

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



Научный совет по аналитическим
методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 137-ЯФ

МЫШЬЯК

Москва
1975

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

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлением 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 1 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 № 137-ЯФ

**ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИ-
ЧЕСКОЕ 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 18.11.74г) 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 Тс - 170 и промежуточной мишени из кадмия^{3,7}. Определение ведут по K_{α_1} , K_{α_2} - линиям мышьяка на рентгенорадиометрической установке АРР-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/см².

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^I, 1% которого эквивален-

^{X)} Внесена в НСАМ лабораторией физико-химических методов КИМСа, 1972 г.

^{XX)} Можно использовать установку "Минерал-3".

№ 137-ЯФ
тен 0,20 – 0,25% мышьяка, ничтожно, то их влиянием на ин-
тенсивность излучения мышьяка можно пренебречь. Свинец мо-
жет встречаться в мышьяково-полиметаллических породах.

Настоящая методика, разработанная Н.М. Мусаевым, Г.Г. Туракадзе и О.М. Мдивнишвили, рекомендуется для определения мышьяка в рудах, минералах и продуктах их технологической переработки при содержании его от 0,1 до ~ 75% (As). Метод проверялся на пробах мышьяковистых месторождений. По точности результаты определения соответствуют допустимым расхождениям при анализе проб по III категории.

Таблица I
Допустимые расхождения⁴

Содержание мышьяка, %	Допустимые расхождения, отн. %
2 – 4,99	6,5
I – 1,99	II
0,5 – 0,99	15
0,2 – 0,499	21
0,1 – 0,199	28

Таблица 2

Расхождения между основными и повторными
определениями по данным авторов

Содержание мышьяка %	Среднеквадратичные расхождения ⁵ отн. %	Запас точности	
		I	II $\frac{D}{2\sqrt{2} \tau}$
60 – 69,99}	0,46		
50 – 59,99}			
40 – 49,99	0,64		
30 – 39,99	0,75		
20 – 29,99	0,79		
10 – 19,99	0,93		
5 – 9,99	1,46		
2 – 4,99	2,1		
		I, I	

I	2	3
I - 1,99	3,6	I,I
0,5 - 0,99	5,2	I,0
0,2 - 0,499	7,1	I,I
0,1 - 0,199	8,5	I,2

Реактивы и материалы

- I. Никель углекислый х.ч..
2. Окись галия х.ч. $\frac{1}{2}$, 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. Парaffин х.ч.
10. Калька

II. Чертежная бумага

12. Искусственные эталонные пробы, изготовленные на основе универсального наполнителя (пустой пробы), состав которого указан ниже, и окиси мышьяка.

Аппаратура и оборудование

A. Выпускаемое промышленностью

- I. Рентгенорадиометрический анализатор АМР-1 ("Феррит").
2. Радиоактивный изотоп Ту - I⁷⁰ в виде ампулированного источника излучения активностью 0,5 - 0,3 г.экв.-радия.
3. Весы аналитические АДВ-200.
4. Пресс гидравлический на 150-200 кг/см² (школьный пресс, выпускаемый заводом "Физприбор").
5. Ступки фарфоровые с пестиками.
6. Ступки агатовые или яшмовые с пестиками (\varnothing 15-20 см).
7. Фарфоровые тигли емкостью 5 мл.
8. Прессформа, входящая в комплект прибора "Минерал-3"

B. Специально изготавливаемое

- I. Оправа из плексигласа (рис. I).

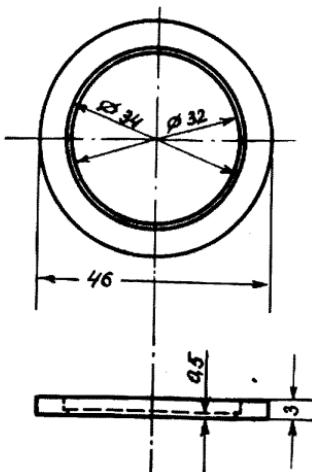


Рис. I. Оправа прободержателя из плексигласа.

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 плоско-параллельных дисков одинакового диаметра (34 мм) с одинаковой для всех и равномерной поверхностной плотностью.

Навеску 0,03 г истертоей 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 мягким состоянии, помещают в прессформу, на дно которойложен 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-

№ 137-я⁴
тели для юстировки фильтров и фильтры, помещая на дно прес-
сформы вместо чертежной бумаги кальку для меньшего погло-
щения излучения.

Эталонные пробы готовят на основе универсального много-
компонентного наполнителя, рассчитанного по наиболее вероят-
ному соотношению элементов, встречающихся в природных мышья-
ковистых минералах в зависимости от степени их распрос-
траненности^{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 эталон-
ных проб, приготовленных на основе этого наполнителя и сое-
динения мышьяка (As_2O_3), показывает, что зависимость чис-
ла регистрируемых импульсов от содержания мышьяка прямо-
линейна (рис. 2).

II. Подготовка прибора

Прибор АХР-1 ("Феррит") проверяют и настраивают по при-
лагаемой к нему инструкции². Критерием оптимальности усло-
вий при настройке прибора (расстояние от источника до про-
бы, от детектора до пробы, ширина окна дискриминатора) яв-
ляется 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 "Мине-
рал-3"⁶. Для юстировки используют излучатели из селена и
из цинка.

IV. Определение содержания мышьяка

1. 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.

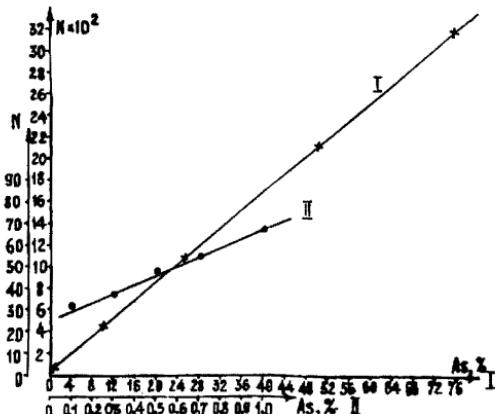


Рис.2. Градуировочный график.

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

№ проб	Фильтр Cs	Фильтр Ce		\bar{N}_1	\bar{N}_2	$\bar{N}'' - \bar{N}'$	K	As, %
		N'_1	N'_2					
I. I25 ^{x)}	689	702	3791	3803	696	3797	3101	$K = \frac{3122}{3101} = 1,00677$
2. II55	337	347	1492	1500	342	1496	1154	75,00

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

1. Беляков Л.Т., Мареева З.И. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Вып.44. Мышьяк, М., 1961.
2. Инструкция по работе с прибором АМР-1 ("Феррит"). М., 1967.
3. Методические указания по проведению флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа. Методические указания НСАМ № 3. ВИМС, М., 1968.

4. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. ВИМС, НСАМ, М., 1973.

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 (12), серия технологическая. Тбилиси, 1971.

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

7. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржиялговский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. Атомиздат, М., 1973.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х }	№ 103-Х
№ 53-Х	
№ 92-Х	№ 113-Х
№ 96-Х	№ 115-Х
№ 9-ЯФ	№ 116-ЯФ
№ 13-Х	№ 119-Х

Заказ № 38. Л-29831. 19/II-75г.
Объем 0,4 уч.-изд.к. Тираж 450

КЛАССИФИКАЦИЯ
лабораторных методов анализа минерального сырья
по их назначению и достигаемой точности

Като- рия ана- лиза	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффи- циент к допускам
I	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 5 раза меньше допусков	0,33
II	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в преде- лах 99,5-100,5%	
III	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геоло- гических проб при раз- ведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах	Ошибки анализа должны учладываться в допуски	I
IV	Анализ техноло- гических продук- ттов	Текущий контроль тех- нологических процес- сов:	Ошибки анализа могут учладываться в расширен- ные допуски по особой до- говоренности с заказчи- ком	I-2
V	Особо точный анализ геохими- ческих проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутни- ков" при близких к кларковым содержаниях	Ошибка определения не должна превышать полови- ны допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с за- казчиком	0,5
VI	Анализ рядовых геохимических проб	Анализ проб при гео- химических и других исследованиях с повы- шенней чувствительно- стью и высокой произ- водительностью	Ошибка определения должна учладываться в удвоенный допуск; для низких со- держаний, для которых до- пуски отсутствуют - по до- говоренности с зака- зчиком	
VII	Полуколичест- венный анализ:	Качественная характери- стика минерального сырья с ориентировоч- ным указанием содержа- ния элементов, приме- няемая при металломет- рической съемке и др. поисковых геологиче- ских работах	При определении содержа- ния элемента допускают- ся отклонения на 0,5- 1 порядок.	
VIII	Качественный анализ	Качественное определе- ние присутствия эле- мента в минеральном сырье	Точность определения не нормируется	