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



Научный совет по аналитическим методам

Спектральные методы

Инструкция № 170-С

ПЛАТИНА, ПАЛЛАДИЙ РОДИЙ, ЗОЛОТО

Москва
1980

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 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 возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Спектральные методы
Инструкция № 170-С

ПРОБИРНО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ, РОДИЯ И ЗОЛОТА В СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)
Москва 1980

В соответствии с приказом Мингео № 496 от 29 октября 1976 г. инструкция № 170-С рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 31 от 1.II.78 г.)

Председатель НСАМ — Г.В.Остроумов

Председатель секции спектральных методов — О.Д.Ставров

Ученый секретарь — Р.С.Фридман

Инструкция № 170-С рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 31 от I.II.78) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I апреля 1980 г.

ПРОБИРНО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ, РОДИЯ И ЗОЛОТА В СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУДАХ[x/]

Сущность метода

Методика определения платины, палладия, родия и золота в сульфидных медно-никелевых рудах, разработанная С.М.Анисимовым и В.В.Неддером[2] и усовершенствованная Н.Н.Поповой и Д.М.Лифшиц, заключается в пробирном концентрировании определяемых элементов в серебряном корольке и спектрографическом анализе его в электрической дуге переменного тока.

А.Пробирное концентрирование

Пробирное концентрирование состоит из тигельной плавки (восстановительно-окислительный процесс) и купелирования (окислительный процесс). В некоторых случаях купелированию предшествует серберная плавка.

Тигельная плавка основана на физико-химических процессах, происходящих при сплавлении пробы анализируемого вещества с шихтой, в состав которой входят коллекторы (свинец в виде окиси и серебро), флюсы (кислые и основные) и восстановитель (крахмал, декстрин и т.п.). В процессе плавки свинец из окиси восстанавливается до металла, мельчайшие капли которого сплавляются с благородными металлами, и таким образом их извлекают из пробы. Остальные компоненты пробы сплавляются с флюсами. В результате тигельной плавки получают два продукта: свинцовый сплав и шлак, представляющий собой сплав силикатов и боратов.

Подбирают шихту такого состава, чтобы получить легко-

---

x/ Внесена в НСАМ пробирной и спектральной лабораториями ЦНИГРИ. Инструкцию составили Н.Н.Попова и С.И.Шварцман.

плавкий шлак с малой вязкостью, который не препятствовал бы свинцовому сплаву собраться на дне тигля.

Иногда полученный свинцовый сплав бывает загрязнен сопутствующими элементами или его масса слишком велика (более 40 г) для купелирования. В таких случаях применяют шерберование. Свинцовый сплав и шихту плавят на шербере (плоская чашка из огнеупорного материала) в муфельной или камерной печи. В процессе шерберования элементы-примеси окисляются и переходят в шлак: окислителями служат горячий воздух и глет, образующийся при окислении расплавленного свинца. Шерберование повторяют несколько раз.

Для отделения благородных металлов от свинца сплав подвергают окислительному плавлению (купелирование) в специальном пористом сосуде (капели). При купелировании свинец взаимодействует с кислородом воздуха и переходит в окись (глет). Расплавленный глет энергично окисляет все металлы, находящиеся в сплаве, кроме благородных, до окислов, растворяет эти окислы и впитывается вместе с ними в пористый материал капели. Небольшая часть глета испаряется. При определении платиновых металлов для более полного удаления свинца из королька купелируют при более высокой, чем для золота, температуре (850–950°С). После купелирования на поверхности капели остается серебряный королек, содержащий металлы платиновой группы и золото.

Для полного извлечения платиновых металлов и золота из навески необходимо тщательно соблюдать следующие условия:

1. Материал пробы должен быть тонко измельчен (0,074–0,1 мм) и тщательно перемешан с шихтой;

2. В шихту следует вводить избыток восстановителя, чтобы создать при тигельной плавке восстановительную среду;

3. Масса свинцового сплава после тигельной плавки должна составлять 35–40 г;

4. Тигельная плавка должна идти при повышенной температуре (1200°С), при которой расплавленный шлак имеет меньшую вязкость;

5. Необходима дополнительная "промывка" шлака свинцом во время тигельной плавки при анализе богатых материалов или в том случае, когда благородные металлы находятся в тонкодисперсном состоянии;

6. Следует ввести в сплав серебро в качестве дополнительного коллектора;

7. Небольшие количества благородных металлов, содержащиеся в шлаках тигельной плавки и серебрования, а также в частях капели, пропитанных глетом, необходимо извлекать, переплавляя эти материалы для каждой аналитической навески отдельно. Полученный при этом королек сплавляют с первым корольком.

Пробы, содержащие более 10-15% сульфидной серы, предварительно обжигают, так как большие ее количества мешают тигельной плавке.

Большие содержания в пробе меди, никеля и некоторых других элементов также мешают тигельной плавке. Чтобы уменьшить их содержание в сплавляемой смеси, вместо обычной навески 50 г берут навеску 20 или 10 г при прежнем количестве шихты. Если при этом чувствительность определения окажется недостаточной, выполняют концентрационную плавку, то есть берут несколько навесок по 20 г и менее и полученные серебряные корольки объединяют (сплавляют).

Пробирное концентрирование при определении металлов платиновой группы позволяет: 1) использовать большие представительные навески (до 50 г); 2) полностью разложить анализируемый материал; 3) достичь высокой степени концентрирования; 4) получить серебряный королек, не содержащий элементов, мешающих последующему спектральному анализу.

Б. Спектральный анализ серебряных сплавов - концентратов

Полученные в результате пробирного концентрирования серебряные корольки обрабатывают разбавленной соляной кислотой для удаления поверхностных загрязнений. Основной королек и королек, полученный после переплавки шлаков и материала капели, сплавляют вместе, добавляя при этом такое количество серебра, чтобы вес объединенного королька был всегда одинаковым - 0,4 г. Полученный королек делят на две равные части и для того, чтобы придать им форму корольков, снова плавят.

Один королек закрепляют в верхнем, другой - в нижнем держателях электродов, которые охлаждаются водой. Между корольками зажигают электрическую дугу.

Для получения и регистрации спектра используют спектрограф ДФС-8 с однолинзовой системой освещения, которая позволяет получить на щели прибора резкое увеличенное изображение источника.

Анализ серебряных корольков выполняют по методу трех эталонов. Элементом сравнения служит серебро- основной компонент корольков. Градуировочные графики строят в координатах (ΔS ; $lg\ C$). В качестве эталонных образцов используют сплавы серебра с дозированными количествами определяемых элементов (стандартные образцы заводского изготовления).

Так как спектры корольков возбуждаются при малой силе тока (5А), а сами корольки охлаждаются, то при возбуждении спектров расходуется очень малое количество материала. Поэтому корольки (и анализируемые и эталонные) могут использоваться для получения спектров повторно (до десяти раз). Однако после каждой экспозиции корольки необходимо переплавить для устранения ликвации (изменения состава поверхностного слоя сплава).

Разность почернений аналитических пар линий в известных пределах не зависит от времени экспозиции. Поэтому, используя только одну аналитическую пару и варьируя время экспозиции, чтобы получать нормальные почернения, можно определять платиновые металлы и золото в широком интервале содержаний (до 2,5 порядков), что при анализе минерального сырья другими спектральными методами обычно невозможно.

Градуировочные графики в области недодержек криволинейны. Для удобства работы их спрямляют, переходя от истинных почернений линий к условным (см.Приложение I). Этот переход аналогичен переходу от почернений линий к логарифму их интенсивностей без учета фона спектра.

Методика предназначена для определения 0,08-120 г/т (8.10^{-6} - $1,2.10^{-2}$%) платины; 0,02-120 г/т (2.10^{-6} - $1,2.10^{-2}$%) палладия и 0,02-12 г/т (2.10^{-6}-$1,2.10^{-3}$%) родия и золота в сульфидных медноникелевых рудах, а также в любых других материалах[x/].

x/ Содержание золота, близкое к нижнему пределу, можно определить, если глет не содержит заметных количеств золота.

Для того, чтобы при определении платины, палладия, родия и золота охватить указанные интервалы, надо варьировать величину навески (табл. 2). Для определения содержаний бо́льших, чем указано, следует разбавить анализируемые серебряные корольки чистым серебром. Для определения меньших в 2-3 раза, чем указано, содержаний необходима концентрационная плавка.

Случайная погрешность определения золота при содержании 0,0005-0,001% укладывается в удвоенные допустимые расхождения. Допустимых расхождений для платины, палладия и родия, а также для золота при его содержании менее 0,0005% не имеется. В табл. I приведены расхождения между повторными определениями платины, палладия, родия и золота по данным авторов. Для содержаний 0,0005-0,001% золота приведены допустимые расхождения ($Д_{доп}$) и запас точности (Z).

Для того, чтобы оценить ошибку, вносимую природной неоднородностью распределения платины, палладия, родия и золота, и несколько уменьшить ее, одновременно анализируют две навески, отобранные квартованием анализируемого материала.

Так как при пробирном концентрировании платиновые металлы и золото отделяются от всех основных и сопутствующих элементов (кроме серебра), влияния состава образцов на результаты определений не наблюдается.

Реактивы и материалы

А. Для пробирного концентрирования

I. Натрий углекислый безводный (сода кальцинированная), техн.

2. Натрий тетраборнокислый безводный (бура), техн.

3. Серебро азотнокислое, х.ч.

4. Смесь углекислого натрия и азотнокислого серебра в отношении I2:I.

5. Смесь соды и буры в отношении I:3.

6. Окись свинца (глет), техн.

7. Крахмал техн. или декстрин.

8. Стекло измельченное (бой оконного стекла) или кварц измельченный.

Таблица I

Допустимые расхождения[3] ($Д_{доп}$), расхождения по данным авторов ($Д_{эксп}$) и запас точности ($Z = Д_{доп}/Д_{эксп}$)

Содержание, % (г/т)	Pt	Pd	Rh	Au						
	$Д_{эксп.}$	$Д_{эксп.}$	$Д_{эксп.}$	$Д_{доп}$			$Д_{эксп}$	$Z = Д_{доп}/Д_{эксп}$		
				а	б	в		а	б	в
0,001 – 0,0099 (10–99)	56	56	–	–	–	–	–	–	–	–
0,0005–0,00099 (5–9,9)	56	56	83	35	50	75	70	0,5	0,7	I,I
0,00001–0,00049 (0,1–4,9)	56	56	83	–	–	–	70	–	–	–
0,000002–0,0000099 (0,02–0,099)	–	56	83	–	–	–	70	–	–	–

№ 170-

Б. Для спектрального анализа

I. Кислота соляная d I,I9[x], х.ч. и разбавленная I:9.

2. Серебро чистотой 99,9999.

3. Фотопластинки "спектрографические, тип П", чувствительностью I2-I5 ед., размером I3хI8 см.

4. Обычные реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.

5. Стандартные образцы на серебряной основе от № I046-76 до № I050-76[xx]

Аппаратура и принадлежности

А.Для пробирного концентрирования

I. Электрическая печь для тигельной плавки при II50-I200°С.

2. Электрическая камерная печь для купелирования при 900-I000°С.

3. Станок для изготовления капелей.

4. Весы ВЛТК-500 или технические.

5. Термопары платино-платинородиевые.

6. Тигли шамотные емкостью 0,5-0,75 л.

7. Ящички шамотные для обжига проб размером I43хI00х37 мм.

8. Шерберы.

9. Металлические изложницы.

Б. Для спектрального анализа

I. Дифракционный спектрограф ДФС-8 с решеткой 600 штр/мм в комплекте.

2. Генератор ДГ-2.

3. Штатив дуговой вертикальный с осветителем.

4. Микрофотометр МФ-2.

5. Весы торзионные ВТ-500.

6. Электрическая камерная или муфельная печь для плавления при I200°С.

7. Два держателя электродов, выполненные из латуни (рис. I) и охлаждаемые водой. Часть держателя, соприкасю-

---

[x] d -относительная плотность.

[xx] Изготовитель - Сибцветметниипроект (660б09, Красноярск, ул.Л.Пружинской, д. 5).

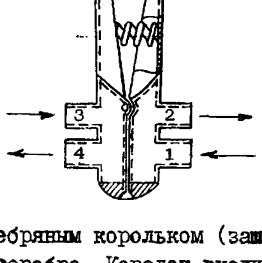

Рис. I.
Верхний держатель электрода.

щаяся с серебряным корольком (заштрихованная на рисунке), выполнена из серебра. Королек входит в держатель на половину своего объема. Патрубки держателей (верхнего и нижнего) соединяют резиновым шлангом, чтобы вода последовательно проходила через внутренние полости держателей.

8. Подставка графитовая - диск или пластина диаметром 130- 140 мм, толщиной 15 мм, на которой сделаны ряды углублений в форме полусферы диаметром 10 мм, глубиной 5 мм.

9 Наковальня и молоток.

10. Тигель фарфоровый высокий № 2.

11. Тигель Гуча № 2.

12. Подставка металлическая с отверстиями для тиглей № 2.

13. Секундомер.

Ход анализа[x/]

I. Подготовка проб к анализу

Навеску 200-400 г измельченной до минус 100-200 меш пробы тщательно перемешивают перекатыванием, разравнивают стеклянной палочкой в слой в форме круга толщиной 5-10 мм и делят на квадраты со сторонами 20-30 мм. Из квадратов в шахматном порядке методом вычерпывания отбирают навеску. Величина навески зависит от предполагаемого содержания определяемых элементов (табл. 2) и от содержания мешающих элементов. Вторую навеску отбирают из остальных квадратов.

Каждую навеску тщательно перемешивают механически или вручную с шихтой следующего состава:

---

x/ Метод пробирного анализа изложен здесь очень кратко, так как он достаточно сложен и требует соблюдения многих условий, описанных в специальных руководствах [4,5,6].

глет – 50 г; сода – 60–80 г; бура – 30 г; стекло измельченное – 10–20 г; крахмал – 3,0–5,0 г; смесь азотнокислого серебра с содой – 1,5–2,0 г.

Таблица 2

Навеска пробы в зависимости от предполагаемого содержания определяемых элементов

Содержание, г/т			Навеска, г
Платина	Палладий	Родий, золото	
0,08 – 25	0,02 – 25	0,02 – 2,5	50
0,15 – 50	0,15 – 50	0,05 – 5,0	25
0,2 – 60	0,2 – 60	0,06 – 6,0	20
0,4 – 120	0,4 – 120	0,1 – 12	10[x/]

2. Тигельная плавка

Подготовленную смесь всыпают в бумажный пакет. Емкость, в которой перемешивалась проба с шихтой, очищают небольшим количеством смеси соды и буры в отношении 1:3 и присоединяют ее к смеси в пакете. Этой же смесью затем покрывают смесь пробы с шихтой в бумажном пакете. Пакет с пробой помещают в нагретый шамотный тигель, который ставят в печь, нагретую до 1150–1200°С.

Через 40–60 мин. на поверхность расплава, не вынимая тигля из печи, помещают пакетик с "промывкой" (смесь 10 г глета, 10 г соды, 5,0 г буры и 1,0 г крахмала) и плавят еще 20–30 мин. Расплавленную массу выливают в металлическую изложницу. Почти остывший свинцовый сплав отбивают от шлака, куют молотком на наковальне, придавая ему форму куба, и взвешивают. Вес свинцового сплава должен составлять 35–40г. Такой вес, а также хорошая ковкость сплава показывают, что плавка проведена правильно.

3. Щерберование

Если свинцовый сплав загрязнен сопутствующими элементами или его вес превышает 40 г, его щерберуют. Свинцовый

x/ При бо́льших содержаниях можно брать навеску 5,0 или 2,0 г; однако при этом может сильно увеличиться ошибка анализа, вызываемая природной неравномерностью распределения определяемых элементов.

сплав помещают в шербер, в котором заранее расплавляют 1,0-3,0 г буры, ставят в печь, нагретую до 900-950°С , и выдерживают до появления "глазка" на поверхности свинцового сплава. Содержимое шербера выливают в металлическую изложницу. После охлаждения отбивают шлак от свинцового сплава.

4. Купелирование

Свинцовый сплав помещают на капель, предварительно установленную в печь и нагретую до 870-950°С. По окончании купелирования капель с серебряным корольком выдерживают в печи еще 5-7 мин. для удаления остатков свинца, так как свинец мешает спектральному анализу королька. Остывший серебряный королек взвешивают.

5. Плавка шлаков и частей капели, пропитанных глетом, для извлечения остатков платиновых металлов и золота

Шлаки от тигельной плавки и шерберования, а также пропитанную глетом часть капели измельчают до крупности минус 100-200 меш и смешивают с шихтой. Если использовались капели из смеси магнезита и цемента, то шихта должна быть следующего состава: глет - 20 г; сода - 40 г; бура - 60-100 г; стекло измельченное - 15 г; крахмал - 3,0-5,0 г; смесь азотнокислого серебра с содой - 1,5 г.

Тигельную плавку и купелирование выполняют так же, как описано выше. Полученный серебряный королек взвешивают и присоединяют к первому корольку.

6. Подготовка серебряных корольков к спектральному анализу

Оба серебряные королька помещают в фарфоровый тигель, приливают 2-3 мл разбавленной 1:9 соляной кислоты и нагревают в течение 30 мин. на электроплитке (при анализе партии проб тигли устанавливают в специальную подставку). Остывшие корольки отделяют от раствора в тигле Гуча, промывают их два-три раза дистиллированной водой, переносят снова в предварительно ополоснутый фарфоровый тигель и прокаливают на электроплитке.

К корольками, очищенным от поверхностных загрязнений, добавляют кусочки серебра до получения веса 0,40±0,0I г, помещают в углубление графитовой подставки и на I0–I5 мин. ставят ее в муфельную печь, нагретую до I200°С, для получения однородного по составу королька.

Остывший королек (серебряный сплав) молотком расплющивают на наковальне в пластинку, которую делят с точностью 0,0I г на две равные части. Помещают их в разные углубления графитовой подставки и ставят на 5–I0 мин. в ту же печь, нагретую до II50–I200°С, для образования королька.

Таким же образом, плавя две навески по 0,20 г, получают по два королька каждого эталонного сплава. Корольки эталонных сплавов можно использовать для получения спектров многократно (до десяти раз), однако перед каждым экспонированием для устранения поверхностной неоднородности их необходимо переплавить при указанных условиях. Корольки проб можно проанализировать вторично для проверки результатов.

7. Спектральный анализ серебряных корольков

Два королька зажимают в охлаждаемые водой держатели электродов и при помощи световой проекции выводят на оптическую ось, проектируя края корольков на риски. Включают генератор ДГ-2 при силе тока 5А, при закрытой щели прибора обжигают королек в течение 30 сек. и затем, не выключая генератора, экспонируют подряд два спектра. Продолжительность экспозиции при получении спектров анализируемых корольков составляет I0–20 сек. Продолжительность экспозиции при получении спектров корольков-эталонов указана в табл. 3[x/]. Спектрограммы получают при следующих условиях:

I. Спектрограф ДФС-8 с решеткой 600 штр/мм; спектр I порядка (дисперсия 0,6 нм/мм).

2. Освещение щели – однолинзовая система с резким, увеличенным в четыре раза изображением источника спектра на щели спектрографа. Расстояние от щели до источника – 480 мм; расстояние от щели до конденсора (f =75 мм) – 390 мм. Для

x/ Если приблизительное содержание определяемых элементов в пробах известно заранее, продолжительность экспозиции при получении спектров анализируемых корольков выбирают также по табл. 3.

Таблица 3

Продолжительность экспозиции спектра в зависимости от содержания определяемых элементов в эталонных сплавах

Содержание, %		Продолжительность экспозиции, сек.
платины и палладия	родия и золота	
0,3	0,03	5,0
0,1	0,01	10
0,03	0,003	20
0,01	0,001	30
0,003	0,0003	40
0,001	-	60

удобства работы на крышку щели предварительно наносят две риски на расстоянии 4 мм от центра крышки.

3. Ширина щели - приблизительно 0,017 мм.

4. Фотографируемый участок спектра - 265-345 нм.

5. Фотопластинки "спектрографические, тип II" чувствительностью 12-15 ед., размером 13х18 см.

6. Обработка фотопластинок обычная.

После обработки фотопластинки ее рассматривают под спектропроектором и отыскивают пятерку линий магния 277,67; 277,83; 277, 98; 278,14 и 278,30 нм и линию свинца 266,32 нм. Если эти линии отсутствуют или едва заметны, это означает, что отсутствуют мешающие количества магния и свинца.

Далее фотометрируют аналитические линии, указанные в табл. 4[x/].

По результатам фотометрирования находят разность почернений (ΔS) линий определяемых элементов и линии серебра. Значения для параллельных экспозиций усредняют.

С помощью эталонных серебряных сплавов строят градуировочные графики в координатах ($\Delta S ; \lg C$), где C - содержание определяемых элементов в эталонных образцах (серебряных

x/ Если почернение какой-либо аналитической линии в спектре имеет малую величину (0,010 и менее), это свидетельствует о неудачно выбранной продолжительности экспозиции. В таком случае анализ повторяют, увеличив продолжительность экспозиции и переплавив корольки.

Таблица 4

Аналитические линии и интервалы определяемых содержаний

Аналитическая линия, нм		Интервал определяемых содержаний элементов в сплаве, %
Pt I	265,94	0,001- 0,3
Pd I	324,27	0,001 -0,01
Pd I	311,40[x/]	0,01 - 0,3
Pd I	302,79	0,01 - 0,3
Rh I	343,49	0,0003- 0,03
Au I	267,59	0,0003 - 0,03
Ag I	313,00	Линия сравнения

сплавах), %. Содержание определяемых элементов в серебряных корольках ($C_{кор}$) находят по этим графикам (рис. 2).

Если почернения аналитических линий S находятся в области недодержек, то вместо них используют условные почернения S', найденные графически или по таблице (см.Приложение I).

Если содержание какого-либо из элементов в серебряном сплаве превышает определяемые содержания, то такие корольки анализируют повторно, предварительно разбавив их серебром. Для этого королек расплющивают в пластинку, отделяют от нее некоторую часть, взвешивают ее, добавляют серебра до 0.40 г и поступают как описано ранее. При вычислении содержания определяемых элементов величину $C_{кор}$ дополнительно умножают на коэффициент разбавления, равный отношению 0,40 к весу взятой для разбавления части королька.

8. Холостой опыт

Для холостого опыта берут шесть или восемь навесок шихты того же состава, что и для тигельной плавки проб, но количество глета увеличивают до 70 г (суммарное количество глета для плавки пробы и для перeплавки шлаков). Тигельную плавку и купелирование выполняют при указанных выше условиях и получают шесть или восемь серебряных корольков. Корольки очищают как описано выше, объединяют по три (или по

x/ Мешает линия Ni I 311,41 нм; контрольная линия — Ni I 310,55 нм.

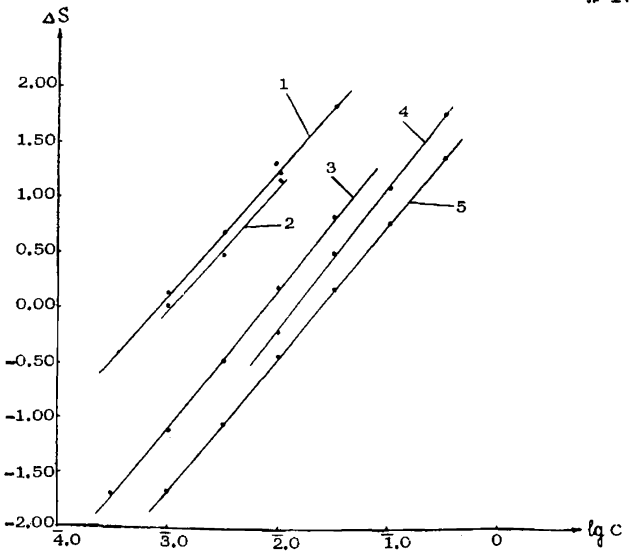

Рис. 2. Градуировочные графики для определения платины, палладия, родия и золота по аналитическим линиям:
I - Rh I 343,49 нм; 2 - Pd I 324,27 нм; 3 - Au I 267,59 нм; 4 - Pd I 3II,40 нм; 5 - Pt I 265,94 нм.

четыре) королька, добавляют чистое серебро до 0,40 г и изготовляют два королька. Каждый из них делят в свою очередь на два для спектрального определения в них золота. Два полученных результата усредняют.

9. Вычисление результатов анализа

Содержание платиновых металлов в пробе (С) находят по формуле:

$$C = \frac{C_{кор} \cdot 0,4}{m} \cdot 10000, \text{ г/т},$$

где m – навеска пробы, г.

Содержание золота в пробе (С) находят по формуле:

$$C = \frac{C_{кор} - \frac{1}{n}\overline{C}_{хол}}{m} \cdot 0,4 \cdot 10000, \text{ г/т},$$

где $\bar{C}_{хол}$ – среднее содержание золота в корольках холостого опыта,

– число корольков, сплавленных вместе (для повышения чувствительности) в холостом опыте.

Чтобы определить малые количества платиновых металлов и золота в пробах, содержащих значительные количества мешающих элементов (Cu, Ni и др.), что не позволяет брать для пробирного концентрирования большую навеску; берут 3-5 навесок по 2-10 г. Полученные серебряные корольки объединяют и анализируют как описано выше.

При анализе бедных материалов для повышения чувствительности берут 3-4 параллельные навески по 50 г каждая. К полученным корольками(их суммарный вес не должен быть больше 0,40 г) добавляют серебро до 0,40 г и поступают как указано ранее.

Техника безопасности

При плавке проб и работе с высокой температурой, высоким напряжением и горючим газом необходимо строго соблюдать меры безопасности, предусмотренные специальной инструкцией[1], а также описанные в руководстве по определению благородных металлов[6]. При всех химических операциях следует придерживаться общих правил работы в химических лабораториях.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Спрямление градуировочных графиков с помощью перехода к условным почернениям[x]

Фотографируют спектр железа через девятиступенчатый ослабитель не менее чем на трех фотопластинках. Строят усредненную характеристическую кривую фотопластинки для области спектра 260–270 нм и продолжают прямолинейную часть ее в сторону малых почернений (см.рис. 3). Для каждого значения

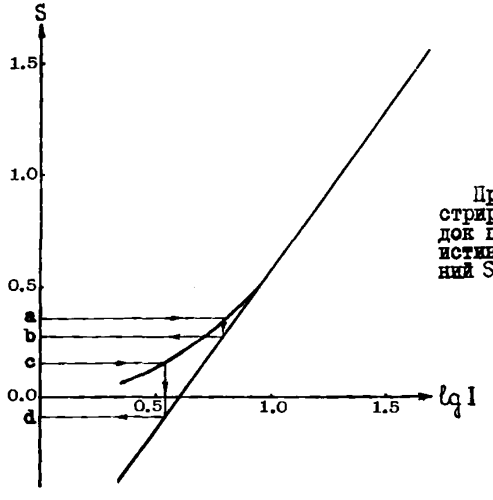

Рис.3.

Пример, иллюстрирующий порядок перехода от истинных почернений S к условным S'.

почернения S , находящегося в области недодержек, находят его условное значение S' . Для этого точку на оси ординат, отвечающую почернению S , проектируют на характеристическую кривую; точку пересечения проектируют на продолжение прямолинейной части характеристической кривой до пересечения с ней. Ордината точки пересечения и будет условным почернением S'.

Например, точке "a" на рис. 3 (S =0,35) соответствует точка "в" (S' =0,27); точке "с" (S =0,15) соответствует точка "d" (S' =-0,09). Как видно из этого примера, при малых значениях S величина S' может быть отрицательной.

[x] Способ предложен Д.М.Линниц.

Величины S, взятые через каждый 0,01, и соответствующие им величины S' записывают в виде таблицы. Этой таблицей пользуются для перехода от S к S' при определении платины и золота. Таблица пригодна до тех пор, пока условия анализа остаются строго постоянными (фотопластинки с эмульсией одного и того же номера, одинаковые условия проявления фотопластинок и т.п.).

Необходимо отметить, что для нормальных почернений $S = S'$; поэтому при построении градуировочных графиков наряду с S' используют значения S

Аналогичным образом строят характеристическую кривую для области спектра 310–330 нм (для линий палладия и серебра) и области 340–345 нм (для линии родия), с помощью которых переходят от S к S' как описано выше.

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Внутрилабораторный контроль воспроизводимости результатов анализа

Внутрилабораторный контроль воспроизводимости результатов определения платиновых металлов и золота выполняется в соответствии с существующей инструкцией[3]. Но так как платиновые металлы и золото распределены в геологическом материале крайне неравномерно, всегда есть опасность необоснованно забраковать анализируемую партию образцов. Чтобы этого не случилось, поступают следующим образом.

Если анализ какой-либо партии проб по данным внутрилабораторного контроля подлежит забракованию, контролируют воспроизводимость результатов анализа дополнительно. Спектральную часть анализа (II этап методики) проверяют повторным анализом серебряных корольков. Пробирную часть анализа (I этап методики) проверяют, анализируя часть проб повторно, причем пробирное концентрирование выполняют особо тщательно. Если

---

x/ В таблице инструкции по внутрилабораторному контролю[3] отсутствуют допустимые расхождения для платины, палладия, родия и малых содержаний золота. Поэтому при контроле пользуются расхождениями между повторными определениями, полученными авторами настоящей инструкции.

и в этом случае число расходящихся результатов превышает допустимое, то такое расхождение относят за счет повышенной неоднородности распределения платиновых металлов и золота в анализируемом материале.

Литература

I. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., изд. ВИЭМСа, I976.

2. Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра. Металлургиздат, I960.

3. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ, М., ВИМС, I975.

4. Мостович В.Я. Пробирное искусство. М., Цветметиздат, I934.

5. Плаксин И.Н. Опробование и пробирный анализ. М., Металлургиздат, I947.

6. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. 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

Инструкция № I70-С

Заказ № II5. Л-69427. Подписано к печати 26/У-80г.
Объем I,3 уч.-изд.л. Тираж 700

Ротапринт ОЭП ВИМСа

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

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

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

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[x] (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

Количественный анализ

x) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", ВИМС, 1975г.

gost.e-ecolog.ru