ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 55558— 2013

РУДА СУЛЬФИДНАЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВАЯ

Масс-спектрометрический метод определения содержания платины, палладия, родия, рутения, иридия и золота с предварительным коллектированием на никелевый штейн

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Обществом с ограниченной ответственностью «Институт Гипроникель» (ООО «Институт Гипроникель»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 370 «Никель. Кобальт»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28 августа 2013 № 836-ст.

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (gost.ru)

© Стандартинформ, 2015

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РУДА СУЛЬФИДНАЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВАЯ
Масс-спектрометрический метод определения содержания платины, палладия, родия, рутения, иридия и золота с предварительным коллектированием на никелевый штейн

Sulfide Copper-Nickel Ore. Mass-Spectrometry Method for Determination of Platinum, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Iridium and Gold Content with Preliminary Collecting for Nickel Matte

Дата введения — 2014—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на руду сульфидную медно-никелевую и устанавливает масс-спектрометрический метод определения в ней содержания платины, палладия, родия, рутения, иридия и золота после коллектирования на никелевый штейн.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315−97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ Р 8.563−2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

ГОСТ 12.0.001−82 Система стандартов безопасности труда. Основные положения

ГОСТ 12.0.003−74 Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация

ГОСТ 12.0.004−90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004−91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005−88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007−76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.014−84 Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Метод измерения концентраций вредных веществ индикаторными трубками

ГОСТ 12.1.016−79 Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ

ГОСТ Р 12.1.019−2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.1.030−81 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление

ГОСТ 12.2.007.0−75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.3.002−75 Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.3.019−80 Система стандартов безопасности труда. Испытания и измерения электрические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.009−83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021−75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 1770−74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4204−77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 4212–76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4331–78 Реактивы. Никеля окись черная. Технические условия

ГОСТ 4461–77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5679–91 Вата хлопчатобумажная одежная и мебельная. Технические условия

ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения

ГОСТ Р ИСО 5725-2–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-3–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-4–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-5–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ 5848–73 Реактивы. Кислота муравьиная. Технические условия

ГОСТ 6835–2002 Золото и сплавы на его основе. Марки

ГОСТ 9147–80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 9722–97 Порошок никелевый. Технические условия

ГОСТ 10157–79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 11125–84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12026–76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 12338–81 Иридий в порошке. Технические условия

ГОСТ 12342–81 Родий в порошке. Технические условия

ГОСТ 12343–79 Рутений в порошке. Технические условия

ГОСТ 14261–77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14919–83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические требования

ГОСТ 18300–87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 25086–2011 Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 29169–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31290–2005 Платина аффинированная. Технические условия

ГОСТ 31291–2005 Палладий аффинированный. Технические условия

ГОСТ Р 52501–2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ГОСТ Р 52599–2006 Драгоценные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа

ГОСТ Р 53198–2008 Руды и концентраты цветных металлов. Общие требования к методам анализа

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

СТ СЭВ 543–77 Числа. Правила записи и округления

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Общие требования

3.1 Методики количественного химического анализа, применяемые при контроле состава руд 2 цветных металлов и содержания драгоценных металлов, должны соответствовать требованиям ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-2, ГОСТ Р ИСО 5725-3, ГОСТ Р ИСО 5725-4, ГОСТ Р ИСО 5725-5, ГОСТ Р ИСО 5725-6, ГОСТ Р 53198 и ГОСТ Р 52599 с обеспечением требований безопасности по ГОСТ 12.0.001, ГОСТ 12.0.003, ГОСТ 12.0.004 и ГОСТ 12.3.002.

Требования к отбору и подготовке проб для анализа регламентированы нормативной документацией, утвержденной в установленном порядке.

3.2 Общие требования к выполнению измерений должны соответствовать ГОСТ Р 52599, ГОСТ Р 53198 и ГОСТ 25086.

3.2.1 Для проведения анализа применяют мерную лабораторную стеклянную посуду по ГОСТ 1770, пипетки по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227, стеклянную посуду по ГОСТ 25336, тигли фарфоровые по ГОСТ 9147.

3.2.2 Применяемые реактивы должны иметь квалификацию «химически чистый» (х. ч.) или «особо чистый» (ос. ч.).

3.2.3 Условия приготовления, использования и хранения растворов определяемых компонентов известной концентрации, а также сроки их хранения – по ГОСТ 4212.

3.3 Анализ проб сульфидных медно-никелевых руд на содержание драгоценных металлов проводят из двух определений в условиях промежуточной прецизионности.

3.4 Контроль показателей качества результатов измерений проводят с использованием стандартных образцов по ГОСТ 8.315.

3.5 При оценке приемлемости результатов измерений используют рекомендации ГОСТ Р ИСО 5725-6.

3.6 Аналитическую навеску штейна и объем анализируемого раствора выбирают в зависимости от предполагаемого содержания определяемого компонента в пробе.

3.7 Значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение расширенной неопределенности U, указанной в таблице 3.

3.8 Правила округления чисел должны соответствовать требованиям СТ СЭВ 543.

4 Требования безопасности

4.1 Все работы следует проводить с использованием приборов и электроустановок, соответствующих правилам устройства электроустановок [1] и требованиям ГОСТ 12.2.007.0.

4.2 При эксплуатации приборов и электроустановок необходимо соблюдать требования ГОСТ 12.3.019, ГОСТ Р 12.1.019 и [2], [3].

4.3 Все приборы и электроустановки должны быть снабжены устройствами для заземления в соответствии с требованиями ГОСТ 12.2.007.0 и ГОСТ 12.1.030. Заземление должно соответствовать правилам устройства электроустановок [1].

4.4 Анализ проводят в помещениях, оборудованных общеобменной приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021.

4.5 Контроль содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны следует осуществлять в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.007, ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.1.014 и ГОСТ 12.1.016.

4.6 Организация обучения работающего персонала требованиям безопасности труда — по ГОСТ 12.0.004.

4.7 Помещения лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства огнетушения согласно ГОСТ 12.4.009.

4.8 Персонал лаборатории должен быть обеспечен бытовыми помещениями согласно санитарным нормам [4] по группе производственных процессов IIIа.

4.9 Персонал лаборатории должен быть обеспечен спецодеждой, спецобувью и другими средствами индивидуальной защиты, согласно установленным нормам [5].

5 Метод анализа

5.1 Метод масс-спектрометрического анализа

Масс-спектрометрический метод основан на измерении величины интенсивности потока ионов, разделенного по отношению массы к заряду. В качестве источника ионов используют индуктивно связанную плазму, в которую через распылительную систему поступает аэрозоль измеряемого раствора. Зависимость величины интенсивности разделенных по отношению массы к заряду потоков ионов от массовой концентрации определяемых компонентов в растворе устанавливают с помощью

градуировочного графика.

Для обеспечения представительности аналитической навески пробы и снижения пределов определения содержания драгоценных металлов проводится предварительное коллектирование драгоценных металлов на никелевый штейн с последующей химической подготовкой проб.

5.2 Предварительное коллектирование драгоценных металлов на никелевый штейн

Метод основан на тигельной плавке шихты (смеси аналитической навески пробы с флюсами), в процессе которой происходит образование двух расслаивающихся фаз: шлаковой (оксидной) и штейновой (сульфидной). Последняя количественно коллектирует драгоценные металлы.

Шихта включает в себя в качестве легкоплавкого флюса безводный тетраборат натрия (бура безводная) и расчетное количество сульфида никеля или оксида никеля с элементной серой в качестве штейнообразующего компонента.

Безводный тетраборат натрия в процессе плавки растворяет в себе породообразующие компоненты пробы (оксиды элементов) и образующийся в процессе плавки оксид железа, обеспечивая таким образом полное «вскрытие» материала пробы.

Сульфид никеля, вводимый в шихту или получающийся в процессе плавки при взаимодействии оксида никеля с сульфидом железа пробы и (или) элементной серой, растворяет в себе драгоценные металлы и сульфиды цветных металлов пробы.

6 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

Масс-спектрометр корпорации «Thermo», модель «X series 2» с индуктивно связанной плазмой.

Печь плавильная лабораторная, обеспечивающая температуру нагрева до 1250 °С.

Преобразователь термоэлектрический типа ТПП/1-0679, предназначенный для измерения температуры в плавильной печи, рабочий диапазон от 0 °С до 1300 °С.

Весы специального класса точности по ГОСТ Р 53228. Требуемая точность взвешивания определяется порядком задания цифр взвешиваемой массы в тексте стандарта.

Мельница вибрационная типа HSM 250-P.

Мельница вибрационная типа «Pulverisette 9».

Мельница стержневая.

Истиратель дисковый типа «Pulverisette 13».

Истиратель дисковый типа «Pulverisette 16».

Тигель шамотный вместимостью 500 $см^3$.

Изложница тигельная металлическая.

Банка стеклянная с притертой крышкой.

Ухват металлический для шамотных тиглей.

Наковальня.

Молоток.

Напильник.

Бура безводная. Для применения при пробирном коллектировании, при необходимости, доизмельчают в стержневой мельнице в течение 30 мин.

Никеля окись черная по ГОСТ 4331.

Порошок никелевый по ГОСТ 9722.

Сера элементная «ос. ч.» по [6]. Перед использованием измельчают в две стадии: первая — на дисковом истирателе типа «Pulverisette 16» (крупное измельчение); вторая – на дисковом истирателе типа «Pulverisette 13» (тонкое измельчение).

Сульфид никеля.

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026. Применяют для изготовления бумажных пакетов, в которые засыпают приготовляемую шихту.

Вата хлопчатобумажная по ГОСТ 5679.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Расход спирта на протирку ступки вибрационной мельницы при измельчении штейнов одной пробы — 1 $см^3$.

Печь сопротивления электрическая камерная лабораторная типа СНОЛ-1.6, 2,5.1/9-М2У4.2, обеспечивающая температуру нагрева до 1400 °С.

Плита электрическая по ГОСТ 14919, установленная в вытяжном шкафу.

Тигли ТФ-40-ПОР 16 ХС по ГОСТ 25336.

Стекловолоконный фильтр.

Тигли алундовые № 56, № 57 по [7].

Фильтры обеззоленные «синяя лента» по [8].

Кислота азотная по ГОСТ 4461, 1 моль/дм ^{3} эквивалента.
Кислота азотная ос. ч. по ГОСТ 11125.
Кислота соляная ос. ч. по ГОСТ 14261, разбавленная 1:1, 1:5, 1:99.
Смесь соляной и азотной кислот в соотношении 3:1, свежеприготовленная.
Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:5.
Кислота муравьиная по ГОСТ 5848.
Вода по ГОСТ Р 52501 (деионизованная).
Бария пероксид по [9].
Золото по ГОСТ 6835.
Платина аффинированная по ГОСТ 31290.
Палладий аффинированный по ГОСТ 31291.
Родий в порошке по ГОСТ 12342.
Рутений в порошке по ГОСТ 12343.
Иридий в порошке по ГОСТ 12338.
Таллий азотнокислый по [10].
Цезий азотнокислый по [11].
Теллур по [12].
Раствор теллура 10 мг/см ^{3}.
Олово двухлористое по [13].
Раствор олова двухлористого, 0,1 г/см ^{3}.
Аргон газообразный высшего сорта по ГОСТ 10157.
Колбы мерные 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-2000-2 по ГОСТ 1770.
Крышки фарфоровые по ГОСТ 9147.
Палочки стеклянные длиной 200 — 300 мм по ГОСТ 1770.
Пипетки 2-2-1, 2-2-2, 2-2-5, 2-2-10, 2-2-20, 2-2-25, 2-2-50 по ГОСТ 29169.
Пипетки 1-1-2-1, 1-1-2-2, 1-2-2-5, 1-2-2-10 по ГОСТ 29227.
Стаканы В-1-100 ТС, В-1-200 ТС, Н-1-400 ТС, В-1-400 ТС, В-1-800 ТС, В-1-1000 ТС, В-1-2000 ТС по ГОСТ 25336.
Тигель высокий 4 по ГОСТ 9147.
Цилиндры 1-5-2, 1-10-2, 1-25-2, 1-100-2, 1-250-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770.
Воронки полипропиленовые.
Промывалка полипропиленовая.
Мензурки вместимостью 50, 100, 250 см ^{3} по ГОСТ 1770.
Эксикатор по ГОСТ 25336.
Стандартные образцы состава сульфидных медно-никелевых руд, утвержденные в установленном порядке, например, ГСО 8770—2006, ГСО 8772—2006, ГСО 8773—2006, ГСО 8774—2006.

Примечание — Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, посуды, химических реактивов и материалов, обеспечивающих получение метрологических характеристик в соответствии с требованиями настоящего стандарта.

7 Подготовка к выполнению измерений

7.1 Получение сульфида никеля

Способ 1

100,0 г никеля оксида, 50,0 г серы элементной и 80,0 г буры смешивают в стеклянной банке. Полученную смесь высыпают в бумажный пакет. Пакет со смесью помещают в предварительно нагретый до рабочей температуры шамотный тигель и ставят в плавильную печь. Плавку проводят при температуре от 1100 °С до 1250 °С в течение 45 мин.

Расплав выливают в металлическую тигельную изложницу и охлаждают в течение 30 мин. Изложницу с остывшим расплавом опрокидывают на наковальню и отбивают молотком шлак от полученного сульфида никеля (штейн). Штейн разбивают на куски и измельчают в вибрационной мельнице в течение от 10 до 20 с.

Способ 2

70,0 г порошка никелевого, 35,0 г серы элементной и 80,0 г буры безводной смешивают в стеклянной банке. Полученную смесь высыпают в бумажный пакет. Далее по способу 1 со слов «Пакет со смесью... ».

7.2 Приготовление раствора теллура 10 мг/см ^{3}

Навеску элементного теллура 20,00 г помещают в стакан вместимостью 2000 см^3, растворяют в количестве от 150 до 200 см^3 смеси соляной и азотной кислот (3:1), выпаривают до объема от 3 до 5 см^3, приливают 20 см^3 соляной кислоты и вновь выпаривают до объема от 3 до 5 см^3. Операцию повторяют три раза. Приливают 20 см^3 соляной кислоты и переводят в мерную колбу вместимостью 2000 см^3, приливая соляную кислоту до общего объема от 1550 до 1600 см^3. Доливают до метки водой.

7.3 Приготовление раствора олова двухлористого 0,1 г/см^3

Навеску двухлористого олова 100,00 г помещают в стакан вместимостью 1000 см^3, приливают 250 см^3 соляной кислоты, растворяют при нагревании, охлаждают, доливают до 1000 см^3 водой, перемешивают стеклянной палочкой и фильтруют через фильтр «синяя лента».

7.4 Подготовка масс-спектрометра к выполнению измерений

7.4.1 Порядок включения и подготовки масс-спектрометра к работе осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

7.4.2 При выполнении измерений используют изотопы определяемых компонентов и компонентов сравнения согласно таблице 1.

Таблица 1 - Изотопы определяемых компонентов и компонентов сравнения

Наименование определяемого компонента	Изотоп определяемого компонента, а. е. м.	Наименование компонента сравнения	Изотоп компонента сравнения, а. е. м.
Платина	195	Таллий	205
Палладий	108	Цезий	133
Родий	103	Цезий	133
Рутений	101	Цезий	133
Иридий	191	Таллий	205
Золото	197	Таллий	205

7.4.3 При проведении измерений соблюдают следующие условия:

- выходная мощность, Вт 1100—1350
- охлаждающий поток аргона, дм^3/мин 13—15
- скорость дополнительного потока аргона, дм^3/мин 0,7—1,5
- скорость транспортирующего потока аргона, дм^3/мин 0,6—0,9
- скорость вращения перистальтического насоса, об/мин 70—100
- давление аргона, подаваемого на вход газовой системы, МПа 0,5—0,7
- время интегрирования одного изотопа, с 2,0
- режим измерений относительный
- количество измерений аналитического сигнала 3
- подача раствора компонента сравнения в распылительную систему производится по отдельному капилляру.

Оптимальная настройка напряжения на детектор, настройки ионной оптики и положения горелки производятся автоматически в соответствии с руководством пользователя.

Допускается применение других компонентов в качестве компонента сравнения, других условий измерений, обеспечивающих получение удовлетворительных результатов проверки приемлемости в соответствии с разделом 11 и контроля точности измерений в соответствии с разделом 12.

7.5 Приготовление однокомпонентных растворов известной концентрации

7.5.1 Раствор платины

Раствор А

Навеску платины 5,0000 г помещают в стакан вместимостью 1000 см^3, приливают 70—100 см^3 смеси соляной и азотной кислот (3:1), накрывают крышкой, нагревают до полного растворения навески. Раствор выпаривают до малого объема, приливают 5—7 см^3 соляной кислоты, вновь выпаривают до малого объема. Операцию повторяют три-четыре раза. Приливают 20 — 30 см^3 соляной кислоты и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 500 см^3 соляной кислотой (1:1). В стакан, в котором проводили растворение, приливают 20—50 см^3 соляной кислоты (1:1), доводят до

кипения под той же крышкой, охлаждают и переводят в ту же мерную колбу. Операцию повторяют два-три раза. Доливают до метки той же кислотой.

1 см^3 раствора А содержит 10 мг платины.

Раствор А.1

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 20 см^3 раствора А, доливают до метки соляной кислотой (1:1). Из полученного раствора отбирают аликвотную часть 5 см^3, помещают в колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки соляной кислотой (1:1).

1 см^3 раствора А.1 содержит 100 мкг платины.

7.5.2 Раствор палладия

Раствор А

Навеску палладия 5,0000 г помещают в стакан вместимостью 1000 см^3, смачивают 3—5 см^3 муравьиной кислоты, подсушивают на плите и растворяют под крышкой в 80—100 см^3 смеси соляной и азотной кислот (3:1), постепенно приливая ее порциями по 20—30 см^3.

Раствор выпаривают до малого объема. Охлаждают, приливают 5—7 см^3 соляной кислоты, вновь выпаривают до малого объема. Операцию повторяют три-четыре раза. Приливают 20—30 см^3 соляной кислоты, растворяют соли при нагревании, не доводя до кипения. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 соляной кислотой (1:1). В стакан, в котором проводилось растворение, приливают 20—50 см^3 соляной кислоты (1:1), доводят до кипения под той же крышкой, охлаждают и переводят в ту же мерную колбу. Операцию повторяют два-три раза. Доливают до метки той же кислотой.

1 см^3 раствора А содержит 10 мг палладия.

Раствор А.1

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 20 см^3 раствора А, доливают до метки соляной кислотой (1:1). Из полученного раствора отбирают аликвотную часть 5 см^3, помещают в колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки соляной кислотой (1:1).

1 см^3 раствора А.1 содержит 100 мкг палладия.

7.5.3 Раствор родия (иридия, рутения)

Раствор А

Навеску родия (иридия, рутения) 0,5000 г помещают в алундовый тигель, перетирают стеклянной палочкой с 2,5—3,0 г пероксида бария. Тигель помещают в холодную электропечь, нагревают до температуры 900 °С, выдерживают в течение 2 ч, охлаждают в электропечи. Тигель со спеком помещают в стакан вместимостью 800—1000 см^3, накрывают крышкой, приливают порциями под крышку соляную кислоту (1:1) до верхнего края тигля и нагревают до растворения спека.

Тигель вынимают из стакана, тщательно обмывают над стаканом соляной кислотой (1:1), помещают в стакан вместимостью 200 см^3, приливают до верхнего края тигля соляной кислоты (1:1), доводят до кипения и раствор присоединяют к основному. Операцию пропаривания тигля повторяют два-три раза, высушивают на горячей плите, охлаждают и помещают в эксикатор.

Объединенный раствор упаривают под крышкой до объема 100—120 см^3, фильтруют в стакан вместимостью 2000 см^3 через два фильтра «синяя лента», промывают фильтры пять-шесть раз соляной кислотой (1:5) (до исчезновения розовой окраски фильтра).

Фильтр помещают в алундовый тигель, ставят в электропечь, нагревают до температуры 600—650 °С, охлаждают, вынимают из печи, добавляют 0,5—1,5 г пероксида бария, операцию спекания и растворения спека повторяют три-пять раз (до исчезновения темных включений плюс контрольное спекание).

Объединенный фильтрат выпаривают под крышкой до 30—50 см^3, приливают 10—20 см^3 соляной кислоты, доводят объем до 1000 см^3 водой, нагревают. Приливают медленно порциями 10—30 см^3 горячей серной кислоты (1:5), при перемешивании стеклянной палочкой до полного осаждения сульфата бария, не допуская избытка серной кислоты. Полноту осаждения сульфата бария проверяют, приливая по стенке стакана каплями серную кислоту (1:5). Раствор с осадком оставляют в теплом месте на 1—2 ч (не более двух часов), фильтруют через два фильтра «синяя лента» в стакан вместимостью 2000 см^3, фильтр промывают 10—15 раз соляной кислотой (1:99).

Фильтрат выпаривают до объема 30—50 см^3, переводят соляной кислотой (1:1) в мерную колбу вместимостью 250 см^3. В стакан, в котором проводилось растворение, приливают 20—25 см^3 соляной кислоты (1:1), доводят до кипения под той же крышкой, охлаждают и переводят в ту же мерную колбу. Операцию повторяют два-три раза. Доливают до метки той же кислотой.

1 см^3 раствора А содержит 2 мг родия (иридия, рутения).

Раствор А.1

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 5 см^3 раствора А, доливают до метки соляной кислотой (1:1).

1 см^3 раствора А.1 содержит 100 мкг родия (иридия, рутения).

Раствор Б родия (рутения)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 50 $см^3$ раствора А родия (рутения), доливают до метки соляной кислотой (1:1).

1 $см^3$ раствора Б содержит 1 мг родия (рутения).

Раствор С иридия

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 25 $см^3$ раствора А иридия, доливают до метки соляной кислотой (1:1).

1 $см^3$ раствора С содержит 500 мкг иридия.

7.5.4 Раствор золота

Раствор А

Навеску золота 1,0000 г помещают в стакан вместимостью 800 $см^3$, приливают 50—70 $см^3$ смеси соляной и азотной кислот (3:1), накрывают крышкой, нагревают до растворения навески, выпаривают до малого объема.

Приливают 2—3 $см^3$ соляной кислоты, выпаривают до малого объема. Эту операцию повторяют два-три раза. Приливают 0,5—1,0 $см^3$ азотной кислоты и 10—12 $см^3$ соляной кислоты, переводят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ соляной кислотой (1:1). В стакан, в котором проводили растворение, приливают 20—50 $см^3$ соляной кислоты (1:1) и 2—3 капли азотной кислоты, кипятят 5—7 мин под той же крышкой, охлаждают и переводят в ту же мерную колбу. Операцию повторяют два-три раза. Доливают до метки той же кислотой.

1 $см^3$ раствора А содержит 2 мг золота.

Раствор А.1

В мерную колбу вместимостью 200 $см^3$ помещают 10 $см^3$ раствора А, доливают до метки соляной кислотой (1:1).

1 $см^3$ раствора А.1 содержит 100 мкг золота.

Раствор Б

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 50 $см^3$ раствора А золота, доливают до метки соляной кислотой (1:1).

1 $см^3$ раствора Б содержит 1 мг золота.

7.5.5 Раствор таллия

Навеску азотнокислого таллия 0,130 г помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, растворяют в 10–12 $см^3$ азотной кислоты 1 моль/$дм^3$ эквивалента, переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доливают до метки той же кислотой.

1 $см^3$ раствора содержит 1 мг таллия.

7.5.6 Раствор цезия

Навеску азотнокислого цезия 0,147 г помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, растворяют в 10–15 $см^3$ азотной кислоты 1 моль/$дм^3$ эквивалента, переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доливают до метки той же кислотой.

1 $см^3$ раствора содержит 1 мг цезия.

7.6 Приготовление многокомпонентных растворов известной концентрации

Раствор I

В мерную колбу вместимостью 200 $см^3$ помещают 10 $см^3$ раствора А платины, 40 $см^3$ раствора А палладия, 20 $см^3$ раствора Б родия, 10 $см^3$ раствора А золота, 10 $см^3$ раствора Б рутения, 4 $см^3$ раствора С иридия, доливают до метки соляной кислотой (1:1).

1 $см^3$ раствора I содержит 500 мкг платины, 2000 мкг палладия, по 100 мкг родия и золота, 50 мкг рутения, 10 мкг иридия.

Раствор II

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 5 $см^3$ раствора I, доливают до метки соляной кислотой (1:1).

1 $см^3$ раствора II содержит 25 мкг платины, 100 мкг палладия, по 5 мкг родия и золота, 2,5 мкг рутения, 0,5 мкг иридия.

Раствор III

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 5 $см^3$ раствора II, доливают до метки соляной кислотой (1:1).

1 $см^3$ раствора III содержит 1,25 мкг платины, 5 мкг палладия, по 0,25 мкг родия и золота, 0,125 мкг рутения, 0,025 мкг иридия.

Раствор IV

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают по 5 $см^3$ растворов А.1 платины, палладия, родия, рутения, иридия и золота, доливают до метки соляной кислотой (1:1).

1 $см^3$ раствора IV содержит по 5 мкг платины, палладия, родия, рутения, иридия, золота.

7.7 Приготовление растворов внутреннего стандарта для измерения на масс-спектрометре

Раствор Ia

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 20 $см^3$ раствора цезия и 20 $см^3$ раствора таллия, доливают до метки соляной кислотой (1:5).

1 $см^3$ раствора Ia содержит по 0,2 мг цезия и таллия.

Раствор IIa

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 2 $см^3$ раствора Ia, доливают до метки соляной кислотой (1:5).

1 $см^3$ раствора IIa содержит по 4 мкг цезия и таллия.

Раствор IIIa

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ помещают 6 $см^3$ раствора IIa, доливают до метки соляной кислотой (1:5).

1 $см^3$ раствора IIIa содержит по 48 нг цезия и таллия.

7.8 Приготовление градуировочных растворов

При приготовлении растворов используют соляную кислоту ос. ч. и деионизованную воду.

Массовые концентрации компонентов в градуировочных растворах представлены в таблице 2.

Таблица 2 — Массовые концентрации компонентов в градуировочных растворах

Номер градуировочного раствора	Массовая концентрация компонента, нг/$см^3$					
	Платина	Палладий	Родий	Рутений	Иридий	Золото
1	125	500	25	12,5	2,5	25
2	50	200	10	5,0	1,0	10

Раствор 1

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 10 $см^3$ раствора III и 20 $см^3$ деионизованной воды, доливают до метки соляной кислотой (1:5).

Раствор 2

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 4 $см^3$ раствора III и 8 $см^3$ деионизованной воды, доливают до метки соляной кислотой (1:5).

Градуировочные растворы используют в день приготовления.

7.9 Растворы для проверки правильности результатов измерений

Раствор 3

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 2 $см^3$ раствора IV, доливают до метки соляной кислотой (1:5).

1 $см^3$ раствора 3 содержит по 100 нг платины, палладия, родия, рутения, иридия, золота.

Раствор 4

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 1 $см^3$ раствора IV, доливают до метки соляной кислотой (1:5).

1 $см^3$ раствора 4 содержит по 50 нг платины, палладия, родия, рутения, иридия, золота.

Раствор 5

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 10 $см^3$ раствора 3, доливают до метки соляной кислотой (1:5).

1 $см^3$ раствора 5 содержит по 10 нг платины, палладия, родия, рутения, иридия, золота.

Раствор 6

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 5 $см^3$ раствора 3, доливают до метки соляной кислотой (1:5).

1 $см^3$ раствора 6 содержит по 5 нг платины, палладия, родия, рутения, иридия, золота.

Растворы используют в день приготовления.

7.10 Построение градуировочной характеристики

7.10.1 Градуировку масс-спектрометра проводят перед началом измерений серии подготовленных проб в соответствии с инструкцией пользователя с соблюдением условий по 7.4.3.

Примечание — Серия – совокупность проб, подлежащих анализу в течение рабочего дня.

Для построения градуировочной характеристики используют фоновый раствор соляной кислоты (1:5) и градуировочные растворы, приготовленные по 7.8, в порядке возрастания массовых концентраций определяемых компонентов. Зависимость относительной интенсивности разделенного ионного потока изотопа определяемого компонента к интенсивности потока внутреннего стандарта от массовой концентрации устанавливают с использованием программного обеспечения. Для

градуировки и выполнения измерений используют раствор внутреннего стандарта IIIa.

Относительное стандартное отклонение RSD аналитического сигнала по каждому определяемому компоненту должно быть не более 3 %, коэффициент корреляции не менее 0,999.

После построения градуировочной характеристики проводят контрольную операцию по 12.1.

8 Выполнение измерений

8.1 Расчет шихты

Расчет шихты проводят с учетом содержания в пробе никеля, меди и серы. В состав шихты входят: навеска аналитической пробы испытуемого материала, бура и, при необходимости, оксид или сульфид никеля, сера элементная.

В зависимости от массовой доли серы в испытуемой пробе выбирают способ получения коллектора. При массовой доле серы — не более 7,5 %, выбирают вариант получения коллектора № 1, более 7,5 % — вариант № 2.

Расчетная масса штейна должна быть от 10 г до 30 г и составлять не менее 10 % от массы шлака.

8.1.1 Вариант № 1

Расчет состава шихты проводят на навеску аналитической пробы массой 50 г[1)].

При тигельной плавке в результате термической диссоциации сульфидных минералов из материала навески пробы образуется штейн собственных сульфидов. Реакции термической диссоциации приведены ниже:

халькопирит $2CuFeS_2 \rightarrow Cu_2S + 2FeS + 0,5S_2$

пентландит $3NiFeS_2 \rightarrow Ni_3S_2 + 3FeS + 0,5S_2$

пирротин $Fe_7S_8 \rightarrow 7FeS + 0,5S_2$

8.1.1.1 Расчет массы штейна из собственных сульфидов, входящих в состав материала пробы

Расчет проводят в следующей последовательности:

а) расчет сульфидов никеля и меди из материала пробы

Масса сульфида меди из навески пробы M_{Cu_2S}, г

$$M_{Cu_2S} = \frac{C_{Cu}}{100} M_н K_1, \qquad (1)$$

где C_{Cu} – массовая доля меди в пробе, %;

$M_н$ – аналитическая навеска пробы, г;

K_1 = 1,25 — коэффициент пересчета меди на сульфид меди (I).

Масса сульфида никеля из навески пробы $M_{Ni_3S_2}$, г

$$M_{Ni_3S_2} = \frac{C_{Ni}}{100} M_н K_2, \qquad (2)$$

где C_{Ni} – массовая доля никеля в пробе, %;

K_2 = 1,36 — коэффициент пересчета никеля на сульфид никеля состава хизлевудита (Ni_3S_2).

б) расчет остаточной сульфидной серы от сульфидов меди и никеля из аналитической навески пробы (пункт а), $M_{S_{ост}}$, г

$$M_{S_{ост}} = M_н \left[\frac{C_S - \left(C_{Cu}\left(K_3 - 1\right) + C_{Ni}\left(K_4 - 1\right)\right)}{100} \right], \qquad (3)$$

где C_S – массовая доля серы в пробе, %;

K_3 = 1,50 – коэффициент пересчета меди на высший сульфид меди (CuS);

K_4 = 1,55 – коэффициент пересчета никеля на высший сульфид никеля (NiS).

в) расчет массы сульфида железа (II) в штейне, M_{FeS}, г

[1)] Если масса пробы менее 50 г, дальнейший расчет проводят на имеющуюся массу пробы.

$$M_{FeS} = M_{S_{ост}} K_S, \qquad (4)$$

где K_S = 2,74 — коэффициент пересчета остаточной серы на сульфид железа (II).

г) расчет массы штейна из собственных сульфидов меди, никеля и железа из материала аналитической навески $M_{шт,собст}$, г

$$M_{шт,собст} = M_{Cu_2S} + M_{Ni_3S_2} + M_{FeS} \quad . \qquad (5)$$

8.1.1.2 Расчет массы буры безводной в составе шихты

Рассчитывают массу части аналитической навески, переходящую в результате тигельной плавки в шлак, $M_{шл,нак}$, г, по формуле

$$M_{шл,нак} = M_н - \left(\frac{M_н}{100}\left(C_{Cu} + C_{Ni} + C_S\right) + \frac{M_{FeS}}{K_6} \right), \qquad (6)$$

где K_6 = 1,57 – коэффициент пересчета сульфида железа (II) на железо.

Масса буры безводной $M_{бура}$, вводимой в состав шихты, должна трехкратно превышать $M_{шл,нак}$ с округлением **вверх** ряда P_1

$$P_1, \text{ г} = \{40; 60; 80; 100; 120; 150\}. \qquad (7)$$

8.1.1.3 Расчет массы сульфида никеля, полученного по 7.1 (способ 1 или 2), в составе шихты.

Расчетная масса коллектора должна составлять не менее 10 % от массы шлака. Массу шлака $M_{шл}$, г, рассчитывают по формуле

$$M_{шл} = M_{шл,нак} + M_{бура}. \qquad (8)$$

Массу сульфида никеля, вводимого в состав шихты, $M_{Ni_{3}S_{2}доб}$, г, рассчитывают по формуле с округлением **вверх** до целых

$$M_{Ni_{3}S_{2}доб} = \frac{M_{шл}}{10} - M_{шт,собст}. \qquad (9)$$

8.1.2 Вариант № 2

При массовой доле серы в пробе испытуемого материала более 7,5 % в никелевом штейне в результате тигельной плавки образуются нерастворимые в соляной кислоте железоникелевые сплавы, что препятствует в дальнейшем масс-спектрометрическому определению содержания драгоценных металлов. Для предотвращения образования железоникелевых сплавов железо из аналитической навески при тигельной плавке в виде оксидов переводят в шлак. В качестве окислителя в состав шихты вводят расчетное количество оксида никеля.

На первом этапе расчета определяют максимальную аналитическую навеску, учитывающую два ограничения:

1. Массовая доля меди в расчетном штейне не должна превышать 14 %. В противном случае после растворения штейна в соляной кислоте в нерастворимом остатке наблюдается повышенное содержание меди, что затрудняет дальнейшее измерение содержания драгоценных металлов на масс-спектрометре.

2. Расчеты выполняют на никелевый штейн состава хизлевудита (Ni_3S_2) с массовой долей серы 26,7 %. Избыток серы приводит к повышенному содержанию сульфида железа в штейне, что также отрицательно сказывается на растворении штейна.

Максимально возможную массу аналитической навески пробы от массовой доли меди $M_{н,Cu}$, г, рассчитывают по формуле

$$M_{н,Cu} = \frac{14}{C_{Cu}} M_{шт,зад.}, \qquad (10)$$

где $M_{шт,зад.}$ — заданная масса штейна[1)], г.

Максимально возможную массу аналитической навески пробы от массовой доли серы $M_{н,S}$, г, рассчитывают по формуле

[1)] Рекомендуется 20 г.

$$M_{н.S} = \frac{26,7}{C_S} M_{шт.\,зад.}, \qquad (11)$$

Если $M_{н.Cu}$ и $M_{н.S}$ более 50 г, дальнейший расчет ведется на навеску пробы массой 50 г. Если одна из максимально возможных масс или обе менее 50 г, дальнейший расчет ведется на меньшую массу с округлением до ближайшего меньшего из ряда P_2.

$$P_2, \text{ г} = \{10; 15; 20; 25; 30; 40; 50\}. \qquad (12)$$

Для ошлакования содержащегося в навеске пробы испытуемого материала железа в виде сульфидов, необходимо в состав шихты вводить оксид никеля. Массу оксида никеля $M_{NiO,FeS}$, г, рассчитывают по формуле

$$M_{NiO,FeS} = M_{FeS} K_7, \qquad (13)$$

где M_{FeS} – масса сульфида железа из материала навески пробы, рассчитанная по формуле (4);

$K_7 = 1,15$ – коэффициент, равный массе оксида никеля, г, необходимого для окисления 1 г сульфида железа.

Массу штейна, образованного от сульфидирования оксида никеля сульфидом железа, $M_{шт,NiO}$, г, рассчитывают по формуле

$$M_{шт,NiO} = M_{NiO,FeS} K_8, \qquad (14)$$

где $K_8 = 1,07$ — коэффициент пересчета оксида никеля на сульфид никеля (Ni_3S_2).

Массу штейна $M_{шт1}$, г, от собственных сульфидов меди и никеля из аналитической навески пробы (формулы 1—2) и сульфида никеля из оксида никеля (формула 14) рассчитывают по формуле

$$M_{шт1} = M_{Cu_2S} + M_{Ni_3S_2} + M_{шт,NiO}. \qquad (15)$$

Если $M_{шт1} < M_{шт.\,зад}$ в состав шихты дополнительно вводят оксид никеля и серу элементную.

Массу дополнительного оксида никеля $M_{NiO,д}$, г, рассчитывают по формуле

$$M_{NiO,д} = \frac{(M_{шт.\,зад.} - M_{шт1})}{K_8}. \qquad (16)$$

Таким образом, массы оксида никеля M_{NiO}, г, и серы элементной M_S, г, в составе шихты рассчитывают по формулам

$$M_{NiO} = M_{NiO.S} + M_{NiO,д}, \qquad (17)$$

$$M_S = M_{NiO,д} K_9. \qquad (18)$$

где $K_9 = 0,50$ – коэффициент, численно равный массе серы элементной, г, необходимой для сульфидирования 1 г оксида никеля.

Масса буры безводной $M_{бура}$, вводимой в состав шихты, должна трехкратно превышать массу навески пробы $M_н$ с округлением **вверх** ряда P_1.

8.2 Приготовление шихты и тигельная плавка

По результатам выполненных расчетов (по 8.1) компоненты шихты взвешивают: аналитическую навеску с точностью до 0,01 г, буру — до 1 г и, при необходимости, сульфид или оксид никеля и серу элементную — до 0,1 г, засыпают в стеклянную банку, которую закрывают крышкой и содержимое перемешивают в течение 1 мин. Содержимое банки высыпают в бумажный пакет.

Пакет с шихтой помещают в нагретый до рабочей температуры шамотный тигель и ставят ухватом в плавильную печь. Плавку ведут при температуре от 1100 до 1200 °С в течение 1 ч. По окончании плавки расплав из тигля выливают в металлическую изложницу и оставляют на 20—25 мин

для охлаждения. Затем извлекают содержимое изложницы и на наковальне молотком отбивают шлак от штейна. Оставшиеся частички шлака на штейне удаляют напильником.

Подготовленный штейн взвешивают с точностью до второго десятичного знака и измельчают в вибрационной мельнице в течение 3—5 с (для вибрационной мельницы типа HSM 250-P) и 3—10 с (для мельницы типа «Pulverisette 9»). Полученный порошок пересыпают в фарфоровый тигель. Скомплектованную партию штейнов передают для проведения последующих стадий химической пробоподготовки.

Размольную гарнитуру вибрационной мельницы после измельчения штейна очищают ватой (или технической салфеткой), смоченной спиртом. По окончании работ размольную гарнитуру мельницы вибрационной промывают мыльным раствором и высушивают.

Аналогичным образом поступают со второй аналитической навеской, выполняя далее операции по 8.3 и 8.4 с каждой из аналитических навесок.

8.3 Химическая подготовка проб

Навеску штейна массой 3,00 г или 5,00 г помещают в стакан вместимостью 400 см^3, смачивают водой, приливают от 150 до 180 см^3 соляной кислоты, растворяют при нагревании под крышкой, не допуская кипения, до прекращения выделения сероводорода.

Приливают 1 см^3 раствора теллура и оставляют в теплом месте на 20-25 мин. После этого приливают 5 см^3 раствора двухлористого олова, выдерживают для коагуляции осадка еще 10—15 мин (до осветления раствора).

Полученный осадок отфильтровывают через фильтрующий тигель. Стакан и осадок на фильтре промывают пять-шесть раз горячей водой.

Тигель помещают в стакан, в котором проводилось растворение, и приливают 50—100 см^3 смеси соляной и азотной кислот (3:1), выдерживают 30 мин. Стакан переносят на теплую плиту и продолжают растворение в течение 30—60 мин.

Стеклянной палочкой вынимают тигель из стакана, обмывают его два-три раза водой, пористое дно тигля промывают под давлением. Раствор выпаривают до объема 5—10 см^3, приливая два-три раза по 1—2 см^3 соляной кислоты.

Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 25—100 см^3, приливают 3—5 капель азотной кислоты и доливают до метки соляной кислотой (1:5).

В зависимости от предполагаемой массовой концентрации определяемых компонентов в растворе, проводят его соответствующее разбавление. При этом ожидаемая массовая концентрация определяемых компонентов в анализируемом растворе должна быть не менее 0,1 нг/см^3.

Общий солевой состав анализируемого раствора не должен превышать 2 мг/см^3 в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

8.4 Выполнение измерений на масс-спектрометре

Выполнение измерений массовой концентрации определяемых компонентов проводят после подготовки масс-спектрометра к работе в соответствии с 7.4, градуировки и контроля по 12.1. Относительное стандартное отклонение RSD аналитического сигнала по каждому определяемому компоненту должно быть не более 3%. Результаты измерений автоматически сохраняются в базе данных в электронном виде. Для последующих расчетов используется среднее арифметическое трех аналитических сигналов, удовлетворяющих вышеуказанному условию.

9 Учет вклада «холостого» опыта

Если в состав шихты добавляется сульфид никеля, необходимо учитывать вклад «холостого» опыта в результат измерений.

9.1 Расчет вклада «холостого» опыта при добавлении сульфида никеля

Из полученного по 7.1 сульфида никеля от партии оксида никеля (способ 1) или никелевого порошка (способ 2) отбирают пять навесок массой по 5,00 г, далее по 8.3 проводят химическую подготовку. Раствор от каждой навески переводят в мерную колбу вместимостью 25 см^3. Далее по 8.4 выполняют измерение концентраций определяемых компонентов в растворе и пересчитывают на массовую долю в сульфиде никеля $X_{i,\text{хол}}$, г/т, по формуле

$$X_{i,\text{хол}} = \frac{C_{i,\text{хол}}\,25}{5 \times 1000} = 0{,}005 C_{i,\text{хол}}, \qquad (19)$$

где $C_{i,\text{хол}}$ – массовая концентрация определяемого компонента в растворе «холостого» опыта, нг/см^3.

Содержание определяемых компонентов в сульфиде никеля рассчитывают как среднее арифметическое значение из пяти параллельных определений и распространяют на весь сульфид никеля, полученный из партии исходного реактива.

9.2 Расчет вклада «холостого» опыта при добавлении оксида никеля

Навеску оксида никеля массой 100 г, отобранную от партии реактива, сплавляют по 7.1, способом 1. Полученный штейн взвешивают, измельчают, отбирают пять навесок массой по 5,00 г, проводят химическую подготовку проб по 8.3 с окончательным объемом раствора по 25 см^3. Далее по 8.4 выполняют измерение концентраций определяемых компонентов в растворе и пересчитывают на массовую долю в сульфиде никеля $X_{i,хол}$, г/т, по формуле

$$X_{i,хол} = \frac{C_{i,хол} M_{шт} 25}{100 \times 5 \times 1000} = 0{,}00005 C_{i,хол} M_{шт}. \qquad 20)$$

где $M_{шт}$ – масса штейна «холостого» опыта по 7.1, способ 1, г.

Содержание определяемых компонентов рассчитывают как среднее арифметическое значение из пяти параллельных определений и распространяют на всю партию реактива.

Алгоритм учета вклада «холостого» опыта приведен в 10.2.

10 Обработка результатов измерений

10.1 Массовую долю определяемого компонента X_i, г/т (результат определения), рассчитывают по формуле

$$X_i = \frac{C_i M_{шт} V K_p}{M_н M_{н,шт} 1000}, \qquad (21)$$

где C_i — массовая концентрация определяемого компонента в растворе, нг/см^3;

$M_н$ – масса аналитической навески, г;

$M_{шт}$ — масса никелевого штейна, г;

$M_{н\ шт}$ — навеска никелевого штейна, взятая для анализа, г;

V — объем анализируемого раствора, см^3;

K_p — коэффициент разбавления.

10.2 В случае добавления в состав шихты сульфида или оксида никеля массовую долю определяемого компонента за вычетом вклада «холостого» опыта $X_{i,нет}$, г/т, рассчитывают по формуле

$$X_{i,нет} = X_i - X_{i,хол} \frac{M_{Ni_{сульф}} \left(M_{NiO}\right)}{M_н}. \qquad (22)$$

где X_i – массовая доля определяемого компонента, рассчитанная по формуле (21), г/т;

$X_{i,хол}$ – массовая доля определяемого компонента в сульфиде или оксиде никеля, формулы (19), (20) соответственно, г/т;

$M_{Ni_{сульф}}$ – масса сульфида никеля, добавленного в шихту, формула (9), г;

M_{NiO} – масса оксида никеля, добавленного в шихту, формула (17), г;

$M_н$ – масса аналитической навески, г.

11 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности

За результат измерений $\overline{X}$ принимают среднее арифметическое значение результатов двух определений X_1 и X_2, полученных в условиях промежуточной прецизионности, для которых выполняется следующее условие

$$|X_1 - X_2| \le R_L, \qquad (23)$$

где R_L – предел промежуточной прецизионности, значения которого приведены в таблице 3.

Если условие (23) не выполняется, то получают еще один результат в условиях промежуточной прецизионности.

Примечание — Дополнительное определение может быть выполнено одним из ранее привлекавшихся операторов.

Если расхождение наибольшего и наименьшего из трех результатов определений $(X_{max} - X_{min})$ меньше или равно значению критического диапазона $CR_{0,95}(3)$, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение трех результатов определений.

Значения критического диапазона $CR_{0,95}(3)$ для трех результатов рассчитывают по формуле

$$CR_{0,95}(3) = 3{,}31\sigma_{R_L}, \qquad (24)$$

где 3,31 — табулированный коэффициент при доверительной вероятности P = 0,95 для трех результатов определений;

σ_{R_L} — среднее квадратическое отклонение промежуточной прецизионности, значения которого приведены в таблице 3.

Если расхождение $(X_{max} - X_{min})$ больше значения критического диапазона $CR_{0,95}(3)$, то выясняют причины появления неприемлемых результатов определений и устраняют их.

12 Контроль точности результатов измерений

12.1 Контроль градуировочной характеристики

Контроль градуировочной характеристики выполняют после градуировки (перед началом выполнения измерений по 8.4) и после проведения серии измерений из 6—10 растворов анализируемых проб.

Для контроля градуировочной характеристики используют растворы, приготовленные по 7.9, для проверки правильности результатов измерений.

Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия

$$\Delta\mu \ge |C_P - \mu|, \qquad (25)$$

где $\Delta\mu = 0{,}05\mu$ – норматив контроля градуировочной характеристики, нг/см^3;

C_P – воспроизведенное по градуировочной характеристике значение массовой концентрации определяемого компонента в растворе, приготовленном по 7.9, нг/см^3;

μ – приписанное (опорное) значение массовой концентрации определяемого компонента в растворе по 7.9, нг/см^3.

Если при контроле градуировочной характеристики условие (25) не выполняется, то результаты, полученные в межконтрольный период, признают неприемлемыми и осуществляют повторное построение и проверку градуировочной характеристики. При повторном невыполнении условия (25) выясняют причины и устраняют их.

12.2 Контроль правильности измерений с использованием стандартных образцов

Оперативный контроль правильности измерений проводят путем анализа стандартного образца, отвечающего требованиям 3.4. При анализе выполняют два определения в условиях промежуточной прецизионности и проверяют выполнение условия (23).

Результат контрольной процедуры $K_к$, г/т, рассчитывают по формуле

$$K_к = \overline{X_к} - X_а, \qquad (26)$$

где $\overline{X_к}$ – значение массовой доли определяемого компонента в стандартном образце, г/т, (результат контрольного измерения);

$X_а$ – аттестованное значение массовой доли определяемого компонента в стандартном образце, г/т.

Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия

$$K_к \le K, \qquad (27)$$

где K – норматив контроля, г/т.

При доверительной вероятности P = 0,95 норматив контроля K принимают равным значению расширенной неопределенности U, приведенной в таблице 3.

При невыполнении условия (27) контроль повторяют. При повторном невыполнении условия (27) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

12.3 Контроль воспроизводимости результатов измерений

Контроль воспроизводимости проводят при возникновении разногласий между двумя лабораториями.

Выполняют измерения массовой доли определяемого компонента в одной и той же пробе в двух лабораториях. Вычисляют абсолютное расхождение между полученными результатами измерений $\overline{X_1}$ и $\overline{X_2}$:

$$R_к = \overline{X_1} - \overline{X_2}. \qquad (28)$$

Результаты контроля признают удовлетворительными, если $R_к$ не превышает предела воспроизводимости R, значения которого приведены в таблице 3.

Нормативы контроля прецизионности, воспроизводимости и показатель контроля точности – расширенная неопределенность – приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Диапазоны измерений массовой доли определяемых компонентов, значения нормативов промежуточной прецизионности, воспроизводимости и показатель точности — расширенная неопределенность результатов измерений проб руд сульфидных медно-никелевых

В граммах на тонну

Наименование и диапазон массовых долей определяемого компонента	Показатель промежуточной прецизионности (среднее квадратическое отклонение промежуточной прецизионности) σ_{R_L}	Предел промежуточной прецизионности (для результатов двух определений) R_L при P = 0,95	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений, выполненных в разных лабораториях) R при P = 0,95	Расширенная неопределенность U при k = 2
Платина				
От 0,0050 до 0,0100 включ.	0,00072	0,0020	0,0024	0,0017
Св.0,010 « 0,020 «	0,0014	0,004	0,005	0,004
« 0,020 « 0,050 «	0,0032	0,009	0,011	0,008
« 0,050 « 0,100 «	0,0069	0,019	0,023	0,016
« 0,100 « 0,200 «	0,012	0,033	0,040	0,028
« 0,20 « 0,50 «	0,022	0,06	0,07	0,05
« 0,50 « 1,00 «	0,040	0,11	0,13	0,09
« 1,00 « 2,00 «	0,072	0,20	0,24	0,17
« 2,0 « 5,0 «	0,14	0,4	0,5	0,4
« 5,0 « 10,0 «	0,29	0,8	1,0	0,7
« 10,0 « 20,0 «	0,47	1,3	1,6	1,1
« 20 « 50 «	0,9	3	4	3
« 50 « 100 «	2,2	6	9	6
« 100 « 200 «	3,6	10	14	10
Палладий				
От 0,010 до 0,020 включ.	0,0014	0,004	0,005	0,004
Св.0,020 « 0,050 «	0,0032	0,009	0,011	0,008

Продолжение таблицы 3

Наименование и диапазон массовых долей определяемого компонента	Показатель промежуточной прецизионности (среднее квадратическое отклонение промежуточной прецизионности) σ_{R_L}	Предел промежуточной прецизионности (для результатов двух определений) R_L при P = 0,95	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений, выполненных в разных лабораториях) R при P = 0,95	Расширенная неопределенность U при k = 2
« 0,050 « 0,100 «	0,0065	0,018	0,022	0,016
« 0,100 « 0,200 «	0,013	0,035	0,042	0,030
« 0,20 « 0,50 «	0,025	0,07	0,10	0,07
« 0,50 « 1,00 «	0,054	0,15	0,18	0,13
« 1,00 « 2,00 «	0,087	0,24	0,29	0,21
« 2,0 « 5,0 «	0,18	0,5	0,6	0,4
« 5,0 « 10,0 «	0,36	1,0	1,2	0,9
« 10,0 « 20,0 «	0,65	1,8	2,2	1,4
« 20 « 50 «	0,8	3	3	2
« 50 « 100 «	2,2	6	7	5
« 100 « 200 «	3,6	10	12	9
« 200 « 600 «	9,4	26	31	22
Родий				
От 0,0010 до 0,0020 включ.	0,00029	0,0008	0,0010	0,0007
Св. 0,0020 « 0,0050 «	0,00051	0,0014	0,0015	0,0011
« 0,0050 « 0,0100 «	0,00079	0,0022	0,0026	0,0018
«0,010 « 0,020 «	0,0014	0,004	0,004	0,003
« 0,020 « 0,050 «	0,0029	0,008	0,010	0,007
« 0,050 « 0,100 «	0,0043	0,012	0,014	0,010
« 0,100 « 0,200 «	0,0072	0,020	0,024	0,017
« 0,20 « 0,50 «	0,014	0,04	0,05	0,04
« 0,50 « 1,00 «	0,025	0,07	0,08	0,06
« 1,00 « 2,00 «	0,051	0,14	0,17	0,12
« 2,0 « 5,0 «	0,11	0,3	0,4	0,3
Родий				
От 0,0010 до 0,0020 включ.	0,00029	0,0008	0,0010	0,0007
Св. 0,0020 « 0,0050 «	0,00051	0,0014	0,0015	0,0011
« 0,0050 « 0,0100 «	0,00079	0,0022	0,0026	0,0018
«0,010 « 0,020 «	0,0014	0,004	0,004	0,003
« 0,020 « 0,050 «	0,0029	0,008	0,010	0,007
« 0,050 « 0,100 «	0,0043	0,012	0,014	0,010
« 0,100 « 0,200 «	0,0072	0,020	0,024	0,017
« 0,20 « 0,50 «	0,014	0,04	0,05	0,04
« 0,50 « 1,00 «	0,025	0,07	0,08	0,06
« 1,00 « 2,00 «	0,051	0,14	0,17	0,12
« 2,0 « 5,0 «	0,11	0,3	0,4	0,3

Окончание таблицы 3

Наименование и диапазон массовых долей определяемого компонента	Показатель промежуточной прецизионности (среднее квадратическое отклонение промежуточной прецизионности) σ_{R_L}	Предел промежуточной прецизионности (для результатов двух определений) R_L при P = 0,95	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений, выполненных в разных лабораториях) R при P = 0,95	Расширенная неопределенность U при k = 2
Рутений				
От 0,0010 до 0,0020 включ.	0,00032	0,0009	0,0011	0,0008
Св.0,0020 « 0,0050 «	0,00058	0,0016	0,0019	0,0013
«0,0050 « 0,0100 «	0,00090	0,0025	0,0030	0,0021
«0,010 « 0,020 «	0,0018	0,005	0,006	0,004
« 0,020 « 0,050 «	0,0032	0,009	0,011	0,008
« 0,050 « 0,100 «	0,0069	0,019	0,023	0,016
« 0,100 « 0,200 «	0,0130	0,036	0,043	0,031
« 0,20 « 0,50 «	0,029	0,08	0,10	0,07
« 0,50 « 1,00 «	0,047	0,13	0,16	0,11
« 1,00 « 2,00 «	0,072	0,20	0,26	0,17
Иридий				
От 0,0010 до 0,0020 включ.	0,00029	0,0008	0,0010	0,0007
Св. 0,0020 « 0,0050 «	0,00058	0,0016	0,0019	0,0013
« 0,0050 « 0,0100 «	0,00087	0,0024	0,0029	0,0021
« 0,010 « 0,020 «	0,0014	0,004	0,005	0,004
« 0,020 « 0,050 «	0,0032	0,009	0,011	0,008
« 0,050 « 0,100 «	0,0054	0,015	0,018	0,013
« 0,100 « 0,200 «	0,0108	0,030	0,036	0,026
« 0,20 « 0,50 «	0,025	0,07	0,08	0,06
Золото				
От 0,0020 до 0,0050 включ.	0,00036	0,0010	0,0012	0,0009
Св. 0,0050 « 0,0100 «	0,00076	0,0021	0,0025	0,0018
«0,010 « 0,020 «	0,0014	0,004	0,005	0,004
« 0,020 « 0,050 «	0,0029	0,008	0,010	0,007
« 0,050 « 0,100 «	0,0058	0,016	0,019	0,013
« 0,100 « 0,200 «	0,010	0,028	0,034	0,024
« 0,20 « 0,50 «	0,018	0,05	0,06	0,04
« 0,50 « 1,00 «	0,036	0,10	0,12	0,09
« 1,00 « 2,00 «	0,072	0,20	0,24	0,17
« 2,0 « 5,0 «	0,14	0,4	0,5	0,4
« 5,0 « 10,0 «	0,25	0,7	0,8	0,6
« 10,0 « 20,0 «	0,51	1,4	1,7	1,2
« 20 « 50 «	1,1	3	4	3

13 Оформление результатов измерений

Результат измерения массовой доли драгоценных металлов в руде представляют следующим образом:

($X \pm U$) г/т,

где X – значение массовой доли драгоценных металлов в руде, г/т;

U – значение расширенной неопределенности, г/т.

14 Требования к квалификации исполнителей

К выполнению анализа допускаются лица не моложе 18 лет, обученные в установленном порядке и допущенные к самостоятельной работе на используемом оборудовании.

Библиография

[1] ПУЭ	Правила устройства электроустановок (ПУЭ), утвержденные Минтопэнерго РФ, 1999, 7-е издание
[2]	Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей, утвержденные приказом № 6 Минэнерго РФ от 13.01.2003
[3] ПОТ РМ-016−2001 РД 153-34.0-03.150−00	Межотраслевые правила по охране труда (правила безопасности при эксплуатации электроустановок, утвержденные приказом Минэнерго РФ от 27.12.2000 г. № 163 и Постановлением Минтруда РФ от 05.01.2001 г. № 3 (с изменением от 18.02.2003 г.))
[4] СН и П 2.09.04−87	Административные и бытовые здания
[5]	Типовые отраслевые нормы бесплатной выдачи работникам специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты, утвержденные Постановлением Минтруда РФ от 16.12.1997 г. № 63 (с изменениями от 17.12.2001 г., 26.04.2004 г., 16.03.2010 г.)
[6] ТУ 6-09-2546−77	Сера элементарная. Марка ОСЧ 16-5, ОСЧ 14-4, ОСЧ 15-3
[7] ТУ14-8-190−91	Изделия высокоогнеупорные оксидные – корундовые, циркониевые и иттриевые
[8] ТУ 6-09-1678−95	Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)
[9] ТУ 6-09-5295−96	Бария пероксид
[10] ТУ 6-09-01-255−76	Таллий азотнокислый
[11] ТУ 6-09-437−83	Цезий нитрат химически чистый, чистый (цезий азотнокислый)
[12] ТУ 1769-009-44577806−2002	Теллур в слитках для термоэлементов. Технические условия
[13] ТУ 6-09-5393−88	Олово (II) хлорид 2-водное (олово двухлористое), чистый для анализа, чистый

УДК 669.24/.25:543.06:006.354 ОКС 77.120.40

Ключевые слова: руда, никель, платина, палладий, химический анализ, средства измерений, раствор, реактив, проба, массовая доля, градуировочный график, результат анализа, нормативы контроля

Подписано в печать 12.01.2015. Формат 60x84 1/8.

Усл. печ. л. 2,79. Тираж 35 экз. Зак. 1980.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru