ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 56859— 2022

РУДЫ МЕДЕСОДЕРЖАЩИЕ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Методы измерений массовой доли золота и серебра

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2022

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 368 «Медь»

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 368 «Медь»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21 апреля 2022 г. № 218-ст

4 ВЗАМЕН ГОСТ Р 56859—2016

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». 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 ежемесячного 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.e-ecolog.ru

© Оформление. ФГБУ «РСТ», 2022

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 3
4 Характеристики показателей точности измерений 3
5 Пробирно-гравиметрический и пробирно-атомно-абсорбционный методы измерений массовой доли золота и серебра 4
6 Метод атомно-абсорбционной спектрометрии измерений массовой доли золота 11
7 Метод атомно-абсорбционной спектрометрии измерений массовой доли серебра 18
8 Контроль точности результатов измерений в пределах лаборатории 22
9 Оформление результатов измерений 23
Приложение А (рекомендуемое) Рекомендуемый состав шихты для плавки 24
Библиография 25

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РУДЫ МЕДЕСОДЕРЖАЩИЕ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Методы измерений массовой доли золота и серебра

Copper and complex ores and products of their processing.
Methods of measurement of gold and silver weight fraction

Дата введения — 2022—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на медесодержащие и полиметаллические руды и продукты их переработки и устанавливает следующие методы измерений массовой доли золота и серебра:

- пробирно-гравиметрический метод (золото в диапазоне измерений от 0,10 до 3000 млн$^{-1}$; серебро — от 1 до 2000 млн$^{-1}$);
- пробирно-атомно-абсорбционный метод (золото в диапазоне измерений от 0,05 до 3000 млн$^{-1}$; серебро — от 1 до 2000 млн$^{-1}$);
- метод атомно-абсорбционной спектрометрии (золото в диапазоне измерений от 0,20 до 3000 млн$^{-1}$; серебро — от 2 до 3000 млн$^{-1}$).

Примечание — При проведении расчетов внутри лабораторий допускается использование единиц измерений млн$^{-1}$ и г/т.

Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — по ГОСТ 32221—2013 (разделы 4, 5) и ГОСТ Р 53198, отбор и подготовка проб для измерений — по нормативным документам на конкретную продукцию.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 61 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 111 Стекло листовое бесцветное. Технические условия

ГОСТ 860 Олово. Технические условия

ГОСТ 1027 Реактивы. Свинец (II) уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 1277 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3778 Свинец. Технические условия

ГОСТ 4168 Реактивы. Натрий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4233 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4689 Изделия огнеупорные периклазовые. Технические условия

ГОСТ 5100 Сода кальцинированная техническая. Технические условия

ГОСТ 5457 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия

ГОСТ 5539 Глет свинцовый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 6217 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия

ГОСТ 6613 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 6835 Золото и сплавы на его основе. Марки

ГОСТ 6836 Серебро и сплавы на его основе. Марки

ГОСТ 8429 Бура. Технические условия

ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 9546 Реактивы. Аммоний фтористый кислый. Технические условия

ГОСТ 10163 Реактивы. Крахмал растворимый. Технические условия

ГОСТ 10360 Порошки периклазовые спеченные для изготовления изделий. Технические условия

ГОСТ 10484 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 11125 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12026 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13078 Стекло натриевое жидкое. Технические условия

ГОСТ 14261 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 19908 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 20448 Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. Технические условия

ГОСТ 22159 Реактивы. Гидразин дигидрохлорид. Технические условия

ГОСТ 22861 Свинец высокой чистоты. Технические условия

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

ГОСТ 26574 Мука пшеничная хлебопекарная. Технические условия

ГОСТ 27025 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний

ГОСТ 28058 Золото в слитках. Технические условия

ГОСТ 28595 Серебро в слитках. Технические условия

ГОСТ 29169 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31108 Цементы общестроительные. Технические условия

ГОСТ 32221—2013 Концентраты медные. Методы анализа

ГОСТ OIML R 76-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

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

ГОСТ Р 8.753 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Основные положения

ГОСТ Р 52501 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия

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

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

ГОСТ Р 52361 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

ГОСТ Р 53949 Селитра калиевая техническая. Технические условия

ГОСТ Р 58144 Вода дистиллированная. Технические условия

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

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

СТ СЭВ 543 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 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ Р 52361, ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ 27025 и [1].

4 Характеристики показателей точности измерений

Точность измерений массовой доли золота и серебра соответствует характеристикам, приведенным в таблицах 1 и 2 соответственно (при $P = 0,95$).

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 — Значения показателя точности измерений, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений массовой доли золота при доверительной вероятности $P = 0,95$

В млн$^{-1}$

Диапазон измерений массовой доли золота	Показатели точности $\pm \Delta$	Пределы (абсолютные значения)		
		повторяемости r		воспроизводимости R
		$n = 2$	$n = 3$	
От 0,050 до 0,100 включ.	0,036	0,025	0,030	0,050
Св. 0,10 до 0,20 включ.	0,07	0,07	0,08	0,10
Св. 0,20 до 0,50 включ.	0,16	0,14	0,17	0,23
Св. 0,5 до 1,0 включ.	0,4	0,3	0,3	0,6
Св. 1,0 до 2,0 включ.	0,6	0,3	0,4	0,8
Св. 2,0 до 5,0 включ.	0,6	0,4	0,5	0,9
Св. 5,0 до 10,0 включ.	1,6	1,3	1,5	2,3
Св. 10,0 до 15,0 включ.	2,0	1,5	1,8	2,8
Св. 15,0 до 30,0 включ.	4,6	3,1	3,7	6,5
Св. 30,0 до 60,0 включ.	5,7	4,1	4,9	7,9
Св. 60 до 100 включ.	6	5	6	9
Св. 100 до 200 включ.	11	7	8	15
Св. 200 до 400 включ.	14	11	13	20
Св. 400 до 1000 включ.	20	16	19	28
Св. 1000 до 2000 включ.	25	25	30	36
Св. 2000 до 3000 включ.	33	33	39	47

Таблица 2 — Значения показателя точности измерений, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений массовой доли серебра при доверительной вероятности $P = 0,95$

В млн$^{-1}$

Диапазон изменений массовой доли серебра	Показатель точности ± Δ	Пределы (абсолютные значения)		
		повторяемости r		воспроизводимости R
		$n = 2$	$n = 3$	
От 1,0 до 2,0 включ.	0,7	0,5	0,6	1,0
Св. 2,0 до 5,0 включ.	1,1	0,9	1,1	1,6
Св. 5,0 до 10,0 включ.	4,3	2,8	3,3	6,1
Св. 10,0 до 20,0 включ.	6,3	3,9	4,7	8,8
Св. 20,0 до 40,0 включ.	8,6	5,1	6,1	12,4
Св. 40 до 80 включ.	11	9	11	15
Св. 80 до 150 включ.	13	10	12	18
Св. 150 до 300 включ.	16	13	15	22
Св. 300 до 600 включ.	25	20	24	35
Св. 600 до 1200 включ.	39	35	42	55
Св. 1200 до 1500 включ.	47	42	50	66
Св. 1500 до 2000 включ.	63	55	66	88
Св. 2000 до 3000 включ.	76	67	80	108

Примечание — При проведении арбитражного анализа при измерении массовых долей золота и серебра пробирно-гравиметрическим и пробирно-атомно-абсорбционным методами количество параллельных определений равно трем, при измерении массовых долей золота и серебра методом атомно-абсорбционной спектрометрии количество параллельных определений равно двум.

5 Пробирно-гравиметрический и пробирно-атомно-абсорбционный методы измерений массовой доли золота и серебра

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

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- весы с наибольшим пределом взвешивания 6 г специального класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1 с дискретностью 0,000001 г;
- весы с наибольшим пределом взвешивания 200 г специального класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1 с дискретностью 0,0001 г;
- весы с наибольшим пределом взвешивания 1000 г высокого класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1 с дискретностью 0,01 г;
- весы с наибольшим пределом взвешивания 100 кг среднего класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1;
- спектрометр атомно-абсорбционный с пламенным атомизатором и источником излучения на золото и серебро;
- компрессор воздушный;
- изложницу чугунную или стальную;
- наковальню и молоток шлифованные для расковки корольков;
- наковальню и молоток для отбивки сплава;
- коробку шамотную длиной 180 мм, шириной 80 мм, высотой 30 мм;

- печь купеляционную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева до 1100 °С;
- печь плавильную, обеспечивающую температуру нагрева 1100 °С;
- печь для прокаливания, обеспечивающую температуру нагрева 600 °С;
- щипцы для тиглей, капелей;
- печь муфельную с регулируемой температурой нагрева 1000 °С;
- плиту нагревательную, обеспечивающую температуру нагрева не менее 350 °С;
- баню водяную;
- колбы мерные 2−25−2, 2−50−2, 2−100−2, 2−250−2, 2−1000−2 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн-2−1000−45/40 ТХС по ГОСТ 25336;
- стаканы В-1—100, В-1—150, В-1—250, В-1−1000 ТХС по ГОСТ 25336;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336;
- мензурки, цилиндры по ГОСТ 1770;
- тигли фарфоровые низкие вместимостью 10 $см^3$ и чашки фарфоровые по ГОСТ 9147;
- лодочки шамотные или фарфоровые;
- тигли шамотные вместимостью 500, 750 $см^3$;
- сито с сеткой по ГОСТ 6613;
- шкаф сушильный с электрообогревом и терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до 110 °С;
- стандартные образцы утвержденного типа, стандартные образцы предприятий, состав которых соответствует области применения данного стандарта, с аттестованным значением массовой доли золота и серебра.

При выполнении измерений применяют следующие материалы, реактивы и растворы:

- капели магнезитовые, приготовленные из смеси, состоящей из 85 % порошка периклазового или порошка магнезитового и 15 % портландцемента, измельченных до размера частиц, проходящих через сито с сеткой 0071 К по ГОСТ 6613, с добавлением 10 % воды.

Примечание — Перед употреблением капели должны быть высушены. Допускается изготовление капелей другого состава, обеспечивающих проведение измерений с установленной погрешностью;

- порошок периклазовый по ГОСТ 10360 марок ППИ-88, ППИ-91, ППТИ-92;
- порошок магнезитовый из магнезитового кирпича по ГОСТ 4689;
- портландцемент по ГОСТ 31108;
- стекло листовое по ГОСТ 111, измельченное до размера частиц, через сито с сеткой № 014 по ГОСТ 6613;
- стекло жидкое по ГОСТ 13078;
- натрий хлористый по ГОСТ 4233, раствор массовой концентрации 100 $г/дм^3$;
- воздух, сжатый под давлением $2 \cdot 10^2$ — $6 \cdot 10^2$ КПа;
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- свинец уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 1027, раствор массовой концентрации 100 $г/дм^3$;
- глет свинцовый по ГОСТ 5539 марки Г1;
- фольгу свинцовую толщиной 0,1—0,3 мм, изготовленную из свинца марки С0 по ГОСТ 3778 или марки С00 по ГОСТ 22861 с массовой долей не более $30 \cdot 10^{-4}$ % серебра;
- свинца (II) оксид, содержащий не более $8 \cdot 10^{-5}$ % серебра и $1 \cdot 10^{-6}$ % золота;
- соду кальцинированную техническую по ГОСТ 5100;
- крахмал по ГОСТ 10163;
- воду дистиллированную по ГОСТ Р 58144 или воду для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501;
- кислоту уксусную по ГОСТ 61;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461 и разбавленную в соотношениях 1:1, 1:7;
- кислоту серную по ГОСТ 4204 и разбавленную в соотношении 1:1;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118 и разбавленную в соотношениях 1:1, 1:5, 1:9, 1:99, раствор молярной концентрации 1 $моль/дм^3$;
- смесь кислот соляной и азотной в соотношении 3:1;
- уголь активный древесный марки БАУ-А по ГОСТ 6217;
- муку пшеничную хлебопекарную по ГОСТ 26574;
- натрий азотнокислый по ГОСТ 4168;
- селитру калиевую по ГОСТ Р 53949;

- золото по ГОСТ 6835 или другим нормативным документам с массовой долей золота не менее 99,9 %;
- серебро по ГОСТ 6836 или другим нормативным документам с массовой долей не менее 99,9 %;
- серебро азотнокислое по ГОСТ 1277;
- буру по ГОСТ 8429;
- бумагу крафт;
- фильтры обеззоленные (белая, желтая, красная, синяя ленты).

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другим нормативным документам, при условии обеспечения ими метрологических характеристик результатов измерений, приведенных в методике измерений.

5.2 Метод измерений

Пробирно-гравиметрический и пробирно-атомно-абсорбционный методы определения золота и серебра заключаются в пробирном концентрировании драгоценных металлов в свинцовом сплаве, купелирования сплава и определении драгметаллов одним из предложенных методов.

Мешающими компонентами в пробирном анализе являются цинк, никель, кобальт, сера (в виде сульфидов), мышьяк, сурьма, медь, олово, висмут, углерод и металлы платиновой группы.

Влияние мешающих компонентов заключается в затруднении тигельной плавки, что вызывает потери золота. При купелировании свинцового сплава происходят также потери серебра. В процессе купелирования мешающие компоненты понижают поверхностное натяжение свинцового расплава, что приводит к частичному поглощению золота капелью.

Применение вспомогательных операций (обжиг, выщелачивание, специальные виды плавок) позволяет полностью исключить влияние мешающих компонентов.

5.3 Подготовка к выполнению измерений

5.3.1 Приготовление растворов

5.3.1.1 Приготовление растворов золота

При приготовлении раствора золота А массовой концентрации 1 мг/см^3 навеску золота массой 0,1000 г, взятую с точностью до четвертого десятичного знака, помещают в стакан вместимостью 100 (150) см^3, растворяют в 20 см^3 смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3:1, при умеренном нагревании или нагревании на водяной бане. После растворения металла и удаления оксидов азота приливают 1 см^3 раствора хлористого натрия и упаривают до влажных солей, не перекаливая. Добавляют от 5 до 10 см^3 соляной кислоты и снова выпаривают до влажных солей. Операцию повторяют еще раз и далее растворяют соли в растворе соляной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм^3. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм^3 и перемешивают.

Срок хранения раствора А — один год.

Примечание — Допускается готовить раствор золота (раствор А) из произвольной навески металлического золота от 0,09 до 0,15 г, взятой с точностью до четвертого десятичного знака. Растворы Б и В готовят соответствующим разведением согласно настоящему подпункту.

При приготовлении раствора золота Б массовой концентрации золота 0,01 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 раствора А, доливают раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм^3 до метки и перемешивают.

Раствор Б применяют свежеприготовленным.

При приготовлении раствора золота В массовой концентрации золота 0,001 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора Б, доливают до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм^3, до метки и перемешивают.

Раствор В применяют свежеприготовленным.

Массовую концентрацию раствора золота C, г/см^3 рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m_{Au}}{V} \cdot \frac{\omega_{Au}}{100}, \quad (1)$$

где m_{Au} — навеска металлического золота, взятая с точностью до четвертого десятичного знака, г;

V — объем раствора, см^3;

ω_{Au} — массовая доля золота в металлическом золоте, %;

100 — коэффициент пересчета % в г/см^3.

5.3.1.2 Приготовление растворов серебра

Приготовление раствора серебра А массовой концентрации 1,0 мг/см^3: навеску серебра массой 1,0000 г помещают в стакан вместимостью 1000 см^3, приливают 50 см^3 азотной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, растворяют при слабом нагревании. После растворения навески раствор охлаждают, обмывают стенки стакана водой, приливают 50 см^3 азотной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, разбавляют водой до 300—400 см^3, перемешивают, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Приготовление раствора серебра $А_1$ массовой концентрации 1,0 мг/см^3: навеску азотнокислого серебра массой 1,5748 г помещают в стакан вместимостью 250 см^3, растворяют в воде, приливают 5 см^3 азотной кислоты, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора А ($А_1$) — один год. Раствор хранят в темном месте.

Примечание — Допускается готовить раствор серебра (раствор А) из произвольной навески металла от 0,95 до 1,05 г, взятой с точностью до четвертого десятичного знака. Растворы Б и В готовят соответствующим разведением согласно 5.3.1.2.

Приготовление раствора серебра Б массовой концентрации 0,1 мг/см^3: 10 см^3 раствора А ($А_1$) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 20 см^3 азотной кислоты и доливают водой до метки. Закрывают колбу пробкой и перемешивают.

Срок хранения раствора Б — три месяца. Раствор хранят в темном месте.

Приготовление раствора серебра В массовой концентрации 0,01 мг/см^3: 10 см^3 раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 20 см^3 азотной кислоты и доливают водой до метки. Закрывают колбу пробкой и перемешивают.

Раствор В применяют свежеприготовленным.

Массовую концентрацию раствора серебра C, г/см^3, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m_{Ag}}{V} \cdot \frac{\omega_{Ag}}{100}, \quad (2)$$

где m_{Ag} — навеска металлического серебра, взятая с точностью до четвертого десятичного знака, г;

V — объем раствора, см^3;

ω_{Ag} — массовая доля серебра в металлическом серебре, %;

100 — коэффициент пересчета % в г/см^3.

Примечание — Для построения градуировочной характеристики допускается использование стандартных образцов утвержденного типа с аттестованными значениями золота и серебра.

5.3.1.3 Приготовление раствора уксуснокислого свинца массовой концентрации 100 г/дм^3

Навеску уксуснокислого свинца массой 10 г растворяют в прокипяченной воде, содержащей 0,1 см^3 уксусной кислоты, доводят объем раствора водой до 100 см^3 и перемешивают.

Раствор применяют свежеприготовленным.

5.3.1.4 Приготовление раствора хлористого натрия массовой концентрации 100 г/дм^3

Навеску соли хлористого натрия массой 100 г помещают в стакан вместимостью 1000 см^3, растворяют в 800 см^3 воды, доливают водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора — один год.

5.3.1.5 Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 86 см^3 соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора — один год.

5.3.1.6 Приготовление раствора соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1

К объему воды приливают равный объем концентрированной соляной кислоты, охлаждают на воздухе и перемешивают. Раствор хранят в закрытой емкости.

Срок хранения раствора — один год.

5.3.1.7 Приготовление раствора серной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1

К объему воды осторожно (раствор сильно нагревается) приливают равный объем концентрированной серной кислоты, охлаждают на воздухе и перемешивают. Раствор хранят в закрытой емкости.

Срок хранения раствора — один год.

5.3.1.8 Приготовление смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3:1

Осторожно смешивают три объема концентрированной соляной кислоты и один объем концентрированной азотной кислоты.

Раствор применяют свежеприготовленным.

5.3.2 Приготовление шихты

Шихту для сплавления готовят следующим образом: тщательно перемешивают от 40 до 70 г глета (оксида свинца) (в зависимости от состава анализируемой пробы), от 1,5 до 2 г угля (или от 3 до 5 г муки, крахмала или другого восстановителя), от 80 до 90 г соды, от 25 до 30 г буры.

Примечания

1 Допускается уточнять массу навески, состав и количество компонентов шихты в зависимости от исходных продуктов. Рекомендуемый состав шихты приведен в приложении А (таблица А.1).

2 Для окисленных материалов в шихту вводят древесный уголь или муку по расчету предварительной плавки, для сульфидных — добавляют селитру, с расчетом получения веркблея массой от 35 до 37 г.

Массу селитры M, г, вычисляют по формуле

$$M = \frac{3{,}5 \cdot X_1 \cdot m}{100}, \quad (3)$$

где 3,5 — коэффициент для подсчета массы селитры, необходимой для окисления серы;

X_1 — массовая доля серы в пробе, %;

m — масса навески пробы, г;

100 — коэффициент пересчета % в г.

5.3.3 Построение градуировочных характеристик

Для построения градуировочных характеристик готовят серию градуировочных растворов золота и серебра.

5.3.3.1 Приготовление растворов золота

Растворы с массовой концентрацией золота 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 мкг/см^3 готовят следующим образом: пипетками отбирают соответственно 1,0; 2,0 см^3 раствора В и 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 см^3 раствора Б, помещают в мерные колбы вместимостью 100 см^3, доливают до метки раствором соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:5, и перемешивают.

5.3.3.2 Приготовление растворов серебра

Растворы с массовой концентрацией серебра 0,00002; 0,00005; 0,0001; 0,0005; 0,001; 0,002; 0,004; 0,005 мг/см^3 готовят следующим образом: в ряд мерных колб, вместимостью 100 см^3 каждая, помещают соответственно 0,2; 0,5; 1,0; 5,0 см^3 раствора В и 1,0; 2,0; 4,0; 5,0 см^3 раствора Б. Приливают 20 см^3 соляной кислоты (20 см^3 азотной кислоты при приготовлении растворов известной концентрации из азотнокислого серебра), доливают водой до метки и перемешивают.

Примечания

1 Концентрации градуировочных растворов носят рекомендательный характер и зависят от характеристик используемого атомно-абсорбционного прибора, интервала определяемых содержаний золота (серебра). Для построения градуировочных характеристик допускается использовать от пяти до семи градуировочных растворов, но не менее пяти.

2 Допускается хранение градуировочных растворов с массовой концентрацией золота 1,0; 2,0; 5,0 мкг/см^3 и растворов с массовой концентрацией серебра 0,001; 0,002; 0,004; 0,005 мг/см^3 в течение 1 месяца. Растворы с меньшей концентрацией золота и серебра используют свежеприготовленными.

3 Для построения градуировочной характеристики допускается использование стандартных образцов утвержденного типа с аттестованными значениями золота и серебра.

5.3.3.3 Измерение значения абсорбции золота (серебра) в градуировочных растворах, построение градуировочных характеристик, обработку и хранение результатов градуировок проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект атомно-абсорбционного спектрометра. Для

этого включают спектрометр и настраивают управляющую программу в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Градуировочные растворы распыляют в пламени «ацетилен — воздух». Выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала золота в каждом растворе при длине волны 242,8 или 267,6 нм (для серебра при длине волны — 328,1 нм), для расчета берут среднее арифметическое значение.

Примечание — Допускается применение других длин волн при условии обеспечения требуемых метрологических характеристик.

Градуировочную характеристику получают в координатах: среднее значение интенсивности — концентрация определяемого компонента мг/см^3 или млн$^{-1}$ в пересчете на определенную (номинальную) навеску.

5.4 Подготовка материала пробы к проведению измерений и проведение измерений

5.4.1 Через все стадии измерений проводят холостой опыт на чистоту реактивов, результат которого вычитают из результатов массовых долей золота и серебра.

5.4.2 Навеску пробы массой от 25 до 100 г (в зависимости от состава анализируемой пробы), взятую с точностью до четвертого десятичного знака, помещают в низкий широкий фарфоровый тигель, или фарфоровую чашку, или шамотную (фарфоровую) лодочку и прокаливают при температуре от 450 °С до 550 °С в течение от 2 до 4 ч, периодически осторожно перемешивая во избежание спекания до исчезновения угольков.

Примечания

1 Для проб с содержанием серы, углерода и органических веществ обжиг в муфельной печи проводят при температуре от 550 °С до 650 °С в течение не менее 2 ч, начиная с комнатной температуры. Для наиболее полного выгорания серы, углерода и органических веществ содержимое тигля перемешивают.

2 Навеску пробы свинцового концентрата в случае образования при обжиге сплава нерастворимого свинца обжигают в муфельной печи при температуре от 400 °С до 420 °С в течение не менее 2 ч.

Прокаленную навеску переносят в коническую колбу (стакан) вместимостью 1000 см^3, приливают 60 см^3 воды и осторожно при постоянном перемешивании добавляют 200 см^3 серной кислоты. Раствор нагревают при температуре от 150 °С до 250 °С в течение 1—2 ч, перемешивая стеклянной палочкой.

Если навеску не прокаливают, ее помещают в коническую колбу (стакан) вместимостью 750 (800) см^3, приливают 400 см^3 серной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, и нагревают при температуре от 150 °С до 250 °С в течение 3—4 ч.

Раствор, полученный любым из предложенных способов, охлаждают, разбавляют водой до 600 см^3, перемешивают. Раствор снова нагревают и прибавляют при непрерывном перемешивании 15 или 30 см^3 (в зависимости от величины навески) раствора хлористого натрия массовой концентрации 100 г/см^3, 5 или 10 см^3 раствора уксуснокислого свинца и кипятят в течение 5—10 мин. Стенки колбы (стакана) обмывают водой. Содержимое разбавляют водой до 750 см^3 и оставляют до коагуляции осадка на 30—60 мин в темном месте, после чего фильтруют через два (три) фильтра «синяя лента». Колбу (стакан) и осадок на фильтре промывают водой от двух до трех раз.

Фильтр с осадком сушат при температуре 100 °С, затем сжигают при температуре 450 °С и после охлаждения остаток тщательно перемешивают с шихтой, приготовленной по 5.3.2.

Для определения массовой доли золота и серебра непосредственно с шихтой навеску руды тщательно перемешивают с шихтой, приготовленной по 5.3.2.

Полученную смесь высыпают в пакет из бумаги, дополнительно засыпают тонким слоем буры, запечатывают пакет, помещают в шамотный тигель, установленный в плавильной печи, и нагретую до температуры от 1000 °С до 1100 °С плавят в течение 45—60 мин при температуре от 1000 °С до 1100 °С, после чего выливают содержимое в изложницы.

После охлаждения отделяют свинцовый сплав от шлака, придают сплаву форму кубика (масса веркблея должна быть от 35 до 37 г), помещают веркблей на капель, установленную в купеляционной печи, предварительно разогретой до температуры от 950 °С до 980 °С, и проводят процесс купелирования (с притоком воздуха) при температуре от 950 °С до 980 °С. В конце процесса купелирования происходит бликование, а затем потемнение и затвердевание золото-серебряного королька.

Примечание — Золото-серебряный королек необходимо извлечь из печи сразу после затвердевания во избежание потерь драгоценных металлов.

При соотношении в золото-серебряном корольке серебра и золота менее чем 3:1 к корольку следует добавлять металлическое серебро в количестве, дающем соотношение серебра и золота 4:1 или 5:1. Затем королек вместе с серебром заворачивают в свинцовую фольгу массой от 2 до 3 г, помещают в муфельную (купеляционную) печь и далее проводят анализ, как указано выше.

Далее подготовку к проведению измерений и измерение золота и серебра проводят по 5.4.4 или 5.4.5.

Потери серебра при купелировании определяют по 5.4.3.

5.4.3 Для определения потерь серебра при купелировании проводят холостой опыт (если в продукте серебра менее 400 г/т, холостой опыт не проводят). Массу серебра, взятую с точностью до четвертого (шестого) десятичного знака в зависимости от дискретности используемых весов и соответствующую ожидаемой в анализируемом продукте, заворачивают в свинцовую фольгу массой от 30 до 35 г и купелируют. Потери серебра (разница между навеской серебра до и после купелирования) прибавляют при расчете окончательного результата массовой доли серебра.

5.4.4 Подготовка к проведению измерений и измерение золота и серебра гравиметрическим методом

Капель извлекают из купеляционной печи, охлаждают, очищают королек от приставших частичек капели, расплющивают на наковальне в пластинку и взвешивают с точностью до четвертого (шестого) десятичного знака.

Пластинку переносят в низкий фарфоровый тигель вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 9147, приливают на 2/3 объема тигля азотную кислоту, разбавленную в соотношении 1:7, нагретую до температуры от 60 °С до 70 °С и растворяют, избегая кипения, в течение 15—30 мин до образования золотой корточки. Затем раствор сливают декантацией, добавляют не более половины объема тигля азотной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, нагретую до температуры от 60 °С до 70 °С, и растворяют, избегая кипения, в течение 20—30 мин, раствор сливают из тигля и промывают золотую корточку горячей водой, высушивают, прокаливают при температуре от 500 °С до 600 °С в течение 3—5 мин, охлаждают и взвешивают с точностью до четвертого (шестого) десятичного знака в зависимости от дискретности используемых весов. Масса корточки составляет массу золота.

5.4.5 Подготовка к проведению измерений и измерение массовых долей золота и серебра атомно-абсорбционным методом

5.4.5.1 Золото-серебряный королек, полученный после купелирования, очищают от приставших частичек капели, помещают в стакан вместимостью 150 $см^3$, приливают 15—20 $см^3$ свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 и нагревают в течение 30—40 мин. Стенки стакана обмывают 10 $см^3$ раствором соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:9, фильтруют раствор через два (три) фильтра «синяя лента» в мерную колбу вместимостью 25—250 $см^3$, доливают до метки раствором соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:9, и перемешивают.

Примечание — При необходимости проводят дополнительное разбавление растворов.

5.4.5.2 Проведение измерений

Измерение значения абсорбции золота (серебра) проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект атомно-абсорбционного спектрометра. Для этого включают спектрометр и управляющую программу в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Анализируемые растворы распыляют в пламени «воздух — ацетилен». Выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала золота в каждом растворе при длине волны 242,8 или 267,6 нм (для серебра — при длине волны 328,1 нм) и для расчета берут среднее арифметическое значение.

5.5 Обработка результатов измерений

5.5.1 Массовую долю золота X, $млн^{-1}$, при использовании пробирно-гравиметрического метода вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_2 \cdot 1000}{m}, \quad (4)$$

где m_2 — масса корточки золота, мг;

1000 — коэффициент пересчета мг в г;

m — масса навески пробы, г.

Массовую долю золота X_1, млн$^{-1}$, при использовании пробирно-атомно-абсорбционного метода вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{C \cdot V \cdot V_1}{m \cdot V_2}, \quad (5)$$

где C — среднее значение массовой концентрации золота в анализируемом растворе мкг/см^3;
V — объем раствора, полученный после разложения навески, см^3;
V_1 — объем анализируемого раствора, см^3;
V_2 — объем раствора, используемый для разведения, см^3;
m — масса навески пробы, г.

Массовую долю серебра X_2, млн$^{-1}$, при использовании пробирно-гравиметрического метода вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(m_1 - m_2 + m_3 - m_4)1000}{m}, \quad (6)$$

где m_1 — масса золото-серебряного королька, мг;
m_2 — масса корточки золота, мг;
m_3 — потеря массы серебра при купелировании при проведении холостого опыта, мг;
m_4 — масса серебра, содержащаяся в глете (оксиде свинца) и свинцовой фольге, мг;
1000 — коэффициент пересчета мг в г;
m — масса навески пробы, г.

Массовую долю серебра X_3, млн$^{-1}$, при использовании пробирно-атомно-абсорбционного метода вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{m}, \quad (7)$$

где C — массовая концентрация серебра, найденная по градуировочному графику, с учетом значения холостого опыта, мг/см^3;
V — объем анализируемого раствора, см^3;
1000 — коэффициент пересчета мг в г;
m — масса навески пробы, с учетом дополнительного разведения, г.

5.5.2 За результат измерений принимают среднее арифметическое значение двух или трех параллельных определений при условии, что размах между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности P = 0,95) предела повторяемости r, приведенных в таблицах 1 и 2.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (подраздел 5.2).

5.5.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблицах 1 и 2. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднее арифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (пункт 5.3.3).

6 Метод атомно-абсорбционной спектрометрии измерений массовой доли золота

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

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрометр атомно-абсорбционный с пламенным атомизатором и источником излучения на золото;
- компрессор воздушный;
- весы с наибольшим пределом взвешивания 200 г специального класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1 с дискретностью 0,0001 г;
- плиту нагревательную, обеспечивающую температуру нагрева не менее 350 °С;
- печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева до 1100 °С;
- колбы мерные 2—25—2, 2—50—2, 2—100—2, 2—200—2, 2—250—2, 2—500—2, 2—1000—2 по ГОСТ 1770;
- стаканы В-1—100 ТХС, В-1—150 ТХС, В-1—250 ТХС, В-1—400 ТХС, В-1—600 ТХС по ГОСТ 25336;
- колбы Кн-2—50—19/26 ТХС, Кн-2—250—19/26 ТХС, Кн-2—500—34/35, ТХС Кн-2—2000—45/40 ТХС по ГОСТ 25336;
- чаши, из стеклоуглерода марки СУ-2000 (чаша № 2 объемом 110 $см^3$ плоскодонная);
- тигли из стеклоуглерода марки СУ-2000 (тигель № 4 объемом 110 $см^3$, массой 51 г);
- пипетки с одной отметкой 2—2—5, 2—2—10, 2—2—20 по ГОСТ 29169;
- пипетки градуированные 1—1—2—1, 1—1—2—2, 1—1—2—5, 1—2—2—10 по ГОСТ 29227;
- стекла часовые;
- тигли (лодочки), крышки фарфоровые по ГОСТ 9147;
- тигли кварцевые по ГОСТ 19908;
- цилиндры 1(2)—10—2, 1(2)—25—2, 1(2)—100—2 по ГОСТ 1770;
- мензурки 50, 100 по ГОСТ 1770;
- шкаф сушильный с электрообогревом и терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до 110 °С;
- баню водяную;
- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336;
- стандартные образцы утвержденного типа, стандартные образцы предприятий, состав которых соответствует области применения данного стандарта, с аттестованным значением массовой доли золота.

Примечание — При применении в сфере государственного регулирования обеспечение единства измерений допускается использовать только стандартные образцы утвержденного типа.

При выполнении измерений применяют следующие материалы, реактивы и растворы:
- воду дистиллированную по ГОСТ Р 58144 или воду для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501;
- воздух, сжатый под давлением $2 \cdot 10^2$ — $6 \cdot 10^2$ КПа;
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- пропан по ГОСТ 20448;
- аммоний фтористый кислый по ГОСТ 9546;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261, разбавленную в соотношениях 1:1, 5:95, 10:90, 1:10, и раствор с молярной концентрацией 1 моль/$дм^3$;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125, разбавленную в соотношении 1:1;
- смесь соляной и азотной кислот в соотношениях 3:1 и 1:3;
- кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную в соотношении 1:1;
- натрий хлористый по ГОСТ 4233, раствор массовой концентрации 350 г/$дм^3$;
- олово двухлористое 2-водное, раствор массовой концентрации 100 г/$дм^3$;
- золото металлическое по ГОСТ 6835 или по ГОСТ 28058;
- гидразин солянокислый (гидразин дигидрохлорид) по ГОСТ 22159, свежеприготовленный раствор массовой концентрации100 г/$дм^3$;
- теллур металлический специальной чистоты (марки «Экстра» или марки Т-А1, или марки Т-сТ с массовой долей теллура не менее 99,995 %);
- олово металлическое по ГОСТ 860;
- уголь активный древесный марки БАУ-А по ГОСТ 6217;
- бумагу фильтровальную лабораторную марки ФМ по ГОСТ 12026;
- фильтры обеззоленные (белая, желтая, красная, синяя ленты).

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другим нормативным документам, при условии обеспечения ими метрологических характеристик результатов измерений, приведенных в настоящем стандарте.

6.2 Метод измерений

Метод основан на измерении атомного поглощения резонансных линий золота при длинах волн 242,8 или 267,6 нм после введения анализируемого раствора в пламя «ацетилен — воздух». Переведение пробы в раствор осуществляют кислотной обработкой навески пробы. Концентрирование золота и отделение от мешающих компонентов проводят осаждением его в виде металла совместно с металлическим теллуром или углем. Диапазон измерений — от 0,20 до 3000 млн$^{-1}$.

6.3 Подготовка к выполнению измерений

6.3.1 Приготовление растворов

6.3.1.1 Приготовление растворов известной концентрации

Приготовление раствора золота А массовой концентрации 1 мг/см^3: навеску золота массой 0,1000 г, взятую с точностью до четвертого десятичного знака, помещают в стакан вместимостью 100 (150) см^3, растворяют в 20 см^3 смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3:1, при умеренном нагревании или нагревании на водяной бане. После растворения металла и удаления оксидов азота приливают 1 см^3 раствора хлористого натрия и упаривают до влажных солей, не перекаливая. Добавляют от 5 до 10 см^3 соляной кислоты и снова выпаривают до влажных солей. Операцию повторяют еще раз и далее растворяют соли в соляной кислоте молярной концентрации 1 моль/дм^3. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм^3 и перемешивают.

Срок хранения раствора А — один год.

Примечание — Допускается готовить раствор золота (раствор А) из произвольной навески металлического золота от 0,09 до 0,15 г, взятой с точностью до четвертого десятичного знака. Растворы Б и В готовят соответствующим разведением согласно 6.3.1.1.

При приготовлении раствора золота Б массовой концентрации золота 0,01 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 раствора А, доливают соляной кислотой молярной концентрации 1 моль/дм^3 до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора Б — не более 10 дней.

При приготовлении раствора золота В массовой концентрации золота 0,001 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора Б, доливают до метки соляной кислотой молярной концентрации 1 моль/дм^3 до метки и перемешивают.

Раствор В применяют свежеприготовленным.

Массовую концентрацию раствора золота C, г/см^3, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m_{Au}}{V} \cdot \frac{\omega_{Au}}{100}, \quad (8)$$

где m_{Au} — навеска металлического золота, взятая с точностью до четвертого десятичного знака, г;

V — объем раствора, см^3;

ω_{Au} — массовая доля золота в металлическом золоте, %;

100 — коэффициент пересчета % в г/см^3.

6.3.1.2 При приготовлении раствора теллура массовой концентрации 1 г/дм^3 растворяют в 15 см^3 смеси соляной и азотной кислот в соотношении 1:3 1,0 г теллура. Раствор выпаривают до влажных солей, два раза обрабатывают 10 см^3 соляной кислоты до влажных солей. Соли растворяют в 50 см^3 соляной кислоты при умеренном нагревании. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора — один год.

6.3.1.3 При приготовлении раствора двухлористого олова массовой концентрации 100 г/дм^3 в стакан вместимостью 600 см^3 приливают 250 см^3 соляной кислоты, затем небольшими порциями при по-

стоянном перемешивании добавляют 100 г двухлористого олова, нагревают раствор на водяной бане до полного растворения соли. Полученный раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают водой до метки, перемешивают, прибавляют две гранулы металлического олова.

Срок хранения раствора — один месяц.

6.3.1.4 При приготовлении раствора солянокислого гидразина (гидразина дигидрохлорида) массовой концентрации 100 $г/дм^3$ в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 10 г соли и растворяют навеску в небольшом количестве воды, затем доводят водой до метки и перемешивают.

Раствор применяют свежеприготовленным.

6.3.1.5 Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 1 $моль/дм^3$

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 86 $см^3$ соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора — один год.

6.3.1.6 Приготовление раствора соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1

К объему воды приливают равный объем концентрированной соляной кислоты, охлаждают на воздухе и перемешивают. Раствор хранят в закрытой емкости.

Срок хранения раствора — один год.

6.3.1.7 Приготовление раствора серной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1

К объему воды осторожно (раствор сильно нагревается) приливают равный объем концентрированной серной кислоты, охлаждают на воздухе и перемешивают. Раствор хранят в закрытой емкости.

Срок хранения раствора — один год.

6.3.2 Приготовление фильтробумажной массы

250 г фильтровальной бумаги (беззольной) нарезают на мелкие части (длина и ширина приблизительно 1 см), помешают в коническую колбу вместимостью 2000 $см^3$, приливают 1000 $см^3$ воды, нагретой до кипения, перемешивают и оставляют на 4 ч для набухания. Затем содержимое колбы встряхивают (перемешивают) до получения однородной массы.

6.3.3 Построение градуировочной характеристики

6.3.3.1 Для построения градуировочной характеристики готовят серию градуировочных растворов.

6.3.3.2 Растворы для построения градуировочной характеристики должны охватывать весь диапазон определения массовой доли золота.

6.3.3.3 Градуировочные растворы при осаждении золота на теллуре готовят следующим образом.

В стаканы вместимостью 250 $см^3$ или 400 $см^3$ помещают аликвоты раствора В, равные: 0; 2,0; 4,0; 5,0; 10,0; 20,0 $см^3$, и аликвоты раствора Б, равные 5,0 и 10,0; 20,0 $см^3$, что соответствует 0; 0,002; 0,004; 0,005; 0,010; 0,020; 0,050; 0,10; 0,20 мг золота. В каждый стакан приливают 15 $см^3$ соляной кислоты, 60 $см^3$ воды, 2 $см^3$ фильтробумажной массы, от 1 до 2 $см^3$ раствора теллура, 15 $см^3$ раствора гидразина солянокислого (дигидрохлорида). Содержимое стакана нагревают, не доводя до кипения, до начала выпадения осадка (раствор окрашивается в сиреневый цвет). Затем приливают 5 $см^3$ раствора олова двухлористого и выдерживают на теплой плите для коагуляции осадка в течение 10—15 мин. Затем осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», осадок на фильтре промывают от трех до четырех раз горячим раствором соляной кислоты, разбавленной в соотношении 5:95 или 10:90, и от двух до трех раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают в кварцевый тигель, высушивают и озоляют в муфельной печи при температуре от 600 °С до 650 °С до полного сгорания фильтра и металлического теллура. После охлаждения тигля к осадку приливают от 3 до 5 $см^3$ соляной кислоты и от 1 до 2,5 $см^3$ азотной кислоты. Тигель накрывают часовым стеклом и проводят растворение при умеренном нагревании. Часовое стекло снимают, обмывают его над тиглем водой и выпаривают раствор до влажных солей. Приливают 2 $см^3$ соляной кислоты и вновь выпаривают до влажных солей. Приливают 4 $см^3$ соляной кислоты, 10 $см^3$ воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

6.3.3.4 Градуирочные растворы при осаждении золота на угле готовят следующим образом.

В ряд термостойких конических колб вместимостью 250 $см^3$ приливают по 50 $см^3$ воды, подкисленной раствором соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:10, помещают аликвоты раствора В, равные: 0; 2,0; 4,0; 5,0; 10,0; 20,0 $см^3$ и аликвоты раствора Б, равные 5,0 и 10,0; 20,0 $см^3$, что соответствует 0; 0,002; 0,004; 0,005; 0,010; 0,020; 0,050; 0,10; 0,20 мг золота. В каждую колбу добавляют от 0,2 до 0,4 г измельченного активного угля, перемешивают несколько раз и оставляют сорбироваться золото в течение 2 ч. Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента», уголь на фильтре промывают три раза холодной водой. Подсушенный фильтр помещают в кварцевый тигель, высушивают и озоляют

в муфельной печи при температуре от 600 °С до 650 °С до полного сгорания фильтра и выгорания угля. После охлаждения тигля к осадку приливают от 3 до 5 $см^3$ соляной кислоты и от 1 до 2,5 $см^3$ азотной кислоты. Тигель накрывают часовым стеклом и проводят растворение при умеренном нагревании. Часовое стекло снимают, обмывают его над тиглем водой и выпаривают раствор до влажных солей. Приливают 2 $см^3$ соляной кислоты и вновь выпаривают до влажных солей. Приливают 4 $см^3$ соляной кислоты, 10 $см^3$ воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

Примечания

1 Концентрации градуировочных растворов носят рекомендательный характер и зависят от характеристик используемого атомно-абсорбционного спектрометра, интервала определяемых содержаний золота. Для построения градуировочной характеристики допускается использовать от пяти до семи градуировочных растворов, но не менее пяти.

2 Допускается хранение градуировочных растворов с массовой концентрацией золота 1,0; 2,0; 5,0 мкг/$см^3$ в течение одного месяца. Растворы с меньшей концентрацией золота используют свежеприготовленными.

3 Для построения градуировочной характеристики допускается использование стандартных образцов утвержденного типа с аттестованными значениями золота.

4 Градуировочные растворы готовят отдельно для каждого из выбранных условий растворения проб и концентрирования золота.

6.3.3.5 Измерение значения абсорбции золота в градуировочных растворах, построение градуировочной характеристики, обработку и хранение результатов градуировки проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект атомно-абсорбционного спектрометра. Для этого включают спектрометр и настраивают управляющую программу в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Градуировочные растворы распыляют в пламени «воздух — ацетилен». Выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала золота в каждом градуировочном растворе при длинах волн 242,8 или 267,6 нм.

Примечание — Допускается применение других длин волн при условии обеспечения требуемых метрологических характеристик.

6.3.4 Подготовка материала пробы к выполнению измерений

6.3.4.1 Измерение выполняют из двух или трех навесок. Через все стадии измерений проводят холостой опыт на загрязнение реактивов.

6.3.4.2 Рекомендации по выбору навески пробы и объему разбавления представлены в таблице 3.

Таблица 3 — Рекомендуемые навески и разведение

Массовая доля золота, $млн^{-1}$	Масса навески, г	Объем разбавления, $см^3$	Объем соляной кислоты для растворения влажных солей (6.3.4.7), $см^3$
От 0,2 до 5,0	От 7 до 10	25	2
От 1,0 до 10,0	От 5 до 7	25	2
От 0,2 до 5,0	От 7 до 10	25	2
От 5,0 до 50,0	От 2 до 5	25	2
От 10,0 до 200	От 1 до 5	50	4
От 20,0 до 300	От 1 до 2	100	8
От 100,0 до 1000	От 1 до 2	200; 250	16; 18
От 500,0 до 3000	От 0,5 до 1	200; 250	16; 18

Примечания

1 Данные сведения носят рекомендательный характер и могут быть изменены в зависимости от чувствительности спектрометра, однородности анализируемого материала и т. д.

2 Массу навески пробы взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г.

3 При необходимости проводят дополнительное разведение.

6.3.4.3 Предварительная обработка материала пробы:

а) навеску пробы помещают в фарфоровый тигель и проводят обжиг в муфельной печи при температуре от 550 °С до 650 °С в течение не менее 2 ч, начиная с комнатной температуры. Для наиболее полного выгорания серы, углерода и органических веществ содержимое тигля перемешивают. Для этого тигель вынимают из муфельной печи, охлаждают, содержимое тигля перемешивают и продолжают обжиг. Далее подготовку материала пробы проводят по 6.3.4.4.

Примечания

1 Навеску пробы свинцового концентрата обжигают в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 2—4 ч, тигель вынимают из муфельной печи, охлаждают, добавляют от 6 до 8 г аммония фтористого кислого, перемешивают и отдымляют для отгонки фторида кремния в муфельной печи при температуре от 400 °С до 450 °С в течение 1 ч до прекращения выделения белого дыма (отдымление не проводят, если массовая доля кремния в анализируемых пробах не превышает 2 % — 3 %). Далее подготовку материала пробы проводят по 6.3.4.4.

2 Навеску пробы свинцового концентрата в случае образования при обжиге сплава нерастворимого свинца обжигают в муфельной печи при температуре от 400 °С до 420 °С в течение не менее 2 ч. Далее подготовку материала пробы проводят по 6.3.4.4;

б) остаток после обжига охлаждают, пересыпают в стакан вместимостью 250 или 400 $см^3$ или в стеклоуглеродную чашку, смачивают остаток водой и продолжают подготовку проб в соответствии с выбранным методом растворения по 6.3.4.4.

6.3.4.4 Растворение материала пробы:

а) при растворении в стаканах к остатку материала пробы после обжига приливают от 40 до 60 $см^3$ свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот, взятых в соотношении 3:1, от 2 до 2,5 $см^3$ фтористоводородной кислоты, накрывают часовым стеклом и растворяют при умеренном нагревании в течение 40—120 мин, приливая от одной до двух порций смеси соляной и азотной кислот, взятых в соотношении 3:1.

б) при содержании в пробе железа (более 10 %) растворение материала начинают с прибавления к пробе соляной кислоты. Для этого в стакан с остатком материала пробы после обжига приливают 50 $см^3$ соляной кислоты, закрывают часовым стеклом и ведут растворение при нагревании, не допуская кипения и упаривания раствора. После растворения основной массы железа к раствору приливают 15 $см^3$ азотной кислоты и продолжают растворение в течение 1,5—2 ч, приливая от одной до двух порций смеси соляной и азотной кислот, взятых в соотношении 3:1;

в) при содержании в пробе кремния (свыше 20 %) навеску пробы помещают в стеклоуглеродную чашу (тигель) вместимостью 100 $см^3$, приливают от 20 до 30 $см^3$ фтористоводородной кислоты, от 5 до 10 $см^3$ азотной кислоты, 5 $см^3$ серной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, нагревают раствор и упаривают его до выделения паров серной кислоты.

Чашу (тигель) снимают с плиты, охлаждают. В чашу (тигель) приливают от 40 до 50 $см^3$ свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот, взятых в соотношении 3:1, и при умеренном нагревании выдерживают в течение 1,5—2 ч, приливая от одной до двух порций смеси кислот.

6.3.4.5 Раствор, полученный одним из способов, описанных в 6.3.4.4, разбавляют водой до 80 $см^3$, приливают 15 $см^3$ соляной кислоты, нагревают до растворения солей и отфильтровывают от нерастворимого остатка через два фильтра «синяя лента». Фильтрат собирают в стакан вместимостью 250 или 400 $см^3$ (при отделении золота на теллуре по 6.3.4.6, перечисление а) или в коническую колбу вместимостью 500 $см^3$ (при отделении золота на угле по 6.3.4.6, перечисление б). Осадок на фильтре промывают от трех до пяти раз горячим раствором соляной кислоты, разбавленной в соотношении 5:95, и от трех до пяти раз горячей водой. Фильтр с осадком отбрасывают.

Примечание — Если цвет осадка черный или бурый, то фильтр с осадком помещают в фарфоровый или кварцевый тигель и сжигают в муфельной печи при температуре от 550 °С до 650 °С до полного озоления фильтра и остатков угля. К остатку в тигле приливают 15 $см^3$ соляной кислоты, накрывают тигель часовым стеклом и выдерживают на плите при умеренном нагревании в течение 20 мин. Затем снимают тигель с плиты, охлаждают, снимают часовое стекло, приливают 5 $см^3$ азотной кислоты. Вновь накрывают тигель часовым стеклом и продолжают растворение при умеренном нагревании в течение 20 мин. Затем тигель снимают с плиты, обмывают часовое стекло небольшим количеством воды, к содержимому тигля приливают 20 $см^3$ воды и фильтруют раствор через фильтр «синяя лента», присоединяя фильтрат к основному раствору. Остаток на фильтре промывают от трех до пяти раз горячим раствором соляной кислоты, разбавленной в соотношении 5:95, и от трех до пяти раз горячей водой. Фильтр отбрасывают.

6.3.4.6 Отделение золота от мешающих компонентов

а) Осаждение золота на теллуре

В фильтрат приливают 1 $см^3$ раствора хлористого натрия и упаривают раствор до влажных солей, при умеренном нагревании, не перекаливая. К полученному остатку приливают 10 $см^3$ соляной кислоты и упаривают раствор до влажных солей. Эту операцию повторяют еще раз. Затем в стакан приливают 15 $см^3$ соляной кислоты, 60 $см^3$ воды, 2 $см^3$ фильтробумажной массы, от 1 до 2 $см^3$ раствора теллура, 15 $см^3$ раствора солянокислого гидразина. Стакан закрывают часовым стеклом и нагревают раствор до восстановления основной массы железа (до исчезновения ярко-желтой окраски) и (или) выделения черного осадка металлического теллура. Затем приливают раствор олова двухлористого до полного восстановления железа и от 3 до 5 $см^3$ в избыток. Раствор с осадком выдерживают на теплой плите для коагуляции осадка в течение 10—15 мин. Затем осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», осадок на фильтре промывают от трех до четырех раз горячим раствором соляной кислоты, разбавленной в соотношении 5:95 или 10:90 и от двух до трех раз горячей водой. Далее продолжают по 6.3.4.7.

б) Осаждение золота на угле

В фильтрат добавляют от 0,2 до 0,4 г измельченного (крупность не более 0,15 мм) активного угля марки БАУ-А по ГОСТ 6217, перемешивают несколько раз и оставляют сорбироваться золото в течение 2 ч или перемешивают в течение 60 мин при помощи перемешивающего устройства. Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента», уголь на фильтре промывают от трех до пяти раз холодной водой. Далее продолжают по 6.3.4.7.

6.3.4.7 Фильтр с осадком помещают в кварцевый тигель, высушивают и озоляют в муфельной печи при температуре от 600 °С до 650 °С до полного сгорания фильтра и теллура металлического или угля. После охлаждения тигля к осадку приливают от 3 до 5 $см^3$ соляной кислоты и от 1 до 2,5 $см^3$ азотной кислоты. Тигель накрывают часовым стеклом и проводят растворение при умеренном нагревании. Часовое стекло снимают, обмывают его над тиглем водой и выпаривают раствор до влажных солей. Приливают 2 $см^3$ соляной кислоты и вновь выпаривают до влажных солей. Приливают от 2 до 18 $см^3$ соляной кислоты (см. таблицу 3), от 5 до 10 $см^3$ воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью согласно таблице 3, доливают до метки водой и перемешивают.

Примечание — При необходимости раствор фильтруют через сухой фильтр «синяя лента» в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата, либо дают раствору отстояться.

6.4 Проведение измерений

Измерение значения абсорбции золота проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект атомно-абсорбционного спектрометра. Для этого включают спектрометр и управляющую программу в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Анализируемые растворы распыляют в пламени «воздух — ацетилен». Выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала золота в каждом растворе при длине волны 242,8 или 267,6 нм и для расчета берут среднее арифметическое значение. При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показания прибора. При необходимости для уменьшения значения абсорбции допускается уменьшать оптический путь луча через измеряемую зону поворотом горелки.

Примечание — Допускается применение других длин волн при условии обеспечения требуемых метрологических характеристик.

6.5 Обработка результатов измерений

6.5.1 Расчет и хранение результатов измерений проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект атомно-абсорбционного спектрометра.

Результаты измерений массовой доли золота в анализируемой пробе X, $млн^{-1}$, с учетом массы навески и разведения рассчитывают и хранят в управляющей программе атомно-абсорбционного спектрометра.

6.5.2 Если результаты измерений представлены в виде концентрации золота в измеряемом растворе ($мг/см^3$), то массовую долю золота X, $млн^{-1}$, в анализируемой пробе вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{m}, \quad (9)$$

где C — массовая концентрация золота, найденная по градуировочному графику, с учетом значения холостого опыта, мг/см^3;

V — объем анализируемого раствора, см^3;

1000 — коэффициент пересчета из мг в г;

m — масса навески пробы, г.

6.5.3 За результат измерений принимают среднее арифметическое значение двух или трех параллельных определений при условии, что размах между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности P = 0,95) предела повторяемости r, приведенных в таблице 1.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (подраздел 5.2).

6.5.4 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 1. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднее арифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (подраздел 5.3.3).

7 Метод атомно-абсорбционной спектрометрии измерений массовой доли серебра

7.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрометр атомно-абсорбционный с пламенным атомизатором и источником излучения на серебро;
- компрессор воздушный;
- весы с наибольшим пределом взвешивания 200 г специального класса точности по ГОСТ Р 53228 или по ГОСТ OIML R 76-1 с дискретностью 0,0001 г;
- плиту нагревательную, обеспечивающую температуру нагрева не менее 350 °С или аналогичную;
- печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева до 1100 °С;
- шкаф сушильный с электрообогревом и терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до 110 °С;
- колбы мерные 2—100—2, 2—200—2, 2—250—2, 2—1000—2 по ГОСТ 1770;
- стаканы В-1—250 ТХС, В-1—400 ТХС, В-1—1000 ТХС по ГОСТ 25336;
- чаши из стеклоуглерода марки СУ-2000 (чаша № 2 объемом 110 см^3 плоскодонная);
- тигли из стеклоуглерода марки СУ-2000 (тигель № 4 объемом 110 см^3, массой 51 г);
- пипетки с одной отметкой 2—2—5, 2—2—10 по ГОСТ 29169;
- пипетки градуированные 1—1—2—1, 1—1—2—2, 1—1—2—5, 1—2—2—10 по ГОСТ 29227;
- стекла часовые;
- тигли (лодочки), крышки фарфоровые по ГОСТ 9147;
- тигли кварцевые по ГОСТ 19908;
- цилиндры 1(2)—10—2, 1(2)—25—2, 1(2)—100—2 по ГОСТ 1770;
- мензурки 50, 100 по ГОСТ 1770;
- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336;
- стандартные образцы утвержденного типа, стандартные образцы предприятий, состав которых соответствует области применения данного стандарта, с аттестованным значением массовой доли серебра.

Примечание — При применении в сфере государственного регулирования обеспечение единства измерений допускается использовать только стандартные образцы утвержденного типа.

При выполнении измерений применяют следующие материалы, реактивы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ Р 58144 или воду для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501;

- воздух, сжатый под давлением $2 \cdot 10^2$ — $6 \cdot 10^2$ КПа;
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- пропан по ГОСТ 20448;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 и разбавленную в соотношении 1:1;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 и разбавленную в соотношениях 1:1, 5:95, 1:20;
- смесь соляной и азотной кислот в соотношении 3:1;
- кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484;
- кислоту хлорную (перхлорную) с массовой долей в 60 %-ной перхлорной кислоте не менее 60 % и плотностью 1,54 г/см^3;
- аммоний фтористый кислый по ГОСТ 9546;
- серебро азотнокислое по ГОСТ 1277;
- серебро металлическое по ГОСТ 6836 или по ГОСТ 28595;
- фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты).

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другим нормативным документам при условии обеспечения ими метрологических характеристик результатов измерений, приведенных в настоящем стандарте.

7.2 Метод измерений

Метод основан на измерении атомного поглощения резонансных линий серебра при длине волны 328,1 нм после введения анализируемого раствора в пламя «ацетилен — воздух».

7.3 Подготовка к выполнению измерений

7.3.1 Приготовление растворов известной концентрации

7.3.1.1 Приготовление раствора серебра А массовой концентрации 1,0 мг/см^3: навеску серебра массой 1,0000 г или 1,5748 г азотнокислого серебра помещают в стакан вместимостью 1000 см^3, приливают 50 см^3 азотной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, растворяют при слабом нагревании. После растворения навески раствор охлаждают, обмывают стенки стакана водой, приливают 50 см^3 азотной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, разбавляют водой до 300—400 см^3, перемешивают, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора А — один год. Раствор хранят в темном месте.

Примечание — Допускается готовить раствор серебра (раствор А) из произвольной навески металлического серебра от 0,95 до 1,05 г, взятой с точностью до четвертого десятичного знака. Растворы Б и В готовят соответствующим разведением согласно 6.3.1.

7.3.1.2 Приготовление раствора серебра Б массовой концентрации 0,1 мг/см^3: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора А, приливают 20 см^3 азотной кислоты и доливают водой до метки. Закрывают колбу пробкой и перемешивают.

Срок хранения раствора Б — три месяца. Раствор хранят в темном месте.

7.3.1.3 Приготовление раствора серебра В массовой концентрации 0,01 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора Б, приливают 20 см^3 азотной кислоты и доливают водой до метки. Закрывают колбу пробкой и перемешивают.

Раствор В применяют свежеприготовленным.

7.3.1.4 Массовую концентрацию раствора серебра C, г/см^3, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m_{Ag}}{V} \cdot \frac{\omega_{Ag}}{100}, \quad (10)$$

где m_{Ag} — навеска металлического серебра, взятая с точностью до четвертого десятичного знака, г;

V — объем раствора, см^3;

ω_{Ag} — массовая доля серебра в металлическом серебре, %;

100 — коэффициент пересчета % в г/см^3.

7.3.2 Построение градуировочной характеристики

7.3.2.1 В ряд мерных колб вместимостью 100 $см^3$ каждая помещают соответственно 0,2; 0,5; 1,0; 5,0 $см^3$ раствора В и 1,0; 2,0; 4,0; 5,0 $см^3$ раствора Б. Приливают 20 $см^3$ азотной кислоты (при использовании метода разложения по 7.3.3.3 или при приготовлении растворов известной концентрации из азотнокислого серебра) или 20 $см^3$ соляной кислоты (при использовании метода разложения 7.3.3.2 или 7.3.3.3), доливают водой до метки и перемешивают. Полученные растворы содержат 0,00002; 0,00005; 0,0001; 0,0005; 0,001; 0,002; 0,004; 0,005 мг/$см^3$ серебра.

Примечания

1 Концентрации градуировочных растворов носят рекомендательный характер и зависят от характеристик используемого атомно-абсорбционного прибора, интервала определяемых концентраций. Для построения градуировочного графика допускается использовать от трех до семи градуировочных растворов, но не менее трех.

2 Допускается хранение градуировочных растворов с массовой концентрацией серебра 0,001; 0,002; 0,004; 0,005 мг/$см^3$ в течение одного месяца. Растворы с меньшей концентрацией серебра используют свежеприготовленными.

3 Для построения градуировочной характеристики допускается использование стандартных образцов утвержденного типа с аттестованными значениями серебра.

7.3.2.2 Измерение значения абсорбции серебра в градуировочных растворах, построение градуировочных графиков, обработку и хранение результатов градуировки проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект атомно-абсорбционного спектрометра. Для этого включают спектрометр и настраивают управляющую программу в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Градуировочные растворы распыляют в пламени «воздух — ацетилен». Выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала серебра в каждом градуировочном растворе при длине волны 328,1 нм.

Примечание — Допускается применение других длин волн при условии обеспечения требуемых метрологических характеристик.

Градуировочные графики получают в координатах: среднее значение интенсивности — концентрация определяемого компонента (мг/$см^3$ или $млн^{-1}$ в пересчете на определенную навеску).

7.3.3 Подготовка материала пробы к выполнению измерений

7.3.3.1 Измерение выполняют из двух или трех навесок. Через все стадии измерений проводят холостой опыт на чистоту реактивов.

7.3.3.2 Масса навески пробы и объем разведения в зависимости от массовой доли серебра приведены в таблице 4.

Таблица 4

Массовая доля серебра, $млн^{-1}$	Рекомендуемая масса навески пробы, г	Объем мерной колбы, $см^3$
От 2 до 20 включ.	2—5	100
Св. 10 до 100 включ.	1—0,5	100
Св. 50 до 200 включ.	0,5	100 или 200
Св. 150 до 1000 включ.	0,1	100 или 200
Св. 1000 до 3000 включ.	0,1	200 или 250
Примечание — Данные сведения носят рекомендательный характер и могут быть изменены в зависимости от чувствительности атомно-абсорбционного спектрометра, однородности анализируемого материала и т. д. Если необходимо, проводят дополнительное разбавление раствора. Для этого аликвоту анализируемого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают азотной кислотой, разбавленной в соотношении 5:95, до метки и перемешивают.		

7.3.3.3 Навеску пробы растворяют одним из изложенных ниже способов.

1) Навеску пробы (сульфидный материал) массой, установленной в зависимости от массовой доли серебра (в соответствии с таблицей 4), взятую с точностью до четвертого десятичного знака, помещают в стакан вместимостью 250 или 400 $см^3$, смачивают водой, приливают от 20 до 25 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, и закрывают часовым стеклом или фарфоровой крышкой.

После окончания бурной реакции раствор нагревают до прекращения выделения основной массы оксидов азота и растворения навески пробы в течение 25—30 мин, периодически перемешивая. Если проба содержит более 10 % сульфидов, то разложение ведут в концентрированной азотной кислоте. Затем стекло (крышку) снимают, обмывают водой над стаканом и продолжают выпаривание до влажных солей. Приливают от 10 до 20 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, обмывают стенки стакана водой, стакан накрывают часовым стеклом (крышкой), раствор доводят до слабого кипения, периодически его перемешивая, и после охлаждения раствор вместе с нерастворимым остатком переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают. Если раствор переводят в мерную колбу вместимостью 200 или 250 $см^3$ (см. таблицу 4), то количество азотной кислоты увеличивают пропорционально.

Дают раствору отстояться до образования прозрачного слоя над осадком или отфильтровывают раствор через плотный фильтр, не содержащий хлорид-ионов, отбрасывая первые порции фильтрата.

2) Навеску (содержание оксида кремния в пробе более 5 %) анализируемой пробы массой, установленной в зависимости от массовой доли серебра согласно таблице 2, помещают в чашу (тигель) из стеклоуглерода, смачивают водой, приливают 10 $см^3$ азотной кислоты, 5 $см^3$ хлорной кислоты. Выдерживают при комнатной температуре от 20 до 30 мин до прекращения бурной реакции. Приливают от 10 до 20 $см^3$ фтористоводородной кислоты, умеренно нагревают в течение 1 ч, затем нагревание усиливают и выпаривают содержимое чаши (тигля) до начала выделения паров хлорной кислоты, снимают с плиты. В остывшую чашу (тигель) приливают от 10 до 20 $см^3$ смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 и нагревают сначала умеренно, затем нагрев увеличивают до полного удаления хлорной кислоты (не перекаливая). Остаток дважды обрабатывают от 10 до 15 $см^3$ соляной кислоты, упаривая каждый раз до влажных солей.

В чашу (тигель) приливают от 22 до 25 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, и нагревают до растворения солей. Затем содержимое чашки (тигля) переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают водой до метки, охлаждают и перемешивают. Если раствор переводят в мерную колбу вместимостью 200 или 250 $см^3$ (см. таблицу 4), то количество соляной кислоты увеличивают пропорционально.

Дают раствору отстояться до образования прозрачного слоя над осадком или раствор отфильтровывают через плотный фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата.

3) Навеску (углесодержащие материалы) пробы массой в соответствии с таблицей 4 помещают в фарфоровый тигель (лодочку). Затем тигель (лодочку) с пробой помещают в холодную муфельную печь, нагревают до температуры от 550 °С до 650 °С и выдерживают при этой температуре в течение 1—2 ч. Прокаленную навеску пересыпают в чашку (тигель) из стеклоуглерода, смачивают водой, приливают 10 $см^3$ азотной кислоты, 5 $см^3$ хлорной кислоты. Выдерживают при комнатной температуре в течение 20—30 мин до прекращения бурной реакции. Приливают от 10 до 20 $см^3$ фтористоводородной кислоты, умеренно нагревают в течение 1 ч, затем нагревание усиливают и выпаривают содержимое чашки (тигля) до начала выделения паров хлорной кислоты. В остывшую чашку (тигель) приливают от 10 до 20 $см^3$ смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 и нагревают сначала умеренно, затем нагрев увеличивают до полного удаления хлорной кислоты (не перекаливая). Остаток дважды обрабатывают от 10 до 15 $см^3$ соляной кислоты, упаривая каждый раз до влажных солей.

Примечания

1 Навеску пробы свинцового концентрата обжигают в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 2—4 ч, тигель вынимают из муфельной печи, охлаждают, добавляют от 6 до 8 г фтористого кислого аммония, перемешивают и отдымляют для отгонки фторида кремния в муфельной печи при температуре от 400 °С до 450 °С в течение 1 ч до прекращения выделения белого дыма (отдымление не проводят, если массовая доля кремния в анализируемых пробах не превышает 2 % — 3 %.

2 Навеску пробы свинцового концентрата в случае образования при обжиге сплава нерастворимого свинца обжигают в муфельной печи при температуре от 400 °С до 420 °С в течение не менее 2 ч.

В чашку (тигель) приливают от 22 до 25 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1 и нагревают до растворения солей. Затем содержимое чашки (тигля) переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают водой до метки, охлаждают и перемешивают. Если раствор переводят в колбу вместимостью 200 или 250 $см^3$ (см. таблицу 4), то количество соляной кислоты увеличивают пропорционально.

Дают раствору отстояться до образования прозрачного слоя над осадком или отфильтровывают раствор через плотный фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата.

7.4 Измерение значения абсорбции серебра

Измерение значения абсорбции серебра проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект атомно-абсорбционного спектрометра. Для этого включают спектрометр и управляющую программу в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Анализируемые растворы распыляют в пламени «воздух — ацетилен». Выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала серебра в каждом растворе при длине волны 328,1 нм и для расчета берут среднее арифметическое значение. При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показания прибора. При необходимости для уменьшения значения абсорбции допускается уменьшать оптический путь луча через измеряемую зону поворотом горелки.

7.5 Обработка результатов измерений

7.5.1 Расчет и хранение результатов измерений проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект атомно-абсорбционного спектрометра.

Результаты измерений массовой доли серебра в анализируемой пробе X, млн$^{-1}$, с учетом массы навески и разведения рассчитывают и хранят в управляющей программе атомно-абсорбционного спектрометра.

7.5.2 Если результаты измерений представлены в виде концентрации серебра в измеряемом растворе (мг/см^3), то массовую долю серебра X, млн$^{-1}$, в анализируемой пробе вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{m}, \qquad (11)$$

где C — массовая концентрация серебра, найденная по градуировочному графику, с учетом значения холостого опыта, мг/см^3;

V — объем анализируемого раствора, см^3;

1000 — коэффициент пересчета мг в г;

m — масса навески пробы, с учетом дополнительного разведения, г.

7.5.3 За результат измерений принимают среднее арифметическое значение двух или трех параллельных определений при условии, что размах между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности P = 0,95) предела повторяемости r, приведенных в таблице 2.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (подраздел 5.2).

7.5.4 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 2. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднее арифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (пункт 5.3.3).

7.6 Допускается измерение массовых долей золота и серебра по ГОСТ 32221.

8 Контроль точности результатов измерений в пределах лаборатории

8.1 Контроль точности результатов измерений в пределах лаборатории осуществляют для методик измерений с установленными показателями точности (правильности и прецизионности) и допущенными к применению в установленном порядке в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

8.2 При реализации методик измерений в лаборатории обеспечивают оперативный контроль процедуры измерений и контроль стабильности результатов измерений.

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приводят во внутренних документах лаборатории.

Процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в документах лаборатории.

8.3 В качестве средств контроля могут быть использованы:

- образцы для контроля: стандартные образцы по ГОСТ Р 8.753 или аттестованные смеси по [2];
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;

- рабочие пробы стабильного состава;
- другие методики измерений с установленными показателями точности (контрольные методики измерений), с показателями точности не хуже, чем у применяемой методики.

8.4 Контроль процедуры измерений с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольного определения аттестованной характеристики образца для контроля $\overline{X}$ с аттестованным значением C по [3]. При этом применяемые образцы для контроля должны быть адекватны анализируемым пробам (возможные различия в составах анализируемых проб не должны вносить в результаты измерений статистически значимую погрешность). Погрешность аттестованного значения образца для контроля должна быть не более одной трети от характеристики погрешности результатов измерений.

Если при проведении контроля применяют образцы для контроля, которые не использовались при установлении показателя точности результатов измерений, в случае превышения погрешности образца для контроля одной трети погрешности методики измерений, допускается норматив контроля K рассчитывать по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{ат}^2 + \Delta_{\overline{X}}^2}, \quad (12)$$

где $\Delta_{ат}$ — погрешность аттестованного значения образца для контроля;

$\Delta_{\overline{X}}$ — значение показателя точности результатов измерений, соответствующее аттестованному значению образца для контроля.

Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$|X - C| \le K_{гр}, \quad (13)$$

где C — аттестованное значение массовой концентрации компонента в градуировочном образце;

X — найденное по градуировочному графику значение массовой концентрации компонента в градуировочном образце;

$K_{гр}$ — норматив контроля стабильности градуировочной характеристики. Значения $K_{гр}$ не должны превышать $0{,}5\Delta$ (погрешности анализа).

8.5 Оперативный контроль процедуры измерений с применением метода добавок или контрольной методики измерений реализуют в соответствии с алгоритмами, приведенными в [3].

Допускается использовать и другие способы оперативного контроля процедуры измерений.

8.6 Для проверки стабильности результатов измерений в пределах лаборатории используют процедуры контроля согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 и [3].

8.7 Выбор способа контроля зависит от анализируемых объектов и показателей, методов измерений, стоимости и длительности проведения измерений и т. п.

9 Оформление результатов измерений

9.1 За результат измерений принимают среднее арифметическое или медиану результатов параллельных определений.

Результаты измерений представляют в виде $X \pm \Delta$ (при доверительной вероятности $P = 0{,}95$) (где X — результат измерений, млн$^{-1}$; $\pm\ \Delta$ — характеристика погрешности измерений, млн$^{-1}$).

Примечания

1 В случае, когда за окончательный результат измерений принимают медиану, значения критической разности и характеристики погрешности рассчитывают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6.

2 При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:
- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений;
- способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

9.2 Округление результатов измерений проводят в соответствии с требованиями СТ СЭВ 543.

Приложение А
(рекомендуемое)

Рекомендуемый состав шихты для плавки

Таблица А.1

В граммах

Анализируемый продукт	Масса навески	Состав шихты					
		глет	уголь, мука, крахмал	сода	бура (прокаленная)	стекло	железная проволока, гвозди
Руды медные и медно-цинковые	25—100 (в зависимости состава руды)	40—70	1,5—2 (уголь)	80—90	25	—	—
Концентраты медные (в зависимости от массовой доли меди)	25 — до 10 % меди	40	—	80	30	—	2 шт.
	25 — при 15 % меди	40	—	80	30	—	2 шт.
	20 — при 20 % меди	40	2 (уголь)	80	30	4	2 шт.
	20 — при 25 % меди	160	—	50	20	10	—
	20 — при 30 % меди	185	—	25	10	15	—
	15 — при 35 % меди	185	—	25	10	15	—
	15 — при 40 % меди	185	—	25	10	15	—
	10 — св. 40 % меди	100	—	30	20	5	—
Руды медесодержащие и продукты их переработки	25 (50, 100)	40	5 (мука)	70	30	15	—
Огарки, содержащие медь до 5 %	25	40	4 (крахмал)	60	25	25	—
Промпродукты обогатительной фабрики	25	90	—	50	20	10	—
Отходы при добыче рудных полезных ископаемых	50	50	2 (уголь)	80	25	15	—
Цинковый концентрат	25	40	3 (крахмал)	50	50	20	1 шт.
Свинцовый концентрат	15—25	40—75	—	65	20—25	10	—

Библиография

[1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 61—2010 — Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

[2] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 60—2003 — Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

[3] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2014 — Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

УДК 622.343—15:546.77.06:006.354 ОКС 73.060.99

Ключевые слова: руды медесодержащие и полиметаллические, продукты переработки, раствор, измерение массовой доли золота и серебра, градуировочные характеристики, диапазон измерений, показатель точности

Редактор *Н.В. Таланова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *Е.А. Кондрашовой*

Сдано в набор 22.04.2022. Подписано в печать 28.04.2022. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,72. Уч.-изд. л. 2,98.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «РСТ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru