ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 56859— 2016

РУДЫ МЕДЕСОДЕРЖАЩИЕ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Методы измерений массовой доли золота и серебра

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 368 «Медь»

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации МТК 503 «Медь»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17 февраля 2016 г. № 49-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Характеристики показателей точности измерений 3
4 Пробирно-гравиметрический метод измерений массовой доли золота и серебра 4
5 Метод атомно-абсорбционной спектрометрии измерений массовой доли золота 9
6 Метод атомно-абсорбционной спектрометрии измерений массовой доли серебра 14
Библиография 18

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РУДЫ МЕДЕСОДЕРЖАЩИЕ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Методы измерений массовой доли золота и серебра

Copper and complex ores and products of their processing.
Methods of gold and silver weight fraction measurement

Дата введения — 2017—04—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на медесодержащие и полиметаллические руды и продукты их переработки и устанавливает следующие методы измерений массовой доли золота и серебра:

- пробирно-гравиметрический метод (золото в диапазоне измерений от 0,05 до 500 г/т; серебро — от 1 до 2000 г/т);
- метод атомно-абсорбционной спектрометрии (золото в диапазоне измерений от 0,2 до 1000 г/т; серебро — от 2 до 3000 г/т).

Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений, контролю точности результатов измерений — по ГОСТ 32221, ГОСТ Р 53198, отбор и подготовка проб для измерений — по нормативным документам на конкретную продукцию.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 61—75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 860—75 Олово. Технические условия

ГОСТ 1027—67 Реактивы. Свинец (II) уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 1277—75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3778—98 Свинец. Технические условия

ГОСТ 4168—79 Реактивы. Натрий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4689—94 Изделия огнеупорные периклазовые. Технические условия

ГОСТ 5100—85 Сода кальцинированная техническая. Технические условия

ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия

ГОСТ 5539—73 Глет свинцовый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 6613—86 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 6835—2002 Золото и сплавы на его основе. Марки

ГОСТ 6836—2002 Серебро и сплавы на его основе. Марки

ГОСТ 7657—84 Уголь древесный. Технические условия

ГОСТ 8429—77 Бура. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 10163—76 Реактивы. Крахмал растворимый. Технические условия

ГОСТ 10178—85 Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия

ГОСТ 10360—85 Порошки периклазовые спеченные для изготовления изделий. Технические условия

ГОСТ 10484—78 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13078—81 Стекло натриевое жидкое. Технические условия

ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 19627—74 Гидрохинон (парадиоксибензол). Технические условия

ГОСТ 19790—74 Селитра калиевая техническая (калий азотнокислый технический). Технические условия

ГОСТ 19908—90 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 20448—90 Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. Технические условия

ГОСТ 22159—76 Реактивы. Гидразин дигидрохлорид. Технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28058—89 Золото в слитках. Технические условия

ГОСТ 28595—90 Серебро в слитках. Технические условия

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 32221—2013 Концентраты медные. Методы анализа

ГОСТ Р 52189—2003 Мука пшеничная. Общие технические условия

ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) Вода лабораторная для анализа. Технические условия

ГОСТ Р 53198—2008 Руды и концентраты цветных металлов. Общие требования к методам анализа

ГОСТ Р 53228—2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Характеристики показателей точности измерений

Точность измерений массовой доли золота и серебра соответствует характеристикам, приведенным в таблицах 1 и 2 (при $P = 0,95$).

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 — Значения показателя точности измерений, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений массовой доли золота при доверительной вероятности $P = 0,95$

В граммах на тонну

Диапазон измерений массовой доли золота	Показатель точности ± Δ	Пределы (абсолютные значения)	
		повторяемости r ($n = 3$)	воспроизводимости R
От 0,050 до 0,100 включ.	0,036	0,030	0,050
Св. 0,10 » 0,20 »	0,07	0,08	0,10
» 0,20 » 0,50 »	0,22	0,23	0,32
» 0,5 » 1,0 »	0,4	0,3	0,6
» 1,0 » 2,0 »	0,6	0,4	0,8
» 2,0 » 5,0 »	0,6	0,5	0,9
» 5,0 » 10,0 »	1,6	1,5	2,3
» 10,0 » 15,0 »	2,0	1,8	2,8
» 15,0 » 30,0 »	4,6	3,7	6,5
» 30,0 » 60,0 »	5,7	4,9	7,9
» 60 » 100 »	6	6	9
» 100 » 200 »	11	8	15
» 200 » 400 »	14	13	20
» 400 » 1000 »	20	19	28

Таблица 2 — Значения показателя точности измерений, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений массовой доли серебра при доверительной вероятности $P = 0,95$

В граммах на тонну

Диапазон массовой доли серебра	Показатель точности ± Δ	Пределы (абсолютные значения)	
		повторяемости r ($n = 3$)	воспроизводимости R
От 1,0 до 2,0 включ.	0,7	0,6	1,0
Св. 2,0 » 5,0 »	1,1	1,1	1,6
» 5,0 » 10,0 »	4,3	3,3	6,1
» 10,0 » 20,0 »	6,3	4,7	8,8
» 20,0 » 40,0 »	8,6	6,1	12,4
» 40 » 80 »	11	11	15
» 80 » 150 »	13	12	18
» 150 » 300 »	16	15	22
» 300 » 600 »	25	24	35
» 600 » 1200 »	39	42	55

Окончание таблицы 2

Диапазон массовой доли серебра	Показатель точности ± Δ	Пределы (абсолютные значения)	
		повторяемости r (n = 3)	воспроизводимости R
» 1200 » 1500 »	47	50	66
» 1500 » 2000 »	63	66	88
» 2000 » 3000 »	76	80	108

4 Пробирно-гравиметрический метод измерений массовой доли золота и серебра

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- весы с наибольшим пределом взвешивания 6 г специального класса точности по ГОСТ Р 53228 с дискретностью 0,000001 г;
- весы с наибольшим пределом взвешивания 200 г специального класса точности по ГОСТ Р 53228 с дискретностью 0,001 г;
- весы с наибольшим пределом взвешивания 1000 г высокого класса точности по ГОСТ Р 53228 с дискретностью 0,01 г;
- весы с наибольшим пределом взвешивания 100 кг среднего класса точности по ГОСТ Р 53228;
- изложницу чугунную или стальную;
- наковальню и молоток шлифованные для расковки корольков;
- наковальню и молоток для отбивки сплава;
- коробку шамотовую длиной 180 мм, шириной 80 мм, высотой 30 мм;
- печь муфельную (купеляционную) с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева до 1100 °С;
- печь плавильную, обеспечивающую температуру нагрева 1100 °С;
- печь для обжига, обеспечивающую температуру нагрева 700 °С;
- печь для прокаливания, обеспечивающую температуру нагрева 600 °С;
- щипцы для тиглей, капелей;
- печь электрическую с закрытой спиралью;
- плиту нагревательную по [1], обеспечивающую температуру нагрева не менее 350 °С или аналогичную;
- баню водяную;
- колбы мерные 2–100–2, 2–1000–2 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн-2–250–29/32 ТХС, Кн-2–1000–45/40 ТХС по ГОСТ 25336;
- стаканы В-1–800 ТХС по ГОСТ 25336;
- пипетки не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336;
- мензурки, цилиндры по ГОСТ 1770;
- тигли и чашки фарфоровые по ГОСТ 9147;
- лодочки шамотовые или фарфоровые;
- тигли шамотовые вместимостью 500 $см^3$;
- сито с сеткой по ГОСТ 6613;
- шкаф сушильный с электрообогревом и терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до 110 °С.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- капели магнезитовые, приготовленные из смеси, состоящей из 85 % порошка периклазового или порошка магнезитового и 15 % портландцемента, измельченных до размера частиц, проходящих через сито с сеткой 0071 К, с добавлением 10 % воды. Перед употреблением капели должны быть высушены.

Примечание — Допускается изготовление капелей другого состава, обеспечивающих проведение измерений с установленной погрешностью;

- порошок периклазовый по ГОСТ 10360 марок ППИ-88, ППИ-91, ППТИ-92;
- порошок магнезитовый из магнезитового кирпича по ГОСТ 4689;
- портландцемент по ГОСТ 10178;
- стекло жидкое по ГОСТ 13078;
- натрий хлористый по ГОСТ 4233, раствор массовой концентрации 100 г/дм^3;
- свинец уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 1027, раствор массовой концентрации 100 г/дм^3;
- глет свинцовый по ГОСТ 5539 марки Г1 или свинец (II) оксид по [2];
- соду кальцинированную техническую по ГОСТ 5100;
- фольгу свинцовую из свинца по ГОСТ 3778;
- крахмал по ГОСТ 10163;
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709 или воду для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501;
- кислоту уксусную по ГОСТ 61;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461 и разбавленную в соотношении 1:1, 1:7;
- кислоту серную по ГОСТ 4204 и разбавленную в соотношении 1:1;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118 и разбавленную в соотношении 1:1, 1:300;
- смесь кислот соляной и азотной в соотношении 3:1;
- кислоту золотохлористоводородную в ампулах;
- гидразин дигидрохлорид по ГОСТ 22159, раствор массовой концентрации 200 г/дм^3;
- уголь древесный по ГОСТ 7657;
- муку пшеничную хлебопекарную по ГОСТ Р 52189;
- натрий азотнокислый по ГОСТ 4168;
- гидрохинон по ГОСТ 19627, раствор молярной концентрации 0,007 моль/дм^3;
- ортодианизидин, индикатор: растворяют 0,5 г индикатора в смеси 200 см^3 воды и 2 см^3 соляной кислоты, разбавляют водой до 500 см^3;
- селитру калиевую по ГОСТ 19790;
- золото по ГОСТ 6835 или другим нормативным документам;
- раствор золота массовой концентрации 1 мг/см^3;
- серебро по ГОСТ 6836 или другим нормативным документам;
- буру техническую по ГОСТ 8429;
- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные.

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другим нормативным документам, при условии обеспечения ими метрологических характеристик результатов измерений, приведенных в методике измерений.

4.2 Метод измерений

Метод основан на тигельной плавке навески продукта либо непосредственно с шихтой при температуре от 1000 °С до 1100 °С, либо после предварительного прокаливания при температуре от 450 °С до 550 °С и обезмеживании прокаленной навески продукта в серной кислоте.

Полученный свинцовый сплав, содержащий золото и серебро, подвергают окислительному плавлению при температуре от 950 °С до 1000 °С. Массовую долю золота и серебра, полученных путем купеляции, определяют гравиметрическим методом.

4.3 Подготовка к выполнению измерений

4.3.1 При приготовлении раствора золота массовой концентрации 1 мг/см^3 навеску золота массой 0,1000 г, взятую на весах с наибольшим пределом взвешивания 6 г, помещают в стакан вместимостью 100 (150) см^3, приливают 10 см^3 смеси соляной и азотной кислот (3:1) и растворяют при нагревании на водяной бане. После удаления оксидов азота раствор выпаривают до влажных солей. Добавляют от 2 до 3 см^3 соляной кислоты и снова выпаривают до влажных солей. Приливают от 15 до 20 см^3 раствора соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, нагревают до растворения солей, прибавляют 0,1 г хлористого натрия, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3,

доливают раствором соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, до метки и перемешивают. 1 $см^3$ раствора соответствует 1 мг золота. Более разбавленный раствор готовят соответствующим разбавлением основного раствора.

