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



Научный совет по аналитическим методам

Спектральные методы

Инструкция № 141-С

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В ЗОЛОТЕ

Москва
1976

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от I8 мая I964 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 I ноября I954 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 № 141-С

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, СЕРЕБРА, ЦИНКА, ОЛОВА, СВИНЦА, МЫШЬЯКА, СУРЬМЫ, ВИСМУТА, ТЕЛЛУРА, ХРОМА, МАРГАНЦА, ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И ПЛАТИНЫ В САМОРОДНОМ ЗОЛОТЕ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)
Москва, 1976

В соответствии с приказом Госгеолкомитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 141-С рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб – III категория и для особо точного анализа геохимических проб – У 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

Авторы инструкции – И.П.Ланцев и Л.К.Денисова /ЦНИГРИ/

Инструкция № 141-С рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического Комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным советом по аналитическим методам /протокол № 27 от 25 декабря 1975 г./ и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 ноября 1976 г..

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, СЕРЕБРА, ЦИНКА, ОЛОВА, СВИНЦА, МЫШЬЯКА, СУРЬМЫ, ВИСМУТА, ТЕЛЛУРА, ХРОМА, МАРГАНЦА, ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И ПЛАТИНЫ В САМОРОДНОМ ЗОЛОТЕ[x]

Сущность метода

Разработанный И.П.Ланцевым и Л.К.Денисовой количественный метод прямого спектрографического определения пятнадцати элементов-примесей /меди, серебра, цинка, олова, свинца, мышьяка, сурьмы, висмута, теллура, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля и платины/ в самородном золоте [13, 15, 16] является усовершенствованным и расширенным вариантом метода [17] описанного в инструкции НСАМ № 107-С [26].

Метод заключается в испарении анализируемой пробы в дуге переменного тока и измерении интенсивности спектральных линий фотографическим методом. Анализируемые пробы представляют собой предварительно отобранное самородное золото, содержание элементов-примесей в котором может варьировать в широких пределах. Это объясняется тем, что внутри зерен и кристаллов золота находятся микровключения различных минералов.

Изучение содержания элементов-примесей в самородном золоте с помощью количественных спектрографических методов

---

[x] Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ЦНИГРИ, 1973 г.

позволяет объективно решать некоторые вопросы генезиса рудных и россыпных месторождений золота. К ним относится определение глубинности образования золоторудных месторождений и их связей с изверженными породами определенного состава. Определение элементов-примесей в россыпном золоте позволяет надежно устанавливать состав продуктивных минеральных ассоциаций [21] рудных месторождений, питающих россыпи, а также число и типы материнских рудных месторождений. Содержание элементов-примесей в самородном золоте должно быть известно для правильного выбора оптимальных схем извлечения и аффинажа золота [5].

Содержание драгоценных металлов, в том числе и золота, в сплавах и минералах принято выражать специальной единицей - пробой или пробностью. Проба - число единиц массы химически чистого металла, содержащееся в 1000 единиц массы самородного металла или сплава.

В состав самородного золота, характеризуемого сильной изменчивостью, практически всегда входит серебро в количестве от $n.10^{-1}$ до n.10%. Суммарное содержание золота и серебра в самородном золоте близко к 100%. Поэтому для решения многих практических задач достаточно определить содержание в самородном золоте одного компонента основы, например, серебра. Другой компонент основы /золото/ определяют по разности.

В самородном золоте с помощью эмиссионного спектрального анализа обнаруживается несколько десятков элементов-примесей [2, 21]. Их суммарное содержание /без серебра/ обычно составляет менее 0,1%, иногда достигает 0,5% и крайне редко превышает 1%. Наиболее часто в самородном золоте кроме серебра обнаруживают медь, цинк, олово, свинец, мышьяк, сурьму, висмут, теллур, хром, марганец, железо, кобальт, никель, платину, количественное определение которых описано в данной инструкции.

Источником возбуждения спектра служит вертикальная дуга переменного тока силой 14 А. Для получения и фотографирования спектра применяют любой кварцевый или дифракционный

спектрограф. Однако для достижения максимально возможной чувствительности при одновременном определении пятнадцати элементов-примесей в самородном золоте необходимо использовать наиболее чувствительные аналитические линии этих элементов, расположенные в диапазоне длин волн от 235 нм до 350 нм. Кварцевый спектрограф ИСП-28 /ИСП-30/ в области 235-280 нм имеет дисперсию, близкую к дисперсии дифракционного спектрографа ДФС-8, но обладает большей светосилой. Реально достигаемая чувствительность определения мышьяка и теллура, наиболее чувствительные аналитические линии которых расположены в этой области, на ИСП-28 приблизительно на порядок выше, чем на ДФС-8. В то же время использование ДФС-8 в области 280-350 нм, благодаря более высокому разрешению прибора и лучшему соотношению аналитического сигнала и фона, позволяет определять висмут, медь, никель, кобальт и другие элементы с чувствительностью, на порядок большей, чем на ИСП-28. Регистрация спектрограмм на объединенных в оптический блок кварцевом и дифракционном спектрографах обеспечивает одновременное количественное определение пятнадцати элементов-примесей с высокой чувствительностью и в широком интервале определяемых содержаний элементов-примесей из одной навески. При отсутствии сблокированной установки и при достаточном количестве анализируемого материала спектрограммы получают последовательной съемкой на кварцевом и дифракционном спектрографах.

Для обеспечения нормального почернения аналитических линий и фона можно применять как однолинзовое, так и трехлинзовое освещение щелей спектрографов, а также использовать фотопластинки различной чувствительности. При работе по методу "постоянного графика" следует использовать по возможности фотопластинки, пригодные для длительного хранения, например, "спектральные тип I /СП-1/".

Продолжительность экспозиции на ИСП-28 составляет 50 сек, на ДФС-8 - 75 сек. За такие промежутки времени все определяемые элементы, а также золото, испаряются практически полностью.

Различия между самородным золотом и стандартными сплавами в морфологии, размерах, внутренних структурах и формах нахождения примесей практически устраняются, так как через 0,5 сек после включения дугового разряда образуется жидкая капля /глобула/ золото-серебряного расплава, из которой и испаряются определяемые примеси [17, 22].

Наиболее распространено самородное золото, содержащее около I5% серебра, то есть 850-ой пробы. Однако на анализ в лаборатории поступает самородное золото, содержащее от n.10^{-1} до 50% и более серебра.

Установлено [17], что изменение содержания серебра в самородном золоте на I0% и более /то есть на I00 единиц пробности/ вызывает существенные изменения в положении градуировочных графиков для определения большей части элементов-примесей. Эта закономерность наблюдается при использовании в качестве внутреннего стандарта как линий элементов основы /золота и серебра/, так и непрерывного фона.

Методика позволяет определять I5 элементов-примесей в самородном золоте, содержащем от 0% до 50% серебра /проба от I000 до 500/. Элементы-примеси определяют по одному из трех вариантов метода.

Вариант I. В качестве внутреннего стандарта используют германий, который вводят в анализируемые пробы и в стандартные образцы непосредственно в процессе анализа в виде вспомогательного сплава, 2 мг которого помещают в кратер нижнего угольного электрода вместе с 5 мг анализируемой пробы или стандартного образца. Вспомогательный сплав, содержащий 0,005% германия, готовят на основе золото-серебряного сплава 850-ой пробы, приготовляемого из золота и серебра высокой чистоты /99,9999/, затем с соблюдением мер, препятствующих загрязнению, прокатывают в фольгу толщиной 0,0I мм. Стандартные образцы и пробы заворачивают в фольгу вспомогательного сплава и помещают в кратер угольного электрода. Градуировочные графики строят в координатах $/ \lg \frac{J_\lambda}{J_{Ge}} ; \lg C /$, используя стандартные образцы, приготовленные только на од-

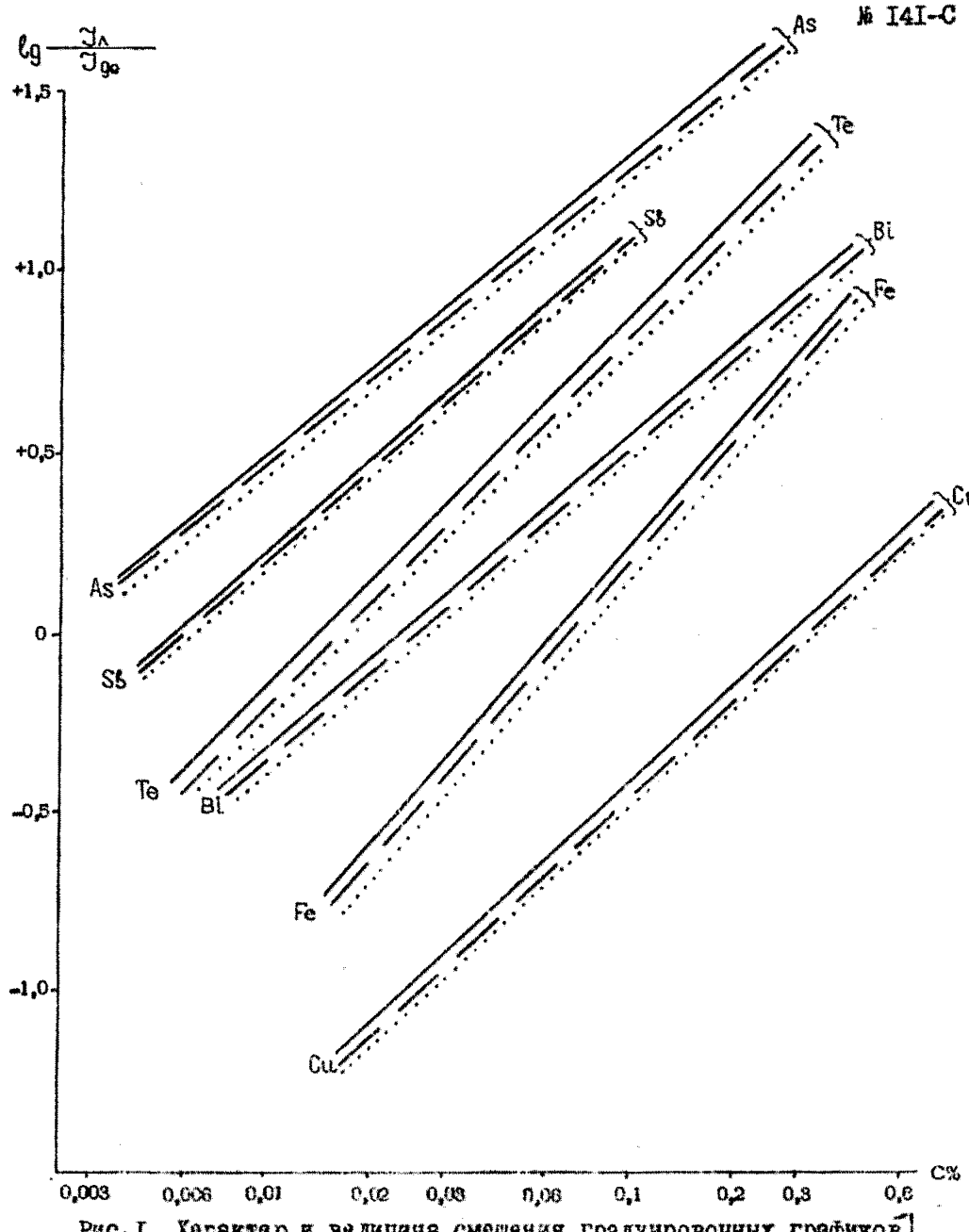

Рис. I. Характер и величина смещения градуировочных графиков для определения ряда элементов-примесей в золоте при использовании германия в качестве внутреннего стандарта /вариант I/.

