МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по
аналитическим методам

Химико-спектральные методы
Методика № 164 - ХС

СЕРЕБРО

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ ЭКСТРАКЦИОННЫМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

(редакция 2009 года)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2009

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по
аналитическим методам

Химико-спектральные методы
Методика № 164 - ХС

СЕРЕБРО

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ ЭКСТРАКЦИОННЫМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

(редакция 2009 года)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2009

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб горных пород, медных, полиметаллических, золотосодержащих руд и продуктов их обогащения, для определения в них массовой доли серебра экстракционным атомно-абсорбционным методом в диапазоне массовых долей серебра $5 \cdot 10^{-6}$ – $1\ 10^{-3}$ % (0,05 – 10 г/т).

Методика соответствует III категории точности по ОСТ 41-08-212-04 [3].

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Границы относительной суммарной погрешности результата измерений массовой доли серебра в горных породах и рудах различного состава приведены в таблице 1.

Указанные в таблице 1 погрешности соответствуют требованиям к погрешности измерений, установленным ОСТ 41-08-212-04 [3] и принятым в МПР России.

Таблица 1

Границы относительной суммарной погрешности

Диапазон измерений массовой доли серебра, %	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r, массовая доля, %	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, массовая доля, %	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95), ±Δ, массовая доля, %
от 0,000005 до 0,000050 вкл.	0,12 С	0,30 С	0,59 С
св. 0,000050 до 0,00020 вкл.	0,10 С	0,25 С	0,49 С
св. 0,00020 до 0,00050 вкл.	0,08 С	0,20 С	0,39 С
св. 0,00050 до 0,0010 вкл.	0,07 С	0,18 С	0,35 С

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и реактивы.

3.1. Средства измерений.

- Атомно-абсорбционный спектрофотометр любой марки.
- Спектральная лампа с полым катодом, излучающая спектр серебра.
- Весы лабораторные любого типа, 1 класса точности, ГОСТ 24104.
- Колбы мерные 1-25 (100, 200, 250, 1000)-2, ГОСТ 1770.
- Пипетки мерные 1-2-10 (20), ГОСТ 29169.
- Пипетки мерные 1-2-2-1(2, 5, 10, 25), ГОСТ 29227.
- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25, 50), ГОСТ 1770.

3.2. Вспомогательное оборудование, посуда.

- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева, ГОСТ 14419.
- Чашки из стеклоуглерода на 150 $см^3$, ТУ 48-20-117.
- Колбы конические с притертой пробкой КН 1-100(250) ТХС, ГОСТ 25336.
- Ацетилен или сжиженный пропан-бутаном в баллоне, снабженном редуктором, ГОСТ 5457.
- Компрессор для подачи сжатого воздуха под давлением 1,5-2,0 атм., обеспечивающий расход не менее 15 литров в минуту.

3.3. Стандартные образцы состава.

Стандартные образцы состава (ГСО, ОСО, МСО) или аттестованные смеси (АС) с аттестованным содержанием серебра от $5 \cdot 10^{-6}$ до $1\ 10^{-3}$, массовая доля, %, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (таблица 1). ГСО, ОСО, МСО и АС должны быть близкими по составу и содержанию серебра к анализируемым пробам.

3.4. Реактивы и материалы.

- Кислота азотная, хч, ГОСТ 4461.
- Кислота соляная, хч, ГОСТ 3118.
- Кислота фтористоводородная, концентрированная, хч, ГОСТ 10484.
- Кислота хлорная, хч, 57 %-ный раствор, ТУ 6-09-28-78.
- Серебро азотнокислое, хч, ГОСТ 1277. Соль должна быть бесцветной: Наличие окраски свидетельствует о ее частичном разложении.
- Серебро металлическое чистотой 99,9, чда, ТУ 6-09-05-46.
- Бутилацетат, ч, ГОСТ 22300.
- Дифенилтиомочевина, ч, ТУ 6-09-05-505.
- Ацетон, чда, ГОСТ 2603.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Допускается использование других типов средств измерения, посуды, вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем приведенные в п. 3.1, 3.2. Все используемые реактивы п. 3.4. должны иметь аналитический класс чистоты (чда или хч).

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение массовой доли серебра выполняют атомно-абсорбционным методом после экстракции комплексного соединения серебра с дифенилтиомочевиной [1].

Методика заключается в кислотном разложении пробы, растворении солей в соляной кислоте, экстракции бутилацетатом комплексного соединения серебра с дифенилтиомочевиной и атомно-абсорбционном анализе экстракта. Атомную абсорбцию измеряют на атомно-абсорбционном спектрофотометре по поглощению спектральной линии Ag 328,1 нм в низкотемпературном пламени горючей смеси пропан-бутан-воздух или ацетилен-воздух. Источником света служат спектральные лампы с полым катодом из серебра.

Медь и сурьма при содержании их в растворе более 0,5 $мг/см^3$ каждого уменьшают извлечение серебра при экстракции и этим мешают его определению.

Поэтому при анализе руд, содержащих более 1 массовой доли % меди или сурьмы, берут меньшую навеску или дополнительно разбавляют раствор.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений массовой доли циркония следует соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электро-безопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005. Работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений проводятся в соответствии с требованиями НРБ-99 и ОСП-72/87.

При выполнении анализа необходимо соблюдать меры безопасности, предусмотренные в Инструкции по технике безопасности при лабораторных работах [2] и руководстве по эксплуатации приборов.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих высшее или среднее техническое образование, опыт работы в химико-спектральной лаборатории. Специалист должен пройти соответствующий инструктаж, освоить метод.

Перед выполнением измерений оператор проводит оперативный контроль процедуры анализа в соответствии с разделом 13.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений и при их проведении необходимо соблюдать следующие условия в соответствии с ГОСТ 15150:

температура окружающего воздуха, °С	20±5;
атмосферное давление, кПа (мм рт.ст.)	101±4 (760±30);
относительная влажность воздуха, %	65±15;
напряжение в сети, В	220±22;
частота переменного тока, Гц	50±1.

8. ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб горных пород осуществляется по действующим у заказчика нормативным документам.

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа,
- место, время отбора,
- номер пробы,
- должность, фамилия отбирающего пробы, дата.

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85 [4].

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

9.1. Подготовка прибора к работе.

Подготовку атомно-абсорбционного спектрофотометра к работе и оптимизацию измерений производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

9.2. Приготовление вспомогательных растворов.

9.2.1. Приготовление раствора соляной кислоты, разбавленной (1:1).

Смешивают равные объемы дистиллированной воды и соляной кислоты. Срок хранения один год.

9.2.2. Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 1,25 моль/дм^3.

Объем соляной кислоты 105 см^3 помещают в мерную колбу на 1 000 см^3, доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.3. Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,25 моль/дм^3.

Объем 21 см^3 соляной кислоты помещают в мерную колбу на 1 000 см^3, доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.4. Приготовление смеси соляной и азотной кислоты (3:1).

К трем объемам соляной кислоты прибавляют один объем азотной кислоты. Раствор должен быть свежеприготовленным.

9.2.5. Дифенилтиомочевина, 0,04 М раствор в ацетоне.

Навеску 0,91 г дифенилтиомочевины растворяют в 100 см^3 ацетона. Срок хранения 1 месяц.

9.3. Приготовление градуировочных растворов серебра.

9.3.1. Приготовление раствора А.

Из азотнокислого серебра. Навеску массой 0,3150 г азотнокислого серебра помещают в мерную колбу на 200 см^3, приливают 20-30 см^3 дистиллированной воды и при перемешивании добавляют соляную кислоту до растворения образующегося осадка (около 130 см^3). Доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Из металлического серебра. Навеску массой 0,2000 г чистого серебра растворяют при нагревании в 20 см^3 азотной кислоты, добавляют 5-10 см^3 дистиллированной воды и соляную кислоту до полного растворения образующегося хлорида серебра (120-130 см^3). Раствор переносят количественно в мерную колбу на 200 см^3, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

1 см^3 градуировочного раствора А содержит 1 000 мкг серебра. Раствор хранят в темноте в течение 6 месяцев.

9.3.2. Приготовление раствора Б.

В мерную колбу на 200 см^3 помещают 2,0 см^3 раствора А и доливают до метки соляной кислотой 1:1.

1 см^3 градуировочного раствора Б содержит 10 мкг серебра. Раствор хранят в темноте не более 3-х месяцев.

9.3.3. Приготовление раствора В.

В мерную колбу на 200 см^3 помещают 20 см^3 раствора Б и доливают до метки 1,25 н соляной кислотой.

1 см^3 градуировочного раствора В содержит 1 мкг серебра. Раствор хранят в темноте не более десяти дней.

9.4. Построение градуировочного графика.

В мерные колбы на 100 см^3 помещают 0,5; 1,0; 5,0 и 10 см^3 градуировочного раствора В, доливают до метки 1,25 н соляной кислотой и тщательно перемешивают. Полученные растворы, содержащие 0,005; 0,01; 0,05 и 0,1 мкг серебра в 1 см^3, переносят в конические колбы с притертыми пробками емкостью 250 см^3, приливают 6,0 см^3 0,04 М раствора дифенилтиомочевины в ацетоне, перемешивают и добавляют 10,0 см^3 бутилацетата. Колбы энергично встряхивают в течение двух минут. После разделения фаз смеси переливают обратно в мерные колбы на 100 см^3 и поднявшийся в горлышко колб экстракт используют для анализа. Растворы готовят в день применения.

Измерение абсорбции образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации.

Для построения градуировочного графика абсорбцию каждого раствора экстракта измеряют по три раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

Градуировочный график строят в координатах (А; С), где:

А - величина абсорбции в относительных единицах
С - массовая концентрация серебра, мкг/см^3

9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят одновременно с измерением анализируемых растворов (экстрактов). Средствами контроля являются приготовленные растворы (экстракты) для градуировки (не менее трех растворов, отвечающих по концентрации серебра приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого раствора градуировки следующего условия:

$$|C - C_0| \le 0{,}33\,\Delta,$$

Где C - результат контрольного измерения массовой концентрации серебра в растворе для градуировки, мкг/см^3;

C_0 - аттестованное значение массовой концентрации серебра в растворе для градуировки, мкг/см^3;

Δ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации серебра в растворе для градуировки. Значения Δ приведены в таблице 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное его измерение с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика не стабильна, что может быть вызвано изменением условий анализа (давления и расхода газа, засорением распылителя и т.д.), выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и проводят повторные измерения абсорбции во всех градуировочных растворах. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики готовят новые градуировочные растворы, по которым строят новые градуировочные графики.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

При выполнении измерения массовой доли серебра выполняют следующие операции.

10.1. Разложение навески.

Навеску пробы массой 1,0000-5,0000 г, измельченную до 200 меш помещают в коническую колбу на 250 $см^3$, смачивают дистиллированной водой и приливают 20-40 $см^3$ свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот (3:1). Выдерживают около 30 минут на холоду, затем осторожно нагревают (80-100°С) в течение 1-1,5 часов. Усиливают нагревание, упаривают содержимое колбы до влажных солей и два раза обрабатывают соляной кислотой (по 5 $см^3$). В остывшую колбу добавляют 10 $см^3$ соляной кислоты (1:1), нагревают до растворения солей, переносят раствор вместе с не растворившимся остатком в мерную колбу на 100 $см^3$ и доливают до метки 0,25 н раствором соляной кислоты.

От отстоявшегося раствора отбирают аликвотную часть 25 $см^3$ в колбу с притертой пробкой емкостью 100 $см^3$, добавляют 1,5 $см^3$ 0,04 М раствора дифенилтиомочевины в ацетоне, перемешивают и приливают 2,5 $см^3$ бутилацетата[1]. Колбу энергично встряхивают в течение двух минут. После разделения фаз раствор переливают в мерную колбу на 25 $см^3$ и поднявшийся в горлышко колбы экстракт подают в пламя с помощью гибкого капилляра-распылителя.

При анализе горных пород и бедных руд, содержащих большие количества кремнезема, часть серебра может сорбироваться нерастворившимся осадком. Во избежание этого пробы разлагают смесью кислот, в состав которой входит фтористоводородная кислота. Навеску пробы массой 1,0000-2,0000 г помещают в стеклоуглеродную чашку, смачивают водой, добавляют 5 $см^3$ хлорной и 10 $см^3$ азотной кислот и выдерживают на холоду 20-30 минут. Добавляют 25 $см^3$ фтористоводородной кислоты и осторожно нагревают в течение часа. Далее нагревание усиливают до начала обильного выделения паров хлорной кислоты. К остывшему содержимому чашки добавляют 10-20 $см^3$ смеси соляной и азотной кислот (3:1) и нагревают сначала осторожно, а затем до полного удаления паров хлорной кислоты. В остывшую чашку добавляют 10 $см^3$ соляной кислоты (1:1),

[1] Если предполагается повышенное содержание серебра, добавляют 5,0 $см^3$ бутилацетата и учитывают это при расчетах.

нагревают до растворения солей и переносят в мерную колбу на 100 $см^3$, смывая стенки 0,25 н соляной кислотой (25 $см^3$). Раствор доливают дистиллированной водой до метки и экстрагируют как описано выше (раздел 9.4.).

10.2. Атомно-абсорбционное определение серебра в экстракте.

Атомную абсорбцию серебра измеряют в условиях, указанных в инструкции к используемому атомно-абсорбционному спектрофотометру и в паспорте спектральной лампы с полым катодом. Экстракты фотометрируют на фоне бутилацетата.

При анализе больших партий проб экстракты эталонных растворов фотометрируют через каждые 5-25 проб (в зависимости от стабильности работы спектрофотометра).

Для одного определения делают подряд два измерения, результаты которых усредняют. По градуировочным графикам, построенным с помощью экстрактов эталонных растворов в координатах (А; $C_р$), где А – величина абсорбции в относительных единицах, а $C_р$- массовая концентрация серебра в водном растворе, мкг/$см^3$, определяют содержание серебра в анализируемых растворах.

11. ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Вычисление результатов анализа для определения содержания серебра проводится следующим образом:

11.1. Содержание серебра вычисляют по формуле:

$$C_x = \frac{C_p \cdot V}{10\,000 \cdot m}, \text{ массовая доля, \%} \qquad (1)$$

где: C_p – концентрация серебра в водном растворе, мкг/$см^3$;

V – объем раствора, $см^3$;

m – навеска, г.

11.2. За результат измерения содержания серебра в пробе принимают среднее арифметическое значение двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости. Значения предела повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений приведены в таблице 2.

11.3. Расхождения между результатами анализа (измерений), полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости $R = 2{,}8\sigma_R$. Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает R, эти результаты измерений считают согласующимися, и в качестве окончательного результата может использоваться их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости указаны в таблице 2. Если предел воспроизводимости R превышен, выясняют причины этого превышения (ГОСТ Р ИСО 5725-6, раздел 5.3).

Таблица 2

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой доли серебра, %	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r, массовая доля, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), R, массовая доля, %
от 0,000005 до 0,000050 вкл.	0,33 С	0,83 С
св. 0,000050 до 0,00020 вкл.	0,28 С	0,69 С
св. 0,00020 до 0,00050 вкл.	0,22 С	0,55 С
св. 0,00050 до 0,0010 вкл.	0,20 С	0,50 С

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

Результат анализа (измерений) в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$x \text{ и } \Delta,\ P = 0{,}95,$$

где x – результат анализа (измерений), выраженный массовой долей определяемого элемента (%),

Δ – показатель точности применяемой методикой количественного химического анализа.

Значения Δ приведены в таблице 1. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение характеристики погрешности.

12. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

12.1. Контроль качества результатов измерения при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры измерений на основе оценки погрешности при выполнении отдельно взятой контрольной процедуры;

– контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости и среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности.

12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля.

Оперативный контроль процедуры измерения проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_K с нормативом контроля точности K.

Результат контрольной процедуры K_K (в массовых долях, %) рассчитывают по формуле: $K_K = |x - C|$,

где x – результат измерения содержания определяемого компонента в образце для контроля (в массовых долях, %);

C – аттестованное значение определяемого компонента в образце для контроля (в массовых долях, %).

Норматив контроля точности вычисляют по формуле:

$K = \Delta$, $P = 0{,}95$,

где Δ – показатель точности результатов измерений, соответствующий аттестованному значению образца для контроля C.

Значения Δ приведены в таблице 1.

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$K_K \le K$ и неудовлетворительной, если $K_K > K$.

При невыполнении условия $K_K \le K$ эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия, процесс анализа приостанавливают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Допустимо результат анализа (измерений) в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$$\bar{x} \text{ и } \Delta_л,\ P = 0{,}95 \text{ при условии } \Delta_л < \Delta.$$

где $\Delta_л$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, в соответствии с порядком, принятым в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьева Г.А., Золотов Ю.А., Изосенкова Л.А., Карякин А.В., Павленко Л.И., Петрухин О.М., Серякова И.В., Симонова Л.В., Шевченко В.Н. К экстракции благородных металлов с целью группового концентрирования и последующего спектрального определения. Ж.анал.химии. 1974. 29.№3. С. 497-505.
2. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М. Изд.ВИЭМС, 1976.
3. ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М. 2004.
4. ОСТ 41-08-249-85. Управление качеством аналитической работы. Подготовка проб и организация выполнения количественного анализа в лабораториях Мингео СССР. М. 1985.

gost.e-ecolog.ru