МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)



Научный совет по аналитическим методам

Химико-спектральные методы

Инструкция № 20-ХС

НИОБИЙ и ТАНТАЛ

МОСКВА - 1966 г.

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-спектральные методы
Инструкция № 20 - ХС

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ХИМИЧЕСКИМ ОБОГАЩЕНИЕМ ОБРАЗЦОВ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)
Москва, 1966 г

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 20 - ХС рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для особо точного анализа геохимических проб (У категории)
(Протокол № 3 от 10.У.65 г.)

Председатель НСАМ — В.Г.Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов — К.С.Пахомова

Председатель секции спектральных методов — А.К.Русанов

Ученый секретарь — Р.С.Фридман

Инструкция № 20 - ХС рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 3 от 10.У.65г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/VI-65г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ХИМИЧЕСКИМ ОБОГАЩЕНИЕМ ОБРАЗЦОВ[x/]

Метод, предложенный В.М.Алексеевой, Н.В.Ильясовой, Ф.В.Зайковским, А.К.Русановым и Е.В.Фуртовой в 1965 г., основан на химическом обогащении анализируемых образцов танталом и ниобием и спектрографическом анализе полученных концентратов.

Образцы горных пород разлагают плавиковой и серной кислотами. Тантал и ниобий осаждают из растворов салицилфлюороном в 3 н.соляной кислоте с применением в качестве соосадителя дианизидин-бисалицилаля (основание Шиффа),полученного непосредственно в растворе при взаимодействии ортодианизидина и салицилового альдегида.

Кроме ниобия и тантала,в этих условиях осаждаются количественно вольфрам и частично титан, цирконий, железо, олово IУ, молибден, висмут и уран УI.

Осаждаемые и соосаждаемые элементы, за исключением вольфрама и циркония, не мешают спектрографическому определению ниобия и тантала.

Спектрографический анализ концентратов основан на испарении их в смеси с буферным порошком из каналов угольных электродов в дуге переменного тока и фотографировании спектра с помощью спектрографа ДФС-13 (решетка 1200 штр/мм,дисперсия 2 А/мм).

Источником возбуждения служит вертикальная дуга переменного тока силой 25 а. Определение тантала производится по линии TaI_0 - 2963,32 Å, определение ниобия - по линии Nb II - 2950,88 Å.

---

x/ Внесена в НСАМ химико-аналитической и спектральной лабораториями ВИМСа, 1965 г.

В качестве внутреннего стандарта используется фон. Измерение почернения аналитических линий и фона производят с помощью микрофотометра МФ-2. Анализ осуществляется методом трех эталонов по графикам зависимости логарифма относительной интенсивности линий и фона от логарифма процентного содержания ниобия и тантала в стандартных образцах.

Стандартными образцами служат порошки, получаемые разбавлением чистых пятиокисей ниобия и тантала буферной смесью.

Буферная смесь состоит из четырех частей хлористого кобальта, двух частей угольного порошка, одной части кварца и одной части углекислого бария.

Хлористый кобальт добавляют для снижения влияния ниобия на результаты определения тантала, угольный порошок и кварц способствуют более равномерному испарению, углекислый барий стабилизирует температуру пламени дуги.

При использовании описанного метода чувствительность определения тантала и ниобия увеличивается не менее, чем в 10 раз по сравнению с методом прямого спектрографического определения ниобия и тантала.

Определению ниобия и тантала мешает содержание в анализируемых образцах более 0,1% циркония и 0,04% вольфрама.

Таблица

Допустимые расхождения[x/]

Содержание Nb_2O_5 (Ta_2O_5), %	Допустимые расхождения, отн.%
0,01 - 0,001	30 - 40
0,001-0,0003	40 - 50

Реактивы и материалы

А. Для химического обогащения

1. Кислота соляная d 1,19[xx] и 3 н. раствор (270 мл HCl d 1,19 разбавляют до 1 л.водой).

x/ По опыту работы химико-аналитической и спектральной лабораторий ВИМСа.

xx/ d - относительная плотность.