—— содержание Ag в эталонных сплавах 10%;
— — — " " " " 30%;
..... " " " " 50%.

ной основе, например, 850-ой пробы. Исследования показали, что градуировочные графики для определения всех пятнадцати элементов-примесей, построенные в этой системе координат, практически совпадают для золото-серебряных интерметаллидов, имеющих пробу от 500 до 1000 /рис.1/. Если необходимо также определять и содержание серебра, то либо используют вспомогательный сплав, содержащий германий и изготовленный на основе высокочистого золота, либо получают спектрограммы отдельно для серебра без вспомогательного сплава.

Вариант 2. При отсутствии вспомогательного сплава, содержащего германий, и при наличии нескольких серий стандартных образцов разной пробности /например, 700, 800, 900/ в качестве внутреннего стандарта используют непрерывный фон спектра. При этом ошибка, связанная с влиянием серебра, незначима по сравнению с ошибкой воспроизводимости для всех пятнадцати элементов-примесей, если анализируемые пробы и стандартные образцы различаются не более, чем на ± 50 единиц пробности. При анализе проб прежде всего определяют содержание серебра; содержание других примесей находят по градуировочным графикам, построенным по эталонам, наиболее близким по пробности к анализируемым образцам. Этот вариант анализа следует применять только при большом потоке проб, поступающих на анализ, так как он требует большой подготовительной работы по построению около 80 градуировочных графиков. При этом варианте анализ можно выполнять только по методу "постоянного графика" /рис.2/.

Вариант 3. При наличии стандартных образцов, приготовленных только на одной основе, и отсутствии вспомогательного сплава, содержащего германий, используют в качестве внутреннего стандарта линии золота. Градуировочные графики в этом случае строят по так называемым "приведенным" концентрациям /рис.3/. Приведенной концентрацией называется отношение содержания примеси к содержанию основного компонента, выраженное в процентах [23].

Смещение градуировочных графиков при изменении содержания серебра на одну и ту же величину различно для разных элементов и разных внутренних стандартов. Для всех элемен-

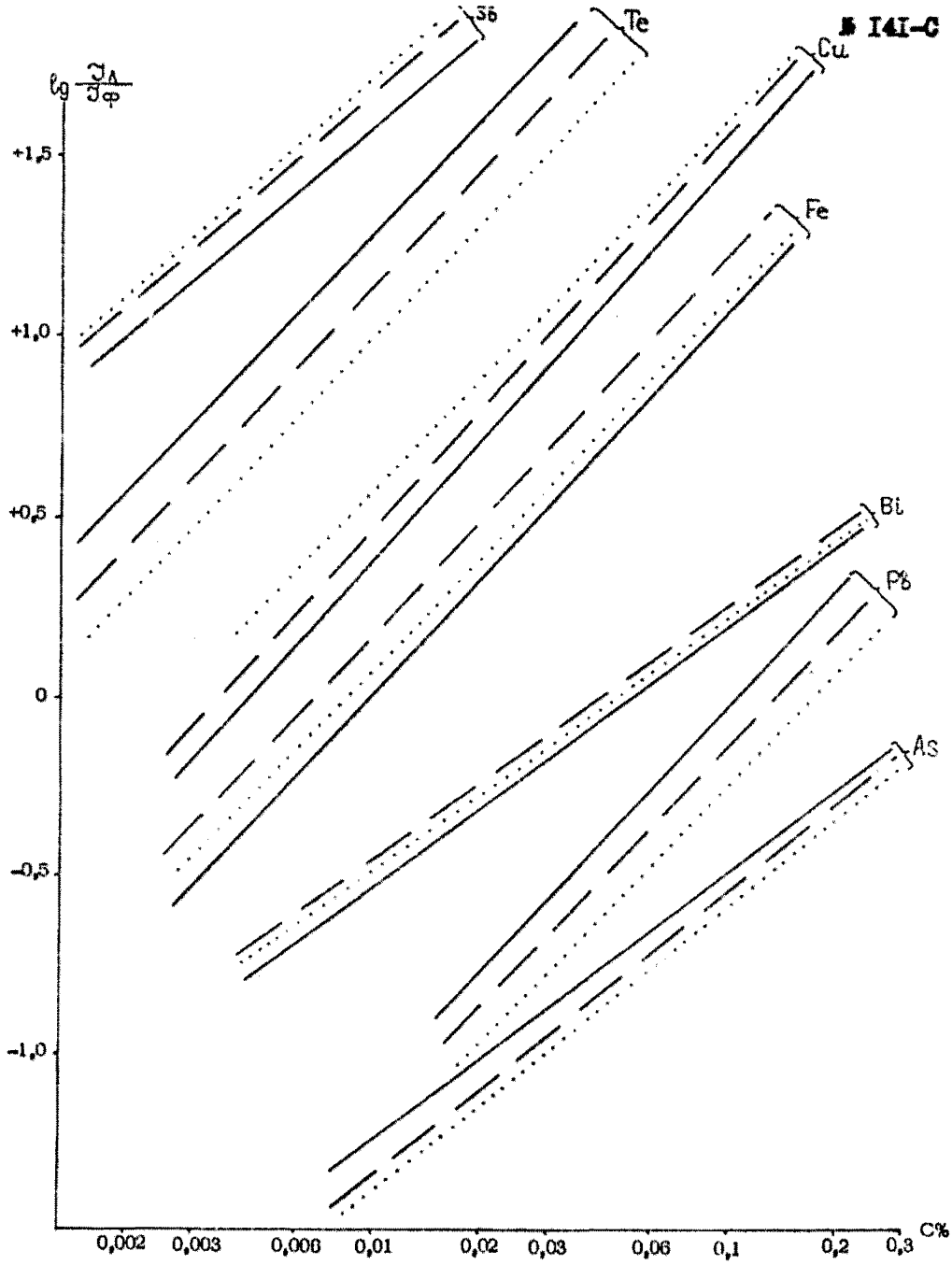

Рис. 2. Характер и величина смещения градуировочных графиков для определения элементов-примесей в золоте при использовании Au в качестве внутреннего стандарта /вариант 2/.

——— – содержание Ag в эталонных сплавах 10%;
— — — – " " " " 30%;
..... – " " " " 50%.

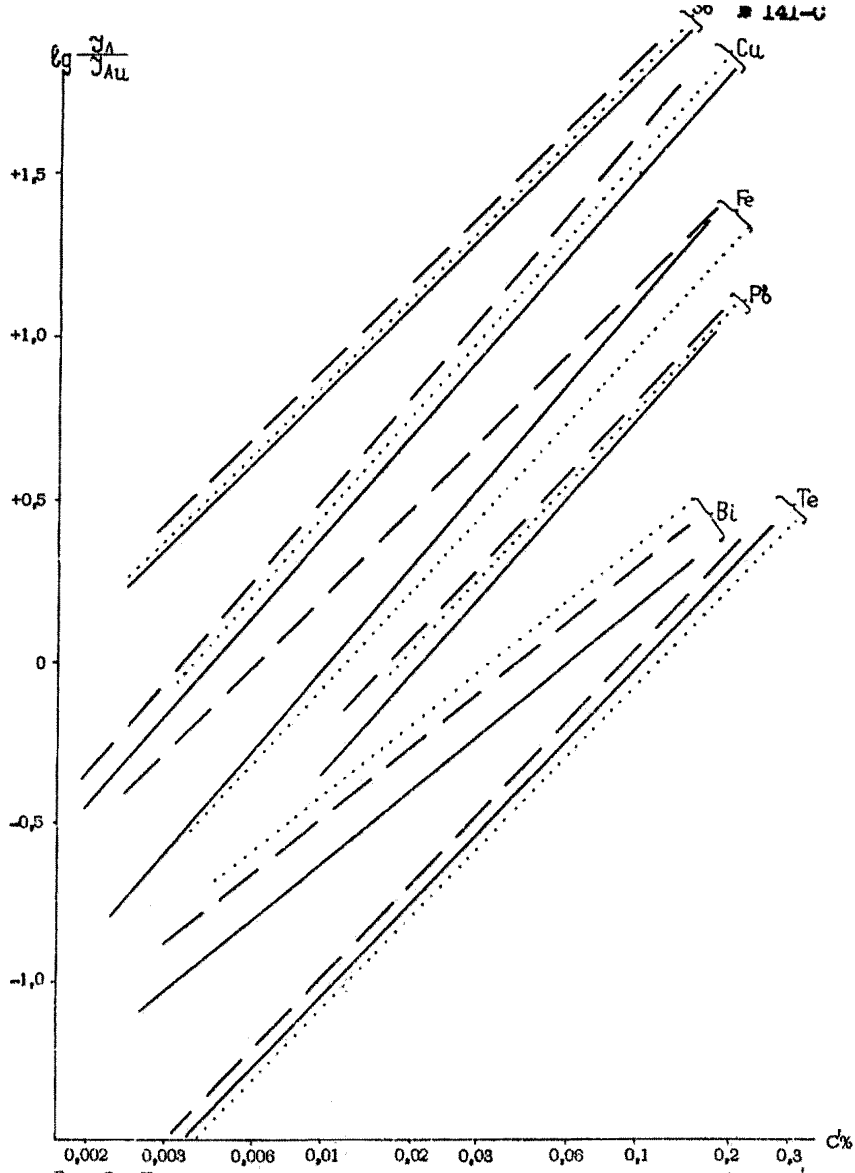

Рис.3. Характер и величина смещения градуировочных графиков для определения элементов-примесей в золоте при использовании золота в качестве внутреннего стандарта с последующим пересчетом по методу "приведенных концентраций" /C^1/ /вариант 3/.

——— – содержание Au_c в эталонных сплавах 10%;
— — — – " " " " 30%;
..... – " " " " 50%.

тов эта величина минимальна при применении германия в качестве внутреннего стандарта /вариант I/. Это видно из рисунка 4. на котором показано относительное смещение градуировочных графиков для определения сурьмы, построенных по всем трем вариантам методики, а также по варианту с использованием золота в качестве внутреннего стандарта без пересчета на "приведенные" концентрации. Поэтому в качестве основного выбран первый вариант.

Отличительной особенностью анализа самородного золота является необходимость тщательной предварительной очистки его поверхности от различных загрязнений. Для очистки мономинеральную фракцию самородного золота кипятят последовательно во фтористоводородной, соляной /I:I/ и азотной /I:3/ кислотах. Чистоту контролируют с помощью бинокулярного микроскопа МБС-I или МБС-2. Определение элементов-примесей в самородном золоте без предварительной очистки его поверхности в кислотах совершенно недопустимо, так как полученные при этом результаты недостоверны[x/].

Успешное определение обычно встречающихся в самородном золоте "следовых" содержаний элементов-примесей при спектральном анализе малых навесок золота требует специальных организационно-технических мероприятий, подобных тем, которые проводятся при анализе веществ высокой чистоты [25]. Поскольку попадание всего одной металлической пылинки диаметром 0,0I мм приводит к "открытию" 0,0001% этого металла в золоте, для выполнения этого анализа требуется помещение с хорошей /сбалансированной/ приточно-вытяжной вентиляцией. Столы для работы, электроплитки, боксы, весы, химическая посуда, штатив спектрографа /или электрододержатели/ должны использоваться только для этого вида анализа. В помещении недопустима работа с материалами, содержащими определяемые в золоте элементы в больших концентрациях: металлами.

x/ При необходимости состав поверхностных пленок, корок, натеков, окислов и подобных образований на золотинках может быть установлен путем спектрального анализа соляной и азотной кислот, в которых очищалось самородное золото. В данной инструкции этот вопрос не рассматривается.

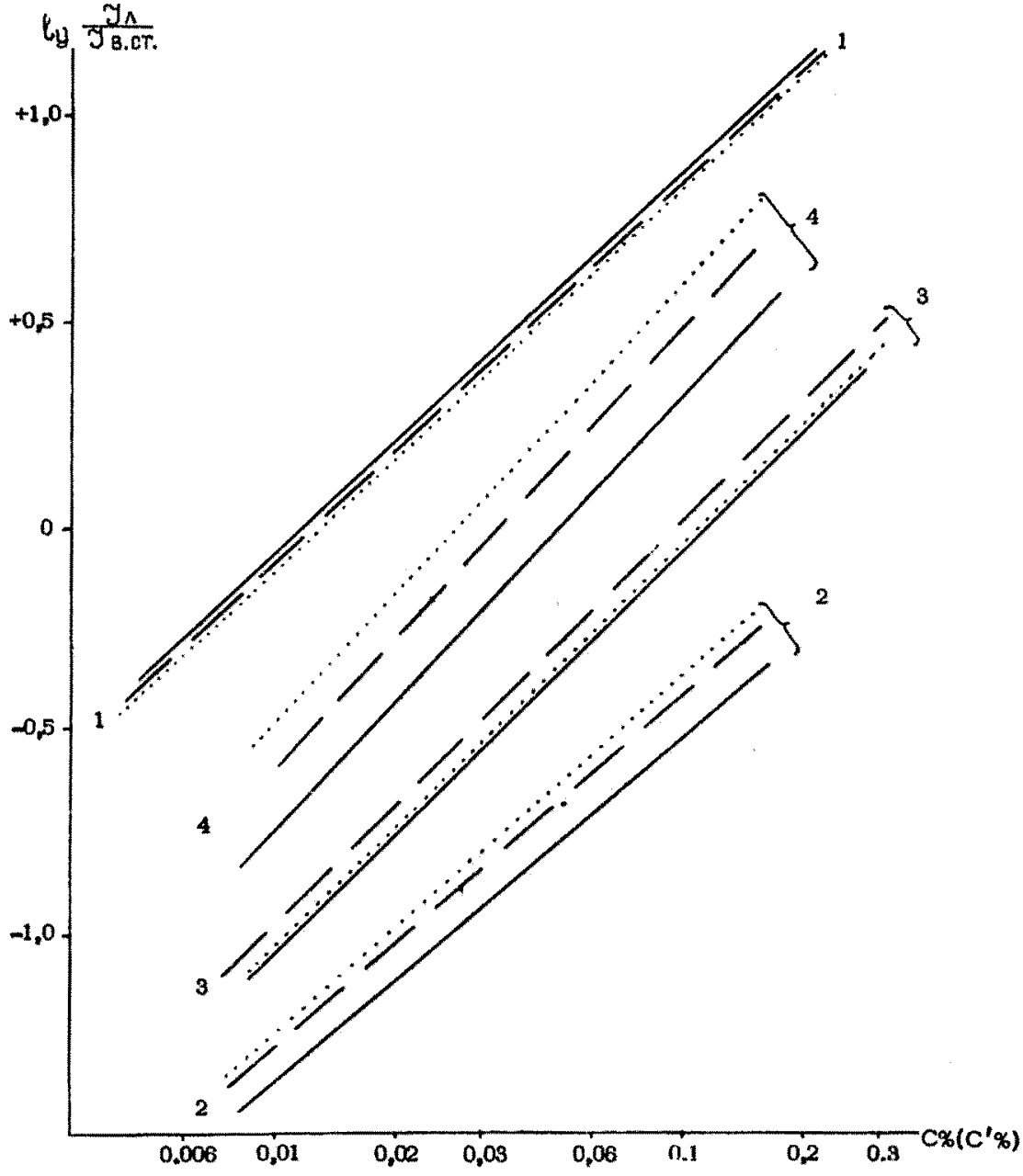

Рис.4. Градуировочные графики для определения сурьмы, построенные по трем вариантам метода /I,2,3/, а также с использованием золота в качестве внутреннего стандарта без пересчета /4/

——— – содержание Ag в эталонных сплавах I0%;
— — — – " " " " 30%;
. . . . . – " " " " 50%.

рудами, концентратами, мономинеральными фракциями, особенно находящимися в порошкообразном состоянии. Лучшим вариантом является выделение для анализа самородного золота отдельного изолированного помещения, что также требуется и согласно инструкции Министерства финансов СССР [8].

Для контроля чистоты угольных электродов из каждой новой партии углей получают по 20 спектрограмм от свежего излома стержней и по 20 спектрограмм той же партии углей после заточки тем инструментом, которым будут изготовлять фигурные электроды в дальнейшем. Для очистки фрезы и сверла после заточки изготовляют с их помощью 20-25 фасонных электродов, которые для анализов не используют. Следующие 20 электродов проверяют на чистоту по спектрограммам. При анализе проб в начале и в конце пластинки следует помещать по два спектра сверхчистого золота /5 мг/; золото заворачивают в фольгу вспомогательного сплава /"глухой опыт"/. При этом золото должно пройти все стадии подготовки проб к анализу, включая кислотную обработку и резку ножницами. При обнаружении на спектрограмме, относящейся к "холостому опыту", определяемых элементов в количествах, бо́льших, чем в использованном золоте высокой чистоты, необходимо найти и устранить источники загрязнения.

Методика предназначена для прямого спектрографического определения 15 элементов-примесей в самородном золоте пробностью от 500 до 1000. Методика может быть также использована для анализа образцов аффинированного золота разной степени чистоты и сплавов на золотой, золото-серебряной и золото-серебряно-медной основах /стружка, фольга, проволока, порошок и др./. Методика апробирована для аттестационных анализов стандартных образцов на перечисленных основах и для проверки их однородности.

Вследствие высокой степени неоднородности распределения элементов-примесей в золотинах рекомендуется выполнять четыре параллельных анализа и полученные результаты усреднять. При выполнении анализа из меньшего числа единичных

определений необходимо учитывать, что полученные в этом случае результаты слабо характеризуют состав элементов-примесей в самородном золоте. Единичное определение выполняют из навески 5 мг; на четырехкратную съемку спектрограмм одного образца необходимо, таким образом, 20 мг золота. В исключительных случаях определение примесей возможно и из меньших навесок, но не менее I мг. Для сохранения подобранных условий анализа такую навеску дополняют до 5 мг сверхчистым золотом или сплавом 850-ой пробы, изготовленным из золота и серебра высшей очистки, а результаты анализа соответственно пересчитывают. При использовании меньшей навески несколько уменьшается чувствительность определения элементов. Метод позволяет определять из навески 5 мг элементы-примеси в следующих интервалах содержаний /в весовых %/:

серебро	2,0 - 50,0	теллур	0,003 - I,0
медь	0,0002- I0,0	хром	0,00I - 0,I
цинк	0,002 - 0,I	марганец	0,000I- 0,I
олово	0,0005- 0,I	железо	0,006 - 0,3
свинец	0,002 - 0,3	кобальт	0,002 - 0,I
мышьяк	0,002 - 0,3	никель	0,0007- 0,I
сурьма	0,0006- I,0	платина	0,00I - 0,I
висмут	0,000I- I,0		

Аналитические пары линий для определения пятнадцати элементов-примесей, тип спектрографа, ступени ослабителя, используемые для каждого варианта методики, указаны в таблице 3.

Точность определения элементов-примесей /кроме платины и серебра/ и соответствие их допустимым расхождениям [19] $\mathcal{D}$ показаны в таблице I. В таблице даны коэффициенты вариации однократного определения, вычисленные на основании многократных повторных анализов стандартных образцов различной пробности, выполненных за продолжительный период времени [I] и запас точности $\frac{U_n}{\mathcal{D}}$ для одного, двух, трех и четырех параллельных определений, выполненных по методу "постоянного графика". В пределах практически встречающихся со-

Точность методики $\mathcal{U}$, допуска $\mathcal{D}$ и соответствие методики допускам при анализе по методу постоянного графика (вариант I методики)

Таблица I

Интервалы определяемых содержаний	Марганец						Медь						Висмут						Мышьяк					
	$\mathcal{U}$	$\mathcal{D}$	I	2	3	4	$\mathcal{U}$	$\mathcal{D}$	I	2	3	4	$\mathcal{U}$	$\mathcal{D}$	I	2	3	4	$\mathcal{U}$	$\mathcal{D}$	I	2	3	4
0,5 – 0,99							I7	20	0,4	0,6	0,7	0,8												
0,2 – 0,499							I7	30	0,6	0,9	I,I	I,2	I7	24	0,5	0,7	0,9	I,0	I8	2I	0,4	0,6	0,7	0,8
0,I – 0,I99							I7	40	0,8	I,2	I,4	I,7	I7	28	0,6	0,9	I,0	I,2	I8	28	0,6	0,8	I,0	I,I
0,05– 0,099	I9	45	0,9	I,3	I,6	I,8	I7	55	I,I	I,6	2,0	2,3	I7	35	0,7	I,0	I,2	I,5	I8	37	0,7	I,0	I,3	I,5
0,02– 0,049	I9	59	I,I	I,5	I,9	2,2	I7	70	I,5	2,I	2,5	2,9	I7	45	I,0	I,3	I,6	I,9	I3	50	I,0	I,4	I,7	2,0
0,0I– 0,0I9	I9	68	I,3	I,8	2,2	2,5	I7	82	I,7	2,4	3,0	3,5	I7	60	I,3	I,8	2,I	2,5	I8	70	I,4	I,9	2,4	2,8
0,005–0,0099	I9	78	I,4	2,0	2,5	2,9	I7	83	I,7	2,4	3,0	3,5	I7	75	I,6	2,2	2,7	3,2	20	88	I,5	2,I	2,5	3,0
0,002–0,0049	I9	83	I,4	2,0	2,5	2,9	I7	83	I,7	2,4	3,0	3,5	I7	88	I,7	2,4	3,0	3,2	20	88	I,5	2,I	2,5	3,0
0,001–0,0019	I9	83	I,4	2,0	2,5	2,9	I7	83	I,7	2,4	3,0	3,5	I7	88	I,7	2,4	3,0	3,2						
0,0005–0,00099	20	83	I,5	2,0	2,5	2,9	I7	83	I,7	2,4	3,0	3,5	20	83	I,7	2,I	2,5	3,0						
0,0002–0,00049	22	–	I,5	2,0	2,5	2,9	2I	–	I,7	2,4	3,0	3,5	24	–	I,2	I,7	2,I	2,4						
0,0001–0,00019	22	–	I,5	2,0	2,5	2,9	2I	–	I,7	2,4	3,0	3,5	24	–	I,2	I,7	2,I	2,4						

Интервалы определяемых содержаний	Сурьма						Олово						Теллур						Никель, кобальт					
	$\mathcal{U}$	$\mathcal{D}$	I	2	3	4	$\mathcal{U}$	$\mathcal{D}$	I	2	3	4	$\mathcal{U}$	$\mathcal{D}$	I	2	3	4	$\mathcal{U}$	$\mathcal{D}$	I	2	3	4
0,2 – 0,499	I6	37	0,8	I,2	I,4	I,6							I6	I4	0,3	0,4	0,5	0,6						
0,I – 0,I99	I6	47	I,0	I,5	I,8	2,0							I6	I6	0,4	0,5	0,6	0,7						
0,05– 0,099	I6	55	I,2	I,7	2,I	2,4	I7	45	0,9	I,3	I,6	I,9	I6	22	0,5	0,7	0,9	I,0	I9	47	0,9	I,2	I,5	I,7
0,02– 0,049	I6	67	I,5	2,I	2,6	2,9	I7	55	I,2	I,6	I,6	2,3	I6	30	0,7	I,0	I,2	I,3	I9	55	I,0	I,5	I,8	2,0
0,0I– 0,0I9	I6	80	I,8	2,5	3,0	3,5	I7	67	I,4	2,0	2,4	2,8	I6	40	0,9	I,2	I,5	I,7	I9	65	I,2	I,7	I,7	2,4
0,005–0,0099	I9	83	I,5	2,2	2,7	3,0	I8	85	I,6	2,3	2,4	3,3	I6	50	I,I	I,6	I,9	2,2	I9	70	I,3	I,8	2,3	2,6
0,002–0,0049	I9	83	I,5	2,2	2,7	3,0	2I	83	I,4	I,9	2,4	2,8	I8	60	I,2	I,7	2,I	2,4	I9	83	I,5	2,2	2,7	3,0
0,001–0,0019	2I	83	I,4	I,9	2,4	2,8	2I	83	I,4	I,9	2,4	2,8							20	83	I,5	2,2	2,5	3,0
0,0005–0,0009	2I	83	I,4	I,9	2,4	2,8	2I	83	I,4	I,9	2,4	2,8							20	83	I,5	2,2	2,5	3,0

Интервалы определяемых содержаний	Железо						Свинец						Цинк						Хром					
	$\mathcal{U}$	$\mathcal{D}$	I	2	3	4	$\mathcal{U}$	$\mathcal{D}$	I	2	3	4	$\mathcal{U}$	$\mathcal{D}$	I	2	3	4	$\mathcal{U}$	$\mathcal{D}$	I	2	3	4
0,2 – 0,499	22	55	0,9	I,3	I,5	I,8	I8	32	0,6	0,9	I,I	I,3												
0,I – 0,I99	22	70	I,I	I,6	I,9	2,3	I8	40	0,8	I,I	I,4	I,6												
0,05– 0,099	22	83	I,4	I,9	2,3	,7	I8	49	I,0	I,4	I,7	2,0	20	49	0,9	I,2	I,5	I,8	I7	28	0,6	0,8	I,0	I,2
0,02– 0,049	22	83	I,4	I,9	2,3	2,7	I8	59	I,I	I,6	2,0	2,4	20	59	I,I	I,5	I,8	2,I	I7	32	0,7	I,0	I,I	I,3
0,0I– 0,0I9	22	83	I,4	I,9	2,3	2,7	I8	70	I,4	I,9	2,4	2,9	20	70	I,3	I,7	2,2	2,5	I7	47	I,0	I,4	I,7	2,0
0,005–0,0099	22	83	I,4	I,9	2,3	2,7	20	83	I,5	2,I	2,5	3,0	20	75	I,3	I,8	2,3	2,7	I7	50	I,0	I,4	I,7	2,0
0,002–0,0049							20	83	I,5	2,I	2,5	3,0	24	80	I,2	I,7	2,I	2,4	20	60	I,0	I,4	I,7	2,0

ПРИМЕЧАНИЯ: I – запас точности $\frac{\mathcal{D}}{\mathcal{U}}$ для анализа с одной параллельной
2 – запас точности " для анализа с двумя параллельными
3 – запас точности " для анализа с тремя параллельными
4 – запас точности " для анализа с четырьмя параллельными

№ 141-2

держаний элементов-примесей при однократном анализе точность их определения укладывается в допуски и соответствует III категории классификации /"анализ рядовых проб"/. При трех-четырехкратном анализе из навески I5-20 мг точность определения всех пятнадцати элементов укладывается в половину допусков и соответствует У категории /"особо точный анализ геохимических проб"/. В настоящее время не имеется допустимых расхождений на высокие содержания платины и серебра. Поэтому рекомендуется пользоваться таблицей расхождений, составленной по данным авторов метода /табл.2/. Величины, приведенные в этой таблице, имеют тот же метрологический смысл, что и допустимые расхождения в инструкции по внутрилабораторному контролю [I9].

Методика позволяет определять пробность самородного золота как путем измерения интенсивности линий золота /прямое определение/, так и путем измерения интенсивности линий серебра с последующим пересчетом на золото /косвенное определение/. Так как спектральный метод имеет постоянную относительную ошибку определения, не зависящую от концентрации определяемых элементов, при анализе природных бинарных золото-серебряных минералов следует определять элемент основы, содержащийся в меньшем количестве. Следовательно, при анализе материала пробностью от 500 до 1000 следует определять серебро, а при пробности от 0 до 500 - золото. Если точность определения недостаточна, следует использовать атомно-абсорбционный метод [I8].

Правильность результатов эмиссионного спектрального определения элементов-примесей в самородном золоте, аффинированном золоте и в сплавах на золотой основе проверена анализом большого числа прецизионных стандартных сплавов разнообразного состава, в том числе семи стандартных образцов аффинированного золота /№№ от ЗлА-I до ЗлА-7/, содержащих элементы-примеси в определяемом интервале концентраций. На практике результаты эмиссионного спектрального определения примесей в самородном золоте обычно проверяют, сравнивая их с данными микрохимического определения примесей [27],

Таблица 2

Коэффициент вариации $\dot{U}$ и расхождения между повторными определениями серебра и платины для 95%-ной доверительной вероятности по данным ЦНИГРИ

Фиксированные значения интервалов содержаний %	Коэффициенты вариации $\dot{U}$ %	Расхождения /2,8$\dot{U}$/,%
С е р е б р о		
40 - 49,99	I8	50
30 - 39,99	I7	47
20 - 29,99	I5	42
I0 - I9,99	I8	50
5 - 9,99	I7	47
2 - 4,99	20	56
I - I,99	2I	59
П л а т и н а		
0,05 - 0,099	I7	47
0,02 - 0,049	I7	47
0,0I - 0,0I9	I7	47
0,005- 0,0099	I7	47
0,002- 0,0049	I9	53
0,00I- 0,00I9	20	56

качество которого высоко оценивается [3, 6, 2I, 24]. Однако проведенное исследование ставит под сомнение возможность такого контроля. Установленные в ряде случаев существенные расхождения в содержании примесей в золоте одного и того же месторождения по данным количественного спектрального [I3] и микрохимического [27] анализов могут возникать как вследствие природной неоднородности золота, так и из-за систематических ошибок методов. Результаты микрохимического анализа [27] могут содержать весьма значительные систематические ошибки, обусловленные тесной зависимостью между величиной использованной навески и результатами определения элементов-примесей [I4].

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная, ч.д.а. $d^{x/}$ = 1,42, разбавленная 1:3.
2. Кислота соляная, ч.д.а. d = 1,19, разбавленная 1:1.
3. Кислота фтористоводородная ч.д.а.,45%-ный раствор.
4. Висмут металлический, ч.
5. Германий элементарный, ч.
6. Железо металлическое, ч.
7. Золото металлическое, чистотой 99,9999%.
8. Кобальт металлический, ч.
9. Марганец металлический, ч.
10. Медь металлическая, ч. xx/
11. Мышьяк элементарный,ч. xx/
12. Никель металлический, ч.
13. Олово металлическое, ч.
14. Платина металлическая, ч.
15. Свинец металлический, ч.
16. Серебро металлическое, чистотой 99,9999%.
17. Сурьма металлическая, ч.
18. Теллур элементарный, ч.
19. Хром металлический, ч.
20. Цинк металлический, ч.
21. Угли спектральные марки С-3 /или более чистые/, диаметром 6 мм.
22. Фотопластинки "спектрографические, тип I или тип II" чувствительностью 5-15 ед., размером 9х12 см и 13х18 см.
23. Обычные реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.
24. Стандартные образцы - золотосеребряные сплавы 850 пробы с точно установленным содержанием элементов-примесей и вспомогательный сплав 850 пробы, изготовленный на основе сверхчистого золота и серебра или на основе сверхчистого золота /99,9999/, содержащий 0,005%германия. Стандартные

x/ d - относительная плотность.

xx/ Можно использовать арсенид меди с известным содержанием меди и мышьяка.

образцы прокатывают в ленту толщиной 0,01-0,2 мм, вспомогательный сплав - 0,01 мм.

25. Основа для приготовления стандартных образцов. Пластины золота и серебра высокой чистоты разрезают на куски с помощью гильотинных ножниц. Чтобы устранить возможные загрязнения, кусочки металлов кипятят 5 мин. в разбавленной I:I соляной кислоте, промывают дистиллированной водой и сушат.

Для приготовления основ и стандартных образцов на золотосеребряных основах компоненты сплавляют в эвакуированных кварцевых ампулах с помощью токов высокой частоты [7,12] или в графитовых тиглях под защитным слоем угольного порошка, создающего восстановительную атмосферу [28]. Для введения в стандартные образцы цинка компоненты сплавляют в графитовых тиглях: сплавление в кварцевых ампулах невозможно, так как ввиду высокого давления паров цинка при температуре плавления золота возможны разрывы эвакуированных ампул.

Рассчитанные количества золота и серебра, необходимые для изготовления всей серии сплавов, помещают в жаростойкую, промытую спиртом и высушенную кварцевую ампулу такого размера, чтобы полученный расплав занимал приблизительно одну треть ее объема. Ампулу с навеской присоединяют к форвакуумному насосу, откачивают воздух до давления $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. и запаивают. Запаянную ампулу с помощью щипцов с асбестовым покрытием вводят в охлаждаемую водой спираль внешнего /выносного/ индуктора электровакуумной установки для плавки тугоплавких металлов марки МВП-4М, питающегося от генератора ЛПЗ-37 током частотой 60 кгц. Через 15-20 сек., когда металлы расплавятся, ампулу вынимают из индуктора, в течение 15 сек. перемешивают ее содержимое вращательным движением, переворачивают вверх дном /для растворения налета металлов в верхней части ампулы/ и снова помещают в индуктор. Это повторяют четыре-пять раз, затем ампулу для быстрого охлаждения во избежание ликвации опускают в бак с водой емкостью около 40 л. Охлажденную ампулу вскрывают. Извлеченный слиток кипятят в соляной кислоте I:I, промывают водой, высу-

шивают и взвешивают с точностью до 0,1 мг. Слиток разрезают гильотинными ножницами на такие кусочки, чтобы они входили в отверстие кварцевой ампулы. Несколько кусочков прокатывают на ручных валках в ленту толщиной 0,1-0,5 мм, от которой отрезают мелкие частицы для добавления к кусочкам слитков при точном взвешивании. Нарезанные кусочки обрабатывают соляной кислотой. Полученный сплав, состоящий из 85% золота и 15% серебра, служит основой для приготовления стандартных образцов. Стандартные образцы, изготовленные в графитовых тиглях под слоем угольного порошка, требуют выполнения дорогостоящих контрольных анализов [28]. Поэтому стоимость стандартных образцов, изготовленных в графитовых тиглях, в несколько раз выше стоимости образцов, изготовленных в кварцевых ампулах. В настоящей инструкции описан способ изготовления стандартных образцов методом вакуумной плавки, который при соблюдении ряда требований гарантирует заданные содержания элементов-примесей, что позволяет не выполнять контрольных анализов [12].

Стандартные образцы готовят таким образом, чтобы охватить наиболее характерные содержания примесей в самородном золоте. Поэтому в стандартных образцах максимальное содержание меди составляет 1%; свинца, мышьяка, теллура, сурьмы, висмута, железа по 0,3%; остальных элементов-примесей по 0,1%.

Вес каждого стандартного образца равен 100 г. Вначале изготовляют головные стандартные образцы с максимальным содержанием элементов. В кварцевой ампуле сплавляют, как описано выше, 97,200 г основы, 1,000 г меди и по 0,300 г свинца, мышьяка, сурьмы, висмута, теллура и железа. Получают сплав, содержащий 1% меди и по 0,3% свинца, мышьяка, сурьмы, висмута, теллура и железа. Разбавлением этого сплава в 1,5 раза получают сплав, содержащий 0,66% меди и по 0,2% свинца и других элементов этой серии. Разбавлением этого сплава 1:1 получают сплав, содержащий 0,32% меди и по 0,1% свинца и др. элементов. Второй головной сплав готовят, взяв по 0,100 г олова, хрома, марганца, кобальта, никеля, платины и 99,400 г той же основы 850 пробы. Получают сплав, содержащий по 0,1% введенных элементов. Сплавив в ампуле 50 г образца, содержа-

щего по 0,1% свинца, мышьяка, сурьмы, висмута, теллура, железа, и 50 г образца, содержащего по 0,1% олова, хрома, марганца, кобальта, никеля, платины, получают сплав, содержащий по 0,05% каждой примеси /исключением является медь, которой в этом сплаве содержится 0,16%/.

Последующие стандартные образцы готовят разбавлением приготовленных эталонов заранее приготовленной основой по соответствующим расчетам. На каждый порядок содержаний готовят по четыре стандартных образца. Для определения пятнадцати элементов-примесей в интервале их содержаний от 0,0001% до 1% необходимо приготовить 16 эталонных сплавов. Для определения серебра в интервале 1-50% готовят бинарные золото-серебряные сплавы, содержащие 1, 2, 3, 6, 10, 15, 20, 30, 60% серебра. Вспомогательный сплав, содержащий 0,005% германия, готовят в кварцевых ампулах по описанной выше технологии.

Для устранения потерь легколетучих компонентов и получения сплавов с равномерным распределением примесей в кусочках золота объемом 0,25 $мм^3$ /что приблизительно соответствует весу 5 мг/ необходимо соблюдать следующие условия:

а/ головные стандартные образцы /концентрированные сплавы/следует готовить с разбавлением не более, чем в 1000 раз, в противном случае их нужно подвергать контрольным анализам, выполняемым прецизионными методами;

б/ потеря в весе головных стандартных образцов за счет образования налетов в верхней части ампул не должна превышать, в зависимости от необходимой правильности анализа, 1-5% от веса каждой легколетучей примеси, вводимой в сплав;

в/ эталонируемые металлы и металлоиды, вводимые в сплав, должны иметь поверхность, чистую от налетов окислов;

г/ остальные стандартные образцы следует готовить последовательным разбавлением в 1,5-10 раз;

д/ разбавленный материал в ампуле не должен занимать более 1/3 ее объема;

е/ следует быстро расплавлять шихту и энергично перемешивать расплав вращательным движением /перемешивания только токами высокой частоты недостаточно/;

ж/ налеты, образующиеся в верхней части ампулы, надо смывать жидким расплавом;

з/ полученные сплавы следует быстро охлаждать для предотвращения возможных ликвационных процессов.

Извлеченные слитки обрабатывают на ручных валках до получения ленты толщиной 0,05-0,1 мм и снова обрабатывают соляной кислотой.

Взаимную согласованность изготовленных сплавов проверяют построением градуировочных графиков. По оси абсцисс откладывают рассчитанные концентрации /по составу шихты/, по оси ординат - относительную интенсивность выбранной аналитической линии. В качестве внутреннего стандарта используют линии золота или непрерывный фон спектра. Если стандартные образцы /сплавы/ приготовлены правильно, то градуировочные графики прямолинейны.

Ввиду исключительно высоких требований, предъявляемых к стандартным образцам, сложности технологии их изготовления и проверки, необходимости иметь несколько килограммов сверхчистого золота и серебра и обеспечить минимальные потери драгоценных металлов на всех этапах изготовления сплавов, рекомендуется изготовлять их по договорам на специализированных предприятиях Минцветмета СССР[x/].

Для анализа 1000 проб золота /с одной параллельной/ расходуется 5-6 г чистого золота.

Так как расход золота незначителен, а стоимость изготовления эталонов исключительно высока, рекомендуется приобретать их в количестве, обеспечивающем потребность лаборатории на 5-6 лет. Правила обращения с материалами, содержащими золото, изложены в инструкциях 8, 10 .

x/ Консультацию по изготовлению стандартных образцов можно получить в спектральной лаборатории ЦНИГРИ /115430, Москва, М-430, Варшавское шоссе, 58/.

Аппаратура и принадлежности

1. Спектрограф ИСП-28 /ИСП-30/.
2. Спектрограф ДФС-8-1 /с решеткой 600 штр/мм/.
3. Шторка с дистанционным управлением для перекрытия щели на спектрографе ИСП-28.
4. Ослабитель трехступенчатый кварцевый /2 шт./
5. Устройство для дистанционного перемещения кассет на спектрографах.
6. Стол под спектрограф ИСП-28 с плавной регулировкой поверхности по высоте.
7. Стяжка винтовая для плавного перемещения рельса спектрографа ИСП-28 относительно рельса спектрографа ДФС-8-1.
8. Генератор дуги переменного тока ДГ-2.
9. Реостат регулировочный /например, из комплекта АС/, рассчитанный на силу тока до 20 А, с устройством для плавной регулировки /вариатор типа РНО-250-5 или дополнительный реостат/. Реостат подключают к соответствующим клеммам генератора ДГ-2.
10. Штатив дуговой вертикальный, например, из комплекта АС, с двумя подсветками.
11. Микрофотометр МФ-2 или С-11.
12. Спектропроектор ДСП-1 или ПС-18.
13. Весы аналитические ВЛР-200 или АДВ-200.
14. Станок и фрезы для заточки электродов.
15. Шкаф сушильный.
16. Баня песчаная.
17. Секундомер.
18. Бинокулярная лупа типа МБС-1 или МБС-2.
19. Ножницы из углеродистой стали без защитного покрытия хромом, никелем и т.д.
20. Кусачки из углеродистой стали без защитного покрытия хромом, никелем и т.д.
21. Стаканы из фторопласта емкостью 10 мл.
22. Стаканы из термостойкого стекла емкостью 10-30 мл.

Для получения высокой чувствительности определения пятнадцати элементов спектрограммы получают одновременно на ИСП-28 и ДФС-8-1 /с решеткой 600 штр/мм/, объединенных в один блок. Один из вариантов возможной блокировки спектрографов показан на рис.5.

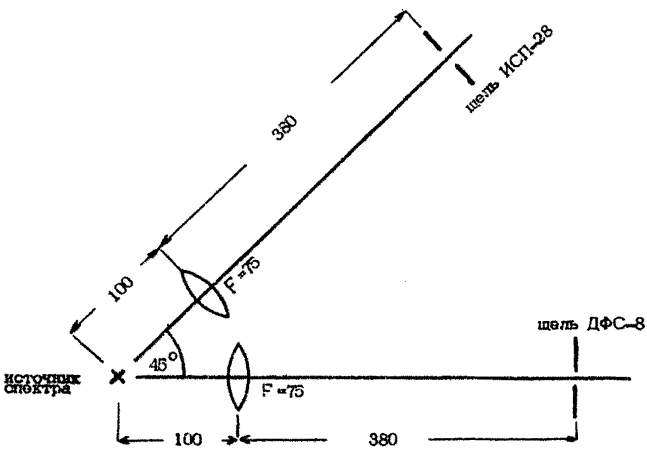

Рис.5. Схема освещения щелей спектрографов ИСП-28 и ДФС-8, объединенных в один оптический блок.

Оптическая ось в спектрографе ИСП-28 расположена приблизительно на 12 см ниже, чем в спектрографе ДФС-8. Поэтому ИСП-28 помещают на регулируемую по высоте поверхность специального стола. Штатив с электрододержателем устанавливают на оптической скамье /рельсе/ ДФС-8.

Для удобства работы рельсы спектрографов располагают под углом 45^{0} друг к другу; с помощью регулировочного винта можно плавно перемещать ИСП-28 в горизонтальной плоскости относительно ДФС-8 в пределах нескольких сантиметров.

В кожухе штатива сделано дополнительное отверстие и установлена вторая подсветка для получения теневой проекции

электродов на щели ИСП-28. Кассеты обоих спектрографов переводятся дистанционно. На щели ИСП-28 помещена шторка, позволяющая перекрывать щель ИСП-28, а на ДФС-8 продолжать регистрацию спектра.

Ход анализа

I. Подготовка пробы к анализу

Природное золото часто встречается в сростках с кварцем, сульфидами и другими минералами, а также бывает покрыто пленками гидроокислов железа. Для очистки от кварца и силикатных минералов золото помещают во фторопластовый стакан[x], приливают 5 мл концентрированной фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха на песчаной бане[xx]. Обработку фтористоводородной кислотой повторяют до полного удаления кварца, что контролируют под бинокулярной лупой.

Затем для удаления гидроокислов железа [27] золото помещают в стеклянный стакан, приливают 15 мл соляной кислоты 1:1, накрывают часовым стеклом и кипятят 15 мин. Если кислота интенсивно окрасилась железом, обработку повторяют со свежей порцией кислоты.

Для освобождения от сульфидов золото кипятят 15 мин. в азотной кислоте, разбавленной 1:3, в стеклянном стакане под часовым стеклом при постоянном наблюдении, так как, если золото низкопробное, оно постепенно растворяется в азотной кислоте. Как только поверхность золота очистится, его промывают дистиллированной водой и сушат[xxx].

II. Определение содержания элементов-примесей

Навеску анализируемого золота 5 ± 0,1 мг заворачивают в фольгу из вспомогательного сплава, содержащего 0,005% гер-

---

[x] Естественно, что при обработке проб в платиновой посуде определять платину нельзя.

[xx] Фторопластовую посуду нельзя нагревать выше 250°С.

[xxx] В золоте, извлеченном из аншлифов /полировок/, обработанных окисью хрома /крокусом/, определять хром нельзя.

мания, являющегося элементом-внутренним стандартом /навеска 2 ± 0,I мг/, и помещают в кратер нижнего цилиндрического угольного электрода, имеющего следующие размеры:

диаметр верхнего электрода - 4 мм,

диаметр нижнего электрода - 3 мм,

длина проточенной части верхнего и нижнего электродов - I5 мм,

диаметр высверленного канала - 2,0 мм,

глубина канала - 3 мм.

Верхний угольный электрод затачивают на конус /рис.6/.

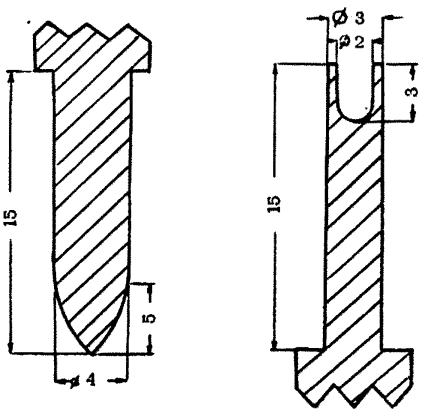

Рис.6. Угольные электроды

Электроды устанавливают в штатив, при помощи световой проекции выводят на оптическую ось обоих приборов и смыкают друг с другом. Включают генератор ДГ-2 и для быстрой стабилизации разряда сомкнутые электроды прогревают в течение I5 сек. при силе тока I8 А. Кроме того, прогревание электродов предотвращает выбрасывание золота из кратера электрода при образовании электрического разряда. После прогревания электроды постепенно, в течение 2-3 сек., разводят на расстояние I,5 мм,

которое поддерживают постоянным во время всей экспозиции /50 сек. на ИСП-28 и 75 сек. на ДФС-8/, считая от момента разведения электродов; сила тока при этом составляет 14 А.

Если позволяет вес пробы, то для повышения точности анализа определение выполняют четыре раза /фотографируют по два спектра на двух пластинках/ и за окончательный результат анализа принимают среднее из четырех определений. Возможно определение и из одной навески 5 мг. В некоторых случаях приходится использовать меньшие навески, но не менее 1 мг.

Спектрограммы получают при следующих условиях:

1. Спектрографы ИСП-28 и ДФС-8-1 объединяют в один блок /ДФС-8-1- спектр 1 порядка/.

2. Освещение щелей спектрографов устанавливают в зависимости от реальной светосилы спектрографов. При большой светосиле ИСП-28 /ИСП-30/ и высокой отражательной способности дифракционной решетки /в первом порядке в области 300 нм/ на ДФС-8-1 используют стандартную трехлинзовую осветительную систему. При недостаточной светосиле приборов применяют однолинзовую систему с резкими изображениями электродов в плоскости щелей приборов. В последнем случае конденсоры /F = 75 см, диаметр - 25 мм/ помещают на расстоянии 380 мм от щелей приборов и 100 мм от источника света - электрической дуги. Для контроля положения электродов на оправу линзы с F = 275 мм вместо крышки надевают экран с горизонтальным прямоугольным вырезом высотой 5 мм. Увеличенное изображение концов электродов на экране должно находиться вблизи верхнего и нижнего краев выреза.

3. Ширина щели на ИСП-28 - 0,007 - 0,015мм, на ДФС-8 - 0,015 - 0,025 мм; перед щелями помещают трехступенчатые кварцевые ослабители:

4. Фотографируемый участок спектра на ИСП-28 - 230-330 нм, на ДФС-8 - 250-350 нм.

5. Тип и чувствительность фотопластинок подбирают в зависимости от реальной светосилы используемых спектрогра-

фов. Фотопластинки "спектральные тип СП-1 или СП-2" размером 9х12, 9х24 или 13х18 используют для определения всех пятнадцати элементов. На одной пластинке умещается 28 спектров, снятых через трехступенчатый ослабитель.

6. Проявитель стандартный № I[x/].

7. Фиксаж кислый.

8. Обработка фотопластинок обычная.

После обработки фотопластинок полуколичественно определяют содержание элементов-примесей в золоте, например, с помощью двойного спектропроектора ДСП-1. С учетом полученных результатов фотометрируют аналитические линии, указанные в табл.3, и фон возле них. Это ускоряет выбор нужных аналитических линий и ступеней ослабления их, позволяет предупреждать "промахи", связанные с ошибками фотометрирования и расчетов при переходе от почернений к концентрациям.

По результатам фотометрирования с помощью стандартных образцов строят градуировочные графики в координатах:

$$\left[\lg \frac{J_\Lambda}{J_{Ge}} ; \lg C\right], \left[\lg \frac{J_\Lambda}{J_\Phi} ; \lg C\right], \left[\lg \frac{J_\Lambda}{J_{Au}} ; \lg C'\right],$$

где J_Λ - интенсивность линий определяемого элемента;

J_{Ge}, J_{Au} - интенсивность линий сравнения /германия и золота/;

J_Φ - интенсивность фона;

C - концентрация определяемой примеси, %;

C' - "приведенная" концентрация, %

Вид градуировочных графиков показан на рис.7, 8.

---

x/ При работе по методу "постоянного графика" желательно применять двухрастворный проявитель следующего состава:
Раствор А: метол 10 г; сульфит натрия безводный 260 г /или кристаллический 520 г/; гидрохинон 50 г; вода до 5 л /вместе с растворенными в ней реактивами/;
Раствор Б: сода безводная 200 г; калий бромистый 10 г, вода до 5 л.
Раствор Б вливают в раствор А равного объема /1:1/ и полученным раствором пользуются в течение недели.

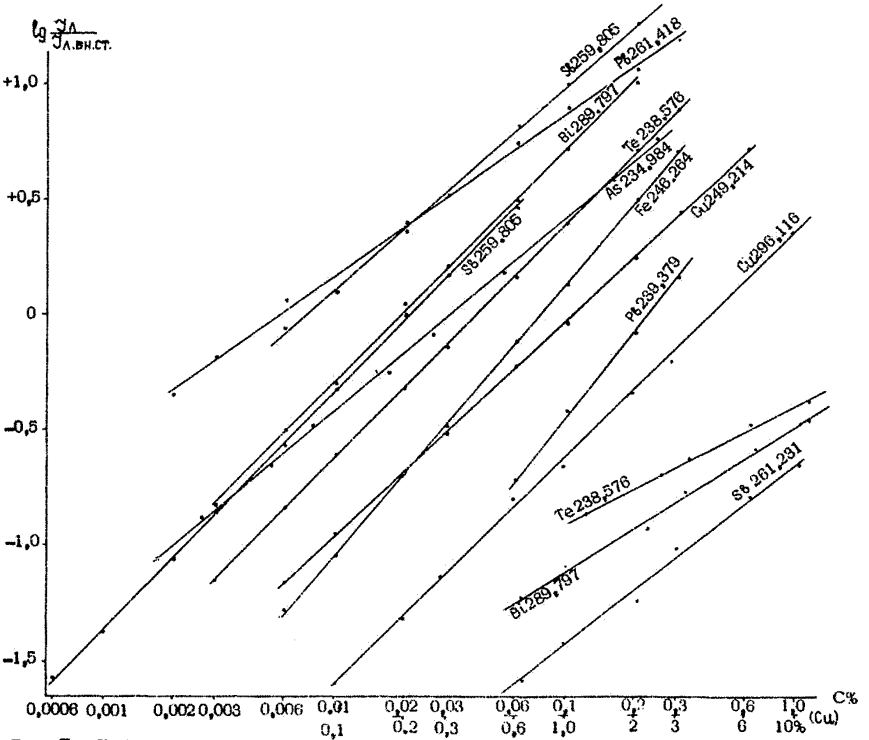

Рис.7. Градуировочные графики для определения элементов-примесей в золоте на спектрографе ИСП-28.

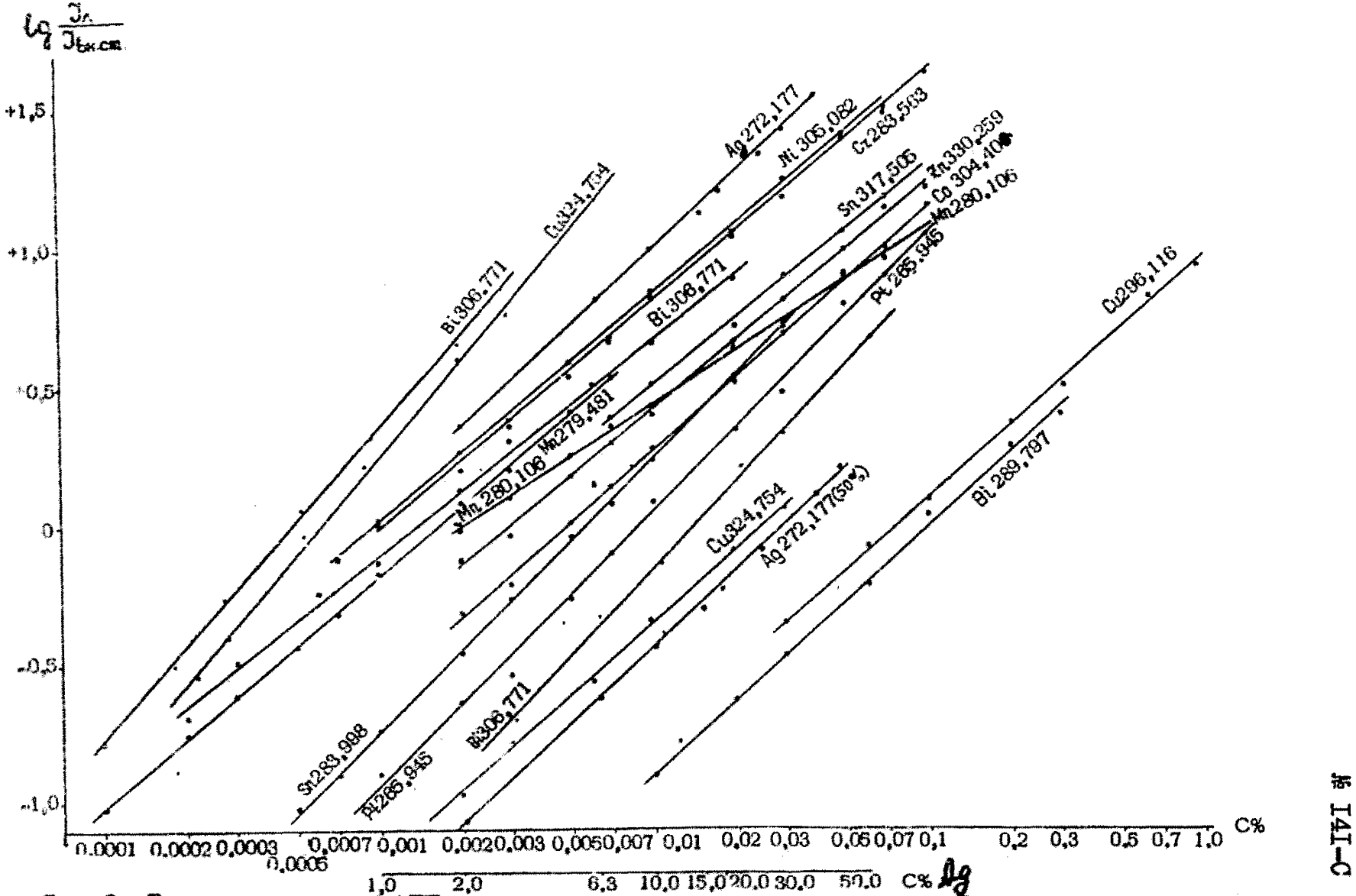

Рис. 8. Градуировочные графики для определения элементов-примесей в золоте на спектрографе ДФС-8

Таблица 3

Аналитические пары линий и интервалы концентраций, определяемые на спектрографах ИСП-28 и ДФС-8, объединенных в один блок

Вариант анализа I – внутренний стандарт германий

№ №	Аналитические пары линий, нм	Интервалы определяемых содержаний %	Пропускаемость ступени ослабителя, %	
			определяемого элемента	внутреннего стандарта
	Спектрограф ИСП-28			
I	As I 234,984 – Ge I 265,II8	0,002–0,3	I00	50
2	Cu I 249,2I4 – Ge I 265,II8	0,006–0,6	I00	50
	Cu I 296,II6 – Ge I 265,II8	0,I – I0,0	I0	50
3	Fe I 246,264 – Ge I 265,II8	0,006–0,3	50	50
4	Pb I 26I,4I8 – Ge I 265,II8	0,002–0,3	50	50
	Pb I 239,379 – Ge I 265,II8	0,02 –0,3	I00	50
5	Sb I 259,805 – Ge I 265,II8	0,0006–0,06	I00	50
	Sb I 259,809	0,006 –0,3	I0	50
	Sb I 26I,23I – Ge I 265,II8	0,06 –I,0	I00	50
6	Te I 238,576 – Ge I 265,II8	0,003–0,3	50	50
		0,I – I,0	I0	50
7	Bi I 289,797 – Ge I 265,II8	0,003–0,2	50	50
		0,06 –I,0	I0	50
	Спектрограф ДФС-8			
I	Bi I 306,77I – Ge I 303,906	0,000I–0,003	I00	50
		0,003 –0,06	I0	50
	Bi I 289,797 – Ge I 303,906	0,0I –0,3	50	50
2	Cu I 324,754 – Ge I 303,906	0,0002–0,007	I00	50
		0,002 –0,03	I0	50
	Cu I 296,II6 – Ge I 303,906	0,03 –I,0	I0	50
3	Co I 304,400 – Ge I 303,906	0,002 –0,I	I00	50
4	Cr I 283,563 – Ge I 303,906	0,00I –0,I	I00	50
	Mn I 279,48I – Ge I 265,II8	0,000I–0,007	50	I00
5	Mn I 280,I06 – Ge I 265,II8	0,002 –0,I	I0	I00
6	Ni I 305,082 – Ge I 303,906	0,0007–0,05	50	50
7	Pt I 265,945 – Ge I 265,II8	0,00I –0,I	50	I00
	Sn I 283,998 – Ge I 265,II8	0,0005–0,03	50	I00
8	Sn I 3I7,505 – Ge I 303,906	0,007 –0,I	I0	50

Продолжение таблицы 3

Вариант анализа 2 – внутренний стандарт фон

№ №	Аналитические пары линий, нм	Интервалы определяемых содержаний %	Пропускаемость ступени ослабителя, %	
			определяемого элемента	внутреннего стандарта
	Спектрограф ИСП – 28			
I	As I 234,984 – фон	0,002 – 0,3	I00	I00
2	Cu I 249,2I4 – фон	0,006 – 0,6	I00	I00
	Cu I 296,II6 – фон	0,I –I0,0	I0	I00
3	Fe I 246,264 – фон	0,006 – 0,3	50	50
4	Pb I 26I,4I8 – фон	0,002 – 0,3	50	50
	Pb I 239,379 – фон	0,02 – 0,3	I00	I00
5	Sb I 259,805 – фон	0,0006– 0,06	I00	I00
	Sb I 259,809 – фон	0,006 – 0,3	I0	I00
	Sb I 26I,23I – фон	0,06 – I,0	I00	I00
6	Te I 238,576 – фон	0,I – I,0	I0	I00
		0,003 – 0,3	50	50
7	Bi I 289,797 – фон	0,003 – 0,2	50	50
		0,06 – I,0	I0	I00
	Спектрограф ДФС – 8			
I	Ag I 272,I77 – фон	2,0 – 50,0	50	50
2	Bi I 306,77I – фон	0,000I–0,003	I00	I00
		0,003 – 0,06	I0	I00
	Bi I 289,797 – фон	0,0I – 0,3	50	50
3	Cu I 324,754 – фон	0,0002–0,007	I00	I00
		0,002–0,03	I0	I00
	Cu I,296,II6 – фон	0,03 – I,0	I0	I00
4	Co I 304,400 – фон	0,002 – 0,I	I00	I00
5	Cr I 283,563 – фон	0,00I – 0,I	I00	I00
6	Mn I 279,48I – фон	0,000I–0,007	50	50
	Mn I 280,I06 – фон	0,002 – 0,I	I0	I00
7	Ni I 305,082 – фон	0,0007–0,05	50	50
8	Pt I 265,945 – фон	0,00I – 0,I	50	50
9	Sn I 283,998 – фон	0,0005–0,03	50	50
	Sn I 3I7,505 – фон	0,007 –0,I	I0	I00
I0	Zn I 330,259 – фон	0,002 –0,I	I00	I00

№ 141-С

Продолжение таблицы 3

Вариант анализа 3 – внутренний стандарт золото

№ № п.п	Аналитические пары линий, нм	Интервалы определяемых содержаний %	Пропускаемость ступени ослабителя, %	
			определяемого элемента	внутреннего стандарта
	Спектрограф ИСП – 28			
I	As I 234,984 – Au I 237,628	0,002 –0,3	I00	50
2	Cu I 249,2I4 – Au I 237,628	0,006 –0,6	I00	50
	Cu I 296,II6 – Au I 237,628	0,I – I0,0	I0	50
3	Fe I 246,264 – Au I 237,628	0,006 –0,3	50	50
4	Pb I 26I,4I8 – Au I 237,628	0,002 –0,3	50	50
	Pb I 239,379 – Au I 237,628	0,02 –0,3	I00	50
5	Sb I 259,805 – Au I 237,628	0,0006–0,06	I00	50
	Sb I 259,809	0,006 –0,3	I0	50
	Sb I 26I,23I – Au I 237,628	0,06 –I,0	I00	50
6	Te I 238,576 – Au I 237,628	0,003 – 0,3	50	50
		0,I – I,0	I0	50
7	Bi I 289,797 – Au I 237,628	0,003 – 0,2	50	50
		0,06 – I,0	I0	50
	Спектрограф ДФС – 8			
I	Bi I 306,77I – Au I 282,545	0,003 – 0,06	I0	I00
		0,000I–0,003	I00	I00
	Bi I 289,797 – Au I 282,545	0,0I –0,3	50	I00
2	Cu I 324,754 – Au I 282,545	0,0002–0,007	I00	I00
		0,002 –0,03	I0	I00
	Cu I 296,II6 – Au I 282,545	0,03 –I,0	I0	I00
3	Cr I 283,563 – Au I 282,545	0,00I – 0,I	I00	I00
4	Co I 304,400 – Au I 282,545	0,002 – 0,I	I00	I00
5	Mn I 279,48I – Au I 282,545	0,000I–0,007	50	I00
	Mn I 280,I06 – Au I 282,545	0,002 – 0,I	I0	I00
6	Ni I 305,082 – Au I 282,545	0,0007 – 0,05	50	I00
7	Pt I 265,945 – Au I 282,545	0,00I – 0,I	50	I00
8	Sn I 3I7,505 – Au I 282,545	0,007 – 0,I	I0	I00
	Sn I 288,998 – Au I 282,545	0,0005 – 0,03	50	I00

При содержании мышьяка меньше 0,006% его определению по линии 234,984 нм мешает II компонента молекулярного спектра SiO , образующегося за счет кремния, обычно содержащегося в спектральных углях многих марок. Чтобы найти поправку на перекрытие линии мышьяка полосой SiO , экспонируют на каждой фотопластинке два-три спектра углей в тех же условиях, в которых выполняют анализ. Фотометрируют полосу SiO и используют усредненную величину ее почернения в качестве "фона" при вычислении интенсивности мышьяка во всех спектрах на данной фотопластинке. Поправку находят для каждой фотопластинки.

На линию теллура Te I 238,576 нм накладывается слабая линия хрома Cr I 238,574 нм при содержании его более 0,1%. Практически такие содержания хрома в природном золоте не встречаются.

На чувствительную линию свинца Pb I 283,307 нм накладывается очень слабая линия золота[x] /длина волны 283,307 нм/, не позволяющая определять свинец при его содержании менее 0,002%. Поэтому рекомендуется использовать линию свинца Pb I 261,418 нм, свободную от наложений.

При работе со спектрографом ИСП-28 на линию сурьмы Sb I 259,806 нм накладывается слабая линия железа /появляется при содержании его 0,1%/, мешающая определению сурьмы при ее содержании 0,002-0,005%.

Других линий, перекрывающих аналитические, не обнаружено.

Цинк относится к легколетучим элементам и полностью испаряется в течение 20 сек. При больших экспозициях /75 сек/ на линию цинка накладываются интенсивные полосы циана, снижающие чувствительность определения от 0,002 до 0,03%. Для сохранения высокой чувствительности определения цинка можно использовать либо отдельную навеску и экспозицию 20 сек., либо после 20 сек. экспозиции закрывать спе-

[x] В таблицах А.Н.Зайделя и др.[4] эта линия не указана.

циальной шторкой ту часть фотопластинки, на которую попадает линия цинка 28.

Для перехода от почернений к логарифмам интенсивностей спектральных линий строят характеристическую кривую фотопластинки. Для этого в штатив устанавливают два железных стержня диаметром 6 мм со свежезаточенными торцами, убирают с рельса конденсоры и экспонируют спектр через трехступенчатый или девятиступенчатый ослабитель.

При использовании девятиступенчатого ослабителя спектр экспонируют в течение 40 сек. при силе тока 2-5 А и ширине щели 0,020 мм. В этом случае по нескольким спектрам, полученным не менее, чем на двух-трех пластинках, строят характеристические кривые, которыми пользуются для всей партии фотопластинок, имеющих один номер эмульсии и хранящихся в одинаковых условиях. Характеристические кривые строят для областей спектра, в которых расположены используемые аналитические линии; для спектрографа ИСП-28 - область 240, 260, 290 нм; для спектрографа ДФС-8 - область 260, 280, 310, 330 нм.

Построение характеристической кривой фотопластинок с использованием трехступенчатого ослабителя требует равномерного освещения меньшего по высоте участка щели, чем при использовании девятиступенчатого ослабителя. Без конденсора фотографируют на пластинку спектр железа с разными экспозициями, начиная от 1 сек. до 120-180 сек., чтобы получить достаточное число линий разной интенсивности в нужной области длин волн. В каждой области длин волн, для которой необходимо построить характеристическую кривую, фотометрируют большое число линий разной интенсивности по 10, 50, 100%-ным ступеням трехступенчатого ослабителя. Линии с близкими значениями почернений объединяют и средние значения наносят на график, по оси абсцисс которого откладывают пропускаемость ступеней ослабителя $\lg H$, по оси ординат - значения почернений S. К одной из линий в области нормальных почернений пристраивают линии разной степени интенсивности и совмещают точки с одинаковыми почернениями для

получения полной характеристической кривой. По одной фотопластинке можно построить характеристические кривые для различных областей спектра. Построение характеристической кривой по девятиступенчатому ослабителю подробно изложено в книге В.К.Прокофьева [23].

Положение характеристических кривых периодически проверяют, фотографируя спектр железа несколько раз на одной фотопластинке.

По характеристической кривой фотопластинки, переходя от почернений линий к логарифмам их интенсивностей и учитывая фон /при этом рекомендуется пользоваться специальными расчетными приспособлениями [23] /, находят логарифмы интенсивности линии $J_л$ и фона $J_ф$. При этом $J_л = J_{л+ф} - J_ф$

Для устранения влияния переменного содержания серебра на результаты определения элементов-примесей рекомендуется использовать один из трех вариантов методики:

Вариант 1. В качестве внутреннего стандарта используют германий /который в самородном золоте не обнаружен/. Добавление к 5 мг анализируемого или стандартного образца 2 мг дополнительного сплава, содержащего 0,005% германия, обеспечивает получение необходимых величин почернения линий германия Ge I 265,118 нм и Ge I 303,906 нм, используемых в качестве линий сравнения. По результатам фотометрирования стандартных образцов на одной основе, например, 850 пробы, строят градуировочные графики в координатах $\lg \frac{J_л}{J_{Ge}}$; $\lg C$.

Для определения содержания серебра и цинка в качестве внутреннего стандарта используют фон.

Вариант 2. При отсутствии дополнительного сплава, приготовленного на основе золота высокой чистоты и содержащего 0,005% германия, в качестве внутреннего стандарта для всех элементов используют фон. Для анализа необходимо иметь несколько серий стандартных образцов, изготовленных на бинарных золото-серебряных основах разной пробности, например, 600, 700, 800, 900 или 650, 750, 850, 950. При анализе проб сначала определяют содержание серебра, а затем содержание других примесей находят по градуировочным графикам, постро-

енным по образцам с наиболее близкой пробностью. Установлено, что можно использовать фон в качестве внутреннего стандарта, если анализируемые и стандартные образцы различаются не более, чем на ± 50 единиц пробности.

Вариант 3. При отсутствии дополнительного сплава, содержащего германий, и при наличии стандартных образцов только на одной основе используют в качестве внутреннего стандарта линии золота /Au I 237,628 нм, Au I 282,505 нм, Au I 291,354 нм/. Градуировочные графики строят в координатах /$\lg \frac{J_\Lambda}{J_{Au}}$; $\lg C'$ /, где C' - "приведенное" содержание /отношение содержания определяемых элементов в стандартных образцах к содержанию в них золота [23] /. Очевидно, что $C' = \frac{C}{\Pi} \cdot 1000$, где П - проба /пробность/ анализируемого образца. Содержания примесей, найденные по градуировочным графикам, являются "приведенными", а истинные содержания находят пересчетом по формуле $C = \frac{C' \cdot \Pi}{1000}$ %. Используя электронно-вычислительные машины, можно автоматизировать вычисление результатов анализа [29].

Рекомендуется использовать I вариант методики /внутренний стандарт - германий/, так как он обеспечивает получение результатов анализа с меньшими систематическими ошибками и без дополнительных пересчетов.

При анализе по методу "постоянного графика" предварительно строят постоянные градуировочные графики. На фотопластинке экспонируют спектры всех стандартных сплавов /по одному спектру каждого сплава/, пять-шесть спектров углей и два-три спектра основы. Получают десять таких фотопластинок, для каждой из которых находят величины $\lg J_\Lambda$, $\lg J_{Ge}$, $\lg J_\Phi$, $\lg J_{Au}$. По усредненным данным строят градуировочные графики для определения элементов-примесей.

На градуировочные графики наносят также точки, соответствующие отдельным /неусредненным/ значениям $\lg \frac{J_\Lambda}{J_{Ge}}$, $\lg \frac{J_\Lambda}{J_\Phi}$ или $\lg \frac{J_\Lambda}{J_{Au}}$, полученным по каждой из десяти фотопластинок.

На каждой фотопластинке со спектрами анализируемых образцов экспонируют спектры трех-пяти стандартных сплавов и двух-трех углей.

Если точки, соответствующие сплавам, попадают на постоянный график /в пределах разброса точек, полученных при десяти отдельных съемках/, то содержание примесей в золоте находят по этому графику.

Если точки, отвечающие спектрам трех-пяти стандартных образцов /сплавов/, полученных для контроля, не ложатся на градуировочный график, результаты анализа следует забраковать. Если повторить анализ невозможно, то градуировочный график смещают таким образом, чтобы точки попали на него, и находят по этому графику содержание определяемых элементов. В этом случае анализ менее достоверен.

При анализе по методу постоянного графика все операции, связанные с получением спектра и фотометрированием линий, следует выполнять особо тщательно и в строго постоянных условиях. Если условия анализа изменились /например, используется новая партия фотопластинок/, графики следует построить заново.

При анализе по методу "трех эталонов" постоянный график не строят, а на каждой фотопластинке экспонируют спектры всех стандартных сплавов /по одному спектру для каждого сплава/ и два-три спектра углей. Для каждой фотопластинки строят свой градуировочный график. В остальном ход анализа не отличается от описанного выше.

Метод постоянного графика, хотя и требует большой предварительной работы для построения графиков, имеет то преимущество, что позволяет на каждой фотопластинке фотографировать в 3-5 раз больше спектров анализируемых образцов, чем при использовании метода "трех эталонов". Поэтому метод "трех эталонов" следует применять только тогда, когда образцы поступают на анализ нерегулярно и небольшими партиями.

При работе по I и II вариантам анализируемые и стандартные образцы подготавливают к анализу аналогично, поэтому никакие пересчеты не нужны, и определяемые концентрации находят непосредственно по градуировочным графикам.

Типичный вид градуировочных графиков, соответствующих данным таблицы 3 для определения всех пятнадцати элементов-

примесей, показан на рис.7 /ИСП-28/, рис.8 /ДФС-8/.

В таблице 3 приведены аналитические пары линий и соответствующие им интервалы концентраций пятнадцати элементов-примесей, определяемых на объединенных в один блок спектрографах ИСП-28 и ДФС-8.

Техника безопасности

При работе с высоким напряжением, при обработке самородного золота кислотами и при изготовлении стандартных образцов следует руководствоваться правилами техники безопасности [9,20].

Литература

1. Алексеев Р.И., Коровин Ю.И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. Атомиздат, М., 1972.

2. Берештейн Л.Е., Кореннова Н.Г., Ланцев И.П., Фишкова Н.Л. Спектральное определение золота и серебра в минеральном сырье и элементов-примесей в золоте. ОНТИ ВИЭМС, М., 1970.

3. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. "Наука", М., 1973.

4. Зайдель А.Н. и др. Таблицы спектральных линий. "Наука", М., 1969.

5. Зеленов В.П. Методика исследования золотосодержащих руд. "Недра", М., 1973.

6. Иванов В.М., Бусев А.И. Определение примесей в золоте и его соединениях. Обзор ЖАХ, т.XXVI, в.8, 1966.

7. Иванов Е.А., Мироненко Н.И. Изготовление спектральных эталонов в кварцевых ампулах. В сб. Анализ и технология благородных металлов. "Металлургия", М., 1971.

8. Инструкция о порядке получения драгоценных металлов и драгоценных камней, а также расходования, учета и хранения их на предприятиях, в учреждениях и организациях. Инстр.№ 228 от 8/7.1967. Изд.Минфин СССР, 1967.

9. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. Госгеолтехиздат, М.,1961.

10.Инструкция по учету, хранению и материальной ответственности за сохранность золота, извлекаемого при проведении геологоразведочных работ. Мингео СССР. Минцветмет СССР. Изд.Мингео СССР, 1966.

11.Калинин С.К., Файн Э.Е. Эмиссионный спектральный анализ минерального сырья. "Недра", М.,1969.

12.Ланцев И.П. Вакуумное изготовление спектральных эталонов для анализа природного золота. Тр.ЦНИГРИ, вып.102, М.,1972.

13. Ланцев И.П. Методика одновременного количественного определения элементов-примесей в микронавесках природных золотин. В сб."Девятое всесоюзное совещание по химии, анализу и технологии благородных металлов". Тезисы докладов, Красноярск, 1973.

14. Ланцев И.П. О сопоставлении результатов количественного спектрального и микрохимического методов определения примесей в самородном золоте. В сб. "Десятое всесоюзное совещание по химии, анализу и технологии благородных металлов". Тезисы докладов. Новосибирск, 1976.

15. Ланцев И.П. Способ введения элементов-внутренних стандартов при количественном спектральном анализе самородного золота. Девятое всесоюзное совещание по химии, анализу и технологии благородных металлов . Тезисы докладов, Красноярск, 1973.

16. Ланцев И.П., Денисова Л.К. Спектрографическое определение пробности природных золотин. Там же.

17. Ланцев И.П., Фалькова О.Б., Денисова Л.К. Методика спектрографического определения мышьяка, теллура, сурьмы и свинца в природном золоте. Труды ЦНИГРИ, вып.97, М.,1971.

18. Лившиц Д.М., Фишкова Н.Л. Определение пробы природных золотин методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Труды ЦНИГРИ, вып.86, ч.2, 1969.

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

20. Охрана труда в научных учреждениях Академии Наук СССР. "Наука", М.,1972.

21. Петровская Н.В. Самородное золото. "Наука", М., 1973.

22. Пономарева В.Д., Куранов А.А., Свиридова М.М., Ченцова Н.И., Рукша Н.П. Спектральный метод анализа благородных металлов. В сб. Благородные металлы и их применение. Труды ин-та физики металлов, вып.28, УНЦ, Свердловск, 1971.

23. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, ч.2, Гостехиздат, М., 1951.

24. Сверкунова Т.В. Спектральное определение элементов-примесей в самородном золоте. Тезисы докладов на УП Сибирском совещании по спектроскопии. Иркутск, 1972.

25. Спектральный анализ чистых веществ. Под редакцией Х.И.Зильберштейна, "Химия", Ленинград, 1971.

26. Спектрографическое определение свинца, мышьяка, сурьмы и теллура в природном золоте. Инструкция НСАМ № 107-С, ВИМС, М., 1971.

27. Ферьянчич Ф.А. Микрохимический анализ самородного золота. Труды ЦНИГРИ, вып.77, М., 1967 г.

28. Храпай В.П. В сб. "Пробоотбирание и анализ благородных металлов". Раздел 3. Спектральные методы анализа золота, серебра и их сплавов. "Металлургия", М., 1968, стр. 254-278.

29. Шейнина Г.А., Шейнин А.Б. Применение электронной вычислительной машины для автоматизации массовых спектроаналитических расчетов. Журн.прикл.спектр., № 2, 1967.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52 - Х № 53 - Х	№ 103 - Х
№ 92 - Х	№ 113 - Х
№ 90 - Х	№ 115 - Х
№ 9 - ЯФ	№ 116 - ЯФ
№ 13 - Х	№ 119 - Х

Заказ № 34/76. Л-82568. 12/1-77г.
Объем 1,7 уч.-изд.л. Тираж 900
Ротапринт ОЭП ВИМСа

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	I
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