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




Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 94-ЯФ

# РТУТЬ

МОСКВА
1969

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГТК 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.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Ядерно-физические методы
Инструкция № 94-ЯФ

# ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В КАРБОНАТАХ И КАРБОНАТНО-ГЛИНИСТЫХ ПОРОДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1969 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 94 - ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 16 от 23.XI.69 г.)

Председатель НСАМ В.Г.Сочеванов

Председатель секции ядерно-физических методов А.Л.Якубозич

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № 94 - НФ рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 16 от 23 июня 1969 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 сентября 1969 г.

# ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В КАРБОНАТНЫХ И КАРБОНАТНО-ГЛИНИСТЫХ ПОРОДАХ[x/]

Ртуть определяют флуоресцентным рентгенорадиометрическим методом в промежуточных слоях способом "подложки"[3,4,6].

Методика разработана Б.А.Левшиным и В.Г.Милошевской для ускоренного определения ртути в карбонатных и карбонатно-глинистых породах, рудах и концентратах применительно к серийному рентгенорадиометрическому анализатору Минерал-3.

Анализ проводят по $K_{\alpha}$ -линиям характеристического излучения ртути, возбуждаемого радиоактивным источником Tu-170 ($E_x$ =52 кэв; $E_\gamma$ = 84 кэв). Для подавления мешающих излучений с энергией, не возбуждающей к - уровня ртути, между источником Tu-170 и пробой устанавливают свинцовый фильтр с поверхностной плотностью около 1 г/см$^2$. Это увеличивает отношение полезного сигнала к фону, повышает чувствительность и воспроизводимость определений.

Аналитические линии ртути ($Ek_{\alpha_1}$ = 72,8 кэв; $Ek_{\alpha_2}$ = =68,9 кэв) отделяют от аналитических линии других элементов с помощью дифференциальных фильтров из соединений тантала

x/ Внесена в НСАМ комплексной радиометрической партией Туркменской геологической экспедиции УГ СМ СССР, 1969 г.

(Ек-край=67,3 кэв) и рения(Ек-край=71,6 кэв).

Из смеси анализируемого и клеющего веществ изготовляют таблетки в виде плоско-параллельных дисков диаметром 3 см. Поверхностная плотность пробы равна 900 мг/см$^2$. Чтобы учесть влияние состава пробы, применяют "способ гипотетических эталонов" или "способ подложки"[3,5], который заключается в измерении интенсивности излучения от эталона ( $J_{эт}$ ), анализируемой пробы ( $J$ пр) и подложки, экранированной эталоном ( $J_{п.эт.}$) и пробой ( $J_{п.пр.}$). Подложка представляет собой таблетку, приготовленную из смеси окиси ртути с парафином или полистиролом.

Определению ртути флуоресцентным рентгенорадиометрическим методом мешают вольфрам ($K\beta_2$), рений ($K\beta_{1-2}$), осмий ($K\beta_1$), золото ($K\alpha_1$) и таллий ($K\alpha_2$).

Присутствие в пробах вольфрама и осмия до 1% не влияет на результат анализа. В присутствии остальных мешающих элементов получаются завышенные результаты (см. табл. 1).

Таблица 1

Количество ртути, эквивалентное 1% мешающего элемента (ртутный эквивалент)

| Мешающий элемент, 1% | Золото | Рений | Тантал |
|---|---|---|---|
| Эквивалентное содержание ртути, % | 0,5 | 0,2 | 0,07 |

Настоящая методика не предусматривает предварительного определения мешающих элементов и поэтому применима, если эти элементы присутствуют в количествах, не превышающих 0,25 от содержания ртути, что можно проконтролировать полуколичественным спектральным анализом. Если же мешающие элементы присутствуют в значительных количествах и содержание их известно, то методика может быть применена для ориентировочного определения ртути, но при этом из результата определения вычитают поправку, которую находят, умножая содержание мешающего элемента на его ртутный эквивалент.

Методика рекомендуется для определения ртути в известково-кальцитовых, мергельных и песчаных породах при содержании ее от 0,025% и выше. Практически методика опробована до содержания 7% Hg .

Таблица 2

Допустимые расхождения[2]

| Содержание Hg , % | Допустимые расхождения, %отн. |
|---|---|
| 0,02-0,049 | 40 |
| 0,05-0,099 | 29 |
| 0,10-0,199 | 25 |
| 0,20-0,499 | 19 |
| 0,50-0,99 | 17 |
| 1,00-1,99 | 18 |

По данным исследований авторов методики коэффициент вариации при определении ртути этим методом составляет для содержаний 0,06% Hg - 15%; 0,40% Hg - 2,50%; 2,56 Hg -1,5%.

Реактивы и материалы

1. Кальций углекислый, х.ч. (300 г).
2. Окись ртути или киноварь очищ. (10-15 г).
3. Стронций сернокислый, х.ч. (25 г).
4. Окись алюминия, х.ч. (100 г).
5. Окись железа, х.ч. (100 г).
6. Вольфрам металлический, порошок (20 г).
7. Рений металлический, порошок (20 г).
8. Пятиокись тантала, х.ч. (30 г).
9. Парафин для лабораторных целей, очищенный (100 г).
10. Полистирол в виде пудры (50 г).
11. Стандартные пробы (спектральные эталоны) с известным содержанием ртути, в которых определяют мешающие элементы.
12. Карбонатно-кварцевые смеси или смеси естественных образцов, не содержащих ртути, мешающих элементов и элементов с

большими атомными номерами. Используются для приготовления эталонов и в качестве "пустых" проб.

I3. Поливиниловый спирт для приготовления клеющего вещества. Изготовляется Ереванским заводом химических реактивов в виде сухих белых гранул.

Навеску ПВС 20 г растирают в фарфоровой ступке до порошкообразного состояния и небольшими порциями всыпают в кипящую дистиллированную воду (I л), непрерывно помешивая. После полного растворения (8-I0 минут) полученную жидкость охлаждают до комнатной температуры и часть ее отливают в капельницу. Раствор необходимо хранить в закрытом от пыли и испарения виде. Одного литра раствора достаточно для приготовления I000 таблеток.

I4. Искусственные смеси для определения зависимости $i=f(S_{пр})$, содержащие I% и 5% ртути, приготовленные на основе различных соединений, смешанных с окисью ртути или киноварью:

а/ $Al_2O_3$

б/ $SiO_2$

в/ $CaCO_3$

г/ $Fe_2O_3$

д/2вес.ч. $Fe_2O_3$+I вес.ч.$CaCO_3$ +I вес.ч.$SiO_2$

е/Iвес.ч. $Fe_2O_3$+I вес.ч.$CaCO_3$+I вес.ч.$SrSO_4$ +I вес.ч. $SiO_2$

Эталоны и искусственные смеси приготовляют следующим образом. Навески веществ, взятые с точностью до I мг, всыпают в агатовую ступку, приливают этиловый спирт (на I весовую часть смеси 5 вес. частей спирта) и перемешивают в течение 6-8 часов с небольшими интервалами (5-I0 мин) через каждые 2 часа. Смесь высушивают и из разных мест ее отбирают 4 навески, достаточные для химического или спектрального анализа. Расхождение между результатами определений в навесках не должно превышать 4% относительных. Среднее из четырех определений принимается за истинное содержание ртути в эталоне.

Для изготовления 2-3 таблеток требуется 30 г смеси. На каждой таблетке мягким карандашом надписывают номер смеси (эталона) и содержание ртути. Желательно, чтобы эта-

лон и "пустая" проба были приготовлены из образцов естественных пород, не содержащих ртуть. Полученные смеси, которые служат стандартами, хранят в стеклянных бюксах или флаконах с притертой пробкой. Окись ртути является высокотоксичным веществом. Поэтому при приготовлении эталонов и стандартных смесей необходимо строго придерживаться мер безопасности, предусмотренных специальными инструкциями[2].

15. Подложки (2 шт) - таблетки в виде плоско-параллельных дисков из смеси окиси ртути и парафина (полистирола).

Для приготовления подложек навеску 200-220 мг окиси ртути смешивают с 800 мг парафина или 500 мг полистирола (первая смесь) и 2,200 г окиси ртути с тем же количеством парафина или полистирола (вторая смесь). Смеси прессуют и получают две таблетки; первая используется с эталоном, содержащим 1% ртути, вторая - с эталоном, содержащим 5% ртути.

Практически подложку подбирают таким образом, чтобы:

$$2\Delta_{эт} \approx \Delta_{п.эт},$$

где: $\Delta_{эт.}$ - разность скоростей счета при измерении эталона с двумя фильтрами,

$\Delta_{п.эт.}$ - разность скоростей счета при измерении подложки, перекрытой эталоном.

## Аппаратура

1. Прибор "Минерал-3".

2. Радиоактивный изотоп Tu-170 в виде ампулированного источника, активностью 0,2-0,3 г - экв.радия и размером 12x10 мм.

3. Весы лабораторные ВЛА на 200 г.

4. Пресс гидравлический школьный до 250 кг/см$^2$, изготовленный заводом "Физприбор № 2".

## Ход анализа

### 1. Подготовка проб к анализу.

Эталоны, "пустые" и стандартные смеси, анализируемые

пробы приготовляют в виде плоско-параллельных дисков-таблеток одинакового веса.

В качестве связующего вещества используют раствор поливинилового спирта. Навеску пробы 8,1±0,005 г засыпают в стакан пресс-формы, на дно которого кладут кружочек кальки, и слегка разравнивают. На ровной поверхности пробы выдавливают 10-12 лунок (углублений) и в них наливают раствор поливинилового спирта из расчета 3 капли на 1 г вещества (20-25 капель). Поверх пробы кладут второй кружочек кальки, пресс-форму закрывают поршнем и ставят ее на 2 минуты под пресс (р = 150-200 кг/см$^2$). Осторожно выдавливают спрессованную таблетку на стеклянную пластинку, снимают кальковые кружки и сушат в сушильном шкафу в течение 15-20 минут при 150$^0$С. На высушенной таблетке мягким простым карандашом надписывают номер и вес пробы.

## II. Подготовка прибора к работе.

Прибор "Минерал-3" настраивают на $K_\alpha$ -линии ртути согласно прилагаемой к нему инструкции [4]. Ширину окна дискриминатора и коэффициента усиления выбирают таким образом, чтобы отношение корня квадратного из величины фона к полезному сигналу было наименьшим. Это обеспечивает максимальную чувствительность при анализе. Загрузку счетной схемы прибора проверяют следующим образом. Устанавливая на различную высоту источник, измеряют интенсивность излучения от 1%-ного и 5%-ного эталонов. Вычисляя по 1%-ному эталону содержание ртути в 5%-ном эталоне, добиваются такого положения источника, при котором расхождения между вычисленным и фактическим содержанием ртути минимальны. Если результат расчета занижен, то это значит, что скорость счета слишком велика и появляются просчеты импульсов в схеме. Средняя скорость счета при измерении 1%-ного эталона с рениевым фильтром составляет 320-350 тыс. импульсов. При измерении проб, содержащих 5-7% ртути, необходимо следить, чтобы скорость счета с рениевым фильтром не превышала 500 тыс. имп., т.к. при большей скорости счета появляются просчеты импульсов.

После выбора скоростей счета переходят к юстировке дифференциальных фильтров с помощью таблеток, содержащих по 10% тантала и свинца. Необходимо иметь в виду, что ни в коем случае нельзя юстировать по "пустой" пробе, так как максимум рассеянного излучения составляет 70 кэв, что на 1-1,5 кэв меньше энергии излучения $K_\alpha$ -линии. Фильтры считаются отъюстированными, если величина разбаланса не превышает 0,5%. Правила юстировки изложены в инструкции к прибору "Минерал-3".

III. Определение содержания ртути.

Для анализа используют целлулоидные оправы, которые входят в комплект прибора. В одну из оправ вставляют подложку и устанавливают в наиболее удаленное от оператора гнездо кассеты. Во второе гнездо вставляют пустую оправу. Обе оправы должны быть одинаковой толщины.

Пробу в виде таблетки помещают в третью свободную оправу и при измерениях поочередно устанавливают на пустую оправу и на оправу с подложкой. Кассету помещают в датчик таким образом, чтобы проба полностью находилась под потоком возбуждающего излучения, и измеряют скорость счета от пробы с рениевым ( $N'$ пр) и танталовым ( $N''$ пр) фильтрами, делая по два четырехминутных замера с каждым фильтром. Затем оправу с пробой помещают на оправу с подложкой и измеряют скорость счета от подложки, экранированной пробой, с рениевым ( $N'_{п\,пр}$ ) и танталовым ( $N''_{п\,пр}$ ) фильтрами, делая также по два одноминутных замера. После измерения каждой пары фильтров пробу поворачивают на $180^0$ , чтобы учесть нарушение параллельности плоскостей пробы. Результаты измерения пробы пересчитывают на одну минуту и все замеры усредняют. Таким образом получают значения $N'$ пр, $N''$ пр, $N_{п\,пр}$, $N''_{п\,пр}$ . В начале, середине и конце рабочего дня измеряют "пустую" и эталонную пробы. "Пустую" пробу с подложкой не измеряют.

При содержаниях ртути от 0,1% и выше измеряют пробу с каждым фильтром в течение двух минут.

## IУ. Вычисление результатов.

По результатам измерений пустой пробы определяют среднюю величину разности скоростей счета, измеренных с фильтрами из рения и тантала:

$$\Delta_o = (N_o' - N_o'')_{ср} \qquad (I)$$

Для каждой измеренной пробы (или эталона) вычисляют следующие величины:

I. Среднее значение разности скоростей счета с рениевым и танталовым фильтрами, полученных при измерении без подложки:

$$\Delta_{пр} = (N'_{пр} - N''_{пр})_{ср} \qquad (2)$$

и с подложкой:

$$\Delta_{п+пр} = (N'_{п+пр} - N''_{п+пр})_{ср} \qquad (3)$$

2. Интенсивность характеристического излучения пробы (эталона) :

$$\mathcal{J}_{пр.} = \Delta_{пр} - \Delta_o \qquad (4)$$

3. Интенсивность характеристического излучения подложки при экранировании пробой (эталоном) :

$$\mathcal{J}_{п\cdot пр} = \Delta_{п+пр} - \Delta_{пр} \qquad (5)$$

4. Отношение интенсивностей характеристического излучения подложки, экранированной пробой и эталоном:

$$S_{пр} = \frac{\mathcal{J}_{п\cdot пр.}}{\mathcal{J}_{п\cdot эт}}$$

Соответственно величине $S_{пр.}$ по предварительно построенному графику $i = f(S_{пр})$ находят величину $i$ .

Содержание ртути вычисляют по формуле:

$$C_{пр} = \frac{\mathcal{J}_{пр.}\, C_{эт}}{\mathcal{J}_{эт}\, . i} \qquad (6)$$

Форма записи и вычисление результатов приведены в таблице 3.

Построение графика (рис.)

Величина $S_{пр.}$ характеризует отличие абсорбционных свойств пробы от абсорбционных свойств эталона и рассчитывается как отношение интенсивностей характеристического излучения подложки, экранированной пробой и эталоном.

Таблица 3

Форма записи при флуоресцентном рентгенорадиометрическом анализе в промежуточных слоях способом подложки

| №№ проб | Измерения проб без подложки: скорость счета с фильтрами тыс. имп/мин, Re $N'$ | Ta $N''$ | $\Delta$ пр. $= N' - N''$ | $\Delta$ пр. среднее | $J_{пр.} = \Delta_{ср} - \Delta_0$ | Измерение проб с подложкой: Скорость счета с фильтрами тыс. имп/мин, Re $N'$ | Ta $N''$ | $\Delta_{пр.пр.} = N' - N''$ | $\Delta_{пр.пр.}$ среднее | $J_{пр.пр.} = \Delta_{пр.пр.} - \Delta_{пр}$ | $S_{пр.} = \frac{J_{пр}}{J_{пр\,эт}}$ | $i = f(S_{пр})$ Снимается с графика | $\frac{C_{эт}}{J_{эт}}$ | $\frac{J_{пр}}{i}$ | $C_{пр} = \frac{C_{эт} J_{пр}}{J_{эт}\, i}$ % Hg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| "пустая" | 227,73 | 208,4I | I9,32 | I9,09 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 227,85 | 208,99 | I8,86 | | | | | | | | | | | | |
| эт. 2% Hg | 368,75 | 274,22 | 94,53 | 94,52 | 75,43 | 488,72 | 345,52 | I43,20 | I44,24 | 49,72 | I | I | 0,0265 | | |
| | 369,I3 | 274,6I | 94,52 | | | 492,I6 | 346,87 | I45,29 | | | | | | | |
| 49489 | 4I6,I3 | 297,80 | II8,33 | II8,27 | 99,I8 | 535,I4 | 370,43 | I64,7I | I64,67 | 46,40 | 0,938 | 0,969 | | I02,8 | 2,72 |
| | 4I7,49 | 299,28 | II8,2I | | | 532,99 | 368,36 | I64,63 | | | | | | | |

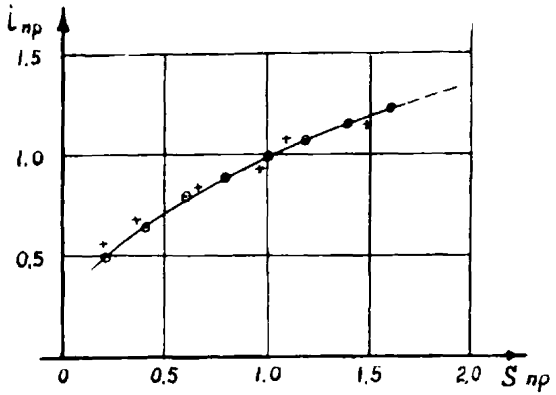


Рис. График зависимости $i_{пр.} = f(S_{пр})$ . Теоретические точки ( o ) расчитаны для $S_{пр}$ = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; I,2; I,4; I,6. Экспериментальные точки (+) расчитаны по формулам (7) и (8).

График может быть получен как экспериментальным, так и расчетным путем.

Для построения графика экспериментальным путем используют искусственные смеси.

Измеряют интенсивности аналитической линии от искусственных смесей и от эталона, содержащих одинаковое количество ртути. По отношению интенсивностей $J_{пр}/J_{эт}$ определяют значение i:

$$i_{пр} = \frac{\frac{J_{пр}}{C_{пр}}}{\frac{J_{эт}}{C_{эт}}} \quad (7)$$

Измеряют интенсивность подложки, экранированной эталоном и поочередно каждой смесью, и определяют отношения:

$$S_{пр.} = \frac{J_{п.пр}}{J_{п.эт}} \quad (8)$$

Определение зависимости $i = f(S_{пр.})$ расчетным путем приведено в Методических указаниях по проведению флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа[3].

Как правило, графики, полученные расчетным и экспериментальным путем, совпадают, и последний строят только для контроля.

## Литература

I. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства геологии СССР, ВИМС, 1968 г.

2. Костин Н.В. Техника безопасности работы в химических лабораториях. Изд-во Московского Университета, 1966 г.

3. Методические указания по проведению флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа. Методические указания НСАМ № 3, 1968 г.

4. Техническое описание и инструкция по эксплуатации рентгенорадиометрического анализатора "Минерал-3".

5. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржиялговский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. Атомиздат, 1969 г.

# 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 |
| П. | Полный анализ | Полные анализы горных пород и минералов. | Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5% | |
| Ш. | 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 |
| УП. | 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. | |
| УШ. | Качественный анализ | Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье. | Точность определения не нормируется | |

gost.e-ecolog.ru