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



Научный совет по аналитическим методам

Спектральные методы

Инструкция № 146-С

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ И ЗОЛОТО

Москва
1977

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от 1 ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Спектральные методы
Инструкция № 146-С

ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА В СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)
Москва, 1977

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29 октября 1976 г. инструкция № 146-С рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа рядовых геохимических проб - УІ категория

(Протокол № 27 от 25 декабря 1975 г.)

Председатель НСАМ	Г.В.Остроумов
Председатель секции спектральных методов	О.Д.Ставров
Ученый секретарь	Р.С.Фридман

Инструкция № 146-С рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 27 от 25.XII.75 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I августа 1977 г.

ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА В СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУДАХ[x)]

Сущность метода

Метод количественного химико-спектрального определения платины, палладия, родия, иридия, рутения и золота в сульфидных медно-никелевых рудах и в продуктах их технологической переработки, разработанный Р.С. Рубиновичем и Н.Я. Золотаревой, заключается в предварительном химическом концентрировании определяемых элементов из пробы весом до 10 г и в последующем спектрографическом анализе концентрата.

Схема подготовки пробы к спектральному анализу[1,2] представлена на рис. 1. Для химического концентрирования необходимо полное растворение навески пробы.

Для разложения силикатной части пробы и удаления кремния исходную пробу (10 г) прокаливают в муфельной печи с фторидом аммония в стеклоуглеродных тиглях при 550°С. Прокаленную пробу нагревают с серной кислотой до 210°С для растворения неблагородных металлов. Чтобы предотвратить переход в раствор определяемых элементов, добавляют тиомочевину и хлористый натрий. Так как полностью растворить в серной кислоте всю пробу обычно не удается (остаются такие минералы, как рутил, сфен и др.), нерастворившийся остаток отфильтровывают, а фильтрат отбрасывают. Для растворения остатка с содержащимися в нем платиновыми металлами его сплавляют со смесью КОН и Na_2O_2 и выщелачивают сплав водой. В раствор добавляют серную кислоту, тиомочевину и хлористый натрий и нагревают до 210°С. При этом тиомочевинные комплексы платиновых металлов и золота разрушаются, и в осадок выпадают нерастворимые сульфиды плати-

x) Внесено в НСАМ спектральной лабораторией НИИГА НПО "Севморгео".

новых металлов. Для того, чтобы механически собрать микроосадок сульфидов, прибавляют активированный уголь. Уголь не только коллектирует осадок сульфидов, но и сорбирует платину, палладий и золото, которые могут не полностью выделиться в осадок при тиомочевинном способе осаждения.

Уголь озоляют при температуре не выше 650°С. Золу угля, содержащую все платиновые металлы и золото, разбавляют буферной смесью (0,04 г) и анализируют спектральным методом.

Внутренним стандартом служит кобальт, который вводят в буферную смесь в количестве 0,I%.

Спектры фотографируют на приборе ДФС-I3 с решеткой 600 штр/мм при испарении смеси из канала угольного электрода в дуге переменного тока. В кассету одновременно вставляют пластинки с различной чувствительностью (тип I и тип II), чтобы получить приблизительно одинаковое почернение фона в разных областях спектра. Анализ выполняют по методу трех эталонов. Градуировочные графики строят в координатах ΔS, lgC.

Методика предназначена для одновременного определения платины, палладия, родия, иридия, рутения и золота в сульфидных медно-никелевых рудах, продуктах их технологической переработки, минералах и некоторых других материалах при содержании[x] Pt от 0,000005 до 0,004%, Pd – от 0,0000I до 0,02%, Rh – от 0,000002 до 0,0004%, Ir – от 0,0000I до 0,0003%, Ru – от 0,000005 до 0,0002%, Au – от 0,000005 до 0,00I%.

Методика опробована для тех интервалов содержаний, для которых в табл.I даны максимальные расхождения и среднеквадратичная погрешность.

Преимущества метода перед пробирно-спектральным заключаются в большей чувствительности определения и в более высокой производительности при определении иридия и рутения.

Исследования, на основании которых разработан предлагаемый метод, изложены в ряде работ[3-9].

---

x) Более высокие содержания можно определять из ~~больших~~ *меньших* навесок при условии, что такие навески будут достаточно представительны.

