

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 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 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 РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИ-
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.XI.74г) и утверждена ВИСом с введением в действие с 1 сентября 1975 г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ^{х)}

Сущность метода

Мышьяк определяют флуоресцентным рентгенорадиометрическим методом по интенсивности его характеристического излучения, возбуждаемого в пробе с помощью радиоактивного изотопа $Tl - I^{70}$ и промежуточной мишени из кадмия^{3,7}. Определение ведут по K_{α_1} , K_{α_2} - линиям мышьяка на рентгенорадиометрической установке АЖР-1 ("Феррит")^{хх)} с применением пропорционального счетчика. Для отделения K_{α_1} - линий мышьяка от K_{α_2} - линий соседних по атомному номеру элементов применяют парную систему дифференциальных фильтров из соединений галлия и германия.

Интенсивность излучения измеряют при поверхностной плотности пробы (таблетки) $3,3 \text{ мг/см}^2$.

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 свинца¹, 1% которого эквивалент-

х) Внесена в ИСАМ лабораторией физико-химических методов КИМСа, 1972 г.

хх) 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 0,1 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 $\bar{\sigma}$ отн. %	Запас точности $\frac{D}{2\sqrt{2} \bar{\sigma}}$
1	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	
10 - 19,99	0,93	
5 - 9,99	1,46	
2 - 4,99	2,1	I, I

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

Реактивы и материалы

1. Никель углекислый х.ч.
2. Окись галлия х.ч. I, 1,0 г
3. Окись германия х.ч., 1,0 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.
10. Калька
11. Чертежная бумага
12. Искусственные эталонные пробы, изготовленные на основе универсального наполнителя (пустой пробы), состав которого указан ниже, и окиси мышьяка.

Аппаратура и оборудование

А. Выпускаемое промышленностью

1. Рентгенорадиометрический анализатор АЖР-1 ("Феррит").
2. Радиоактивный изотоп $Ti - I70$ 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 (\emptyset 15-20см).
7. Фарфоровые тигли емкостью 5 мл.
8. Прессформа, входящая в комплект прибора "Минерал-3"

Б. Специально изготовляемое

1. Оправа из плексигласа (рис. 1).

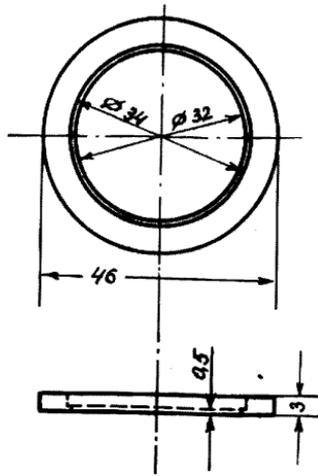


Рис. I. Оправа прободержателя из плексигласа.

Ход анализа

I. Приготовление проб и эталонов

Необходимым условием данного метода является постоянство геометрических условий при калибровке 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 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 готовят эталонные пробы, излуча-

№ 137-нф

тели для юстировки фильтров и фильтры, помещая на дно пресс-формы 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 инструкции². 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 галлия и окиси германия. Фильтры рассчитывают, готовят и юстируют, руководствуясь указаниями в инструкции к прибору "Минерал-З"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 гадия / 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.

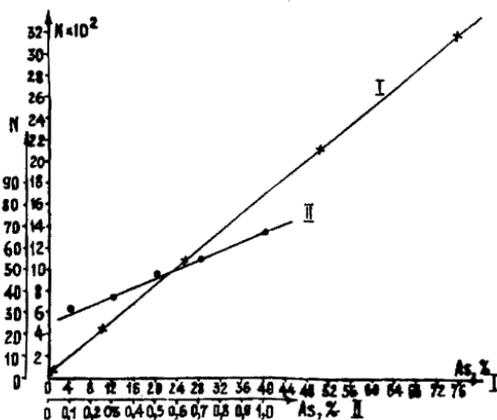


Рис.2. Градуировочный график.

I - высокие содержания мышьяка; II - низкие содержания мышьяка.

При больших содержаниях /целые проценты и более/ мышьяка 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 Ca		фильтр Ce		\bar{N}_1	\bar{N}_2	$\bar{N}'' - \bar{N}'$	K	As, %
		N'_1	N'_2	N''_1	N''_2					
1.	I25 ^{х)}	689	702	379I	3803	696	3797	310I	K=	75,00
2.	II55	337	347	I492	I500	342	I496	II54	= $\frac{3122}{310I}$	27,9I
									= I,00677	

х) 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"^б.

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-I ("Феррит"). М., 1967.
3. Методические указания по проведению флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа. Методические указания НСАМ № 3. ВИС, М., 1968.

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

5. Мусаев Н.М., Туркاذе 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 } № 53-Х } № 92-Х № 96-Х № 9-ЯФ № 13-Х	№ 103-Х № 113-Х № 115-Х № 116-ЯФ № 119-Х

Заказ № 38. Л-29831. 19/ХІ-75г.
Объем 0,4 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 5 раз 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
IV	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком	I-2
V	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
VI	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	
VII	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 0,5-1 порядок.	
VIII	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье	Точность определения не нормируется	