МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЦЕНТРАТЫ ЦИНКОВЫЕ

Методы определения серебра и золота

Издание официальное

БЗ 9—98

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 622.344.6-15 : 543.06 : 006.354 Группа А39

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЦЕНТРАТЫ ЦИНКОВЫЕ

Методы определения серебра и золота

Zinc concentrates.
Methods for the determination of silver and gold

ОКСТУ 1709

ГОСТ
14048.13—80*
Взамен
ГОСТ 14048.13—71

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30.01.80 № 487 дата введения установлена 01.07.81

Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-12—94)

Настоящий стандарт распространяется на цинковые концентраты всех марок и устанавливает пробирно-гравиметрический метод определения массовой доли серебра от 10 до 600 г и золота от 1 до 10 г на 1 т концентрата и пробирно-фотометрический метод определения массовой доли золота от 0,02 до 2 г на 1 т концентрата.

Стандарт соответствует СТ СЭВ 4659—84 в части пробирно-гравиметрического и пробирно-фотометрического методов определения золота и серебра.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1 Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 27329—87.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1.2. Контроль правильности результатов анализа методом добавок проводят не реже одного раза в месяц. Величина добавки должна соответствовать массовой доле элемента в пробе.

Количество параллельных определений с добавкой и без нее должно быть одинаковым.

Результаты анализа считают правильными, если найденная величина стандартной добавки отличается от расчетного содержания не более чем на $0{,}70\sqrt{d_1^2 + d_2^2}$ при $n = 3$ доверительной вероятности $P^1 = 0{,}95$, где d_1 и d_2 — допускаемые расхождения между результатами параллельных определений без добавки и с добавкой.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

1.3. Контроль правильности результатов анализа осуществляют также сопоставлением результатов анализа, полученных по методикам настоящего стандарта и ГОСТ 25363—82, или аттестованной методике, не реже одного раза в месяц, а также при смене реактивов, растворов, после длительного перерыва в работе в соответствии с ГОСТ 14048.2—78.

(Введен дополнительно, Изм. № 2).

1а. Требования безопасности

1а.1. Требования безопасности — по ГОСТ 25363—82 с дополнениями:

- при проведении анализа используются реактивы, оказывающие вредное воздействие на организм человека: кислоты, бура, оксид свинца, нитраты калия и натрия, дигидрохлорид гидразина,

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

* *Переиздание (март 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в сентябре 1985 г., марте 1991 г. (ИУС 12—85, 6—91)*

© Издательство стандартов, 1980
© ИПК Издательство стандартов, 1999

пероксид водорода, толуол. При работе с названными веществами необходимо руководствоваться требованиями безопасности, изложенными в нормативно-технической документации на их изготовление и применение;

- содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны (паров кислот, свинца и его соединений, аэрозолей реактивов, толуола), выделяющихся в ходе анализа, не должно превышать предельно допустимых концентраций по ГОСТ 12.1.005—88; контроль следует осуществлять по методическим указаниям, утвержденным Минздравом СССР, или по ГОСТ 12.1.016—79.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2. ПРОБИРНО-ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Метод основан на сплавлении цинкового концентрата при 1000—1100 °С с шихтой, содержащей металл-коллектор благородных металлов — свинец и флюсы (соду, буру), в присутствии селитры. В результате сплавления получают свинцовый сплав, содержащий серебро и золото, и шлак. Свинец отделяют от золота и серебра путем купеляции сплава на капели при 900—950 °С с получением золото-серебряного королька.

Золото отделяют от серебра посредством растворения серебра в азотной кислоте.

Массу серебра определяют по разности масс королька и золота.

2.1. Аппаратура, материалы и реактивы

Печь электрическая муфельная, обеспечивающая температуру нагрева 1000 °С.

Печь тигельная, обеспечивающая температуру нагрева 1000—1100 °С.

Шкаф сушильный лабораторный.

Термометр термоэлектрический платинородий-платиновый ТПП.

Термометр термоэлектрический хромель-алюмелевый ТХА.

Весы микроаналитические типа СМД-1000 или ВЛМ-1 с погрешностью взвешивания до 0,01 мг.

Весы технические с погрешностью взвешивания до 0,02 г.

Тигли фарфоровые низкие вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 9147—80.

Тигли шамотовые вместимостью 500 $см^3$.

Капели магнезитовые размером верхнего диаметра 35—38 мм, нижнего — 28—30 мм, глубиной 10 мм; капели готовят из смеси, состоящей из 85 % магнезита по ГОСТ 4689—94 и 15 % портландцемента марки не ниже 400 по ГОСТ 10178—85, измельченных до размера частиц, проходящих через сито с сеткой № 0071 по ГОСТ 6613—86 с добавлением 10 % воды, или семи частей магнезита той же крупности с добавлением одной части жидкого стекла. Перед употреблением капели должны быть высушены.

Изложница стальная коническая, верхний диаметр 70 мм, высота 150 мм.

Щипцы стальные для тиглей.

Щипцы стальные для капелей.

Наковальня стальная для отбивки сплава.

Молоток шлифованный для расковки корольков.

Пинцет.

Фольга свинцовая толщиной 0,1—0,3 мм, изготовленная из свинца марки СО по ГОСТ 3778—77 или марки СОО по ГОСТ 22861—93 с массовой долей не более $30 \cdot 10^{-4}$ % серебра.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 (проверенная на отсутствие хлор-ионов) и разбавленная 1 : 4.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1 : 1 и 1 : 7.

Кислота золотохлористоводородная.

Бура по ГОСТ 8429—77, прокаленная.

Сода кальцинированная техническая по ГОСТ 5100—85.

Свинца (II) оксид, содержащий не более $8 \cdot 10^{-5}$ % серебра не более $1 \cdot 10^{-6}$ % золота.

Натрий азотнокислый по ГОСТ 4168—79.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217—77.

Гидразин дигидрохлорид по ГОСТ 22159—76, 4 %-ный раствор.

Серебро марки Ср 999 по ГОСТ 6836—80.

Золото марки ЗЛ 999 по ГОСТ 6835—80 или приготовленное следующим образом: ампулу, содержащую 1—2 г золотохлористоводородной кислоты, вскрывают и соль растворяют в 50—100 $см^3$ воды в колбе вместимостью 250 $см^3$, затем приливают 5 $см^3$ соляной кислоты и выпаривают до сиропообразного состояния. Выпаривание повторяют еще два раза с 2 $см^3$ соляной кислоты до

влажной соли. К остатку приливают 100—150 см³ воды и раствор фильтруют через плотный бумажный фильтр, промывая его 2—3 раза водой, подкисленной соляной кислотой. К фильтрату приливают 30—40 см³ раствора дигидрохлорида гидразина и тщательно перемешивают. Выпадает бурый осадок золота. После отстаивания осадка и осветления раствора отфильтровывают осадок на плотный беззольный фильтр.

Осадок золота на фильтре промывают 3—4 раза водой, помещают в фарфоровый тигель, сушат в шкафу при 105—110 °С в течение 30 мин и озоляют фильтр при 700 °С в течение 20—30 мин. Удаляют с золота остатки золы от фильтра и используют для приготовления стандартных растворов.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Анализ проводят параллельно из трех навесок. Навеску цинкового концентрата массой 25,0 г перемешивают с 70 г соды, 40—75 г оксида свинца (из расчета получения веркблея массой 30—35 г светло-серого цвета), 30—40 г буры и необходимым количеством азотнокислого натрия (калия). Массу азотнокислого натрия (калия) (X) в граммах вычисляют по формуле

$$X = \frac{3{,}5 \cdot m_1 \cdot m}{100},$$

где 3,5 — коэффициент для подсчета массы азотнокислого натрия (калия), необходимой для окисления серы;

m_1 — массовая доля серы в цинковых концентратах, %;

m — масса навески концентрата, г.

Полученную смесь высыпают в бумажный кулечек, помещают в шамотовый тигель и плавят в тигельной печи при 1000—1100 °С в течение 40—45 мин. Затем выливают расплав в изложницу.

После затвердения отделяют свинцовый сплав от шлака, придают сплаву форму кубика, помещают в муфельную печь на капель, предварительно нагретую в течение 10 мин при 900—950 °С, и выдерживают при закрытой дверце 2—3 мин. Температура в печи при этом не должна быть ниже 900 °С.

Купелирование ведут при приоткрытых дверцах печи, повышая температуру к концу купелирования до 950 °С.

После удаления последних следов свинца, что заметно по бликованию, последующему потемнению и затвердению золото-серебряного королька, капель постепенно двигают к краю печи, чтобы не произошло разбрызгивания серебра вследствие выделения кислорода, поглощаемого им при высоких температурах. Затем капель извлекают из печи, охлаждают, пинцетом снимают королек с капели, очищают от приставших частиц капельной массы, расплющивают на наковальне в тонкую пластину и взвешивают на микроаналитических весах (масса серебра и золота).

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.2.2. В фарфоровый тигель наливают 6 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 4, нагревают до температуры 60—70 °С, опускают золото-серебряную пластинку, полученную по п. 2.2.1.

Кислоту поддерживают в горячем состоянии, не доводя до кипения, до полного растворения серебра и образования золотой корточки. Затем сливают из тигля раствор азотнокислого серебра, оставшуюся золотую корточку промывают три раза декантацией горячей водой, осторожно подсушивают на плите и прокаливают в печи при 400—500 °С в течение 3—5 мин. После охлаждения золото переносят на чашу микроаналитических весов и взвешивают.

Массу серебра определяют по разности масс золото-серебряного королька и золота.

Параллельно с исследуемой пробой проводят контрольный опыт с целью определения массовой доли серебра в оксиде свинца. Результаты контрольного опыта вычитают из результата анализа цинкового концентрата.

При массовой доле серебра 200 г на 1 т концентрата и более одновременно с анализом ведут контрольную пробу для определения потерь серебра при купелировании. Контрольную пробу составляют из серебра, взятого в количестве, приблизительно равном количеству серебра в анализируемом концентрате (две навески). Каждую навеску завертывают в свинцовую фольгу массой 30 г и помещают в муфельную печь на капель вместе с основными пробами.

Потери серебра при купелировании контрольной пробы прибавляют к результатам основной пробы.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Обработка результатов

2.3.1. Массовую долю золота (X_1) в граммах на 1 т цинкового концентрата вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 1000}{m},$$

где m_1 — масса золотой корточки, мг;

m — масса навески концентрата, г.

2.3.2. Массовую долю серебра (X_2) в граммах на 1 т цинкового концентрата вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(m_1 - m_2 - m_3 + m_4) \cdot 1000}{m},$$

где m_1 — масса золото-серебряного королька, мг;

m_2 — масса золотой корточки, мг;

m_3 — масса серебра в контрольном опыте, мг;

m_4 — масса потери серебра при купелировании контрольной пробы, мг;

m — масса навески концентрата, г.

2.3.3. Абсолютные значения разностей результатов трех параллельных определений (показатель сходимости) и результатов двух анализов (показатель воспроизводимости) с доверительной вероятностью $P = 0{,}95$ не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Массовая доля золота, г на 1 т концентрата	Допускаемое расхождение, г на 1 т концентрата
От 1 до 2	0,6
Св. 2 » 4	1
» 4 » 8	1,5
» 8 » 10	2

Таблица 2

Массовая доля серебра, г на 1 т концентрата	Допускаемое расхождение, г на 1 т концентрата
От 10 до 20	4
Св. 20 » 30	6
» 30 » 70	12
» 70 » 150	18
» 150 » 300	25
» 300 » 600	40

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3. ПРОБИРНО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА

Метод основан на фотометрическом определении золота по реакции с кристаллическим фиолетовым после растворения золото-серебряного королька, полученного обычным пробирным методом. Комплекс трехвалентного золота с кристаллическим фиолетовым извлекается толуолом из солянокислого раствора в присутствии пероксида водорода.

Серебро определяют по разности масс золото-серебряного королька и золота, найденного фотометрическим методом, и обрабатывают результат, как указано в пробирно-гравиметрическом методе.

3.1. Аппаратура и реактивы

3.1.1. Для проведения анализа применяют аппаратуру, материалы и растворы, указанные в п. 2.1, и дополнительно:

фотоэлектроколориметр или спектрофотометр;

смесь азотной и соляной кислот 1 : 3 (царская водка) и смесь кислот, разбавленную 1 : 1;

натрий хлористый по ГОСТ 4233—77;

водорода пероксид по ГОСТ 10929—76;

толуол по ГОСТ 5789—78, очищенный дистилляцией (с температурой кипения 110 °С);

кристаллический фиолетовый, индикатор, 0,2 %-ный раствор;

стандартные растворы золота:

раствор А: готовят следующим образом: 50 мг золота растворяют в 10 см³ царской водки и выпаривают на водяной бане до влажных солей. Добавляют 3—5 см³ соляной кислоты и снова выпаривают до влажных солей. Приливают 15—20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, нагревают до растворения солей, прибавляют 100 мг хлористого натрия, охлаждают, количественно переливают в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1 : 1, и перемешивают. 1 см³ раствора А содержит 1 мг золота;

раствор Б; готовят следующим образом: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1 :1, и перемешивают. 1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг золота;

раствор В; готовят следующим образом: 5 см³ раствора Б помещают в стакан вместимостью 50 см³ и выпаривают на водяной бане до влажных солей. Приливают 1—1,5 см³ царской водки и снова выпаривают до влажных солей. К остатку приливают пять капель смеси кислот, разбавленной 1 : 1, затем 12,5 см³ соляной кислоты, количественно переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора В содержит 5 мкг золота. Раствор В готовят в день применения.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2. Проведение анализа

3.2.1. При массовой доле золота от 0,02 до 0,1 г на 1 т концентрата анализ проводят параллельно в шести навесках, при массе золота свыше 0,1 до 2 г на 1 т концентрата — в трех навесках.

Сплавление навески с шихтой, затем купеляцию сплава на капели с получением золото-серебряного королька проводят, как указано в п. 2.2.1. Затем две золото-серебряные пластинки при массовой доле золота до 0,1 г или одну при массовой доле золота более 0,1 г на 1 т концентрата помещают в стакан вместимостью 50 см³ и растворяют в 3—4 см³ горячей азотной кислоты, разбавленной 1 : 4. После растворения серебра раствор осторожно сливают. К остатку приливают 2—3 см³ царской водки, прибавляют на кончике шпателя 20—30 мг хлористого натрия и нагревают на водяной бане до растворения золотых корточек. Раствор выпаривают до влажных солей. Затем приливают пять капель смеси кислот, разбавленной 1 : 1, 4 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 7, количественно переливают в делительную воронку вместимостью 100 см³ и доливают водой до объема 40 см³. Затем приливают шесть капель пероксида водорода, 25 см³ толуола, 1 см³ раствора кристаллического фиолетового и экстрагируют золото в течение 1 мин.

Экстракт сливают в сухую колбу вместимостью 100 см³, закрывают корковой пробкой или тампоном из ваты, через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 600 нм или на фотоэлектроколориметре в области длин волн 580—610 нм, в кювете с оптимальной толщиной поглощающего свет слоя раствора.

Раствором сравнения служит толуол.

По полученным значениям оптических плотностей анализируемых растворов устанавливают массовую долю золота по градуировочным графикам.

3.2.2. Для построения градуировочных графиков в делительные воронки вместимостью по 100 см³ последовательно отбирают 0,2; 0,4; 0,8; 1,2 и 1,6 см³ стандартного раствора В для кюветы длиной 50 мм, что соответствует 1; 2; 4; 6 и 8 мкг золота и 1; 2; 4; 6; 8 и 10 см³ стандартного раствора В для кюветы длиной 10 мм, что соответствует 5; 10; 20; 30; 40 и 50 мкг золота.

Приливают по 4 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 7, доливают водой до объема 40 см³ и далее поступают, как указано в п. 3.2.1.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и известным массовым долям золота строят градуировочный график.

3.2.1, 3.2.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю золота (X_3) в граммах на 1 т цинкового концентрата вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{m_1}{m},$$

где m_1 — масса золота, найденная по градуировочному графику, мкг;

m — масса навески концентрата, г.

3.3.2. Абсолютные значения разностей результатов трех параллельных определений (показатель сходимости) и результатов двух анализов (показатель воспроизводимости) с доверительной вероятностью $P = 0,95$ не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля золота, г, на 1 т концентрата	Допускаемое расхождение, г, на 1 т концентрата
От 0,02 до 0,05 включ.	0,03
Св. 0,05 » 0,10	0,04
» 0,10 » 0,3	0,1
» 0,3 » 0,6	0,3
» 0,6 » 1	0,4

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

Редактор *В.Н. Копысов*
Технический редактор *Л.А. Кузнецова*
Корректор *Т.И. Кононенко*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 08.04.99. Подписано в печать 28.04.99. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,73.
Тираж 123 экз. С 2707. Зак. 1031.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256.
ПЛР № 040138

gost.e-ecolog.ru