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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 135-ЯФ

РТУТЬ

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 № 135-ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПОРОШКОВЫХ ПРОБАХ С ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ И ПЕРЕВЕДЕНИЕМ РТУТИ В РАСТВОР

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

Москва, 1975

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 135-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 26 от 18 ноября 1974г.)

Зам. председателя НСАМ Е.И.Железнова

Председатель секции ядерно-физических методов А.Л.Якубович

Ученый секретарь Р.С. Фридман

Инструкция № 135-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 ноября 1974 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 сентября 1975 г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПОРОШКОВЫХ ПРОБАХ С ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ И ПЕРЕВЕДЕНИЕМ РТУТИ В РАСТВОР[x)]

Сущность метода

В природных условиях ртуть, как правило, присутствует в виде киновари. Для отделения ртути от сопутствующих элементов и для выделения ее в свободном виде применяют метод дистилляции, заключающийся в нагревании пробы в стеклянной трубке типа трубки Пенфильда до 700-800°С. Трубку нагревают в пламени газовой горелки или в электрической печи[1,2,6,7,8,10]. К навеске пробы добавляют порошок восстановленного железа для связывания серы, выделяющейся при разложении киновари и других сульфидов. Пары ртути в виде серого кольца осаждаются на стенках трубки. Ртутное кольцо растворяют азотной кислотой (2 мл). Полученный раствор помещают во фторопластовую кювету и измеряют интенсивность характеристического излучения L- серии ртути (E_1 =9,98 кэв, E_2 = 11,93 кэв) с помощью прибора "Минерал-3". Возбуждение аналитических линий осуществляется двухступенчатым способом с помощью источника тулий-170 (E_1 = 59 кэв, E_2 = 84 кэв) и промежуточной оловянной мишени. Излучение мишени близко к монохроматическому (E = 25,3 кэв)[12]. Это обеспечивает высо-

x) Внесена в НСАМ ядерно-геофизической партией киргизской геофизической экспедиции Управления геологии Киргизской ССР, 1974г.

кую контрастность (соотношение $\frac{\text{сигнал}}{\text{фон}}$) аналитической линии (рис. I). Аналитическая линия регистрируется с помощью пропорционального детектора типа СРПО-I2 или СИ-6Р.

Помех при анализе, вызываемых наличием мешающих элементов, практически не имеется, поэтому не применяются ни дифференциальные, ни селективные фильтры.

На аналитическую линию L - серии ртути накладывается линия K - серии мышьяка (E_K = I0,6 кэв). Однако присутствие мышьяка в порошковых пробах не отражается на результатах определения ртути, так как при прокаливании навески мышьяк и его окислы улетучиваются из трубки. Практически присутствие до 4% мышьяка в порошковых пробах не влияет на результаты анализа.

Ртуть определяют в промежуточных по поверхностной плотности слоях[4] относительным методом, сравнивая интенсивность аналитических линий от эталонного и исследуемого растворов.

Разработанная Ю.Я. Копытовым, А.В. Яковлевым и Г.А.Шитовым методика флуоресцентного рентгенорадиометрического определения ртути с предварительной ее дистилляцией и переведением в раствор рекомендуется для рядовых определений ртути в порошковых пробах с различным вещественным составом при ее содержании 0,0I - 5%.

Допустимые расхождения[5] Таблица I

Содержание ртути, %	Допустимые расхождения отн. %
I,0 - I,99	I5
0,5 - 0,99	I7
0,2 - 0,499	20
0,I - 0,I99	26
0,05 - 0,099	32
0,02 - 0,049	40
0,0I - 0,0I9	49

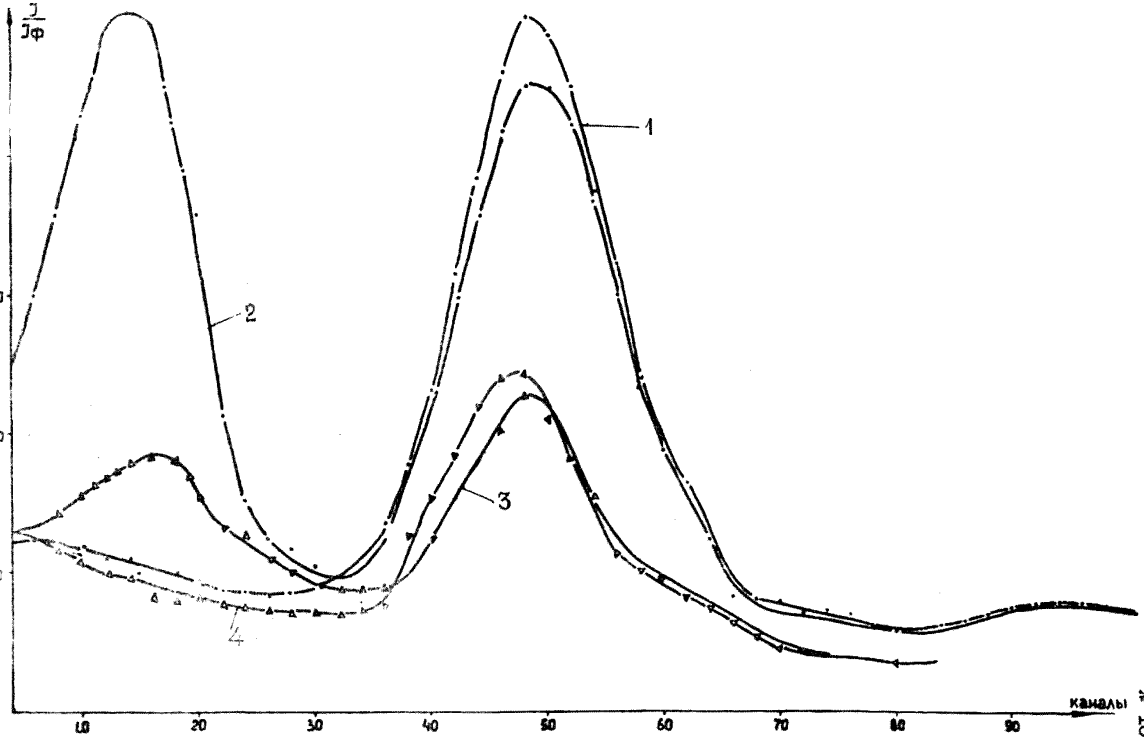

Рис. I. Спектры характеристического и рассеянного излучения от порошковых проб (2,8 г) и от раствора (2 мл).

I – раствор пустой пробы; 2–I%-ный раствор ртути; 3–порошок, содержащий I% ртути; 4 – порошок пустой пробы.

Методика испытывалась на пробах ртутных месторождений юга Киргизии в диапазоне содержаний ртути от 0,0I до 2%. Расхождения между результатами основных и повторных определений по опыту совместной работы лабораторий Южно-Киргизской геологической экспедиции и ядерно-геофизической партии Киргизской геофизической экспедиции даны в табл. 2.

Таблица 2

Расхождения между основными и повторными определениями по данным авторов

Содержание ртути %	Среднеквадратичные расхождения σ отн. %	Запас точности $\frac{D}{2\sqrt{2}\,\sigma}$
I,0 - I,99 0,5 - 0,99	3	I,90
0,2 - 0,499 0,I - 0,I99	6	I,37
0,05 - 0,099 0,02 - 0,049	II,5	I,I2
0,0I - 0,0I9	23	0,75

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная $d^{x)}$ I,35 - I,40.

2. Железо, восстановленное водородом (порошок).

3. Эталонные растворы ртути, приготовленные растворением металлической ртути в азотной кислоте. Содержание ртути в эталонных растворах - 5 мг в I мл и 50 мг в I мл.

4. Эталонный образец (порошковая проба), содержащий I% ртути.

x) d - относительная плотность.

Аппаратура и оборудование

А. Выпускаемое промышленностью

1. Рентгенорадиометрический анализатор "Минерал-3"[9].

2. Пропорциональный детектор типа СРПО-12 или СИ-6Р.

3. Радиоактивный изотоп тулий-170 в виде ампулированного источника активностью 0,05 – 0,10 г экв. радия.

4. Весы лабораторные ВЛА-200.

5. Газовая паяльная горелка.

Б. Специально изготовляемое

1. Электрическая печь[8].

2. Трубки Пенфильда (рис. 2А) с расширением для сбора воды и с шариком на конце (выдуваются из стеклянных трубок диаметром 8 – 10 мм).

3. Стеклянная воронка для введения навески в шарик трубки Пенфильда (рис. 2 Б).

4. Кюветы для растворов, изготовленные из фторопласта, и лавсановые крышки к ним (рис. 2 В). Крышки изготовляют из лавсановой пленки толщиной 0,06 мм с помощью просечки и вкладыша, входящих в комплект прибора "Минерал-3", и специально изготовляемой формы (рис. 5 А). Просечкой вырезают из пленки заготовку диаметром 60 мм, помещают ее в прессформу и с помощью нагретого вкладыша штампуют крышку. После остывания вкладыша крышку извлекают из прессформы, обрезают края и закрепляют в зазор между двумя алюминиевыми кольцами (рис. 5 Б).

5. Оловянная мишень с коническим коллиматором (рис.3). Мишень изготовляют из листового олова прокаткой до толщины 1 мм. Конический коллиматор отливают из свинца.

6. Цанга держателя источника (рис. 4 Б). Размещение всех узлов в штативе прибора "Минерал-3" показано на рис.4 А. Прямое излучение источника экранируется свинцовым конусом.

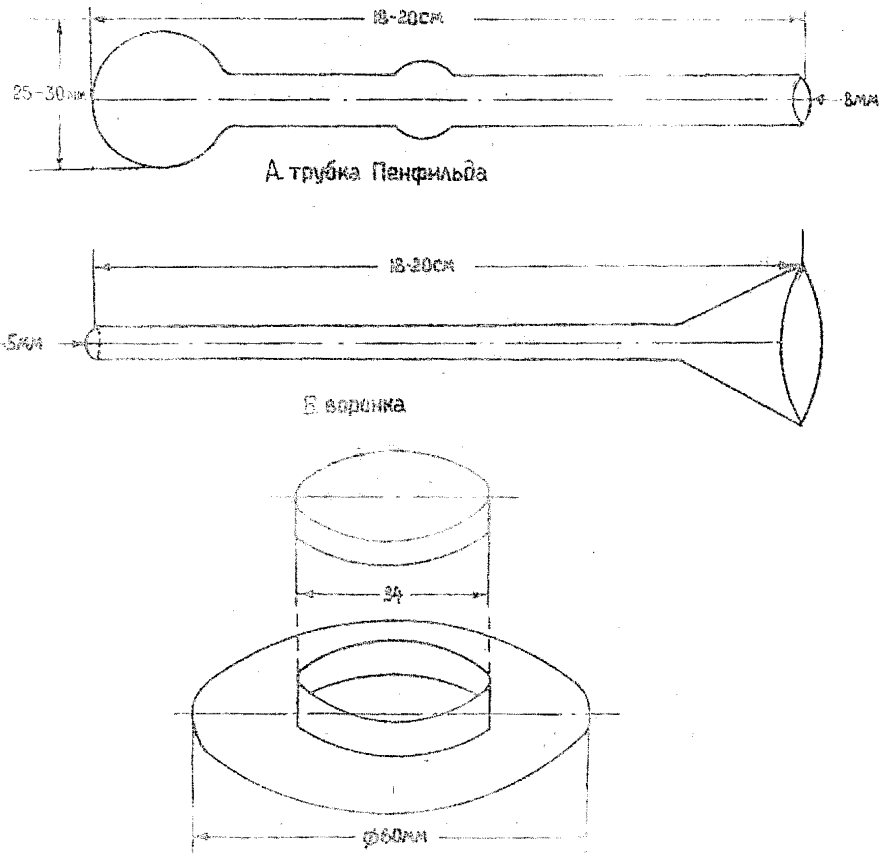

Рис. 3. Трубка Пенфильда, воронка [illegible]

Ход анализа

I. Подготовка прибора

Прибор "Минерал-3" подготавливают к измерениям в соответствии с инструкцией к прибору[9]. Положение фотопика L - серии излучения ртути устанавливают с помощью эталонного раствора, содержащего 50 мг ртути в I мл.

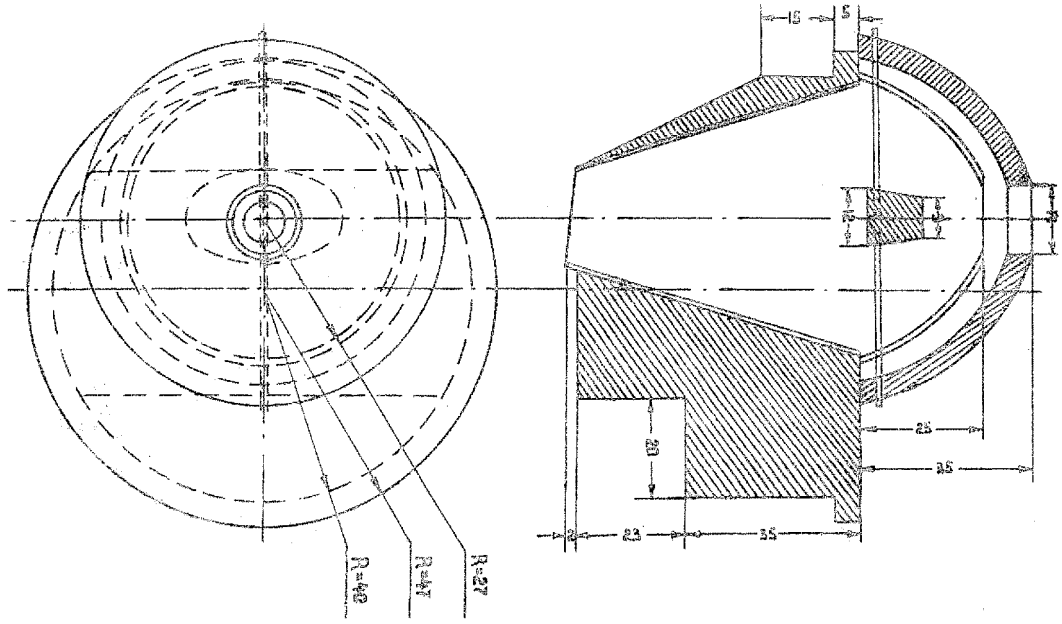

Рис. 3. Мишень с выходным коллиматором.

Мишень выполнена из олова. Защитный конус и коллиматор выполнены из свинца. Стенки отверстия облицованы кадмием (толщина – 1 мм).

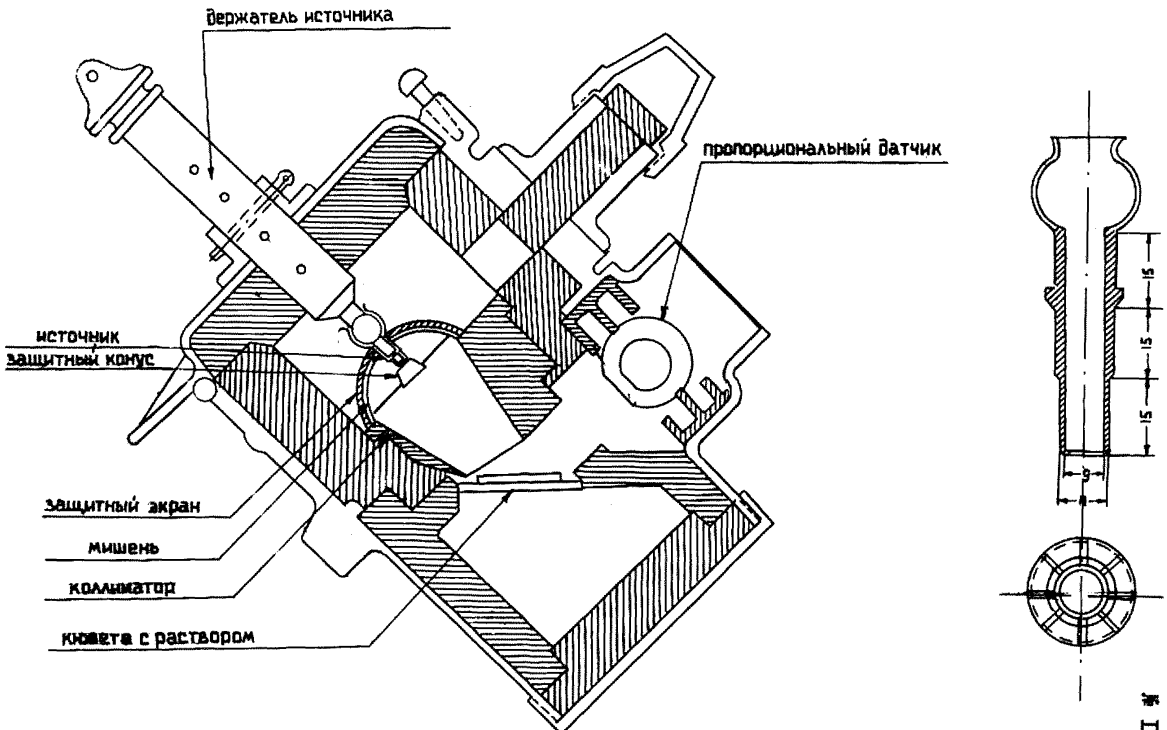

Рис. 4. А – Конструктивные изменения в штативе прибора "Минерал-3",
Б – Цанга держателя источника.

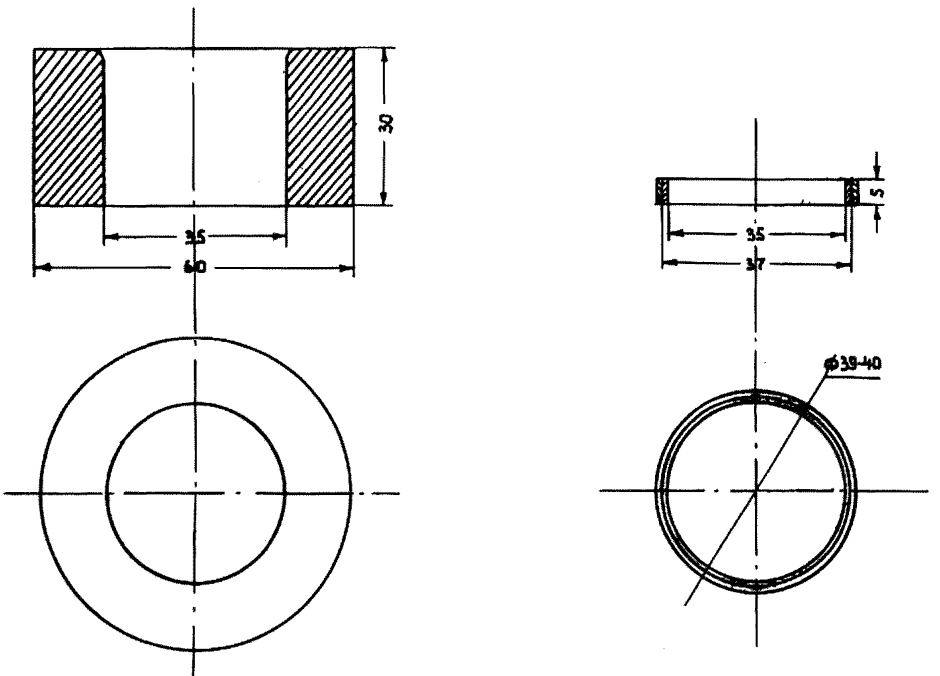

Рис. 5. Оборудование для изготовления лавсановых крышек.
А – форма для штамповки крышек;
Б – алюминиевые кольца для крепления лавсановой пленки.

I. Подготовка проб к анализу

Навеску истертой до крупности -0,074 мм (-200 меш) пробы 0,1 – 1,0 г (в зависимости от предполагаемого содержания ртути[x]) всыпают через стеклянную воронку с оттянутым концом в нижний шарик трубки Пенфильда, следя за тем, чтобы частицы пробы не попали на цилиндрическую часть трубки. Всыпают в шарик 0,5 – 1 г железа и, осторожно вращая трубку вокруг оси, перемешивают пробу с железом.

3. Дистилляция ртути

Держа трубку Пенфильда с навеской пробы почти горизонтально, постепенно разогревают шарик трубки в пламени газовой горелки. Непрерывно вращая трубку, разогревают шарик с пробой до красного каления и продолжают прокаливание еще 2 – 3 минуты[xx]. Налет ртути в виде серого кольца осаждается на стенках трубки между шариком и кольцом, образованным конденсированной влагой. Окончив отгонку (но не вынимая шарик из пламени), расплавляют часть трубки, примыкающую к шарику, и при помощи тигельных щипцов отделяют шарик. Конец трубки заплавляют, и трубка приобретает форму пробирки. При отделении шарика зеркало ртути не должно соприкасаться с пламенем, так как при этом возможна потеря ртути. Нужно также следить, чтобы конденсированная влага не стекала обратно на раскаленное стекло.

Для каждой новой партии проб отгоняют ртуть из эталонного образца, содержащего 1% ртути. Это необходимо для контроля методики, в первую очередь полноты дистилляции (отгонки) ртути из проб.

4. Растворение ртути в азотной кислоте

В остывшую трубку вливают из бюретки 2 мл подогретой на водяной бане концентрированной азотной кислоты, обмывая ею стенки трубки. Полученный раствор переносят во фторопластовую кювету и закрывают лавсановой крышкой.

x) При содержании ртути 0,01 – 1% обычно берут навеску 1 г; при содержании до 2% и выше навеска составляет 0,5 г.

xx) Для отгонки ртути можно использовать специальную печь, в которую одновременно помещают десять трубок[8].

5. Определение содержания ртути

Кювету с раствором устанавливают в прободержатель штатива прибора "Минерал-3" таким образом, чтобы раствор находился под потоком возбуждающего излучения. Измеряют скорость счета, делая два одноминутных измерения. В начале и в конце рабочего дня, а также через каждые I5 – 20 определений измеряют с той же экспозицией скорость счета от эталонного раствора, содержащего 5 мг ртути в I мл, и "фонового" раствора (не содержащего ртути). В качестве фонового раствора можно использовать не только азотную кислоту, но и водопроводную воду, так как их рассеивающие свойства идентичны (рис. 6).

Результаты измерений вносят в рабочий журнал. Форма записи показана в табл. 3.

Таблица 3

Форма записи измерений

№№ пп	№№ трубки	№ пробы	Вес пробы г	Продолжительность измерений мин.	Скорость счета имп/мин	Средняя скорость счета $\vartheta_{пр}$	$\Delta\vartheta_{пр}$	$C_{пр}$, %
I	2	3	4	5	6	7	8	9
I	I	фоновая	–	I	8820 8980	8900	–	–
2	2	эталон I%-ный	I	I	28360 28230	28295	I9395	–
3	2I	957	I	I	93I0 9320	93I5	4I5	0,02
4	24	998	I	I	I3400 I3490	I3450	4550	0,23
5	22	44057	0,5	I	I3950 33660	33800	24900	2,56

6. Вычисление результатов определения

По результатам двукратных измерений вычисляют среднюю скорость счета от раствора исследуемой ($\vartheta_{пр}$) и эталонной ($\vartheta_{эт}$) проб и от фонового ($\vartheta_{ф}$) раствора.

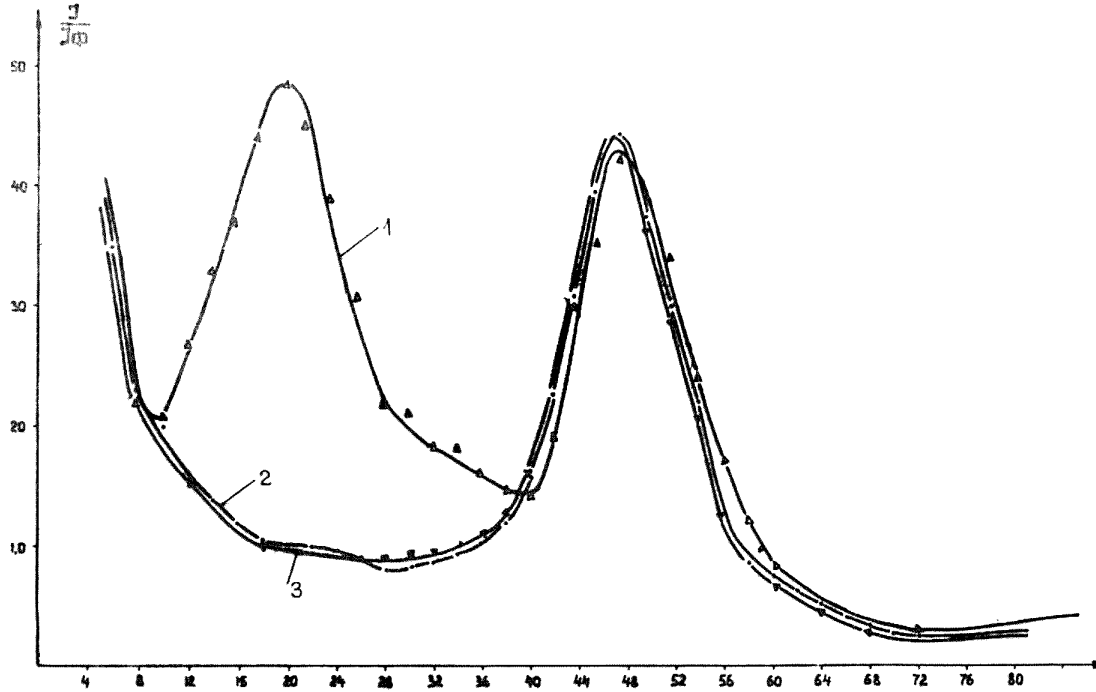

Рис. 6. Спектры характеристического излучения ртути и рассеянного излучения.
I - I%-ный раствор ртути (2 мл); 2 - фон кислота; 3 - фон вода.

№ 135-ЯФ

Интенсивность аналитической линии ртути, содержащейся в исследуемой ($\Delta\vartheta_{пр}$) и в эталонной ($\Delta\vartheta_{эт}$) пробах, определяют из выражений:

$$\Delta\vartheta_{пр} = \vartheta_{пр} - \vartheta_{ф}$$

$$\Delta\vartheta_{эт} = \vartheta_{эт} - \vartheta_{ф}$$

Содержание ртути в исследуемой пробе ($C_{пр}$) рассчитывают по формуле:

$$C_{пр} = K \frac{\Delta\vartheta_{пр}}{P_{пр}},$$

где $P_{пр}$ – вес пробы, г;

K – коэффициент, определяемый по результатам измерения эталонных проб: $K = \frac{C_{эт} \cdot P_{эт}}{\Delta\vartheta_{эт}}$

$P_{эт}$ – вес эталонной пробы, г.

Пример расчета содержания ртути в пробах (см. табл. 3):

$$K = \frac{C_{эт} \cdot P_{эт}}{\Delta\vartheta_{эт}} = \frac{I \cdot I}{I9390} = 5{,}I5 \cdot I0^{-5}$$

проба 957: $C_{пр} = 5{,}I5 \cdot I0^{-5} \cdot 4I5 = 0{,}02I\%$

проба 44057: $C_{пр} = \frac{5{,}I5 \cdot I0^{-5} \cdot 24900}{0{,}5} = 2{,}56\%$.

Техника безопасности

При выполнении анализа необходимо соблюдать правила техники безопасности, предусмотренные для работы с радиоактивными источниками. Подробно эти вопросы изложены в инструкции по эксплуатации прибора "Минерал-3"[9].

Необходимо также соблюдать правила безопасности при работе с азотной кислотой и ртутью, изложенные в инструкции по технике безопасности в химических лабораториях[3].

Литература

I. Анализ минерального сырья. Госхимиздат, М.,I956.

2. Долежал Я. и др. Методы разложения горных пород и минералов. Изд. "Мир", М., I968.

3. Костин Н.В. Техника безопасности работы в химических лабораториях. Изд. МГУ, М., I968.

4. Лосев Н.В. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. Изд. "Наука", М., 1969.

5. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ, ВИМС, М., 1973.

6. Объемное определение ртути в минеральном сырье титрованием роданистым аммонием. Инструкция НСАМ № 19-Х, ВИМС, М., 1966.

7. Определение ртути в рудах и горных породах по интенсивности окраски смешанного осадка ртутно-медно-йодистого комплекса и однойодистой меди. Инструкция НСАМ № 18-Х, ВИМС., М.,1968.

8. Полярографический метод определения ртути с применением специальной печи для дистилляции (отгонки) ртути. Сборник "Методические материалы для лабораторий геологических организаций". Вып. 4, М., 1972.

9. Техническое описание и инструкция по эксплуатации рентгенорадиометрического анализатора "Минерал-3", 1967.

10. Упрощенное определение ртути в рудах и горных породах. Инструкция НСАМ № 28-Х, ВИМС, М., 1966.

11. Флуоресцентное рентгенорадиометрическое определение ртути в карбонатах и карбонатно-глинистых породах. Инструкция НСАМ № 94-ЯФ, ВИМС, М., 1969.

12. Якубович А.Л., и др. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. Атомиздат, 1973.

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

Заказ № 36. Л-29833. 19/XI-75г.
Объем 0,7 уч.-изд.л. Тираж 450

Ротапринт ОЭП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

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