорного железа растворяют в дистиллированной воде, доливают той же водой до 100 $см^3$. Срок хранения не ограничен. Раствор должен быть прозрачным.

8.3.17. Калий марганцевокислый, 1 %-ный раствор. 1 г марганцевокислого калия растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 1 месяц. Раствор должен быть прозрачным.

8.3.18. Калий фтористый, раствор, содержащий 100 мг фтора в 1 $см^3$ и не содержащий бора. Навеску фтористого калия 50 г помещают в платиновую чашку и растворяют в 50-60 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор переносят в полиэтиленовую банку и доводят объем дистиллированной водой до 100 $см^3$[10]. Срок хранения 1 месяц.

---

[10] Раствор можно приготовить также следующим образом: в платиновую чашку помещают 37 г углекислого калия и прибавляют небольшими порциями фтористоводородную кислоту до прекращения выделения углекислоты (pH=4-5). Раствор переносят в полиэтиленовую банку и доводят объем дистиллированной водой до 100 $см^3$.

8.3.19. Калий фтористый, раствор, содержащий 20 мг фтора в 1 $см^3$. Готовят разбавлением дистиллированной водой раствора, содержащего 100 мг фтора в 1 $см^3$. Хранят раствор в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 1 месяц.

8.3.20. Натрий сернокислый, 0,5 %-ный раствор. 0,5 г натрия сернокислого растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.3.21. Натрий фтористый, 3 %-ный раствор. Готовят в стеклянном стакане и хранят в полиэтиленовой посуде. 3 г фтористого натрия растворяют в 97 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 1 месяц. Раствор должен быть прозрачным.

8.3.22. Бриллиантовый зеленый, 0,5 %-ный раствор. 0,5 г бриллиантового зеленого растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 1 месяц.

8.3.23. Бутиловый эфир родамина С, 0,5 %-ный раствор. 0,5 г бутилового эфира родамина С растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 1 месяц.

8.3.24. Бутиловый эфир родамина С, 0,1 %-ный раствор. 0,1 г бутилового эфира родамина С растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 1 месяц.

8.3.25. Сульфохлорфенол С, 0,1 %-ный водный раствор. 0,1 г сульфохлорфенола С растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 5-6 месяцев.

8.3.26. Винная кислота, 2 %-ный раствор в 8 н серной кислоте. 2 г винной кислоты растворяют в 8 н серной кислоте, доливают до 100 $см^3$ той же кислотой.

8.3.27. Комплексон III, 10 %-ный раствор. 10 г комплексона III растворяют в дистиллированной воде, доводят до 100 $см^3$ той же водой. Срок хранения 5-6 месяцев.

8.3.28. Раствор для разбавления (фон). 2 %-ный раствор винной кислоты в 1 н серной кислоте. 2 г винной кислоты растворяют в 1 н серной кислоте и доводят до 100 $см^3$ той же кислотой. Срок хранения 1 месяц.

8.3.29. Раствор для замещения. К 665 $см^3$ дистиллированной воды осторожно приливают 335 $см^3$ серной кислоты осч[11]; относительная плотность полученного раствора должна составлять 1,34. В полиэтиленовую банку помещают 200 $см^3$ серной кислоты (плотностью d=1,34), 20 $см^3$ 0,1 %-ного раствора бутилродамина С, 20 $см^3$ 2 %-ного раствора фтористоводородной кислоты[12] и 70-100 $см^3$ бензола. Смесь встряхивают 10-15 с, водную фазу отделяют с помощью полиэтиленовой делительной воронки, переливают в другую полиэтиленовую банку и встряхивают со свежей порцией бензола. Бензол отбрасывают. Полученного раствора достаточно для 24 определений.

Раствор для замещения готовят незадолго до применения в количестве, достаточном для анализа 400-500 проб, и проверяют их чистоту. Для этого готовят

---

[11] При отсутствии серной кислоты осч, очищают серную кислоту хч или чда. Для этого к 50 $см^3$ исходного препарата прибавляют 20-30 $см^3$ дистиллированной воды, 2-3 $см^3$ пергидроля и упаривают в фарфоровой чашке или в широком стеклянном стакане до интенсивного дымления; обмывают стенки стакана дистиллированной водой и снова упаривают до начала дымления.

[12] Для приготовления этого раствора используют фтористоводородную кислоту осч (ТУ 6-09-3401-75), или фтористоводородную кислоту любой квалификации, перегнанную в платиновом аппарате, или раствор, полученный при насыщении дважды перегнанной воды парами фтористоводородной кислоты в герметично закрытом полиэтиленовом сосуде. Измеряют плотность перегнанной кислоты. Во избежание порчи стекла ареометра, его опускают в кислоту на минимально возможное время, затем тщательно ополаскивают дистиллированной водой. По справочным таблицам определяют концентрацию концентрацию и рассчитывают необходимое для приготовления 2 %-ного раствора количество кислоты. Например, для приготовления 100 $см^3$ 2 %-ного раствора надо взять 5 $см^3$ 40 %-ной HF или 5,5 $см^3$ 36 %-ной HF и т.п.

40 $см^3$ раствора для замещения. Отбирают полиэтиленовой мензуркой 10 $см^3$ этого раствора, встряхивают в полиэтиленовой баночке с пробкой с 30 $см^3$ бензола и измеряют абсорбцию экстракта как при анализе проб. По результатам измерений судят о пригодности набора реактивов.

Набор реактивов, используемых для приготовления раствора для замещения, считают годным, если при измерении на спектрофотометре в кювете длиной 5 см средняя величина абсорбции не превышает 0,03; при этом отклонения результатов нескольких контрольных измерений от среднеарифметического не должны превышать 0,006-0,007.

8.3.30. Раствор для реэкстракции ниобия. 3 %-ный раствор винной кислоты в 9,5 н соляной кислоте. 3 г винной кислоты растворяют в 9,5 н соляной кислоте, доводят до 100 $см^3$ той же кислотой. Срок хранения не ограничен.

8.3.31. Составной реактив для определения ниобия укоренным методом, свежеприготовленный. В 200 $см^3$ 5 н соляной кислоты последовательно растворяют 4 г солянокислого гидроксиламина[13] и 2 г комплексона III.

8.3.32. Составной реактив для определения ниобия по методу экстракционного концентрирования, свежеприготовленный. К 50 $см^3$ 20 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина приливают 50 $см^3$ 4 %-ного свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают и прибавляют 50 $см^3$ 10 %-ного раствора комплексона III и снова перемешивают.

8.4. Приготовление градуировочных растворов тантала.

8.4.1. Приготовление раствора А.

Навеску оксида тантала (V) массой 20,0 мг сплавляют в тигле с 3-4 г пиросернокислого калия. Сплав охлаждают, добавляют 3-5 капель серной кислоты, снова сплавляют и т.д. 3-4 раза. Сплав переносят в стакан, в который помещено 150 $см^3$ 4 %-ного раствора оксалата аммония, и нагревают в течение 30-40 минут (не доводя до кипения) до получения прозрачного раствора. Добавляют дистиллированную воду до первоначального объема (150 $см^3$), переносят в мерную колбу на 200 $см^3$ и доливают раствором 4 %-ного раствора оксалата аммония до метки. Раствор А содержит 100 мкг оксида тантала (V) в 1 $см^3$ раствора. Срок хранения 1 месяц.

8.4.2. Приготовление раствора Б.

10 $см^3$ раствора А помещают в мерную колбу на 100 $см^3$, доливают до метки раствором для разбавления и перемешивают. 1 $см^3$ раствора Б содержит 10 мкг оксида тантала (V). Раствор пригоден для работы в течение 2-3 дней.

8.4.3. Приготовление раствора В.

10 $см^3$ раствора Б помещают в мерную колбу на 100 $см^3$, доливают до метки раствором для разбавления и перемешивают. 1 $см^3$ раствора В содержит 1 мкг оксида тантала (V). Раствор готовят в день применения.

8.5. Приготовление градуировочных растворов ниобия.

8.5.1. Приготовление раствора А.

Навеску оксида ниобия (V) массой 20,0 мг сплавляют в кварцевом тигле с 2-3 г пиросернокислого калия. Сплав переносят в стакан, в который помещено 150-170 $см^3$ 5 %-ной винной кислоты, и нагревают, покрыв стакан часовым стеклом, в течение 30-40 минут, не доводя до кипения, до получения совершенно прозрачного раствора. Раствор переносят в мерную колбу на 200 $см^3$ и доливают

[13] Гидроксиламин добавляют, чтобы предотвратить образование окисленных форм сульфохлорфенола С, реакционноспособных по отношению к кальцию, алюминию и некоторым другим элементам [1, 9].

дистиллированной водой до метки. Раствор А содержит 100 мкг оксида ниобия (V) в 1 $см^3$ раствора. Срок хранения 1 месяц.

8.5.2. Приготовление раствора Б.

10 $см^3$ раствора А помещают в мерную колбу на 100 $см^3$, доливают до метки раствором для разбавления и перемешивают. 1 $см^3$ раствора Б содержит 10 мкг оксида ниобия (V). Раствор пригоден для работы в течение 2-3 дней.

8.5.3. Приготовление раствора В.

10 $см^3$ раствора Б помещают в мерную колбу на 50 $см^3$, доливают до метки раствором для разбавления и перемешивают. 1 $см^3$ раствора В содержит 2 мкг оксида ниобия (V). Раствор готовят в день применения.

8.6. Приготовление стандартного раствора титана.

Навеску перекристаллизованного воздушно-сухого титанофтористого калия ($KHF_2 \cdot H_2O$) массой 0,3220 г помещают в платиновую чашку, приливают 50 $см^3$ серной кислоты 1:1, нагревают до обильного выделения паров серной кислоты, охлаждают, тщательно смывают стенки чашки 50 $см^3$ дистиллированной воды и снова нагревают до выделения паров серной кислоты. Для полного удаления фтора еще раз обрабатывают содержимое чашки дистиллированной водой и снова упаривают до обильного выделения паров серной кислоты. Остывший раствор вливают в 600-700 $см^3$ дистиллированной воды, к которой прибавлено 50 $см^3$ серной кислоты 1:1, тщательно смывая чашку водой. Полученный раствор переносят в мерную колбу на 1 $дм^3$, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. 1 $см^3$ раствора содержит 0,0001 г оксида титана (II).

9. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

При выполнении измерения массовой доли тантала и ниобия выполняют следующие операции.

9.1. Разложение проб и подготовка раствора.

9.1.1. Сплавление с бифторидом калия (основной вариант, применяемый при анализе горных пород, руд и минералов за исключением касситеритов, вольфрамитов и минералов циркония). Навеску пробы 1 г[14] или меньше помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 20-25 $см^3$ фтористоводородной кислоты и медленно упаривают досуха на слабо нагретой песчаной бане. Добавляют 5 г бифторида калия, расплавляют и подсушивают на открытой плитке. Помещают в муфель, нагретый до 900-1 000°С, и оплавляют в течение 3-4 минут (до получения прозрачного сплава). Остывший сплав растворяют в 15 $см^3$ серной кислоты 1:1, осторожно подогревая чашку на песчаной бане. Добавляют 1 $см^3$ раствора хлорного железа (железо служит коллектором при осаждении тантала и ниобия едким натром) и упаривают почти до полного прекращения выделения паров серной кислоты; остаток сплавляют в муфеле до получения прозрачного сплава (если нужно, добавляют в остывший сплав 3-4 капли серной кислоты и снова сплавляют, иногда 3-4 раза).

Остывший сплав при помощи минимального количества дистиллированной воды переносят в стакан емкостью 300 $см^3$, приливают 100 $см^3$ 5 %-ного раствора едкого натра и нагревают на бане, не доводя до кипения, в течение 1 часа или более,

[14] При анализе проб с высоким содержанием титана навеску уменьшают таким образом, чтобы она содержала не более 100 мг оксида титана (II).

до полного растворения сплава и коагуляции гидроокисей. Осадок отфильтровывают и промывают 2-3 раза 1 %-ным раствором едкого натра. Фильтр с осадком развертывают на внутренней стенке стакана, в котором велось осаждение, и смывают осадок 80-90 $см^3$ «раствора для разбавления». Стакан закрывают часовым стеклом и выдерживают 20-30 минут, не доводя до кипения, на слабо нагретой бане до получения совершенно прозрачного раствора. Раствор переносят в мерную колбу на 100 $см^3$ и доливают по метки «раствором для разбавления».

9.1.2. Сплавление с перекисью натрия (применяют при анализе трудно разлагаемых проб – касситерита, вольфрамита, минералов циркония и др.; навеска не должна содержать более 100 мг оксида титана (II). Навеску 0,5 г или меньше сплавляют в никелевом тигле[15] при температуре 700-750°С с 3 г пероксида натрия. Сплав растворяют в 100 $см^3$ серной кислоты 3:97, приливают 1 $см^3$ раствора хлорного железа и нагревают до кипения. Для разрушения оставшейся в растворе пероксида водорода, препятствующей выделению гидроксидов тантала и ниобия, добавляет по каплям раствор марганцевокислого калия до появления устойчивой фиолетовой окраски. Кипятят раствор еще раз 5-7 минут, снова добавляя, если необходимо, раствор марганцевокислого калия.

Для отделения определяемых элементов от большей части никеля, перешедшего в раствор при выщелачивании сплава, в горячий раствор добавляют 25 %-ный аммиак до появления осадка гидроокисей и избыток 7-10 $см^3$. Выдерживают на бане до коагуляции осадка, отфильтровывают его и промывают 2-3 раза раствором аммиака 1:99. Фильтр с осадком развертывают на внутренней стенке стакана, в котором проводилось осаждение, и растворяют осадок в 100 $см^3$ серной кислоты 3:97. Раствор нагревают и приливают к нему небольшими порциями 20 %-ный раствор едкого натра до начала выпадения гидроокисей и избыток 15-20 $см^3$. Стакан с раствором помещают на баню для коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают и промывают 2-3 реза 1 %-ным раствором едкого натра[16]. Фильтр с осадком развертывают на часовом стекле и минимальным количеством дистиллированной воды смывают большую часть осадка в платиновую чашку. Фильтр обмывают 5-10 $см^3$ серной кислоты 1:1. Содержимое чашки упаривают до объема 5-7 $см^3$, добавляют 15 $см^3$ фтористоводородной кислоты и медленно упаривают до появления паров серной кислоты. Стенки чашки обмывают 8-10 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 1-2 г сухого сернокислого калия (присутствие сернокислой соли помогает удержать тантал и ниобий в хорошо растворимых формах) и упаривают до появления влажных солей. Остаток переносят горячим «раствором для разбавления» (70-80 $см^3$) в стакан и выдерживают в течение 20-30 минут под часовым стеклом на бане, не доводя до кипения. Раствор переносят в мерную колбу на 100 $см^3$ и по охлаждении доливают до метки «раствором для разбавления».

9.2. Концентрирование и определение тантала.

В коническую колбу на 250 $см^3$ помещают аликвотную часть раствора, полученного одним из способов, описанных выше, содержащую не более 40 мкг

[15] Материал тигля не должен содержать тантал и ниобий.

[16] При анализе вольфрамитов фильтр с осадком развертывают на стенке стакана, в котором проводилось осаждение, растворяют гидроокиси в 100 $см^3$ серной кислоты 3:97, снова осаждают гидроокиси 20 :-ным едким натром и т.д.

Ta_2O_5 . Если аликвотная часть меньше 50 $см^3$, доливают раствором для разбавления до этого объема. Приливают 20 $см^3$ бензола, 4 $см^3$ раствора бриллиантового зеленого и 2 $см^3$ раствора фторида калия. Колбу сразу же помещают на заранее включенную магнитную мешалку и перемешивают 2 минуты. Содержимое переносят в полиэтиленовую делительную воронку (способ А) или в полиэтиленовый (стеклянный) цилиндр внутренним диаметром 26-30 мм и высотой 160-200 мм (способ Б).

По способу А, более удобному, водную фазу сливают через кран воронки в ту же коническую колбу, в которой проводили экстракцию, органическую фазу - через горлышко воронки в полиэтиленовую баночку, содержащую 10 $см^3$ раствора для замещения. В колбу, содержащую водную фазу, наливают 10 $см^3$ бензола, помещают на магнитную мешалку, перемешивают 1 минуту и переносят в делительную воронку; водную фазу сливают и отбрасывают, второй экстракт присоединяют к первому. Полиэтиленовую баночку с объединенным экстрактом и с раствором для замещения помещают на магнитную мешалку и экстрагируют 60 секунд. Закрывают пробкой и оставляют на 1-2 часа или до следующего дня. Одновременно можно экстрагировать 10-12 проб.

По способу Б после разделения фаз в цилиндре, с помощью мерного цилиндра на 25 $см^3$ и пипетки с грушей отбирают 18 $см^3$ экстракта и переносят его в полиэтиленовую баночку, содержащую 10 $см^3$ раствора для замещения. Водную и остаток органической фазы переливают в колбу, в которой проводили экстракции, добавляют 10 $см^3$ бензола и перемешивают на магнитной мешалке 1 минуту. Обе фазы переливают в тот же цилиндр, отбирают 10 $см^3$ второго экстракта, присоединяют его к первому и продолжают по способу А.

По ходу анализа выполняют два «контрольных опыта».

Градуировочные растворы готовят с каждой партией проб. В конические колбы на 250 $см^3$ помещают 0, 2, 4, 6, 8 и 10 $см^3$ стандартного раствора В, 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 $см^3$ раствора Б (0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 мкг Ta_2O_5)[17]. Доливают с помощью мерного цилиндра на 50 $см^3$ раствор для разбавления до 50 $см^3$ и продолжают как при анализе проб.

Оптическую плотность экстракта измеряют на спектрофотометре или на фотоколориметре, снабженном светофильтром с максимумом пропускания, близким к 560 нм, при толщине слоя 5 см (0-15 мкг Ta_2O_5) или 2 см (10-40 мкг Ta_2O_5). Раствором сравнения служит бензол.

9.3. Определение ниобия.

Чтобы выбрать метод определения ниобия (ускоренный или с экстракционным концентрированием), оценивают содержание титана в анализируемой пробе. В стакан емкостью 50 $см^3$ помещают полученный одним из способов, описанных в разделе 9.1. раствор в объеме, равном объему аликвотной части раствора, предназначенной для определения ниобия (10$см^3$ или меньше; если надо, добавляют «раствор для разбавления» до объема 10 $см^3$) и 5-10 капель пергидроля и сравнивают со «свидетелем» – раствором 1 мг оксида титана (II) в 10 $см^3$ «раствора для разбавления», также содержащем пергидроль. Если окраска

[17] Если содержание тантала в пробах приблизительно известны, можно соответственно ограничить пределы градуировочного графика.

анализируемого раствора менее интенсивна, чем окраска «свидетеля», ниобий определяют по ускоренному варианту, в противном случае – после экстракционного концентрирования.

Если аликвотная часть раствора содержит более 1 мг циркония; если исходный (серно-виннокислый) раствор окрашен посторонними йонами (хромом, медью и др – окраску ионов железа не принимают во внимание); если проба содержит более 1-2 % молибдена, а также, если необходимо определить оксид ниобия (V) при содержании его менее 0,003 %[18], то, независимо от количества титана в аликвотной части раствора, применяют вариант с экстракционным концентрированием.

Ускоренный вариант. В мерную колбу на 25 $см^3$ помещают 10 $см^3$ или меньше раствора, полученного одним из способов, описанных в разделе 9.1. Аликвотная часть не должна содержать более 40 мкг оксида ниобия (V) (если было отобрано меньше 10 $см^3$, доводят объем до 10 $см^3$ «раствором для разбавления»). Приливают 5 $см^3$ составного реактива, перемешивают, приливают с помощью пипетки 1,0 $см^3$ раствора сульфохлорфенола С (отмеривают с максимальной точностью), перемешивают и оставляют на 1 час (не более 75 мин.). Добавляют 5-7 $см^3$ ацетона, перемешивают, приливают 1 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты, доливают до метки ацетоном, снова перемешивают и не позже чем через час измеряют оптическую плотность по отношению к нулевому раствору, содержащему все реактивы, на спектрофотометре. Параллельно анализу ведут «контрольный опыт».

Построение гравировочного графика. В мерные колбы на 25 $см^3$ помещают 0; 1; 2; 3; 4; 5 $см^3$ стандартного растворе В, содержащего 2 мкг оксида ниобия (V) в 1 $см^3$, и 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 $см^3$ раствора Б, содержащего 10 мкг оксида ниобия (V) в 1 $см^3$ (0; 2; 4; 6; 8; 10 и 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40 мкг оксида ниобия (V), доливают «раствором для разбавления» до 10 $см^3$ и далее, как указано выше. Оптическую плотность растворов, содержащих от 0 до 15 мкг оксида ниобия (V), измеряют при толщине слоя 5 см, от 10 до 40 мкг – при толщине слоя 2 см.

Вариант с экстракционным концентрированием. 20 $см^3$ или меньше раствора, полученного одним из способов, описанных в разделе 9.1., помещают в делительную воронку емкостью 150 $см^3$ (желательно полиэтиленовую). Если было отобрано меньше 20 $см^3$, раствор доливают до 20 $см^3$ «раствором для разбавления». Приливают 20 $см^3$ 16 н раствора серной кислоты, 25 $см^3$ хлорбензола, 5 $см^3$ раствора бутилового эфира родамина С, сразу же 5 $см^3$ раствора фтористого калия, содержащего 100 мг фтора в 1 $см^3$ и встряхивают в течение двух минут. После расслоения фаз водный слой (нижний) переносят в другую делительную воронку, добавляют 25 $см^3$ хлорбензола и экстрагируют в течение двух минут. Экстракты объединяют в одной из воронок, приливают 10 $см^3$ воды и промывает экстракт, плавно поворачивая воронку вокруг горизонтальной оси в течение 10 секунд. Органический слой (нижний) переносят в другую делительную воронку и реэкстагируют ниобий, встряхивая в течение двух минут с 10 $см^3$ раствора для реэкстракции (реактив 25). Водный слой (нижний) сливают в мерную колбу на 25 $см^3$, добавляют 5 $см^3$ дистиллированной воды, 1,5 $см^3$ составного реактива

[18] При содержании в аликвотной части раствора ~ 0,8 мг оксида титана (II) оптическая плотность раствора, содержащего ~ 1 мкг оксида ниобия (V). Поэтому при определении ниобия по ускоренному варианту нижним пределом количественного определения считают оптическую плотность, соответствующую содержанию 3 мкг оксида ниобия (V).

(реактив 8.3.32.) и перемешивают. Через 1-2 минуты добавляют, отмеривая с максимальной точностью, 1,0 $см^3$ раствора сульфохлорфенола С. Оставляют на 1 час, доливают до метки ацетоном и измеряют оптическую плотность раствора. Параллельно анализу ведут «контрольный опыт».

Построение градуировочного графика. В делительные воронки емкостью 150 $см^3$ помещают стандартные растворы В и Б в таких же объемах, как при построении графика в ускоренном варианте. Доливают до 20 $см^3$ раствором для разбавления, прибавляют 20 $см^3$ 16 н серной кислоты и выполняют экстракционное концентрирование и определение ниобия, как указано выше.

Угол наклона гравировочного графика, построенного по варианту с экстракционным концентрированием, несколько (приблизительно на 10 %) меньше, чем графика, построечного по ускоренному варианту.

9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят одновременно с измерением анализируемых растворов. Средствами контроля являются приготовленные растворы для градуировки (не менее трех растворов, отвечающих по концентрации определяемого элемента приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого раствора градуировки следующего условия:

$$|C - C_0| \le 0{,}33\,\Delta, \qquad (1)$$

Где C - результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки, мкг/$см^3$;

C_0 - аттестованное значение массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки, мкг/$см^3$;

Δ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки. Значения Δ приведены в таблице 3.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное его измерение с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика не стабильна, что может быть вызвано изменением условий анализа, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и проводят повторные измерения оптической плотности во всех градуировочных растворах. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики готовят новые градуировочные растворы, по которым строят новые градуировочные графики.

10. ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

10.1. Содержание оксида тантала (V) и оксида ниобия (V) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot Б}{B \cdot H \cdot 10^6} \cdot 100, \qquad (2)$$

где:

A – количество – оксида оксида тантала (V) (или оксида ниобия (V)), найденное по градуировочному графику, мкг;

$Б$ – общий объем испытуемого раствора, $см^3$;

$В$ – объем аликвотной части, взятой для определения, $см^3$;

$Н$ – навеска, г.

10.2. За результат анализа (измерения) принимают результат единичного анализа, рассчитанного по формуле 2.

При необходимости выполняют параллельные анализы. За результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости r. Значение r приведено в таблице 4.

При превышении предела повторяемости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа (измерений) согласно разделу 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6.

10.3. Расхождения между результатами анализа (измерений), полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости $R=2,8\sigma_R$. Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает R, эти результаты измерений считают согласующимися, и в качестве окончательного результата может использоваться их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости указаны в таблице 4. Если предел воспроизводимости R превышен, выясняют причины этого превышения (ГОСТ Р ИСО 5725-6, раздел 5.3) [13].

Таблица 4

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой доли оксидов элементов, %	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), %, r		Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), %, R	
	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5
от 0,0005 до 0,001 вкл.	0,33 С	0,33 С	0,83 С	0,83 С
св. 0,001 до 0,002 вкл.	0,33 С	0,33 С	0,83 С	0,83 С
св. 0,002 до 0,005 вкл.	0,33 С	0,33 С	0,83 С	0,83 С
св. 0,005 до 0,010 вкл.	0,29 С	0,30 С	0,72 С	0,75 С
св. 0,010 до 0,020 вкл.	0,23 С	0,24 С	0,58 С	0,61 С
св. 0,020 до 0,050 вкл.	0,20 С	0,21 С	0,50 С	0,53 С
св. 0,050 до 0,10 вкл.	0,16 С	0,18 С	0,39 С	0,44 С
св. 0,10 до 0,20 вкл.	–	0,14 С	–	0,36 С
св. 0,20 до 0,50 вкл.	–	0,12 С	–	0,305 С
св. 0,50 до 1,0 вкл.	–	0,10 С	–	0,26 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	–	0,083 С	–	0,208 С
св. 2,0 до 3,0 вкл.	–	0,066 С	–	0,166 С

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

Результат анализа (измерений) в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$C \text{ и } \Delta,\ P = 0{,}95,$$

где C – результат анализа (измерений), выраженный массовой долей оксида тантала или ниобия (%),

Δ – показатель точности МКХА проб.

Значения Δ приведены в таблице 1. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение характеристики погрешности.

Допустимо результат анализа (измерений) в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$$C \text{ и } \Delta_л,\ P = 0{,}95 \text{ при условии } \Delta_л < \Delta.$$

где $\Delta_л$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, в соответствии с порядком, принятым в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание: При представлении результата анализа (измерений) в документах, выдаваемых лабораторией, указывают число результатов параллельных определений, выполненных для получения результата анализа (измерений), и способ расчета результата анализа (измерений) – среднеарифметическое значение или медиану результатов параллельных определений.

12. АЛГОРИТМ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ПРОЦЕДУРЫ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ) С ПРИМЕНЕНИЕМ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

Образцами для оперативного контроля точности являются стандартные образцы (СО) или аттестованные смеси (АС), близкие по составу и содержанию рабочим пробам.

Алгоритм проведения оперативного контроля точности с применением образцов для контроля точности в сравнении результатов контрольной процедуры K_K, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля C и его аттестованным значением C_o, с нормативом оперативного контроля точности K.

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$K_K \le K$, где $K_K = |C - C_o|$

и неудовлетворительной, если $K_K > K$.

Норматив контроля погрешности (точности) K вычисляют по формуле:

$K = \Delta_л$, $P = 0{,}95$, при условии $\Delta_л < \Delta$

где $\Delta_л$ – характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая аттестованному значению образца для контроля C_o.

Значения Δ приведены в таблице 3.

13. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Для обеспечения точности результатов анализа следует соблюдать условия анализа, изложенные в настоящей инструкции.

Контроль стабильности результатов анализа (измерений) выполняют в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, раздел 6.

По ходу анализа одновременно с партией проб выполняют «контрольный» опыт, результаты которого вычитают из результатов анализа.

Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04 [14].

Правильность результатов контролируют в соответствии с ОСТ 41-08-265-02 [15].

Внутренний и внешний лабораторный контроль качества результатов анализа проводят согласно [11, 14].

При превышении норматива оперативного контроля К эксперимент повторяют. В случае повторного превышения указанных нормативов выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

На основе результатов оперативного контроля измерений единичных проб можно сделать заключение о наличии ($K_K > K$) или отсутствии ($K_K < K$) грубого нарушения хода анализа.

Периодичность и реализуемые процедуры контроля устанавливают в руководстве по качеству лаборатории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И.П., Саввин С.Б., Дедков Ю.М. Цветные реакции ионов ниобия с некоторыми реагентами, содержащими О, О' – диоксиазогруппу. Журнал аналитическая химия, 19, 3, 328. 1964.

2. Блюм И.А., Павлова Н.Н. Исследование систем: металл – анион основной краситель – органический растворитель. Формы существования красителя реагента и их оптические характеристики. ЖАХ, 20, 9, 898. 1965.

3. Блюм И.А., Подвигина Т.И., Пронкина Т.Г. Фотоколориметрическое определение тантала с бриллиантовым зеленым и флуориметрическое с бутилродамином С. В сб. Методы химического анализа минерального сырья. М., ВИМС, 1975.

4. Блюм И.А., Пронкина Т.Г., Шумова Т.И. Повышение чувствительности экстракционно-фотометрического анализа посредством замещения органического реагента. Сообщение 2. Определение тантала бриллиантовым зеленым и бутилродамином С. ЖАХ, 25, 3, стр. 511. 1970.

5. Макарова С.В., Алимарин И.П. Экстракция фтортанталов с основными красителями. Сообщение 2. Сравнительное изучение некоторых основных трифенилметановых красителей как реагентов для экстракционно-фотометрического определения тантала. ЖАХ, 19, 5, 564. 1964.

6. Невзоров А.Н., Бычков Л.А. Экстракционно-фотометрическое определение тантала с бриллиантовым зеленым. В сборнике «Современные методы химических и спектральных анализов материалов», стр. 180. Изд. «Металлургия», 1967.

7. Павлова Н.Н., Блюм И.А. Концентрирование микрограммовых количеств тантала экстрагированием в виде соли основного красителя. Зав.лаб., т.32, № 10, стр.1196. 1966.

8. Саввин С.Б., Борцова В.А., Малкина Е.Н. Фотометрическое определение ниобия в сплавах на основе циркония с использованием сульфохлорфенола С. ЖАХ, 20, 9, 247. 1965.

9. Савин С.Б., Дедков Ю.М. Аналитическое применение бисазопроизводных хромотроповой кислоты. ЖАХ, 19, 1, 21. 1964.

10. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М. Изд.ВИЭМС, 1976.

11. ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М. 2004.

12. ОСТ 41-08-249-85. Управление качеством аналитической работы. Подготовка проб и организация выполнения количественного анализа в лабораториях Мингео СССР. М. 1985.

13. ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.

14. ОСТ 41-08-214-04. Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. М. 2004.

15. ОСТ 41-08-265-02. Управление качеством аналитических работ. Статистический контроль воспроизводимости, правильности и точности результатов количественного химического анализа. М., ВИМС, 2002.

gost.e-ecolog.ru