

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 № 135-ЯФ

РТУТЬ

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 1954г. № 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 ДИСТИЛЛАЦИЕЙ 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 Пенфильтра 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 тульи-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.

№ 135-ЯФ

кую контрастность (соотношение сигнал фон) аналитической линии (рис. I). Аналитическая линия регистрируется с помощью пропорционального детектора типа СРПО-12 или СИ-6Р.

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

На аналитическую линию $\frac{1}{\lambda}L$ - серий ртути накладывается линия К - серия мышьяка ($E_K = 10,6$ кэв). Однако присутствие мышьяка в порошковых пробах не отражается на результатах определения ртути, так как при прокаливании навески мышьяк и его окислы улетучиваются из трубы. Практически присутствие до 4% мышьяка в порошковых пробах не влияет на результаты анализа.

Ртуть определяют в промежуточных по поверхностной плотности слоях⁴ относительным методом, сравнивая интенсивность аналитических линий от эталонного и исследуемого растворов.

Разработанная Д.Я. Колтовым, 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 0,01 - 5%.

Допустимые расхождения⁵

Таблица I

Содержание ртути, %	Допустимые расхождения отн. %
1,0 - 1,99	15
0,5 - 0,99	17
0,2 - 0,499	20
0,1 - 0,199	26
0,05 - 0,099	32
0,02 - 0,049	40
0,01 - 0,019	49