4.3.2 При приготовлении раствора гидрохинона молярной концентрации 0,007 моль/$дм^3$ навеску гидрохинона массой 0,8372 г растворяют в 400 $см^3$ воды с добавлением 20 $см^3$ соляной кислоты, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доливают водой до метки. Массовую концентрацию раствора гидрохинона проверяют по раствору золота массовой концентрации 1 мг/$см^3$ (III).

Для этого точную аликвоту раствора золота объемом от 3 до 5 $см^3$ помещают в фарфоровый тигель, выпаривают содержимое на водяной бане почти досуха (избегая пересушивания). Затем в тигель приливают 0,5 $см^3$ соляной кислоты и снова выпаривают на водяной бане почти досуха. Обработку соляной кислотой повторяют. После этого в тигель добавляют 1 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:300, две-три капли индикатора ортодианизидина и через 5 мин титруют раствором гидрохинона молярной концентрации 0,007 моль/$дм^3$ до исчезновения розовой окраски раствора.

Массовую концентрацию раствора гидрохинона C, выраженную в граммах золота на 1 $см^3$, г/$см^3$, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{C_{Au} V_0}{V}, \quad (1)$$

где C_{Au} — массовая концентрация раствора гидрохинона по золоту, г/$см^3$;

V_0 — объем аликвоты раствора золота, взятый для титрования, $см^3$;

V — объем раствора гидрохинона, пошедший на титрование раствора, $см^3$.

4.3.3 При приготовлении раствора уксуснокислого свинца массовой концентрации 100 г/$дм^3$ навеску соли массой 10 г растворяют в прокипяченной воде, содержащей 0,1 $см^3$ уксусной кислоты, доводят объем раствора до 100 $см^3$ и перемешивают.

4.4 Выполнение измерений

4.4.1 Через все стадии измерений проводят холостой опыт на чистоту реактивов.

Навеску пробы массой 50 (100) г (в зависимости от состава анализируемой пробы), взятую на весах специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г, помещают в низкий широкий фарфоровый тигель или фарфоровую чашку, или шамотовую (фарфоровую) лодочку и прокаливают при температуре от 450 °С до 550 °С в течение от 2 до 4 ч, периодически осторожно перемешивая во избежание спекания до исчезновения угольков.

Прокаленную навеску переносят в коническую колбу (стакан) вместимостью 1000 $см^3$, приливают 60 $см^3$ воды и осторожно при постоянном перемешивании добавляют 200 $см^3$ серной кислоты. Раствор нагревают при температуре от 150 °С до 250 °С в течение от 1 до 2 ч, перемешивая стеклянной палочкой.

Если навеску не прокаливают, ее помещают в коническую колбу (стакан) вместимостью 750 (800) $см^3$, приливают 400 $см^3$ серной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, и нагревают при температуре от 150 °С до 250 °С в течение от 3 до 4 ч.

Раствор, полученный любым из предложенных способов, охлаждают, разбавляют водой до 600 $см^3$, перемешивают. Раствор снова нагревают и прибавляют при непрерывном перемешивании 15 или 30 $см^3$ (в зависимости от величины навески) раствора хлористого натрия, 5 или 10 $см^3$ раствора уксуснокислого свинца и кипятят в течение от 5 до 10 мин. Стенки колбы (стакана) обмывают водой. Содержимое разбавляют водой до 750 $см^3$ и оставляют до коагуляции осадка на 30—60 мин в темном месте, после чего фильтруют через плотный фильтр. Колбу (стакан) и осадок на фильтре промывают водой два-три раза.

Фильтр с осадком сушат при температуре 100 °С, затем сжигают при температуре 450 °С и после охлаждения остаток переносят в шихту для сплавления, состоящую из:

- от 50 до 70 г глета (оксида свинца) (в зависимости от состава анализируемой пробы),
- от 1,5 до 2 г угля (или 5 г муки),
- от 80 до 90 г соды,
- 25 г буры и перемешивают.

Полученную смесь высыпают в бумажный пакет и помещают в шамотный тигель, засыпают сверху тонким слоем буры. Тигель помещают в плавильную печь и выдерживают при температуре от 1000 °С до 1100 °С в течение 45—60 мин, после чего выливают содержимое в изложницу.

После охлаждения отделяют свинцовый сплав от шлака, придают сплаву форму кубика (масса веркблея должна быть от 35 до 45 г), помещают в купеляционную или муфельную печь (в которой имеется возможность притока воздуха) на капель, предварительно нагретую в муфельной печи в течение 10—15 мин при температуре от 950 °С до 980 °С, и выдерживают при закрытой дверце муфельной печи 15 мин до расплавления свинца. Затем процесс купелирования ведут при подаче воздуха до полного окисления свинца, не допуская снижения температуры ниже 950 °С.

После этого капель извлекают из муфельной (купеляционной) печи, охлаждают, очищают королек от приставших частичек капели, расплющивают на наковальне в пластинку и взвешивают на весах специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 6 г.

Пластинку переносят в фарфоровый тигель, приливают на две трети объема тигля азотную кислоту, разбавленную в соотношении 1:7, нагретую до температуры 60 °С — 70 °С, и растворяют, избегая кипения, в течение 20—25 мин до образования золотой корточки. Затем раствор сливают декантацией, добавляют не более половины объема тигля азотной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, нагретой до температуры 60 °С — 70 °С и растворяют в течение 20—25 мин, раствор сливают из тигля и промывают золотую корточку горячей водой, высушивают, прокаливают при температуре от 500 °С до 600 °С в течение 3—5 мин, охлаждают и взвешивают на весах специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 6 г. Масса корточки составляет массу золота.

4.4.2 Допускается дальнейшее определение золота титриметрическим методом. Для этого золотую корточку помещают в фарфоровый тигель, приливают 4 $см^3$ смеси азотной и соляной кислот (3:1) и выпаривают содержимое на водяной бане почти досуха (избегая пересушивания). Затем в тигель приливают 0,5 $см^3$ соляной кислоты и снова выпаривают на водяной бане почти досуха. Обработку соляной кислотой повторяют. После этого в тигель добавляют 1 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:300, две-три капли индикатора ортодианизидина и через 5 мин титруют из микробюретки раствором гидрохинона молярной концентрации 0,007 моль/$дм^3$ до исчезновения розовой окраски раствора.

При соотношении в золото-серебряном корольке серебра и золота менее чем 3:1, к корольку следует добавлять металлическое серебро в количестве, дающем соотношение серебра и золота 4:1 или 5:1. Затем королек вместе с серебром завертывают в свинцовую фольгу массой от 2 до 3 г, ставят в муфельную (купеляционную) печь и далее анализ продолжают, как указано в 4.4.1.

4.4.3 Одновременно с анализом выполняют два холостых опыта для определения потерь при купелировании (если в руде серебра менее 400 г/т, холостой опыт не проводят). Для этой цели массу серебра, соответствующую ожидаемой в анализируемой руде, завертывают в свинцовую фольгу массой от 30 до 35 г и купелируют, как указано в 4.4.1. Потери серебра при купелировании при проведении холостого опыта прибавляют к результатам анализа пробы. Определяют массовую долю серебра в глете (оксиде свинца) и свинцовой фольге, и результат вычитают из результата анализа пробы.

Для определения массовой доли золота и серебра непосредственно с шихтой навеску продукта массой 50 (100) г (в зависимости от состава анализируемой пробы) смешивают с 40 г глета (оксида свинца), 70 г соды, 30 г буры, 3 г крахмала (угля, муки).

Примечание — Допускается проводить процесс без обезмеживания при массовой доле меди не более 15 % (масса навески пробы 50 г).

Для окисленных материалов в шихту вводят древесный уголь или муку по расчету предварительной плавки, для сульфидных — добавляют селитру, с расчетом получения веркблея массой от 35 до 45 г.

Массу селитры X, г, вычисляют по формуле

$$X = \frac{3{,}5\, X_1\, m}{m}, \qquad (2)$$

где 3,5 — количество селитры, необходимое для окисления 1 % серы, г;

X_1 — массовая доля серы в пробе, %;

m — масса навески пробы, г.

Полученную смесь высыпают в бумажный кулек, помещают в шамотовый тигель и плавят в печи при температуре от 950°С до 1050 °С в течение 30—45 мин. Затем содержимое тигля выливают в изложницу и далее анализ проводят, как указано в 4.4.1.

4.5 Обработка результатов измерений

4.5.1 Массовую долю золота X, г/т, при использовании пробирно-гравиметрического метода вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_2\,1000}{m}, \tag{3}$$

где m_2 — масса корточки золота, мг;

m — масса навески пробы, г.

Массовую долю золота X_1, г/т, при использовании пробирно-гравиметрического метода (при титриметрическом окончании определения) вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{CV\,100}{m}\,10000, \tag{4}$$

где C — массовая концентрация раствора гидрохинона по золоту, г/см^3;

V — объем раствора гидрохинона, пошедший на титрование, см^3;

m — масса навески пробы, г.

Массовую долю серебра X_2, г/т, при использовании пробирно-гравиметрического метода вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(m_1 - m_2 + m_3 - m_4)\,1000}{m}, \tag{5}$$

где m_1 — суммарная масса королька золота и серебра, мг;

m_2 — масса корточки золота, мг;

m_3 — потеря массы серебра при купелировании при проведении холостого опыта, мг;

m_4 — масса серебра, содержащаяся в глете (оксиде свинца) и свинцовой фольге, мг;

m — масса навески продукта, г.

4.5.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение трех параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0{,}95$) предела повторяемости r, приведенных в таблицах 1 и 2.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

4.5.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблицах 1 и 2. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 5.3.3).

5 Метод атомно-абсорбционной спектрометрии измерений массовой доли золота

5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрометр атомно-абсорбционный с пламенным атомизатором и источником излучения на золото;
- компрессор воздушный;
- весы с наибольшим пределом взвешивания 200 г специального класса точности по ГОСТ Р 53228 с дискретностью 0,0001 г;
- плиту нагревательную по [1], обеспечивающую температуру нагрева не менее 350 °С или аналогичную;
- печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева до 1100 °С;
- колбы мерные 2–25–2, 2–50–2, 2–100–2, 2—200–2, 2–250–2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770;
- стаканы В-1—250 ТХС, В-1—400 ТХС, В-1—600 ТХС по ГОСТ 25336;
- колбы Кн-2—250—19/26 ТХС по ГОСТ 25336;
- посуда (чашки, тигли) из стеклоуглерода марки СУ-2000 по [4];
- пипетки с одной отметкой 2–2–5, 2–2–10 по ГОСТ 29169;
- пипетки градуированные 1–1–2–1, 1–1–2–2, 1–1–2–5, 1–2–2–10 по ГОСТ 29227;
- стекла часовые;
- тигли (лодочки), крышки фарфоровые по ГОСТ 9147;
- тигли кварцевые по ГОСТ 19908;
- цилиндры 1(2)–10–2, 1(2)–25–2, 1(2)–100–2 по ГОСТ 1770;
- мензурки 50, 100 по ГОСТ 1770;
- шкаф сушильный с электрообогревом и терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до 110 °С;
- баню водяную;
- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336;
- стандартные образцы состава ионов золота, состава руд, продуктов их переработки, состав которых соответствует области применения данного стандарта, с аттестованным значением золота в соответствии с ГОСТ 8.315.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709 или воду для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501;
- воздух, сжатый под давлением $2 \cdot 10^2$ — $6 \cdot 10^2$ КПа;
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261, разбавленную в соотношении 5:95, 5:100, 10:100 и молярной концентрации 1 моль/дм^3;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125;
- смесь соляной и азотной кислот (3:1);
- кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную в соотношении 1:1;
- натрий хлористый по ГОСТ 4233, раствор массовой концентрации 350 г/дм^3;
- олово двухлористое 2-водное по [5], раствор массовой концентрации 100 г/дм^3;
- золото металлическое по ГОСТ 6835 или по ГОСТ 28058;
- гидразин дигидрохлорид (гидразин солянокислый) по ГОСТ 22159, свежеприготовленный раствор массовой концентрации 100 г/дм^3;
- теллур металлический специальной чистоты по [6], [7] или другим нормативным документам, раствор массовой концентрации 1 г/дм^3;
- олово металлическое по ГОСТ 860;
- бумагу фильтровальную лабораторную по ГОСТ 12026 марки ФМ;
- фильтры обеззоленные по [3], или аналогичные.

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другим нормативным документам, при условии обеспечения ими метрологических характеристик результатов измерений, приведенных в настоящем стандарте.

5.2 Метод измерений

Метод основан на измерении атомного поглощения резонансных линий золота при длинах волн 242,8 или 267,6 нм после введения анализируемого раствора в пламя «воздух—ацетилен». Переведение пробы в раствор осуществляют кислотной обработкой навески пробы. Концентрирование золота и отделение от мешающих компонентов проводят осаждением его в виде металла совместно с металлическим теллуром.

5.3 Подготовка к выполнению измерений

5.3.1 Приготовление растворов известной концентрации

Приготовление раствора золота А массовой концентрации 1 мг/см^3: навеску золота массой 0,1000 г, взятую на весах с наибольшим пределом взвешивания 6 г, помещают в стакан вместимостью 100 (150) см^3, растворяют в 20 см^3 смеси соляной и азотной кислот (3:1), при умеренном нагревании или нагревании на водяной бане. После растворения металла и удаления оксидов азота приливают 1 см^3 раствора хлористого натрия и упаривают до влажных солей, не перекаливая. Добавляют от 5 до 10 см^3 соляной кислоты и снова выпаривают до влажных солей. Операцию повторяют еще раз и далее растворяют соли в соляной кислоте молярной концентрации 1 моль/дм^3. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают соляной кислотой, разбавленной в соотношении 10:100 до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора А — один год.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации золота 0,01 мг/см^3 1 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают соляной кислотой молярной концентрации 1 моль/дм^3 до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора В массовой концентрации золота 0,001 мг/см^3 10 см^3 раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают соляной кислотой молярной концентрации 1 моль/дм^3 до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора Б не более 10 дней, раствор В применяют свежеприготовленным.

5.3.2 При приготовлении раствора теллура массовой концентрации 1 г/дм^3 1,0 г теллура растворяют в 15 см^3 смеси соляной и азотной кислот (3:1). Раствор выпаривают до влажных солей, два раза обрабатывают 10 см^3 соляной кислоты до влажных солей. Соли растворяют в 50 см^3 соляной кислоты при умеренном нагревании. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора — один год.

5.3.3 При приготовлении раствора двухлористого олова массовой концентрации 100 г/дм^3 в стакан вместимостью 600 см^3 приливают 250 см^3 соляной кислоты, затем небольшими порциями при постоянном перемешивании добавляют 100 г соли двухлористого олова, нагревают раствор на водяной бане до полного растворения соли. Полученный раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки, перемешивают, прибавляют две гранулы металлического олова.

Срок хранения раствора — один месяц.

5.3.4 При приготовлении раствора солянокислого гидразина (гидразина дигидрохлорида) массовой концентрации 100 г/дм^3 10 г соли растворяют в 100 см^3 воды.

Раствор применяют свежеприготовленным.

5.3.5 Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм^3

В мерную колбу, вместимостью 1000 см^3 помещают 86 см^3 соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор пригоден для применения в течение одного месяца.

5.3.6 Построение градуировочного графика

В стаканы вместимостью 250 см^3 или 400 см^3 помещают аликвоты раствора В, равные: 0; 2,0; 4,0; 5,0; 10,0; 20,0 см^3 и аликвоты раствора Б, равные 5,0 и 10,0; 20,0 см^3, что соответствует 0; 0,002; 0,004;

0,005; 0,010; 0,020; 0,05; 0,1; 0,2 мг золота. Затем прибавляют 15 $см^3$ соляной кислоты, 60 $см^3$ воды, 2 $см^3$ фильтробумажной массы, от 1 до 2 $см^3$ раствора теллура, 15 $см^3$ раствора солянокислого гидразина. Раствор нагревают, не доводя до кипения, до начала выпадения осадка (раствор окрашивается в сиреневый цвет). Затем приливают 5 $см^3$ раствора двухлористого олова и выдерживают на теплой плите для коагуляции осадка в течение 10 мин. Затем осадок отфильтровывают через фильтр «желтая или красная лента», промывают четыре раза горячим раствором соляной кислоты, разбавленной в соотношении 5:100 или 10:100 и два раза горячей водой. Фильтр с осадком помещают в кварцевый тигель, высушивают и озоляют в муфельной печи при температуре от 600 °С до 650 °С до полного сгорания фильтра и теллура металлического. После охлаждения тигля к остатку приливают 3 $см^3$ соляной кислоты и 1 $см^3$ азотной кислоты. Раствор выпаривают до влажных солей, приливают 2 $см^3$ соляной кислоты и процедуру выпаривания повторяют. Приливают 2 $см^3$ соляной кислоты, 10 $см^3$ воды и нагревают до растворения солей. Затем раствор охлаждают, переводят в мерную колбу, вместимостью 50 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

Примечания

1 Аликвоты растворов золота известной концентрации и содержание золота в градуировочных растворах носят рекомендательный характер и зависят от характеристик атомно-абсорбционного спектрометра и интервала определяемых концентраций. Для построения градуировочного графика допускается использовать от трех до семи градуировочных растворов, но не менее трех.

2 Допускается приготовление градуировочных растворов с применением стандартных образцов с аттестованным значением золота. В этом случае подготовку градуировочных растворов проводят в соответствии с 5.4.

Измерение значения абсорбции золота в градуировочных растворах, построение градуировочных графиков, обработку и хранение результатов градуировки проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект атомно-абсорбционного спектрофотометра. Для этого включают спектрометр и настраивают управляющую программу в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Градуировочные растворы распыляют в пламени «воздух — ацетилен».

Выполняют не менее двух измерений аналитических сигналов измеряемого компонента в каждом градуировочном растворе.

Градуировочные графики получают в координатах: среднее значение интенсивности — концентрация определяемого компонента, мг/$см^3$ или г/т, в пересчете на определенную (номинальную) навеску.

5.4 Порядок выполнения измерений

5.4.1 Измерение выполняют из трех навесок. Через все стадии измерений проводят холостой опыт на загрязнение реактивов.

5.4.2 Предварительная обработка материала пробы

Если проба содержит органические вещества, углерод или сульфидную серу, навеску пробы предварительно обжигают. Навеску пробы массой от 1 до 10 г в соответствии с таблицей 3, взятую с точностью до четвертого десятичного знака, помещают в фарфоровый тигель и проводят обжиг в муфельной печи при температуре от 550 °С до 650 °С в течение 1,5 или 2 ч, начиная с комнатной температуры. Для наиболее полного удаления основной массы серы, углерода и других органических веществ содержимое тигля необходимо перемешивать. Для этого тигель вынимают из муфеля, дают остыть, содержимое перемешивают и продолжают обжиг еще в течение 1 ч. Тигель охлаждают, затем содержимое тигля пересыпают в стакан вместимостью 250 $см^3$ или 400 $см^3$ или стеклоуглеродную чашку и продолжают анализ, выбирая способ разложения в соответствии с 5.4.3 в зависимости от анализируемого материала.

5.4.3 Масса навески пробы и объем разведения в зависимости от массовой доли золота приведены в таблице 3.

Таблица 3

Массовая доля золота, г/т	Рекомендуемая масса навески пробы, г	Объем мерной колбы, $см^3$
От 0,2 до 5,0	7—10	25
От 1,0 до 10,0	5—7	25
От 5,0 до 50,0	2—5	25

Окончание таблицы 3

Массовая доля золота, г/т	Рекомендуемая масса навески пробы, г	Объем мерной колбы, $см^3$
От 10 до 200	1—2	50
От 20 до 300	1—2	100
От 100 до 1000	1—2	200, 250
Примечание — Данные сведения носят рекомендательный характер и могут быть изменены в зависимости от чувствительности атомно-абсорбционного спектрометра, однородности анализируемого материала и т. д. Если необходимо, проводят дополнительное разбавление раствора. Для этого аликвоту анализируемого раствора 5 (10) $см^3$ помещают в мерную колбу вместимостью 25 (50,100) $см^3$, доливают раствором соляной кислоты, разбавленной в соотношении 5:95 до метки и перемешивают.		

Навеску пробы растворяют одним из изложенных ниже способов:

а) навеску пробы массой от 1 до 10 г, взятую с точностью до четвертого десятичного знака помещают в стакан вместимостью 250 $см^3$ или 400 $см^3$, приливают от 40 до 60 $см^3$ свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот (3:1) и растворяют под стеклом при умеренном нагревании в течение 40—60 мин;

б) навеску пробы массой в соответствии с таблицей 3, взятую с точностью до четвертого десятичного знака, помещают в стакан вместимостью 250 $см^3$ или 400 $см^3$, (в пробе высокое содержание соединений железа) приливают 50 $см^3$ соляной кислоты, закрывают крышкой или часовым стеклом (фарфоровой крышкой) и ведут растворение при нагревании, не допуская кипения и упаривания раствора. После растворения основной массы железа к раствору добавляют 15 $см^3$ азотной кислоты и продолжают растворение от 40 до 60 мин;

в) в присутствии значительных количеств кремния (при навеске образца от 1 до 5 г, взятой с точностью до четвертого десятичного знака, массовая доля оксида кремния (IV) выше 20 % или при навеске образца от 5 до 10 г, взятой с точностью до четвертого десятичного знака, массовая доля оксида кремния (IV) выше 10 %) навеску пробы помещают в стеклоуглеродную чашку (тигель) вместимостью 50 $см^3$, приливают от 20 до 30 $см^3$ фтористоводородной, от 5 до 10 $см^3$ азотной и 5 $см^3$ серной, разбавленной в соотношении 1:1, нагревают раствор и упаривают до паров серной кислоты.

Чашку (тигель) охлаждают. В чашку (тигель), приливают от 40 до 50 $см^3$ смеси соляной и азотной кислот (3:1) и при умеренном нагревании выдерживают от 40 до 60 мин.

Допускается использование других способов разложения навески, обеспечивающих полное переведение аналита в раствор.

5.4.4 Подготовка пробы к измерению

Раствор, полученный одним из способов, описанных в 5.4.3, разбавляют водой до 80 $см^3$, нагревают до растворения солей и фильтруют от остатка, используя один или два фильтра «желтая» или «синяя лента». Фильтрат собирают в стакан вместимостью 250 $см^3$ или 400 $см^3$. Остаток на фильтре промывают от трех до пяти раз горячей соляной кислотой, разбавленной в соотношении 5:95, и от трех до пяти раз горячей водой. Фильтр с остатком отбрасывают.

Если остаток окрашен в черный или бурый цвет от невыгоревшего угля или неразложившихся оксидов железа, фильтр с осадком помещают в фарфоровый или кварцевый тигель, и выдерживают в муфельной печи при температуре от 550 °С до 650 °С до полного озоления фильтра и остатков угля. К остатку в тигле приливают 15 $см^3$ соляной кислоты, накрывают тигель крышкой (стеклом) и выдерживают на теплой плите при умеренном нагревании в течение 20 мин. Затем снимают тигель с плиты, дают остыть, снимают крышку (стекло), прибавляют 5 $см^3$ азотной кислоты, вновь накрывают тигель и продолжают растворение остатка при умеренном нагревании в течение 20 мин. Затем тигель снимают с плиты, обмывают крышку (стекло) небольшим количеством воды, к содержимому тигля приливают 20 $см^3$ воды и фильтруют раствор через фильтр «синяя лента», присоединяя фильтрат к основному раствору. Остаток промывают раствором соляной кислоты и горячей водой, как указано выше.

В полученный раствор приливают 1 $см^3$ раствора хлористого натрия и упаривают до влажных солей при умеренном нагревании, не перекаливая. Остаток дважды обрабатывают 10 $см^3$ соляной кислоты, каждый раз упаривая до влажных солей. Затем в стакан приливают 15 $см^3$ соляной кислоты, от 70 до 80 $см^3$ воды, нагревают до растворения солей, приливают 2 $см^3$ фильтробумажной массы, от 1 до 2 $см^3$ раствора теллура, 15 $см^3$ раствора солянокислого гидразина. Раствор нагревают под крышкой (стеклом) до восстановления основной массы железа (до исчезновения ярко-желтой окраски) и (или)

выделения черного осадка металлического теллура. Затем приливают раствор двухлористого олова до полного восстановления железа и избыток от 3 до 5 см^3. Раствор с осадком выдерживают в течение 10 мин на теплой плите для коагуляции осадка. Затем осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», промывают три-четыре раза раствором горячей соляной кислоты, разбавленной в соотношении 5:95, и два-три раза горячей водой. Фильтр с осадком помещают в кварцевый тигель, высушивают и озоляют в муфельной печи при температуре от 600 °С до 650 °С до полного сгорания фильтра и металлического теллура. После охлаждения тигля к остатку приливают 3 см^3 соляной кислоты и 1 см^3 азотной кислоты. Раствор выпаривают до влажных солей, приливают 2 см^3 соляной кислоты и вновь выпаривают до влажных солей. Приливают от 1 до 8 см^3 соляной кислоты (см. таблицу 4), от 10 до 15 см^3 воды, раствор нагревают до растворения солей и после охлаждения переливают в мерную колбу соответствующей вместимости (см. таблицу 3), доливают водой до метки и перемешивают. В случае необходимости дают раствору отстояться.

Таблица 4 — Объем разведения пробы и объем соляной кислоты

Объем соляной кислоты, см^3	Объем мерной колбы (объем разведения), см^3
1	25
2	50
4	100
8	200; 250

5.4.5 Проведение измерений

Измерение значения абсорбции золота проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект атомно-абсорбционного спектрометра. Для этого включают спектрометр и управляющую программу в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Анализируемые растворы распыляют в пламени «воздух — ацетилен». Выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала золота в каждом растворе при длине волны 242,8 нм или 267,6 нм и для расчета берут среднеарифметическое значение. При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показания прибора. В случае необходимости для уменьшения значения абсорбции допускается уменьшать оптический путь луча через измеряемую зону поворотом горелки.

Примечание — Допускается применение других длин волн при условии обеспечения требуемых метрологических характеристик.

5.5 Обработка результатов измерений

5.5.1 Расчет и хранение результатов измерений проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект атомно-абсорбционного спектрометра.

Результаты измерений золота в анализируемой пробе X, г/т, с учетом массы навески и разведения рассчитывают и хранят в управляющей программе атомно-абсорбционного спектрометра.

5.5.2 Если результаты измерений представлены в виде концентрации золота в измеряемом растворе (мг/см^3), то массовую долю золота X, г/т, в анализируемой пробе вычисляют по формуле

$$X = \frac{CV1000}{m}, \qquad (6)$$

где C — массовая концентрация золота, найденная по градуировочному графику, с учетом значения холостого опыта, мг/см^3;

V — объем анализируемого раствора, см^3;

m — масса навески пробы, г.

5.5.3 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение трех параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не пре-

вышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r, приведенных в таблице 1.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

5.5.4 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 1. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 5.3.3).

6 Метод атомно-абсорбционной спектрометрии измерений массовой доли серебра

6.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрометр атомно-абсорбционный с пламенным атомизатором и источником излучения на серебро;
- компрессор воздушный;
- весы с наибольшим пределом взвешивания 200 г специального класса точности по ГОСТ Р 53228 с дискретностью 0,0001 г;
- плиту нагревательную по [1], обеспечивающую температуру нагрева не менее 350 °С или аналогичную;
- печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева до 1100 °С;
- шкаф сушильный с электрообогревом и терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до 110 °С;
- колбы мерные 2–100–2, 2–200–2, 2–250–2, 2–1000–2 по ГОСТ 1770;
- стаканы В-1–250 ТХС, В-1–400, ТХС В-1–1000 ТХС по ГОСТ 25336;
- колбы Кн-2–250–19/26 ТХС по ГОСТ 25336;
- посуда из стеклоуглерода марки СУ-2000;
- пипетки с одной отметкой 2–2–5, 2–2–10 по ГОСТ 29169;
- пипетки градуированные 1–1–2–1, 1–1–2–2, 1–1–2–5, 1–2–2–10 по ГОСТ 29227;
- стекла часовые;
- тигли (лодочки), крышки фарфоровые по ГОСТ 9147;
- тигли кварцевые по ГОСТ 19908;
- цилиндры 1(2)–10–2, 1(2)–25–2, 1(2)–100–2 по ГОСТ 1770;
- мензурки 50, 100 по ГОСТ 1770;
- чашки (тигли) стеклоуглеродные по [4];
- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336;
- стандартные образцы состава ионов серебра, состава руд, продуктов их переработки, состав которых соответствует области применения данного стандарта, с аттестованным значением серебра в соответствии с ГОСТ 8.315.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709 или воду для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501;
- воздух, сжатый под давлением $2 \cdot 10^2$ — $6 \cdot 10^2$ КПа;
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125, разбавленную в соотношении 1:1, 5:95, 1:20;
- смесь соляной и азотной кислот (3:1);
- кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484;
- кислоту хлорную по [8];
- серебро азотнокислое по ГОСТ 1277;
- серебро металлическое по ГОСТ 6836 или по ГОСТ 28595;
- фильтры обеззоленные по [3] или аналогичные.