2. Кислота серная, разбавленная I:I.

3. Кислота фтористоводородная, 38-40%-ная.

4. Ортодианизидин, I%-ный раствор. Навеску 5 г ортодианизидина растворяют при нагревании в 200-300 мл воды, в которую добавлено 5 мл соляной кислоты d I,I9. Доливают водой до 500 мл и перемешивают.

5. Салициловый альдегид, I0%-ный раствор. I0 мл салицилового альдегида доливают метиловым спиртом до I00 мл.

6. Салицилфлуорон, I%-ный раствор в метиловом спирте. Навеску I0 г салицилфлуорона растворяют в 300-400 мл метилового спирта, в который добавлено 5 мл соляной кислоты I:I; раствор переносят в мерную колбу на I л, доливают до метки метиловым спиртом и перемешивают.

7. Салицилфлуорон, промывной раствор. К 500 мл воды добавляют 5 мл I%-ного раствора салицилфлуорона и 50 мл соляной кислоты I:I.

Б. Для спектрографического определения

I. Барий углекислый, ч.д.а.

2. Кобальт хлористый, ч.д.а.

3. Пятиокись ниобия, не содержащая тантала.

4. Пятиокись тантала, не содержащая ниобия.

5. Купферон, насыщенный водный раствор.

6. Обычные реактивы для обработки фотопластинок.

7. Кварц, истертый до крупности - 200 меш.

8. Электроды угольные, спектрально-чистые, диаметром 6 мм.

9. Угольный порошок, спектрально-чистый.

I0. Фотопластинки "микро" чувствительностью 22 ед. ГОСТа, размером 9хI2 см.

II. Буферная смесь и стандартные образцы.

а) приготовление буферной смеси:

приготовляют смесь безводного хлористого кобальта, угольного порошка, кварца и углекислого бария в соотношении 4:2:I:I. Хлористый кобальт, содержащий 6 молекул кристаллизационной воды, предварительно прокаливают в муфельной печи при 400°С до перехода окраски из розовой в синюю (безводная форма). О конце прокаливания можно судить также по появлению на стенках фарфоровой чашки, в которой прокаливается хлористый кобальт, черного налета окиси-закиси коба-

льта. Буферная смесь и эталоны гигроскопичны, и их следует хранить в эксикаторе.

б) приготовление стандартных образцов:

для спектрального анализа концентратов готовят серию эталонов, последовательно разбавляя чистые пятиокиси ниобия и тантала буферным порошком.

Эталоны содержат 0,1; 0,05; 0,025; 0,0125; 0,0062 и 0,0031% Nb_2O_5 и Ta_2O_5 (каждого).

Каждое разбавление сопровождается тщательным истиранием смеси в ступке с добавлением спирта.

Аппаратура

1. Вертикальный дуговой штатив.
2. Генератор ДГ-2.
3. Дифракционный спектрограф ДФС-13 (решетка 1200 штр/мм) с трехлинзовой осветительной системой.
4. Микрофотометр МФ-2.
5. Реостат балластный, рассчитанный на силу тока до 25 а.
6. Ступка агатовая или яшмовая.

Ход анализа

А. Химическое обогащение образцов

Навеску анализируемого образца 0,5-1 г (в зависимости от ожидаемых содержаний) помещают в платиновую чашку, смачивают водой, добавляют 5-10 мл серной кислоты 1:1 и 15-20 мл 38-40%-ной фтористоводородной кислоты. Одновременно ведут глухой опыт.

Смесь слабо нагревают, затем нагревание усиливают до выделения густых паров серной кислоты и выдерживают 10-15 минут. Чашку охлаждают, осторожно обмывают стенки холодной водой и снова выпаривают до удаления большей части серной кислоты. Еще раз обрабатывают водой и упаривают досуха.

К сухому остатку добавляют 10-15 мл соляной кислоты d 1,19, упаривают до 1-2 мл, снова добавляют 10-15 мл соляной кислоты d 1,19 и упаривают до 1-2 мл. Затем содержимое чашки переносят горячим 3 н. раствором соляной кислоты (100 мл) в стакан емкостью 300 мл, нагревают до растворения солей и охлаждают. К раствору добавляют 4 мл 1%-ного

раствора салицилфлуорона и кипятят 15-20 минут. Раствор охлаждают в течение 5-10 минут, добавляют еще 2 мл 1%-ного раствора салицилфлуорона (если объем раствора при кипячении уменьшился, доливают водой до 100 мл) и снова кипятят 15-20 минут. К охлажденному до 40-50°С раствору добавляют 5 мл 1%-ного раствора ортодианизидина и 1 мл 10%-ного раствора салицилового альдегида, перемешивают и оставляют на ночь. Раствор фильтруют (фильтр с белой лентой диаметром 9 см) и промывают 3-4 раза промывным раствором салицилфлуорона. Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, прокаливают при 700-800°С и взвешивают. При правильно выполненном концентрировании вес осадка не должен превышать 3-5 мг.

Б.Спектрографическое определение ниобия и тантала

Полученный концентрат количественно переносят в агатовую ступку и тщательно смешивают с буферным порошком.

Смесь помещают в отверстия четырех угольных электродов, имеющих следующие размеры:

1. Диаметр электрода - 3 мм;
2. Диаметр канала - 1,4 мм;
3. Глубина канала - 12 мм;
4. Длина проточенной части - 13 мм.

Во избежание разбрызгивания пробы поверхность смеси смачивают насыщенным водным раствором купферона и просушивают электроды в сушильном шкафу при 100-110°С в течение 20-30 минут. Затем электроды попарно устанавливают в штатив.

Дугу зажигают соединением электродов (сила тока 8-10 а); через 10 сек. электроды разводят на расстояние 3 мм, которое далее поддерживают постоянным, а силу тока постепенно повышают до 25 а. Спектры анализируемых образцов фотографируют дважды, используя два электрода для получения каждого спектра.

Спектрограммы получают при следующих условиях:

1. Спектрограф ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм; спектр первого порядка.
2. Освещение щели - стандартная трехлинзовая система;
3. Ширина щели - 0,020 мм;

4. Фотографируемый участок спектра – 2825-3075 Å ;

5. Фотопластинки – "МИКРО" чувствительностью 22 ед. ГОСТа, размером 9х12 см;

6. Проявитель – стандартный № I.

Так как фон используется в качестве внутреннего стандарта, почернение его должно соответствовать области нормальных почернений характеристической кривой фотопластинки. этого можно достичь подбором соответствующей диафрагмы на промежуточной линзе осветительной системы спектрографа.

После обработки фотопластинки фотометрируют аналитические линии Та I 2963,32 Å и Nb II 2950,88 Å и фон возле них. Для обоих элементов интервал определяемых в концентрате содержаний составляет 0,003-0,I%.

С помощью стандартных образцов строят градуировочный график в координатах

$$\left[\lg \frac{J_{линии}}{J_{фон}} ; \lg C \right]$$

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

Если в глухом опыте обнаруживают ниобий, его содержание вычитают из найденного в анализируемом образце. Тантала в глухом опыте обычно не находят.

Содержание ниобия и тантала в анализируемой пробе вычисляют по формуле:

$$\% \; Nb_2O_5 \; (Ta_2O_5) = \frac{(m + 110) \cdot C}{H} ,$$

где: m – вес концентрата, мг;

C – содержание определяемого элемента в смеси концентрата с буфером, %;

H – навеска исходного материала, мг.

110 – вес буферной смеси, мг.

Литература

I. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов П ч. Гостехиздат, I95I.

Сдано в печать 3.I.66г.
Подписано к печати I5.Ш.66г.
Заказ I2. Уч.-изд.л.0,48. Л8II40.
Тираж 550.

Ротапринт ВИМСа

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

7.Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от I ноября 1954 г. № 998;

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

Приложение № 3, § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников"при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска;для низких содержаний,для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск;для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют,-по договоренности с заказчиком.	2
УII.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов,применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-I порядок.	
УIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru