МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Химико-спектральные методы

Инструкция № 199-ХС

ЗОЛОТО, СЕРЕБРО, ПАЛЛАДИЙ

Москва
1983

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по ана аналитическим методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям НСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможныхискажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный совет по аналитическим методам
при ВИМСе

Химико-спектральные методы
Инструкция № 199-ХС

Согласовано
Зам. начальника
Технического управления
Мингео СССР
И.И.Малков

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И ПАЛЛАДИЯ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ ПОСЛЕ СОВМЕСТНОГО ИХ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1983

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. инструкция № I99-ХС рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализов по III категории точности.

(Протокол № 4I от 6.I.83 г.

Председатель НСАМ Г.В.Остроумо

Председатель секции спектральных методов В.В.Королев

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № 199-ХС рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 Научным советом по аналитическим методам (протокол № 41 от 6.I.83.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I апреля 1983 г.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И ПАЛЛАДИЯ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ ПОСЛЕ СОВМЕСТНОГО ИХ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ[x)]

Сущность метода

Методика определения золота, серебра и палладия, разработанная И.И.Назаренко и И.В.Кисловой[4], заключается в разложении пробы смесью кислот, осаждении определяемых элементов в виде комплексных соединений с п-диметиламинобензилиденроданином (совместное концентрирование) и определении атомной абсорбции золота, серебра и палладия.

Концентрирование золота, серебра и палладия с применением органического реактива п-диметиламинобензилиденроданина (п-ДАБР) отличается от концентрирования благородных металлов сорбцией на активированном угле и от пробирного концентрирования большей избирательностью, позволяет отделять эти элементы от больших количеств Fe, Cu, Zn, Pb, Co и др. и поэтому может применяться при анализе любого минерального сырья. Кроме того, этот способ концентрирования отличается быстротой и простотой выполнения.

Ввиду неоднородности распределения золота в пробе берут для анализа навески 5-10 г. Анализируют две-три параллельные навески, отобранные путем предварительного квартова-

---

x) Внесена лабораторией физико-химических методов анализа ИМГРЭ.

ния пробы. При анализе сульфидных руд, для которых характерно более равномерное распределение золота, а также минералов можно брать меньшие навески (1-2 г).

Метод совместного концентрирования золота, серебра и палладия соосаждением с п-ДАБР[3] основан на способности этого реагента образовывать с Au, Ag и Pd в 0,1-0,5 н. растворе азотной или соляной кислоты нерастворимые комплексные соединения, которые выпадают в осадок вместе с избытком реагента. Состав образца не влияет на полноту осаждения определяемых элементов, которая в условиях анализа составляет 90%.

Полученный осадок озоляют в муфельной печи, обрабатывают смесью кислот, растворяют в 1 н. соляной кислоте и определяют атомно-абсорбционным методом Au, Ag и Pd.

Если в растворе содержится менее 0,5 мкг/мл золота (0,25 г/т при навеске 10 г и объеме анализируемого раствора 5 мл), его определяют после экстракции метилизобутилкетоном из 1 н. по соляной кислоте раствора; серебро и палладий определяют в этом случае в оставшемся после экстракции солянокислом растворе.

Раствор или экстракт распыляют в воздушно-ацетиленовое пламя и измеряют атомную абсорбцию золота, серебра и палладия по наиболее чувствительным резонансным линиям Au 242,8нм, Ag 328,1 нм и Pd 247,6 нм. Источником резонансного излучения служат лампы с полым катодом.

Методика предназначена для определения 0,07-5 г/т золота, 0,2-100 г/т серебра, 0,5-100 г/т палладия из одной навески в пробах разнообразного состава.

Методика опробована на стандартных образцах сульфидных медно-цинковых и медно-никелевых руд и продуктов переработки этих руд (концентраты и хвосты обогащения).

В табл. 1 и 2 даны допустимые расхождения[2] между первичными и повторными определениями золота и серебра ($Д_{доп}$), расхождения, полученные авторами инструкции ($Д_{эксп}$), и запас точности ($Z = Д_{доп}/Д_{эксп}$).

Таблица I

Допустимые расхождения[2] ($Д_{доп}$), фактические расхождения ($Д_{эксп}$) и запас точности (Z) при определении золота

Содержание золота, %	$Д_{доп}$	$Д_{эксп}$	Z
0,0002 - 0,00049 (2-4,9 г/т)	50	36	I,4
0,00005 - 0,000I9 (0,5-I,9 г/т)	75	42	I,8
0,000007 - 0,000049 (0,07-0,49 г/т)	83	53	I,6

Таблица 2

Допустимые расхождения[2] ($Д_{доп}$), фактические расхождения ($Д_{эксп}$) и запас точности (Z) при определении серебра

Содержание серебра, %	$Д_{доп}$	$Д_{эксп}$	Z
0,005 - 0,0099 (50-99 г/т)	25	22	I,I
0,002 - 0,0049 (20-49 г/т)	34	26	I,3
0,00I - 0,00I9 (I0-I9 г/т)	42	3I	I,4
0,0005 - 0,00099 (5-9,9 г/т)	50	34	I,5
0,0002 - 0,00049 (2-4,9 г/т)	56	39	I,4
0,00005 - 0,000I9 (0,5-I,9 г/т)	70	50	I,4
0,00002 - 0,000049 (0,2-0,49 г/т)	83	62	I,3

Для палладия в табл.3 даны только фактические расхождения, так как допустимые расхождения для него не установлены.

Таблица 3

Фактические расхождения для палладия ($Д_{эксп}$)

Содержание палладия, %	$Д_{эксп}$
0,005 - 0,0099 (50-99 г/т)	25
0,002 - 0,0049 (20-49 г/т)	26
0,001 - 0,0019 (10-19 г/т)	-
0,0005 - 0,00099 (5-9,9 г/т)	27
0,0002 - 0,00049 (2-4,9 г/т)	-
0,00005 - 0,00019 (0,5-1,9 г/т)	28

Реактивы и материалы

1. Азотная кислота, d 1,40[x)].
2. Соляная кислота, d 1,19; 0,1н.; 0,5н.; 1н. и 3н. растворы.
3. Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.
4. Метилизобутилкетон перегнанный.
5. Смесь азотной d 1,40 и соляной d 1,19 кислот в отношении 1:3 (царская водка). Смесь готовят перед употреблением.
6. Спиртовый раствор п-диметиламинобензилиденроданина. Растворяют 0,25 г п-диметиламинобензилиденроданина в смеси 50мл 96%-ного этилового спирта и 2мл 20%-ного раствора едкого калия. Раствор готовят перед употреблением. На одно определение расходуют 3 мл раствора.
7. Стандартные растворы золота.

Раствор А. Навеску 0,1000 г чистого золота (99,99%) растворяют при нагревании в 20 мл царской водки, переносят в мерную колбу на 500 мл, доливают соляной кислотой 1:1 до метки и перемешивают. В 1 мл раствора А содержится 200 мкг золота. Раствор хранят в темноте.

Раствор Б. В мерную колбу на 200 мл помещают 10 мл раствора А, доливают до метки 1н. соляной кислотой и переме-

---

x) d - относительная плотность.

шивают. В 1 мл раствора Б содержится 10 мкг золота. Раствор хранят в темноте не более двух недель.

Раствор В. В мерную колбу на 100 мл помещают 10 мл раствора Б, доливают до метки 1н. соляной кислотой и перемешивают. В 1 мл раствора В содержится 1 мкг золота. Раствор хранят в темноте не более двух недель.

8. Стандартные растворы серебра.

Раствор А. Навеску 0,1000 г чистого серебра (99,99%) растворяют при нагревании в 10 мл азотной кислоты 1:1, приливают 20 мл воды и 80-100 мл соляной кислоты d 1,19 (до полного растворения образующегося осадка хлорида серебра). Раствор переносят в мерную колбу на 500 мл, доливают до метки соляной кислотой 1:1 и перемешивают. В 1 мл раствора А содержится 200 мкг серебра.

Раствор Б. В мерную колбу на 200 мл помещают 10 мл раствора А, доливают до метки 2н. соляной кислотой и перемешивают. В 1 мл раствора Б содержится 10 мкг серебра. Раствор устойчив в течение двух месяцев.

9. Стандартные растворы палладия.

Раствор А. Навеску 0,1000 г чистого палладия (99,99%) растворяют при нагревании в 20 мл царской водки, переносят в мерную колбу на 500 мл, доливают до метки соляной кислотой 1:1 и перемешивают. В 1 мл раствора А содержится 200 мкг палладия.

Раствор Б. В мерную колбу на 200 мл помещают 10 мл раствора А, доливают до метки 1н. соляной кислотой и перемешивают. В 1 мл раствора Б содержится 10 мкг палладия.

Аппаратура и принадлежности

1. Атомно-абсорбционный спектрофотометр любой марки.
2. Спектральные лампы с полым катодом на золото, серебро и палладий.
3. Баллоны с ацетиленом.
4. Редуктор к баллону.
5. Фильтр для очистки ацетилена.

Ход анализа

Вариант I. Анализ проб с предполагаемым содержанием золота больше 0,25 г/т.

I. Разложение пробы

Навеску пробы 5-10 г (или 1-2 г для сульфидных руд и минералов) помещают в фарфоровую лодочку и обжигают в муфеле при 500-600°С в течение 1-2 часов. Остывшую пробу помещают во фторопластовую чашку или в чашку из стеклоуглерода, смачивают водой, приливают 10 мл азотной d 1,40 и 25-40 мл фтористоводородной кислот. Чашку помещают на плитку и разлагают пробу сначала при умеренном нагревании, через 1-2 часа нагревание усиливают и упаривают раствор до влажных солей. В остывшую чашку наливают 20-30 мл царской водки и упаривают раствор до влажных солей при 80-100°С, периодически перемешивая. Для удаления следов азотной кислоты пробу дважды обрабатывают 5 мл соляной кислоты d 1,19, каждый раз упаривая до влажных солей. Соли растворяют в 10 мл 3н. соляной кислоты и фильтруют через фильтр с белой лентой в стакан на 100 мл. Осадок тщательно промывают на фильтре 3н. соляной кислотой и отбрасывают. Фильтрат в стакане упаривают до влажных солей, остаток растворяют при нагревании в 20 или 40 мл 0,5н. соляной кислоты (20 мл при навеске до 5 г, 40 мл при навеске от 5 до 10 г).

2. Совместное концентрирование Au, Ag и Pd

Реактив для совместного концентрирования готовят следующим образом: в стакан на 50 мл помещают 20 мл 0,1н. раствора HCl и 3 мл спиртового раствора п-ДАБР и перемешивают. Реактив вместе с выпавшими в нем хлопьями сразу же приливают к раствору, содержащему Au, Ag и Pd, и оставляют на 20 минут при периодическом перемешивании.

Осадок отфильтровывают через фильтр с белой лентой, обмывают водой стенки стакана и промывают осадок на фильтре. Фильтр с осадком подсушивают на воздухе, помещают в небольшой кварцевый или фарфоровый тигель и озоляют сначала на электрической плитке, а затем в муфеле в течение 40-60 минут при 650-700°С.

Стенки стакана обмывают 2-3 мл горячей HNO_3 d I,40 и сливают кислоту в остывший тигель с остатком после озоления. Кислоту упаривают до 0,5 мл, добавляют I,5 мл HCl d I,I9, осторожно нагревают смесь до разложения остатка, затем упаривают до влажных солей. Соли обрабатывают I мл соляной кислоты d I,I9 и упаривают почти досуха. Остаток растворяют в 3-4 мл Iн. соляной кислоты, переносят раствор в мерную колбу или в градуированную пробирку (в зависимости от предполагаемых содержаний элементов в пробе) и доливают до метки Iн. соляной кислотой. В полученном растворе определяют последовательно Au, Ag и Pd атомно-абсорбционным методом.

Одновременно с анализом каждой партии проб ведут "холостой" опыт.

3. Измерение атомной абсорбции

Атомную абсорбцию золота, серебра и палладия измеряют на атомно-абсорбционном приборе любой марки в соответствии с приложенной к нему инструкцией. В начале и в конце измерений определяют атомную абсорбцию для растворов шкалы. При анализе больших партий проб растворы шкалы фотометрируют через каждые 20-30 минут. Для одного определения делают подряд не менее трех измерений, результаты которых усредняют.

Содержание элементов в растворе определяют по градуировочному графику.

4. Построение градуировочных графиков

Для каждого элемента строят отдельный градуировочный график.

Для определения золота в мерные колбы на 200 мл помещают 0,5 ; I ; 2 ; 5 и I0 мл стандартного раствора золота "А", доливают до метки Iн. соляной кислотой и перемешивают. В полученных растворах содержится 0,5 ; I ; 2 ; 5 и I0 мкг/мл золота. Растворы шкалы хранят в темноте не более двух недель.

Для определения серебра в мерные колбы на 200 мл помещают 0,2 ; 0,5 ; I ; 2 и 4 мл стандартного раствора серебра "А", доливают до метки 2н. раствором соляной кислоты и перемешива-

ют. В полученных растворах содержится 0,2 ; 0,5 ; I ; 2 и 4 мкг/мл серебра. Растворы шкалы устойчивы в течение двух месяцев.

Для определения палладия в мерные колбы на 200 мл помещают 0,5 ; I ; 2 ; 5 и I0 мл стандартного раствора палладия "А", доливают до метки Iн. соляной кислотой и перемешивают. Полученные растворы содержат 0,5 ; I ; 2 ; 5 и I0 мкг/мл палладия.

Атомную абсорбцию растворов шкалы измеряют как описано выше и строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержание Au, Ag или Pd в растворе (мкг/мл), по оси ординат - атомную абсорбцию.

5. Вычисление результатов анализа

Содержание элементов в пробе (С) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{K \cdot (c_I V_I - c_x V_x)}{H} \text{ мкг/г или г/т}, \qquad (I)$$

где К - эмпирический коэффициент для учета потерь элемента при осаждении (К=I,I) ;

c_I - содержание элемента в анализируемом растворе, мкг/мл ;

V_I - объем анализируемого раствора, мл ;

c_x - содержание элемента в холостой пробе, мкг/мл ;

V_x - объем раствора в холостом опыте, мл ;

Н - навеска пробы, г.

Результаты определения золота, серебра и палладия в двух (или трех) параллельных навесках не усредняют.

Вариант П. Анализ проб с предполагаемым содержанием золота меньше 0,25 г/т

Разлагают пробу и концентрируют золото, серебро, палладий как в первом варианте. Затем весь раствор, предназначенный для определения Au, Ag и Pd, помещают в делительную воронку, добавляют 5 мл (или 2 мл) метилизобутилкетона, встряхивают в течение 30 сек. и оставляют до разделения фаз. Неорганический слой сливают обратно в мерную кол-

Таблица 4

Расчет приготовления растворов шкалы

№№ пп	Золото			Серебро			Палладий		
	Объем стандартного раствора золота	Объем получ. экстракта, мл	Содерж. Au в экстракте мкг/мл	Объем стандартного раствора серебра	Объем получ. раствора, мл	Содерж. Ag в растворе мкг/мл	Объем стандартного раствора палладия	Объем получ. раствора, мл	Содерж. Pd в растворе мкг/мл
I.	0 мл	I0	0	0 мл	I00	0	0 мл	I00	0
2.	I мл раствора В	-"-	0,I	5 мл раствора Б	-"-	0,5	5 мл раствора Б	-"-	0,5
3.	5 мл -"-	-"-	0,5	I0 мл -"-	-"-	I	I0 мл -"-	-"-	I
4.	I мл раствора Б	-"-	I	I мл раствора А	-"-	2	I мл раствора А	-"-	2
5.	2 мл -"-	-"-	2	2,5 мл -"-	-"-	5	2,5 мл -"-	-"-	5
6.	5 мл -"-	-"-	5	5 мл -"-	-"-	I0	5 мл -"-	-"-	I0

бу, экстракт - в сухую пробирку. Золото определяют в экстракте, серебро и палладий - в неорганическом слое.

Для приготовления растворов шкалы в мерные колбы на 100 мл помещают рассчитанные количества стандартных растворов Au, Ag и Pd (см.табл.4), доливают до метки 1н. соляной кислотой и перемешивают. Приготовленные растворы переносят в делительные воронки, приливают по 10 мл метилизобутилкетона, встряхивают в течение 1 минуты и оставляют до разделения фаз. Затем неорганический слой, содержащий серебро и палладий, переносят обратно в мерную колбу, а органический, содержащий золото, сливают в сухую пробирку. Растворы и экстракты устойчивы в течение пяти дней.

Атомную абсорбцию серебра и палладия измеряют так же, как в первом варианте. При определении золота в экстракте режим работы прибора устанавливают по метилизобутилкетону, скорость потока ацетилена уменьшают до возможно минимального предела. Закончив измерения, промывают распылительную систему водой.

Содержание элементов в пробе рассчитывают по формуле 1.

Техника безопасности

При работе необходимо строго соблюдать меры безопасности, предусмотренные инструкцией[1], а также руководством по анализу благородных металлов[5]. При всех химических операциях следует придерживаться общих правил работы в химической лаборатории.

Литература

1. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., ВИЭМС, 1976.

2. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. М., ВИМС, 1975.

3. Назаренко И.И., Кислов А.М. Совместное концентрирование серебра, золота и палладия соосаждением с роданином.

В сб. "Тезисы докл. X Всесоюзн.совещания по химии и анализу благородных металлов". Новосибирск, I976.

4. Назаренко И.И., Кислова И.В. Атомно-абсорбционное определение субмикрограммовых количеств палладия, серебра и золота в рудах, породах и водах после группового выделения с п-диметиламинобензилиденроданином. В сб. "Тезисы докл. XI Всесоюзн.совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов". Л., I979.

5. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Под ред. И.Ф.Барышникова. М., Металлургия, I978.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х № 53-Х	№ I03-Х
№ 92-Х	№ II3-Х
№ 90-Х	№ II5-Х
№ 9-ЯФ	№ II6-ЯФ
№ I3-Х	№ II9-Х
№ I07-С	№ I4I-С
№ 8-С	№ I50-С
№ 95-ЯФ	№ I58-ЯФ
№ 69-Х	№ I63-Х
№ 78-Х	№ I74-Х
№ I02-С	№ I77-С

ВНЕСЕНО
Научным советом по аналитическим методам
I.XII.1974 г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Начальник управления научно-исследовательских организаций Мингео СССР, член коллегии
25 декабря 1974 г. Н.П.ЛАВЕРОВ

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я
ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Количественный анализ

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля*) (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±I,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±I,50%	
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	0,33
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IУ	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
У	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
УI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
УII	Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4-I0 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
УIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

*) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М., ВИМС, I975г.

gost.e-ecolog.ru