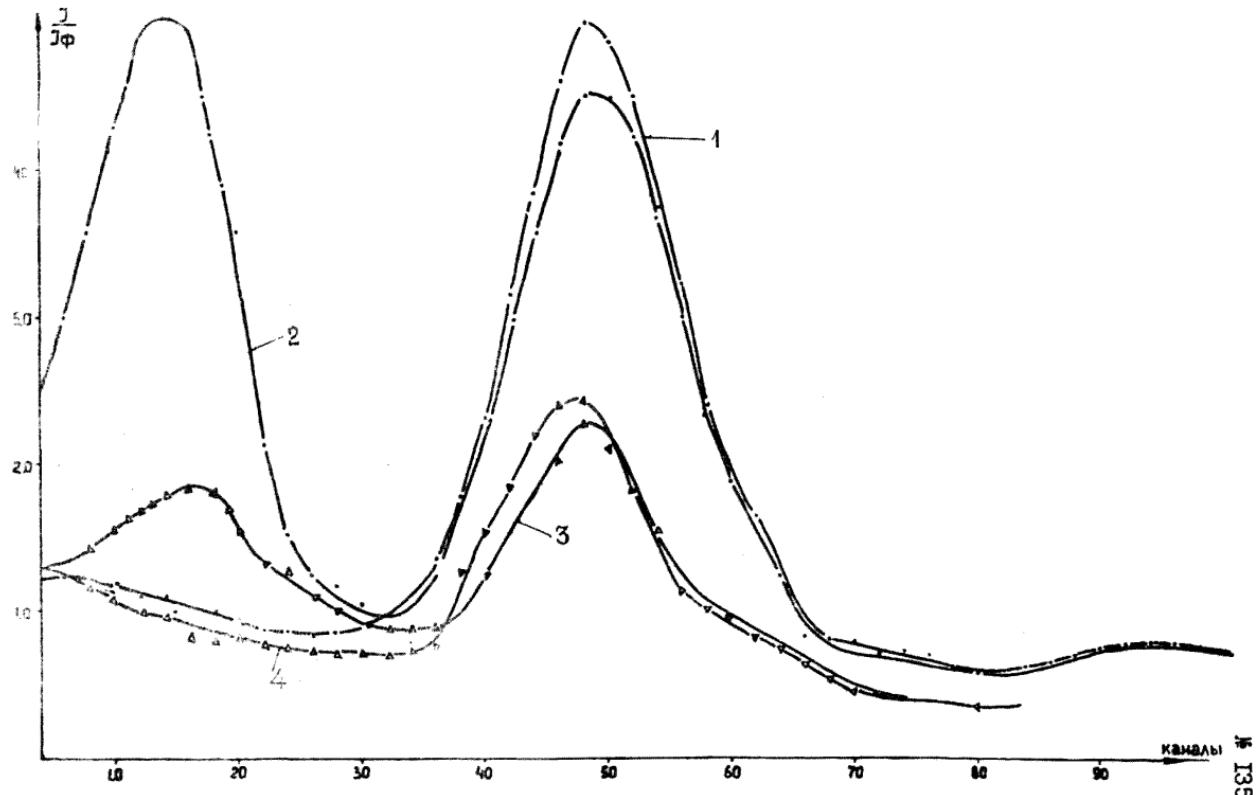


Рис. I. Спектры характеристического и рассеянного излучения от порошковых проб (2,8 г) и от раствора (2 мл).

I - раствор пустой пробы; 2-1%-ный раствор ртути; 3-порошок, содержащий 1% ртути; 4 - порошок пустой пробы.

Методика испытывалась на пробах ртутных месторождений юга Киргизии в диапазоне содержаний ртути от 0,01 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 $\bar{\sigma}$ отн. %	Запас точности $\frac{D}{2\sqrt{2}\bar{\sigma}}$
1,0 - 1,99}	3	1,90
0,5 - 0,99}		
0,2 - 0,499}	6	1,37
0,1 - 0,199}		
0,05 - 0,099}	11,5	1,12
0,02 - 0,049}		
0,01 - 0,019	23	0,75

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная $d^{\text{x}} 1,35 - 1,40$.
2. Железо, восстановленное водородом (порошок).
3. Эталонные растворы ртути, приготовленные растворением металлической ртути в азотной кислоте. Содержание ртути в эталонных растворах - 5 мг в 1 мл и 50 мг в 1 мл.
4. Эталонный образец (порошковая проба), содержащий 1% ртути.

x) d - относительная плотность.

Аппаратура и оборудование

А. Выпускаемое промышленностью

1. Рентгенорадиометрический анализатор "Минерал-З"⁹.
2. Пропорциональный детектор типа СРНО-12 или СИ-6Р.
3. Радиоактивный изотоп туллий-170 в виде ампулированного источника активностью 0,05 – 0,10 г экв. радия.
4. Весы лабораторные ВЛА-200.
5. Газовая паяльная горелка.

Б. Специально изготовленное

1. Электрическая печь⁸.
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 изготавливают из лавсановой пленки толщиной 0,06 мм с помощью просечки и вкладыша, входящих в комплект прибора "Минерал-З", и специально изготовленной 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 изготавливают из листового олова прокаткой до толщины 1 мм. Конический коллиматор отливают из свинца.
6. Цангодержателя источника (рис. 4 Б). Размещение всех узлов в штативе прибора "Минерал-З" показано на рис.4 А. Прямое излучение источника экранируется свинцовым конусом.

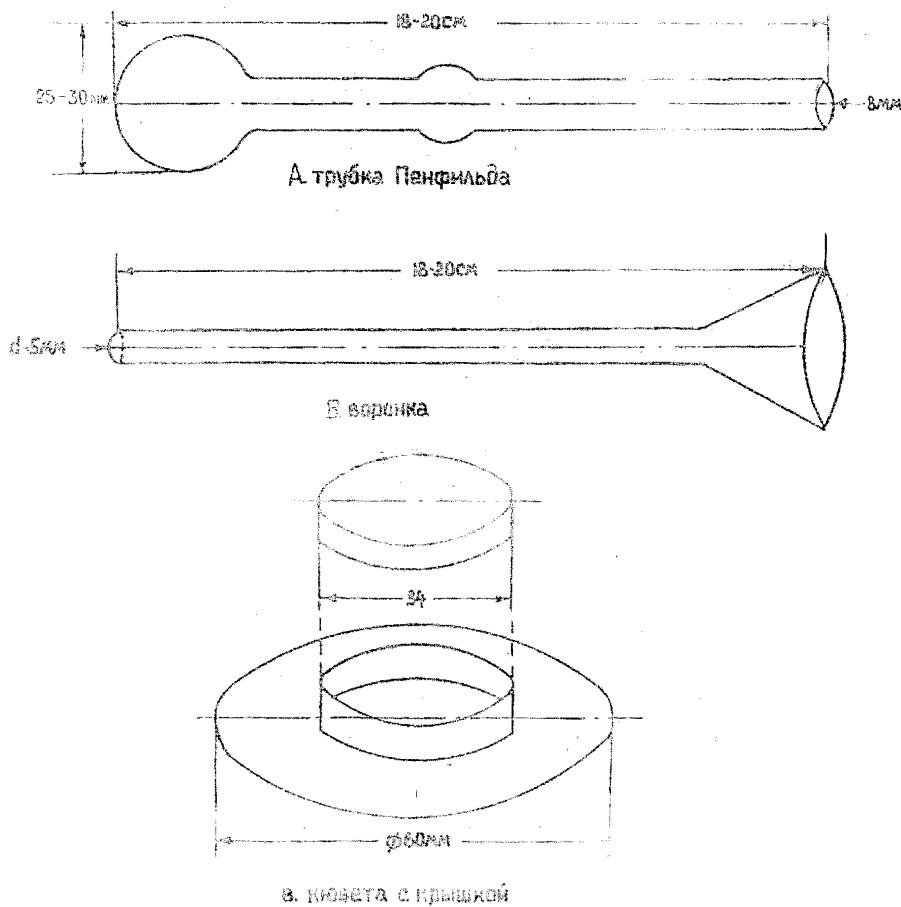


Рис. 3. Трубка Пенфильда, воронка, кювета с крышкой.

Ход анализа

I. Подготовка прибора

Прибор "Минерал-3" подготавливают к измерениям в соответствии с инструкцией к прибору⁹. Положение фотопика L - серий излучения ртути устанавливают с помощью эталонного раствора, содержащего 50 мг ртути в 1 мл.

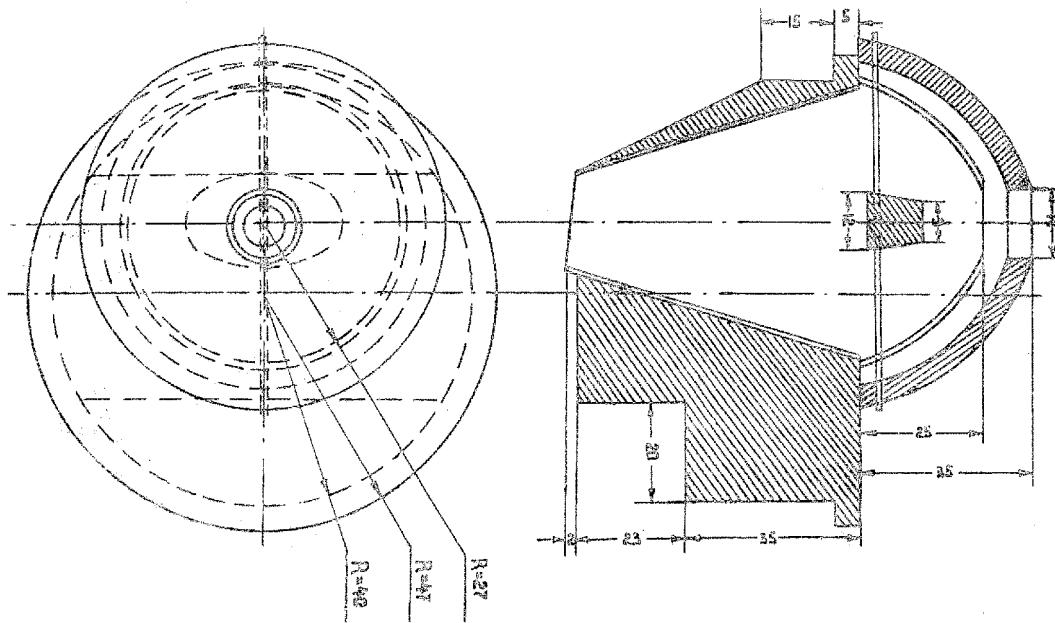


Рис. 3. Мишень с выходным коллиматором.

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

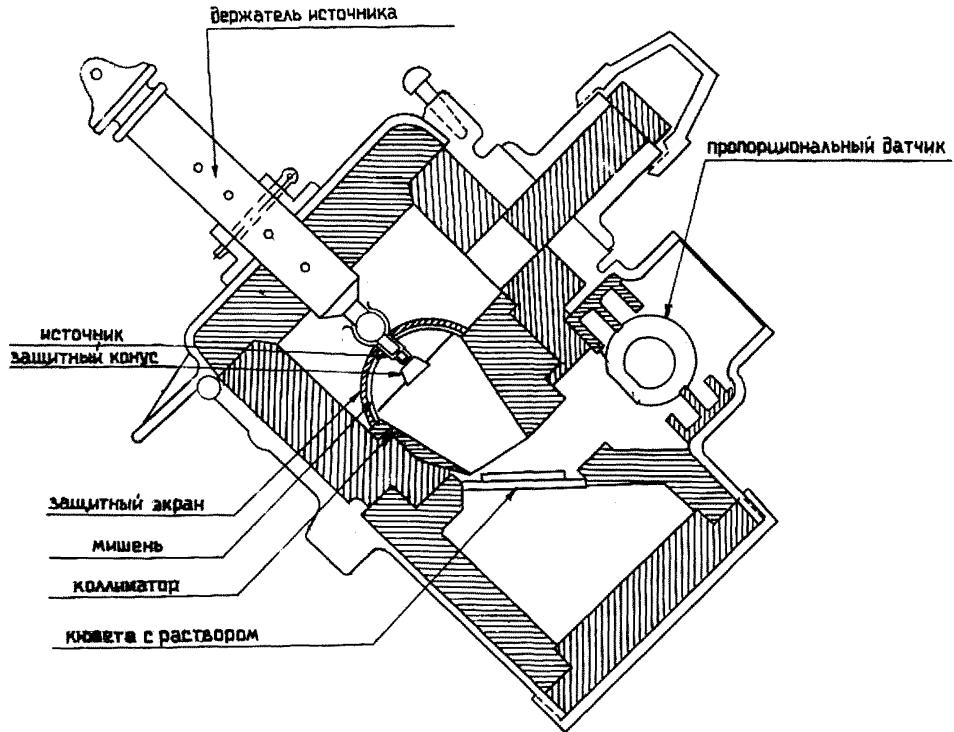
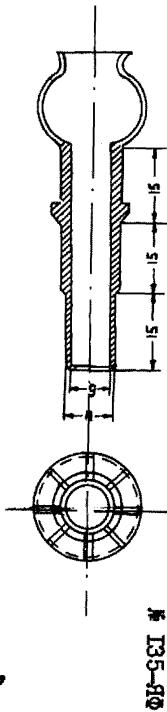


Рис. 4. А - Конструктивные изменения в штативе прибора "Минерал-3",
Б - Цанга держателя источника.



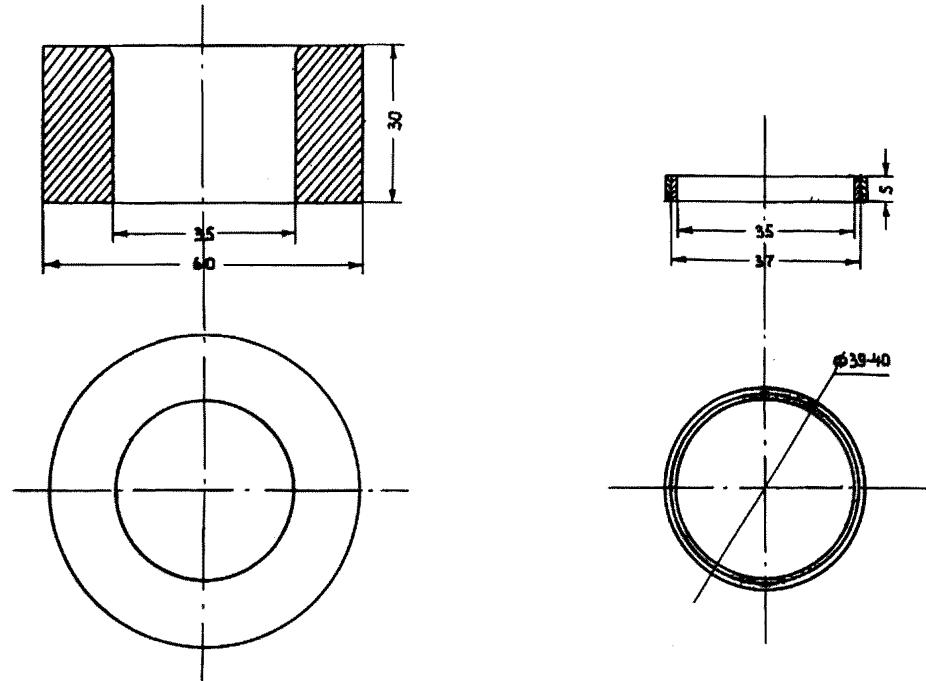


Рис. 5. Оборудование для изготовления лавсановых крышек.

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 трубы. 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 трубы 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 трубы между шариком и кольцом, образованным конденсированной влагой. Окончив отгонку (но не вынимая шарик из пламени), расплавляют часть трубы, примыкающую к шарику, и при помощи тигельных щипцов отделяют шарик. Конец трубы 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 ее стенки трубы. 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 трубок⁸.

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 однominутных измерения. В начале и в конце рабочего дня, а также через каждые 15 - 20 определений измеряют с той же экспозицией скорость счета от эталонного раствора, содержащего 5 мг ртути в 1 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	№ труб ки	№ пробы	Вес проб г	Про- тель- ность изме- рений мин.	Ско- рость сче- та имп/ мин	Средняя скорость счета $\bar{S}_{\text{пр}}$	$\Delta \bar{S}_{\text{пр}}$		$C_{\text{пр}}, \%$
							1	2	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	1	фоновая	-	I	8820 8980	8900	-	-	
2	2	эталон 1%-ный	I	I	28360 28230	28295	19395	-	
3	21	957	I	I	9310 9320	9315	415	0,02	
4	24	998	I	I	13400 13490	13450	4550	0,23	
5	22	44057	0,5	I	13950 33660	33800	24900	2,56	

6. Вычисление результатов определения

По результатам двухкратных измерений вычисляют среднюю скорость счета от раствора исследуемой ($\bar{S}_{\text{пр}}$) и эталонной ($\bar{S}_{\text{эт}}$) проб и от фонового ($\bar{S}_{\text{ф}}$) раствора.

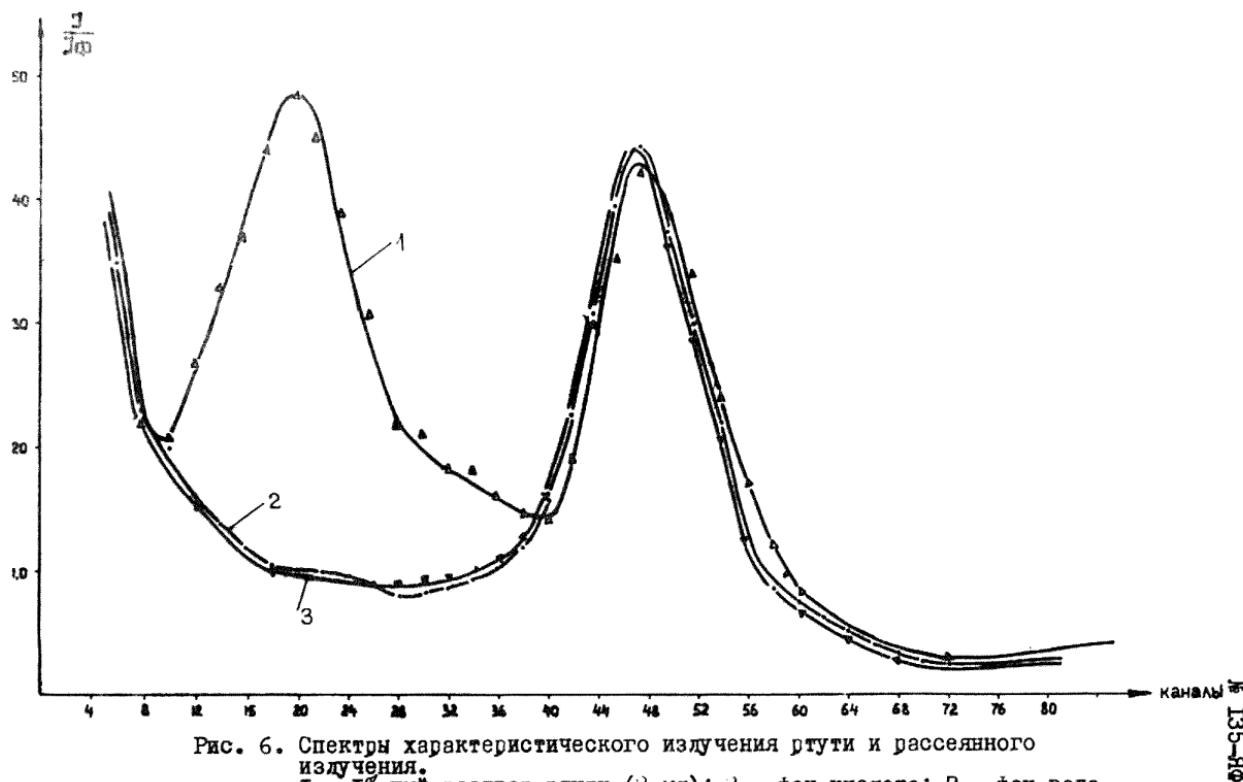


Рис. 6. Спектры характеристического излучения ртути и рассеянного излучения.
1 - 1%-ный раствор ртути (2 мл); 2 - фон кислота; 3 - фон вода.

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

$$\Delta \mathcal{I}_{\text{пр}} = \mathcal{I}_{\text{пр}} - \mathcal{I}_{\text{ф}}$$

$$\Delta \mathcal{I}_{\text{эт}} = \mathcal{I}_{\text{эт}} - \mathcal{I}_{\text{ф}}$$

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

$$C_{\text{пр}} = K \frac{\Delta \mathcal{I}_{\text{пр}}}{P_{\text{пр}}} ,$$

где $P_{\text{пр}}$ — вес пробы, г.

K — коэффициент, определяемый по результатам измерения эталонных проб: $K = \frac{C_{\text{эт}} \cdot P_{\text{эт}}}{\Delta \mathcal{I}_{\text{эт}}}$

$P_{\text{эт}}$ — вес эталонной пробы, г.

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

$$K = \frac{C_{\text{эт}} \cdot P_{\text{эт}}}{\Delta \mathcal{I}_{\text{эт}}} = \frac{I \cdot I}{19390} = 5,15 \cdot 10^{-5}$$

проба 957: $C_{\text{пр}} = 5,15 \cdot 10^{-5} \cdot 415 = 0,021\%$

проба 44057: $C_{\text{пр}} = \frac{5,15 \cdot 10^{-5}}{0,5} \cdot 24900 = 2,56\%$.

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-З"⁹.

Необходимо также соблюдать правила безопасности при работе с азотной кислотой и ртутью, изложенные в инструкции по технике безопасности в химических лабораториях³.

Литература

1. Анализ минерального сырья. Гоохимиздат, М., 1956.
2. Долежал Я. и др. Методы разложения горных пород и минералов. Изд. "Мир", М., 1968.
3. Костин Н.В. Техника безопасности работы в химических лабораториях. Изд. МГУ, М., 1968.

№ 135-ЯФ

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 однодиодистой 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.
- II. Флуоресцентное рентгенорадиометрическое определение ртути в карбонатах и карбонатно-глинистых породах. Инструкция НСАМ № 94-ЯФ, ВИМС, М., 1969.
- ІІІ. Якубович А.Л., и др. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. Атомиздат, 1973.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х	№ 103-Х
№ 53-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

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	