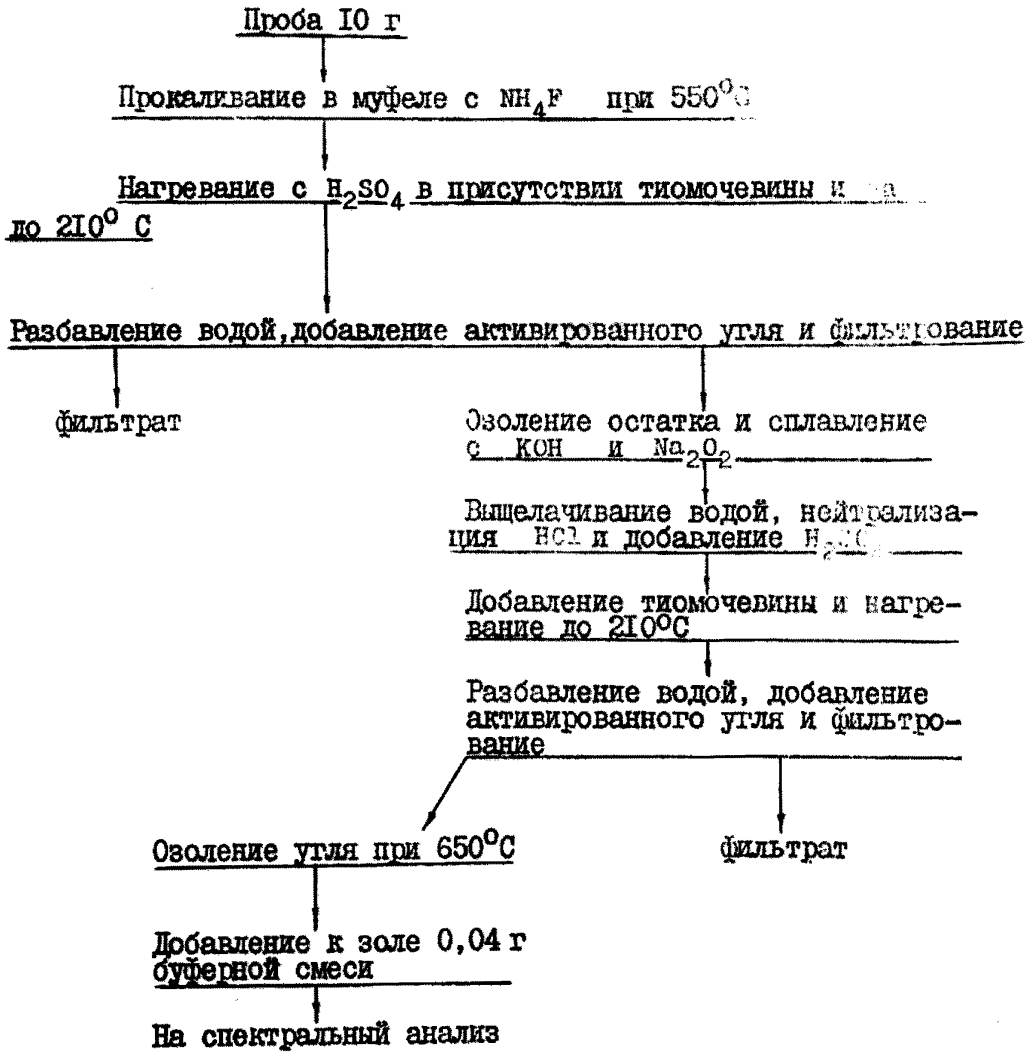

Рис. I. Схема подготовки проб к спектральному анализу

Таблица I

Фактические максимальные расхождения по данным авторов ($\mathcal{D}$) и среднеквадратичная относительная погрешность ($\mathcal{V}$)

Интервалы содержаний, %	Платина		Палладий		Родий		Иридий		Рутений		Золото	
	$\mathcal{V}$	$\mathcal{D}_{(2,8\,\mathcal{V})}$	$\mathcal{V}$	$\mathcal{D}_{(2,8\,\mathcal{V})}$	$\mathcal{V}$	$\mathcal{D}_{(2,8\,\mathcal{V})}$	$\mathcal{V}$	$\mathcal{D}_{(2,8\,\mathcal{V})}$	$\mathcal{V}$	$\mathcal{D}_{(2,8\,\mathcal{V})}$	$\mathcal{V}$	$\mathcal{D}_{(2,8\,\mathcal{V})}$
0,0I– 0,099	I2	34	I2	34								
0,00I– 0,0099	I4	39	I4	39	I8	50					I4	39
0,000I– 0,00099	20	56	20	56	20	56	25	70	20	56	I8	50
0,0000I–0,000099	25	70	25	70	25	70	30	83	22	62	25	70
0,000005–0,0000099	25	70			25	70			25	70	30	83
0,000002–0,0000049					30	83						

Относительная среднеквадратичная погрешность однократного определения составляет для Pt,Pd 12–20%, для Rh,Ru,Au – 15–30%, для Ir–25–30%. Эта погрешность является методической. Полная же погрешность зависит от погрешности, обусловленной неравномерным распределением определяемых элементов в пробе. Если полученная при анализе фактическая погрешность превосходит методическую, то следует выяснить причины ее возникновения.

Реактивы и материалы

1. Серная кислота d[x] 1,84, ч.д.а., разбавленная 1:1.
2. Соляная кислота d 1,19, ч.д.а.
3. Кали едкое, ч.д.а
4. Аммоний фтористый, ч.д.а.
5. Кобальт уксуснокислый, раствор, содержащий 0,01 г в 1 мл.
6. Натрий хлористый, ч.д.а.
7. Палладий хлористый.
8. Перекись натрия, ч.д.а.
9. Спирт этиловый.
10. Тиомочевина, ч.д.а.
11. Буферная смесь. Для приготовления буферной смеси (основы А) к 100 г угольного порошка, полученного из спектрально-чистых углей марки С-3, приливают раствор уксуснокислого кобальта с таким расчетом, чтобы концентрация кобальта в порошке составляла 0,1%, высушивают, прибавляют 2 г NaCl и перемешивают. Полученная смесь содержит 2% NaCl и 0,1% кобальта. Часть смеси (80 г) используют в дальнейшем для разбавления полученных в результате обогащения концентратов. К другой части (20 г) добавляют 2 г (10%) золы угля СКТ-3[xx], спектр неорганической части которого близок к спектру угля "ОУ-кислого марки Б", а процент зольности выше. Эта смесь служит основой для приготовления эталонов (основа Б).

х) – относительная плотность.
хх) – Можно применять уголь и другой марки, если состав его золы близок к составу золы угля "ОУ-кислый марки Б".

12. Эталонные растворы платины, родия, золота (5-10 мг в 1 мл), иридия, рутения (1-2 мг в 1 мл) и палладия (10-20 мг в 1 мл). Эталонные растворы можно приготовить из чистых металлов или из их соединений. В последнем случае в приготовленных растворах должно быть определено содержание платиновых металлов.

13. Уголь активированный (порошок) "ОУ- кислый, марки Б".

14. Уголь активированный (порошок) СКТ-3.

15. Угли спектральные марки С-3 диаметром 6 мм и угольный порошок из угля этой марки крупностью не более 0,07 мм (-200 меш).

16. Фильтры беззольные с синей лентой диаметром 9 см.

17. Фотопластинки "спектрографические тип I и тип II" размером 9 х 12 см.

18. Реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.

19. Эталоны. Для приготовления головного эталона в навеску 4 г буферной смеси (основа Б) вводят эталонный раствор палладия с таким расчетом, чтобы в эталоне содержалось 5% палладия. Для приготовления эталона палладия можно использовать также реактив $PdCl_2$ в виде порошка. Головной эталон разбавляют основой Б в 2,5 раза и вводят эталонный раствор платины с таким расчетом, чтобы в эталоне содержался 1% платины. Содержание Pt в эталоне 1%, Pd - 2%. Этот эталон разбавляют в два раза и вводят эталонный раствор родия с таким расчетом, чтобы в эталоне содержалось 0,25% родия. Содержание Pt в эталоне 0,5%, Pd - 1%, Rh - 0,25%. Этот эталон разбавляют в 2,5 раза и вводят эталонный раствор золота с таким расчетом, чтобы в эталоне содержалось 0,2% золота. Содержание Pt в эталоне 0,2%, Pd - 0,4%, Rh - 0,1%, Au - 0,2%. Этот эталон разбавляют в два раза и вводят эталонные растворы иридия и рутения с таким расчетом, чтобы в эталоне содержалось по 0,05% иридия и рутения. Содержание Pt в эталоне 0,1%, Pd - 0,2%, Rh - 0,05%, Ir - 0,05%, Ru - 0,05%, Au - 0,1%. Эталоны с меньшим содержанием платиновых металлов и золота получают последовательным разбавлением каждого эталона основой Б (см. табл.2).

Таблица 2

Содержание платины, палладия, родия, иридия, рутения и золота в эталонах

№ эталонов	Содержание, %					
	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au
I	–	5,0	–	–	–	–
2	I,0	2,0	–	–	–	–
3	0,5	I,0	0,25	–	–	–
4	0,2	0,4	0,I	–	–	0,2
5	0,I	0,2	0,05	0,05	0,05	0,I
6	0,05	0,I	0,025	0,025	0,025	0,05
7	0,02	0,04	0,0I	0,0I	0,0I	0,02
8	0,0I	0,02	0,005	0,005	0,005	0,0I
9	0,005	0,0I	0,0025	0,0025	0,0025	0,005
I0	0,002	0,004	0,00I	0,00I	0,00I	0,002
II	0,00I	0,002	0,0005	0,0005	0,0005	0,00I
I2	0,0005	0,00I	0,00025	0,00025	0,00025	0,0005
I3	0,0002	0,0004	0,000I	0,000I	0,000I	0,0002

Аппаратура и принадлежности

I. Спектрограф ДФС–I3 с однолинзовой системой освещения.
2. Штатив дуговой вертикальный.
3. Генератор дуги ДГ–2.
4. Секундомер.
5. Микрофотометр МФ–2.
6. Электрическая плитка.
7. Муфельная печь.
8. Газовая горелка.
9. Аналитические весы АДВ–200.
I0. Технические весы на 200 г.
II. Станок и фрезы для заточки электродов.
I2. Ступка фарфоровая.
I3. Воронка Бюхнера диаметром 9 см.

I4. Тигли № 3 или 4 из стеклоуглерода любой марки.
I5. Стаканы термостойкие емкостью 400-600 мл.
I6. Термометры на 250°С

Ход анализа

Навеску пробы I0 г истирают в фарфоровой ступке с I0 г NH_4F с добавлением 2-3 мл спирта, переносят в тигель из стеклоуглерода, нагревают в муфельной печи до 550°С и выдерживают при этой температуре в течение часа. Остывший спек переносят в стакан, добавляют I00-I20 мл H_2SO_4, разбавленной I:I, нагревают в течение 20-30 мин., добавляют 0,03-0,05 г NaCl, 0,2-0,3 г тиомочевины и нагревают до 2I0°. К остывшему раствору добавляют 300-600 мл воды и нагревают до растворения солей. Добавляют 0,2-0,3 г активированного угля, перемешивают и фильтруют через воронку Бюхнера (двойной фильтр с синей лентой). Фильтр с углем и неразложившимся остатком пробы переносят в тот же тигель из стеклоуглерода и озоляют при 550-650°С. Озоленный остаток сплавляют в том же тигле на газовой горелке при 550-600°С со смесью КОН и Na_2O_2(5:I). Если количество нерастворимого остатка меньше 0,5 г, добавляют ~3 г смеси, если оно составляет 0,5-2 г – ~7 г смеси. Тигель со сплавом помещают в стакан, выщелачивают теплой водой, нейтрализуют соляной кислотой и добавляют I00-I20 мл H_2SO_4, разбавленной I:I. Содержимое стакана нагревают до появления паров SO_3, добавляют 0,03-0,05 г NaCl, 0,2-0,3 г тиомочевины, нагревают до 2I0°С, охлаждают, добавляют около I00 мл воды, нагревают до полного растворения солей, прибавляют 0,2 г активированного угля и фильтруют через воронку Бюхнера (двойной фильтр с синей лентой). Фильтр с углем озоляют при 550-650°С. Золу-концентрат разбавляют 0,04 г буферной смеси (основа А).

Золой, разбавленной буферной смесью, заполняют кратер угольного электрода. Диаметр кратера – 3,5 мм, глубина – 3 мм, толщина стенок – 0,5 мм. При таких размерах в кратер помещается 0,044 г смеси. Верхний электрод заточен на плоскость.

Электроды устанавливают в дуговой штатив, смыкают друг с другом, включают генератор ДГ-2 и выдерживают 5-I0 секунд при силе тока I5 ампер. Затем электроды разводят на расстояние

Таблица 3

Аналитические пары линий и интервалы определяемых содержаний

№№ пп	Определяемый элемент	Аналитические пары линий, нм	Интервалы определяемых содержаний		
			% в концентрате	мкг в помещенной в электрод смеси	г/т при навеске пробы 10 г
1.	Платина	Pt 265,94 – Co 264,99	0,0005– 0,1	0,2 – 40	0,02– 4,0
		Pt 265,09 – Co 264,99	0,02 – 1,0	9,0 – 400	0,9 – 40
2.	Палладий	Pd 324,27 – Co 313,73	0,0001– 0,02	0,04– 9,0	0,004– 0,9
		Pd 325,88 – Co 313,73	0,002 – 0,1	0,9 – 40	0,09– 4,0
		Pd 292,25 – Co 264,99	0,03 – 2,0	10 – 900	1,0 – 90
		Pd 314,28 – Co 313,73	0,2 – 5,0	90 – 2000	9,0– 200
3.	Родий	Rh 343,49 – Co 339,54	0,0001– 0,005	0,04– 2,0	0,004–0,20
		Rh 339,69 – Co 339,54	0,0005– 0,01	0,20– 4,0	0,02– 0,40
		Rh 389,97 – Co 339,54	0,005– 0,1	2,0 – 40	0,2– 4,0
4.	Иридий	Ir 322,08 – Co 313,73	0,0005– 0,07	0,2 – 30	0,02– 3,0
5.	Рутений	Ru 343,67 – Co 339,54	0,0002– 0,05	0,1 – 20	0,01 –2,0
6.	Золото	Au 267,60 – Co 264,99	0,0001– 0,02	0,04– 9,0	0,004–0,9
		Au 274,83 – Co 264,99	0,005– 0,2	2,0 – 90	0,2 – 9,0

2 мм и экспонируют спектр до полного сгорания стенок нижнего электрода (около 3 мин.).

Спектрограммы получают при следующих условиях:

1. Дифракционный спектрометр ДФС-13 с решеткой 600 штр/мм (спектр I порядка).

2. Освещение щели - стандартная однолинзовая система.

3. Ширина щели 0,015-0,020 мм.

4. Фотографируемый участок спектра 250-350 нм.

5. Трехступенчатый ослабитель, устанавливаемый перед щелью.

6. Фотопластинки размером 9 х 12 см, тип I для длинноволновой части спектра, тип II - для коротковолновой.

7. Проявитель стандартный № I.

8. Обработка фотопластинок обычная.

После обработки фотопластинок фотометрируют аналитические линии, указанные в табл.3. По результатам фотометрирования находят разность почернений (ΔS) линий определяемых элементов и элемента сравнения.

По спектрограммам эталонов строят градуировочные графики (рис.I и 2) в координатах $\Delta S; \lg C$, где С - содержание определяемых элементов в эталоне.

Содержание платиновых металлов и золота в смеси золы-концентрата с буферной смесью ($C_к$) находят непосредственно по градуировочным графикам.

Содержание определяемых элементов в пробе ($C_{пр}$) вычисляют по формуле

$$C_{пр} = \frac{C_к \cdot 10^4}{К} \quad г/т,$$

где К - коэффициент обогащения, равный отношению веса пробы к весу анализируемой спектральным методом смеси.

При навеске проб 10 г и при весе золы-концентрата в среднем 0,004 г коэффициент обогащения равен приблизительно 230 ($К = \frac{10}{0,040+0,004} = 230$). Взвешивать золу-концентрат нет необходимости, так как изменение ее веса в два-три раза не влияет на результаты анализа. Это объясняется следующим:

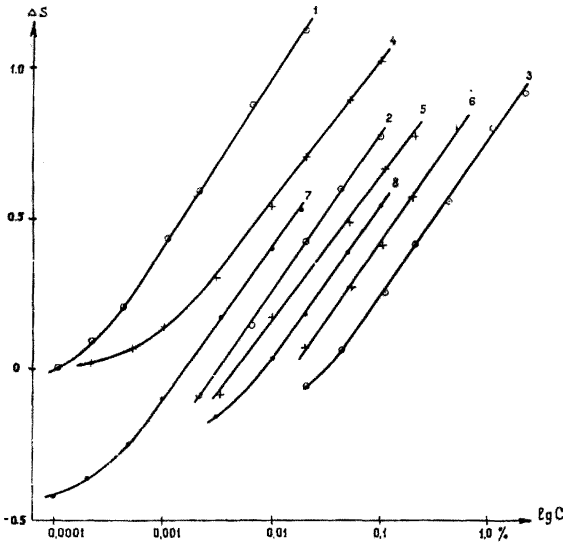

Рис.2. Градуировочные графики для определения платины, палладия и золота (длины волн в нанометрах).

I.	Pd 324,27	5.	Pt 283,03
2.	Pd 325,88	6.	Pt 265,09
3.	Pd 292,25	7.	Au 267,60
4.	Pt 265,94	8.	Au 274,83

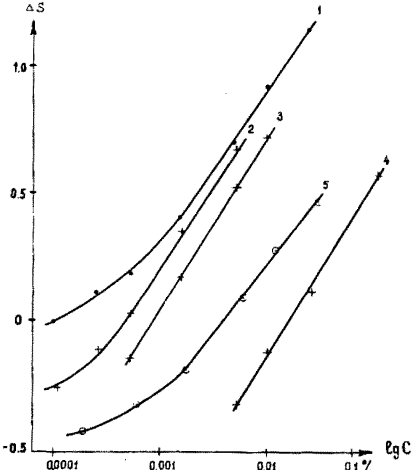

Рис.3. Градуировочные графики для определения рутения, родия и иридия (длины волн в нанометрах).

I.	Ru 343,67	4.	Rh 339,97
2.	Rh 349,49	5.	Ir 322,08
3.	Rh 339,69		

№ I46-С

а) независимо от веса золы-концентрата в нее переходит все количество определяемых элементов, содержащееся в пробе,
б) поскольку вес буферной смеси во много раз превосходит вес золы-концентрата, изменение концентрации определяемых элементов в смеси, вызываемое небольшим изменением веса золы-концентрата, сопровождается таким же изменением концентрации элемента сравнения (кобальта); поэтому разность почернений остается постоянной.

Литература

1. Гинзбург С.И., Гладышевская К.А., Езерская Н.А., Ивонина О.М., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Федорова А.Н. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. М., "Наука", 1965.

2. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. М., "Наука", 1972.

3. Рубинович Р.С., Золотарева Н.Я. В сб. "Анализ и технология благородных металлов". М., "Металлургия", 1971, стр.52.

4. Рубинович Р.С., Золотарева Н.Я. ЖАХ, 1974, 29, 2161.

5. Рубинович Р.С., Золотарева Н.Я. Усовершенствование методов спектрального анализа благородных металлов. В сб. "Цветметинформация". М., 1967, стр.68.

6. Рубинович Р.С., Золотарева Н.Я. Тезисы докладов УШ Всесоюзного совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, СО АН СССР, 1969, стр.125.

7. Рубинович Р.С., Золотарева Н.Я. Тезисы докладов IX Всесоюзного совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Красноярск, 1973, стр. 146.

8. Рубинович Р.С., Золотарева Н.Я., Шпиндлер А.З. Ученые записки НИИ Геологии Арктики, 1969, вып.14, стр.168.

9. Рубинович Р.С., Эпштейн Р.Я., Сошальская О.Н. ЖАХ, 1963, 18, 216.

Изъятие 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

Заказ № 28. Л-83362. 28/Х-77г. Объем 0,6 уч.-изд.л.
Тираж 600

Ротапринт ОЭП В. МСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	1
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	2
УП.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-I порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru