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



Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 137-ЯФ

МЫШЬЯК

Москва
1975

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от I8 мая I964 года.

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

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

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от I ноября I954г.№ 998;

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

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

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Ядерно-физические методы
Инструкция № 137-ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

Москва, 1975

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 137-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа рядовых проб – III категория

(Протокол № 26 от 18 ноября 1974 г.)

Зам. председателя НСАМ Е.И. Железнова

Председатель секции ядерно-физических методов А.Л.Якубович

Ученый секретарь Р.С. Фридман

Инструкция № 137-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 26 от 18.XI.74г) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 сентября 1975 г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ[x)]

Сущность метода

Мышьяк определяют флуоресцентным рентгенорадиометрическим методом по интенсивности его характеристического излучения, возбуждаемого в пробе с помощью радиоактивного изотопа Tm – 170 и промежуточной мишени из кадмия[3,7]. Определение ведут по K_{α_1}, K_{α_2} – линиям мышьяка на рентгенорадиометрической установке АКР-1 ("Феррит")[xx)] с применением пропорционального счетчика. Для отделения K_α – линий мышьяка от K_α – линий соседних по атомному номеру элементов применяют парную систему дифференциальных фильтров из соединений галлия и германия.

Интенсивность излучения измеряют при поверхностной плотности пробы (таблетки) 3,3 мг/см^2.

Основными мешающими элементами при определении мышьяка с указанными фильтрами являются свинец, висмут, в меньшей степени осмий, иридий, платина и германий. Так как в минералах известных месторождений мышьяка содержание указанных элементов за исключением свинца[1], 1% которого эквивален-

x) Внесена в НСАМ лабораторией физико-химических методов КИМСа, 1972 г.

xx) Можно использовать установку "Минерал-3".

тен 0,20 – 0,25% мышьяка, ничтожно, то их влиянием на интенсивность излучения мышьяка можно пренебречь. Свинец может встречаться в мышьяково-полиметаллических породах.

Настоящая методика, разработанная Н.М. Мусаевым, Г.Г. Туркадзе и О.М. Мдивнишвили, рекомендуется для определения мышьяка в рудах, минералах и продуктах их технологической переработки при содержании его от 0,I до ~ 75% (As). Метод проверялся на пробах мышьяковистых месторождений. По точности результаты определения соответствуют допустимым расхождениям при анализе проб по Ш категории.

Таблица I

Допустимые расхождения[4]

Содержание мышьяка, %	Допустимые расхождения, отн.%
2 – 4,99	6,5
I – I,99	II
0,5 – 0,99	I5
0,2 – 0,499	2I
0,I – 0,I99	28

Таблица 2

Расхождения между основными и повторными определениями по данным авторов

Содержание мышьяка %	Среднеквадратичные расхождения γ отн. %	Запас точности $\frac{D}{2\sqrt{2}\gamma}$
I	2	3
60 – 69,99	0,46	
50 – 59,99		
40 – 49,99	0,64	
30 – 39,99	0,75	
20 – 29,99	0,79	
I0 – I9,99	0,93	
5 – 9,99	I,46	
2 – 4,99	2,I	I,I

4

1		2	3
I	- I,99	3,6	I,I
0,5	- 0,99	5,2	I,0
0,2	- 0,499	7,I	I,I
0,I	- 0,I99	8,5	I,2

Реактивы и материалы

I. Никель углекислый х.ч.
2. Окись галия х.ч.[I], I,0 г
3. Окись германия х.ч., I,0 г
4. Окись железа х.ч.
5. Окись кобальта х.ч.
6. Окись меди х.ч.
7. Окись мышьяка х.ч. (As_2O_3)
8. Сера элементарная х.ч.
9. Парафин х.ч.
I0. Калька
II. Чертежная бумага
I2. Искусственные эталонные пробы, изготовленные на основе универсального наполнителя (пустой пробы), состав которого указан ниже, и окиси мышьяка.

Аппаратура и оборудование

А. Выпускаемое промышленностью

I. Рентгенорадиометрический анализатор АЖР-I ("Феррит").
2. Радиоактивный изотоп Tu - I70 в виде ампулированного источника излучения активностью 0,5 - 0,3 г.экв.-радия.
3. Весы аналитические АДВ-200.
4. Пресс гидравлический на I50-200 кг/см^2 (школьный пресс, выпускаемый заводом "Физприбор").
5. Ступки фарфоровые с пестиками.
6. Ступки агатовые или яшмовые с пестиками (Ø I5-20см).
7. Фарфоровые тигли емкостью 5 мл.
8. Прессформа, входящая в комплект прибора "Минерал-3".

Б. Специально изготовляемое

I. Оправа из плексигласа (рис. I).

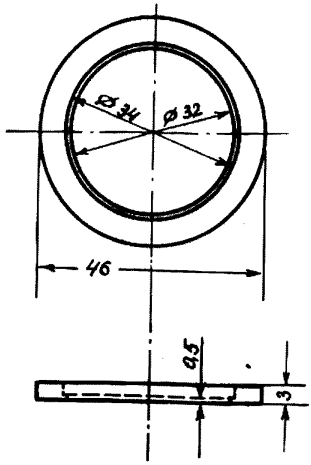


Рис.I. Оправа прободержателя из плексигласа.

Ход анализа

I. Приготовление проб и эталонов

Необходимым условием данного метода является постоянство геометрических условий при юстировке дифференциальных фильтров, градуировке прибора, анализе проб и эталонов.

Анализируемые и эталонные пробы прессуют в виде плоскопараллельных дисков одинакового диаметра (34 мм) с одинаковой для всех и равномерной поверхностной плотностью.

Навеску 0,03 г истертой до -0,074 мм (-200 меш) пробы и 0,15 г парафина помещают в фарфоровый тигель и нагревают на плитке при перемешивании тонкой металлической палочкой. Тигель снимают с плитки, извлекают остывшую массу из тигля еще в мягком состоянии, помещают в прессформу, на дно которой положен диск из чертежной бумаги, закрывают сверху диском из кальки, вкладывают поршень и прессуют гидравлическим прессом до получения таблетки равномерной толщины. Готовую таблетку выталкивают поршнем и маркируют простым карандашом с той стороны, которая была обращена к бумаге.

Таким же способом приготовляют эталонные пробы, излуча-

тели для юстировки фильтров и фильтры, помещая на дно пресформы вместо чертежной бумаги кальку для меньшего поглощения излучения.

Эталонные пробы готовят на основе универсального многокомпонентного наполнителя, рассчитанного по наиболее вероятному соотношению элементов, встречающихся в природных мышьяковистых минералах в зависимости от степени их распространенности[1,5].

Таблица 3

Состав универсального наполнителя

Fe_2O_3 %	CuO %	S %	$NiCO_3$ %	Co_2O_3 %	Al_2O_3 %	SiO_2
19	6	14	4	1	14	42

Такой наполнитель является универсальным для всех руд, содержащих мышьяк, и при анализе дает минимальную погрешность за счет вещественного состава. Анализ эталонных проб, приготовленных на основе этого наполнителя и соединения мышьяка (As_2O_3), показывает, что зависимость числа регистрируемых импульсов от содержания мышьяка прямолинейна (рис. 2).

II. Подготовка прибора

Прибор АЖР-1 ("Феррит") проверяют и настраивают по прилагаемой к нему инструкции[2]. Критерием оптимальности условий при настройке прибора (расстояние от источника до пробы, от детектора до пробы, ширина окна дискриминатора) является минимальная статистическая погрешность определения (отношение корня квадратного из величины фона к полезному сигналу).

III. Приготовление фильтров

Дифференциальные фильтры готовят из окиси галия и окиси германия. Фильтры рассчитывают, приготовляют и юстируют, руководствуясь указаниями в инструкции к прибору "Минерал-3"[6]. Для юстировки используют излучатели из селена и из цинка.

IУ. Определение содержания мышьяка

I. Пробу вставляют в оправу из плексигласа и устанавливают в одно из гнезд прободержателя.

2. Прободержатель вводят в окно штатива прибора и устанавливают его так, чтобы излучение мишени падало на пробу.

3. Измеряют скорость счета (имп/мин) от эталонной пробы и от исследуемой пробы с фильтрами из галия / N' / и из германия / N'' /. Делают по два измерения с каждым фильтром / N'_1 N'_2 ; N''_1 N''_2 /. Измерения каждой серии проб начинают и заканчивают измерением эталонной пробы с максимальным содержанием мышьяка - "опорной" пробы. При стабильно работающей аппаратуре "опорную" пробу измеряют два - три раза в день.

4. Измеряют скорость счета от эталонных проб и строят градуировочный график один раз в течение рабочего дня. Если между результатом измерения выбранной для контроля эталонной пробы и соответствующей точкой на графике имеется расхождение, то вычисляют коэффициент, отвечающий этому расхождению. На этот коэффициент умножают результат измерения исследуемой пробы.

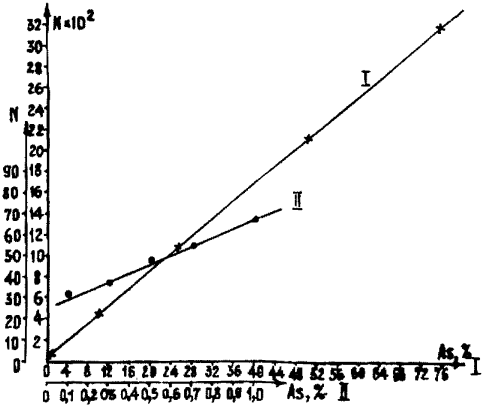


Рис.2. Градуировочный график.
I - высокие содержания мышьяка; II - низкие содержания мышьяка.

При больших содержаниях /целые проценты и более/ мышьяк можно определять без дифференциальных фильтров, так как элементы с близкими атомными номерами ввиду их незначительного содержания не оказывают существенного влияния на результаты определения.

У. Вычисление результатов измерений

Содержание мышьяка определяют по градуировочному графику $N = f(C)$ (рис. 2). Форма записи результатов измерений и расчетов показана в табл. 4.

Таблица 4

Форма записи измерений

№№ пп	№ проб	Фильтр Ga		фильтр Ge		$\bar{N}_1$	$\bar{N}_2$	$\bar{N}''-\bar{N}'$	K	As, %
		N'_1	N'_2	N''_1	N''_2					
I.	I25[x]	689	702	3791	3803	696	3797	3101	K=	75,00
2.	II55	337	347	I492	I500	342	I496	II54	$\frac{3122}{3101}$ =	27,91
									=I,00677	

x) проба № I25 – "опорная": интенсивность излучения этой пробы при построении градуировочного графика равнялась 3122 имп/мин.

Техника безопасности

При выполнении анализа необходимо соблюдать правила техники безопасности, предусмотренные для работы с радиоактивными источниками. Подробно эти вопросы изложены в инструкции к прибору "Минерал-3"[6].

Литература

I. Беляков Л.Т., Мареева З.И. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Вып.44. Мышьяк, М., I96I.

2. Инструкция по работе с прибором АМР-I ("Феррит"). М., I967.

3. Методические указания по проведению флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа. Методические указания НСАМ № 3. ВИМС, М., I968.

4. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. ВИМС, НСАМ, М., I973.

5. Мусаев Н.М., Туркадзе Г.Г. Рентгенорадиометрический метод определения мышьяка в рудах и в продуктах их обогащения. Труды Кавказского института минерального сырья. Вып. X (I2), серия технологическая. Тбилиси, I97I.

6. Техническое описание и инструкция по эксплоатации рентгенорадиометрического анализатора "Минерал-3", I967.

7. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржиялговский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. Атомиздат, М., I973.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х № 53-Х	№ I03-Х
№ 92-Х	№ II3-Х
№ 96-Х	№ II5-Х
№ 9-ЯФ	№ II6-ЯФ
№ I3-Х	№ II9-Х

Заказ № 38. Л-29831. I9/XI-75г.
Объем 0,4 уч.-изд.л. Тираж 450

Ротапринт ОЗП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком	I-2
У	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к кларковым содержаниях	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком	0,5
УI	Анализ рядовых геохимических проб	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют- по договоренности с заказчиком	
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