МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)



Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 149—ЯФ

ЗОЛОТО

Москва
1977

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по аналитическим методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям НСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Ядерно-физические методы
Инструкция № 149—ЯФ

ПРОБИРНО—АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ЗОЛОТА В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)
Москва, 1977

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964г. Инструкция № 149-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 28 от 19 января 1976г.)

Председатель НСАМ	Г.В. Остроумов
Председатель секции ядерно-физических методов	А.Л. Якубович
Ученый секретарь	Р.С. Фридман

Инструкция № 149-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 28 от 19.I.76г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I ноября 1977г.

ПРОБИРНО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ЗОЛОТА В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ[x)]

Сущность метода

Для получения достоверных результатов при определении малых содержаний золота в минеральном сырье необходимо переработать большие навески материала, что весьма усложняет анализ. Пробирная плавка является одним из наиболее совершенных способов разложения большой навески и коллектирования золота в свинцовом сплаве. Но чувствительность пробирного анализа недостаточна для анализа бедных продуктов, так как она составляет только 0,I-0,2 г/т при навеске I00 г.

В разработанной Э.П. Здоровой, В.М. Кулигиным, Н.Н. Поповой и Э.Е. Раковским методике определения золота в бедном минеральном сырье сочетается пробирное концентрирование золота в свинцовом сплаве малого веса с ядерно-физическим определением его по наведенной активности.

А. Пробирное концентрирование

Пробирное концентрирование золота заключается в тигельной плавке и неполном купелировании. Навеску исследуемого материала подвергают тигельной окислительно-восстановительной плавке при II00-I200°С со шлакообразующими веществами и коллектором благородных металлов- свинцом. Золото коллектируется в свинцовом сплаве, вес которого составляет 30-40 г.

---

x) Внесено в НСАМ лабораторией ядерных и физико-химических методом и пробирной лабораторией ЦНИГРИ.

Купелирование или окислительное плавление свинцового сплава осуществляют на магнезито-цементных капелях при 850-900°С и при доступе кислорода воздуха.

Окислы свинца и металлов-примесей хорошо смачивают поверхность капели и впитываются в ее пористый материал. Из практики пробирного анализа известно, что основные потери благородных металлов при купелировании происходят в самый последний момент- во время бликования королька. Во избежание этого королек купелирует не до конца. В результате купелирования свинец и другие неблагородные металлы в виде окислов удаляются из сплава практически почти полностью, а золото концентрируется в свинцовом корольке весом не более 0,2-1,0 г, который и направляют на нейтронно-активационный анализ.

Б. Нейтронно-активационное определение золота в свинцовом сплаве

Метод основан на ядерной реакции $^{197}Au\,(n,\gamma)\longrightarrow{}^{198}Au$, возникающей при облучении золота потоком тепловых нейтронов.

Период полураспада ^{198}Au составляет 65 часов, сечение реакции - 96 барн, энергия γ-квантов - 412 кэв[1].

Свинцовые сплавы можно активировать в атомных реакторах любого типа, обеспечивающих плотность потока нейтронов не ниже $n \cdot 10^{12}$ нейтрон/(см^2.сек).

Наведенную радиоактивность золота в свинцовых сплавах и эталонах измеряют с помощью гамма-спектрометрической аппаратуры с полупроводниковым Ge(Li)-детектором, применение которого позволяет исключить влияние мешающих элементов.

При измерении наведенной радиоактивности ^{198}Au по фотопику с $E = 412$ кэв в свинцовых сплавах гамма-излучение частично поглощается свинцом. Для учета поглощения используется упрощенная формула коэффициента ослабления для усеченного конуса[2]

$$K = \frac{1 - e^{-\mu d}}{\mu d},$$

где μ - линейный коэффициент ослабления, см$^{-1}$ (для $E_\gamma = 412$ кэв μ равно 2,26 см$^{-1}$);

d - толщина свинцового сплава (королька), см.

Методика рекомендуется для определения золота в бедных продуктах при его содержании 0,000002- 0,00I%. Чувствительность метода ограничивается содержанием золота в глете или в уксуснокислом свинце и составляет 0,02-0,04 г/т (0,000002-0,000004%) для проб весом 50 г при использовании свинцового глета в пробирной плавке и 0,003 г/т (0,0000003%) при использовании ускуснокислого свинца в пробирной плавке руд простого минералогического состава.

В табл.I даны допустимые расхождения между повторными определениями золота[4].

Допустимые расхождения[4]

Таблица 1

Содержание золота, %	Допустимые расхождения, отн.% ($\mathcal{D}_{доп}$)
0,0005- 0,00099	35

В табл.2 приведены расхождения между повторными определениями по данным авторов инструкции.

Таблица 2

Расхождения между повторными определениями по данным авторов

Содержание золота,%	Фактические расхождения, отн.% ($\mathcal{D}_{эксп.}$)	Запас точности $\mathcal{D}_{доп} / \mathcal{D}_{эксп.}$
0,0005-0,00099	20,2	I,73
0,0001-0,001	34,0	
0,000002-0,0001	61,0	

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная d x) I,40 ч.д.а.
2. Кислота соляная d I,I9 ос.ч. и 6 н.раствор
3. Бура ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)
4. Свинец уксуснокислый, х.ч.

x) d – относительная плотность.

5. Селитра калиевая, х.ч.
6. Сода кальцинированная техническая
7. Глет технический (PbO)
8. Золото металлическое анодное 99,98 пробы
9. Свинец металлический
10. Декстрин или крахмал
11. Капели магнезито-цементные.
12. Тигли шамотные на 0,5 л - 0,75 ~
13. Фильтры с синей лентой (можно использовать фильтры с зеленой лентой производства ГДР)
14. Фольга алюминиевая из алюминия марки АВ-000
15. Эталоны, содержащие 10 мкг золота. Для приготовления эталонов навеску металлического анодного золота 20 мг помещают в термостойкий стакан на 50 мл, приливают 20 мл царской водки[x], накрывают часовым стеклом и нагревают до полного растворения золота и удаления бурых паров NO_2 . Раствор количественно переносят 6н. соляной кислотой в мерную колбу на 100 мл, доливают до метки 6 н. соляной кислотой и тщательно перемешивают. В 1 мл полученного раствора содержится 0,2 мг (200 мкг) золота. Из фильтров с синей лентой нарезают полоски шириной 10 мм. Пипеткой на 0,1 мл наносят на конец полоски 0,05 мл раствора (10 мкг золота). Высушенную полоску помещают между двумя полосками чистого фильтра того же размера, отрезают конец, на который нанесено золото (15 мм), и заворачивают его в алюминиевую фольгу. На фольге проставляют содержание золота в эталоне (10 мкг).

Аппаратура и принадлежности

1. Шахтная или камерная тигельная печь для сплавления при 1200°С.
2. Камерная или муфельная печь для плавления на капелях до 1000°С.
3. Весы технические ВЛТК-500.
4. Весы аналитические типа ВЛА-200 М.
5. Многоканальный гамма-спектрометр (LP-4840, АИ-256 и

x) Смесь азотной d 1,40 и соляной d 1,19 кислот в отношении 1:3.

др.)со спектрометрической установкой СЭС-2-03 и полупроводниковым детектором типа ДГДК с объемом чувствительной области 25-50 $см^3$.

6. Бокс из свинцовых блоков типа БС-100 для разборки проб.

7. Инструмент дистанционный типа ИД.

8. Свинцовые контейнеры типа КЛ-8,8.

9. Дозиметр типа ДРГ 3-01

10. Пресс-форма (рис.1)

11. Пеналы из алюминия марки АВ-000 (чертежи пеналов согласовывают с организацией, облучающей пробы).

12. Изложницы металлические.

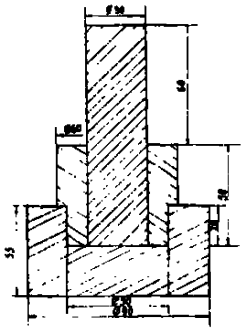

Рис.1 Пресс-форма для расковывания свинцовых корольков.
Материал СТ45.

Ход анализа

I. Тигельная плавка

Навеску тонкоизмельченной (- 150 + 200 меш) пробы 25-50г тщательно перемешивают с измельченными компонентами шихты. Шихта состоит из глета - 50-70 г, соды—60-80 г, буры-10-20г, стекла-3-10 г и восстановителя (крахмал или декстрин)-2-4г. Полученную смесь высыпают в бумажный пакет и сверху насыпают слой смеси соды и буры (80 г соды, 20 г буры). В зависимости от минералогического состава руд компоненты шихты смешивают в разных соотношениях (в указанных пределах). Мешающие плавке элементы могут быть полностью или частично отделены в предварительных операциях- окислительном обжиге, удалении меди и др., подробно описанных в литературе по пробирному анализу[5,10,12]

Подготовленную пробу помещают в предварительно нагретый шамотный тигель и плавят в течение 60-80 минут в шахтной или в камерной печи при 1100-1200°С. Расплавленную массу выливают в сухую металлическую изложницу.

В процессе тигельной плавки в результате окислительно-восстановительных реакций, протекающих в расплаве, получают два продукта: свинцовый сплав (30-40 г), который коллектирует золото и другие благородные металлы, и шлак, являющийся сплавом окислов, силикатов, боратов и др.

После остывания сплава изложницу опрокидывают, шлак отбивают молотком и отбрасывают, а свинцовому сплаву (верколей) придают форму куба и направляют на купелирование.

2. Купелирование

Окислительное плавление или купелирование свинцового сплава осуществляют в камерных или муфельных печах при 850-950°С в течение 30-40 минут на магнезито-цементных капелях. Под воздействием высокой температуры и кислорода воздуха свинец и неблагородные металлы активно окисляются. Небольшая часть их улетучивается в виде паров, а основная часть смачивает поверхность капели и всасывается в микропоры материала капели. На поверхности капели остается сплав металлов. Процесс ведут до получения расплавленного глазка металлов диаметром 4-5 мм, после чего капель с расплавом осторожно извлекают из печи и для того, чтобы приостановить улетучивание свинцового сплава, накрывают опрокинутой холодной капелью. В полученном свинцовом корольке (0,2-1 г) определяют золото активационным методом. Отработанную капель выбрасывают.

3. Анализ холостой пробы

Так как в глете содержится золото, то одновременно с пробами анализируют холостую пробу. Шихту того же состава, что и для анализа проб, плавят без анализируемого материала. Полученный свинцовый сплав купелируют до свинцового королька и вместе с партией проб направляют на активационный анализ. Содержание золота в холостой пробе вычитают из полученного содержания золота в исследуемой пробе.

4. Расковка и упаковка свинцового сплава

Сокращенный свинцовый сплав расковывают до толщины 0,4-0,5 мм в специальной пресс-форме (рис.I). Затем свинцовые сплавы, как и эталоны, упаковывают в алюминиевую фольгу марки АВ-000. Так как плотность потока тепловых нейтронов вдоль канала реактора может меняться, 3-4 эталона (по I0 мгк золота) должны быть размещены равномерно по всей длине пенала.

5. Облучение проб

Перед облучением составляют акт, в котором указывают условия облучения, вид, вес и средний химический состав проб, характер упаковки и ожидаемую суммарную активность без свинцовой защиты. Пробы облучают в ядерном реакторе в потоке тепловых нейтронов $1,2 \cdot 10^{12}$ нейтрон/(см^2 сек). Время облучения свинцовых сплавов при содержании золота от 0,0I до I0 г/т составляет 30 мин, время остывания - 2-3 суток. Перевозить облученные пробы необходимо в свинцовом контейнере.

Облученные пробы сдают в хранилище, где после "остывания" их разбирают в боксе.

6. Выполнение измерений и обработка результатов

Спектрометрические измерения выполняют на анализаторах типа LP-4840 или других с числом каналов не менее 200, укомплектованных полупроводниковыми детекторами типа ДГДК с объемом чувствительной области 25-50 см^3, с общим разрешением не хуже 8 кэв по ^{60}Co с энергией I,33 мэв. Сначала измеряют эталоны, затем пробы. Загрузка прибора при измерениях должна быть приблизительно одинаковой для проб и для эталонов. Время измерения составляет 3 минуты.

Содержание золота вычисляют, сравнивая площади фотопиков ^{198}Au пробы и эталона. Содержание золота в г/т вычисляют по следующей формуле:

$$C_{пр} = \frac{C_{эт}}{K \cdot P_{пр}} \left(\frac{N_{пр} - N_{х.пр}}{N_{эт}} \right) \cdot 10^6 \ г/т \quad , \text{ где}$$

$C_{эт}$ - содержание золота в эталоне, г;

$P_{пр}$ - навеска пробы, г;

K - коэффициент ослабления γ-линии ^{198}Au свинцом (для толщины диска 0,4-0,5 мм K = 0,95);

$N_{пр}, N_{х.пр}, N_{эт}$ - сумма импульсов в фотопике ^{198}Au для исследуемой пробы, холостой пробы и эталона за вычетом комптоновского фона от других изотопов.

Более подробное описание способа расчета содержания определяемого элемента и примеры расчета даны в ряде инструкций НСАМ[6,7,8].

Техника безопасности

При работе с радиоактивными веществами следует руководствоваться общепринятыми правилами[9]. Работа с облученными свинцовыми сплавами относится к Ш классу.

При перевозке облученных проб следует придерживаться инструкции[11].

При работе с радиоактивными свинцовыми сплавами необходимо соблюдать следующие правила:

1. Облученные пробы разбирать только за свинцовой защитой;

2. При разборке и измерении брать свинцовые сплавы и эталоны только пинцетом;

3. После измерения сдавать пробы как радиоактивные отходы, подлежащие захоронению.

Все приборы и электрические печи должны быть надежно заземлены.

Литература

1. Алиев А.И., Дрынкин В.И., Лейпунская Д.И. Касаткин В.А. "Ядерно-физические константы для нейтронно-активационного анализа" Справочник.М., Атомиздат, 1969

2. Кимель Л.Р., Машкович В.П. Защита от ионизирующих излучений. М.,Атомиздат, 1966.

3. Кулигин В.М., Здорова Э.П., Попова Н.Н., Раковский Э.Г. Пробирно-активационное определение малых количеств золота в минеральном сырье. ЖАХ XXXI, вып.9, 1976, 1702-1705.

4. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. М., ВИМС, НСАМ, 1975.

5. Мостович В.Я., Пробирное искусство. М.Л., Цветметиздат, 1932.

6. Нейтронно-активационное определение вольфрама в горных породах и минералах с облучением проб в потоке нейтронов ядерного реактора и с радиохимическим выделением. Инструкция НСАМ № 148-ЯФ, М., 1977.

7. Нейтронно-активационное определение стронция, лантана, церия, неодима, самария, европия, тербия и гетеция в апатит-нефелиновой руде и продуктах ее технологической переработки с использованием Ge(Li)-гамма-спектрометра. Инструкция НСАМ № 147-ЯФ.М., 1977

8. Нейтронно-активационное определение цезия в горных породах и породообразующих минералах с Ge(Li)-спектрометром. Инструкция НСАМ № 133-ЯФ М., 1974.

9. Основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений. ОСП-72. Атомиздат, 1973.

10. Плаксин И.П. Опробование и пробирный анализ. М.,Металлургиздат, 1947.

11. Правила безопасности при транспортировании радиоактивных веществ (ПБТРВ-73), Атомиздат, 1974.

12. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Под редакцией И.Ф. Барышникова. М. Металлургия, 1967.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52 - Х № 53 - Х	№ 103 - Х
№ 92 - Х	№ 113 - Х
№ 90 - Х	№ 115 - Х
№ 9 - ЯФ	№ 116 - ЯФ
№ 13 - Х	№ 119 - Х
№ 107 - С	№ 141 - С
№ 8 - С	№ 150 - С

Заказ № 48. Л-88421. 20/ХП-77г. Объем 0,5 уч.-изд.л.
Тираж 450

Ротапринт ОЭП ВИМСа

"[illegible]"

[illegible]

[illegible] советом по [illegible] методам

[illegible]

Начальник управления научно-исследовательских организаций Мингео СССР, член коллегии

25 декабря 1974 г. [illegible] ЛАВЕРОВ

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля x) (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	-
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале 99,5±1,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале 99,9±1,50%	
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	0,33
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	1
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	1
IV	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	1-2
V	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
VI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
VII	Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4-10 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
VIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

x) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М., ВИМС, 1975 г.

gost.e-ecolog.ru