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другим нормативным документам, при условии обеспечения ими метрологических характеристик результатов измерений, приведенных в настоящем стандарте.

6.2 Метод измерений

Метод основан на измерении атомного поглощения резонансных линий серебра при длине волны 328,1 нм после введения анализируемого раствора в пламя «воздух—ацетилен».

6.3 Подготовка к выполнению измерений

6.3.1 Приготовление растворов известной концентрации

Приготовление раствора серебра А массовой концентрации 1,0 мг/см^3: навеску серебра массой 1,0000 г или 1,5748 г азотнокислого серебра помещают в стакан вместимостью 1000 см^3, приливают 50 см^3 азотной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, растворяют при слабом нагревании. После растворения навески раствор охлаждают, обмывают стенки стакана водой, приливают 50 см^3 азотной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, разбавляют водой до 300—400 см^3, перемешивают, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора А — один год. Раствор хранят в темном месте.

Приготовление раствора Б массовой концентрации 0,1 мг/см^3: 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 20 см^3 азотной кислоты и доливают водой до метки. Закрывают колбу пробкой и перемешивают.

Срок хранения раствора Б — три месяца. Раствор хранят в темном месте.

Приготовление раствора В массовой концентрации 0,01 мг/см^3: 10 см^3 раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 20 см^3 азотной кислоты и доливают водой до метки. Закрывают колбу пробкой и перемешивают.

Раствор применяют свежеприготовленным.

Примечание — При использовании метода разложения по 6.4.3.2 и 6.4.3.3 растворы Б и В готовят на соляной кислоте. Для этого вместо 20 см^3 азотной кислоты приливают 20 см^3 соляной кислоты и продолжают процедуру, как указано выше.

6.3.2 Построение градуировочного графика

В ряд мерных колб, вместимостью 100 см^3 каждая, помещают соответственно 0,2; 0,5; 1,0; 5,0 раствора В и 1,0; 2,0; 4,0; 5,0 раствора Б. Приливают 20 см^3 азотной кислоты (при использовании метода разложения по 6.4.3.1) или 20 см^3 соляной кислоты (при использовании метода разложения 6.4.3.2 или 6.4.3.3), доливают водой до метки и перемешивают. Полученные растворы содержат 0,00002; 0,00005; 0,0001; 0,0005; 0,001; 0,002; 0,004; 0,005 мг/см^3 серебра.

Примечания

1 Концентрации градуировочных растворов носят рекомендательный характер и зависят от характеристик используемого атомно-абсорбционного прибора, интервала определяемых концентраций. Для построения градуировочного графика допускается использовать от трех до семи градуировочных растворов, но не менее трех.

2 Допускается приготовление градуировочных растворов с применением стандартных образцов с аттестованным значением серебра. В этом случае подготовку градуировочных растворов проводят в соответствии с пунктом 6.4.

Измерение значения абсорбции серебра в градуировочных растворах, построение градуировочных графиков, обработку и хранение результатов градуировки проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект атомно-абсорбционного спектрометра. Для этого включают спектрометр и настраивают управляющую программу в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Градуировочные растворы распыляют в пламени «воздух — ацетилен». Выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала серебра в каждом градуировочном растворе при длине волны 328,1 нм.

Примечание — Допускается применение других длин волн при условии обеспечения требуемых метрологических характеристик.

Градуировочные графики получают в координатах: среднее значение интенсивности — концентрация определяемого компонента (мг/см^3 или г/т в пересчете на определенную навеску).

6.4 Порядок выполнения измерений

6.4.1 Измерение выполняют из трех навесок. Через все стадии измерений проводят холостой опыт на чистоту реактивов.

6.4.2 Масса навески пробы и объем разведения в зависимости от массовой доли серебра приведены в таблице 5.

Таблица 5

Массовая доля серебра, г/т	Рекомендуемая масса навески пробы, г	Объем мерной колбы, $см^3$
От 2 до 20 включ.	2	100
Св. 10 » 100 »	1—0,5	100
» 50 » 200 »	0,5	100 или 200
» 150 » 1000 »	0,1	100 или 200
» 1000 » 3000 »	0,1	200 или 250
Примечание — Данные сведения носят рекомендательный характер и могут быть изменены в зависимости от чувствительности атомно-абсорбционного спектрометра, однородности анализируемого материала и т. д. Если необходимо, проводят дополнительное разбавление раствора. Для этого аликвоту анализируемого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают азотной кислотой, разбавленной в соотношении 5:95, до метки и перемешивают.		

6.4.3 Навеску пробы растворяют одним из изложенных ниже способов:

6.4.3.1 Навеску пробы (сульфидный материал) массой, установленной в зависимости от массовой доли серебра (в соответствии с таблицей 5), взятую с точностью до четвертого десятичного знака, помещают в стакан вместимостью 250 $см^3$ или 400 $см^3$, смачивают водой, приливают от 20 до 25 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, и закрывают часовым стеклом или фарфоровой крышкой. После окончания бурной реакции раствор нагревают до прекращения выделения основной массы оксидов азота и растворения навески пробы в течение от 25 до 30 мин, периодически перемешивая. (Если проба содержит более 10 % сульфидов, то разложение ведут в концентрированной азотной кислоте). Затем стекло (крышку) снимают, обмывают водой над стаканом и продолжают выпаривание до влажных солей. Приливают от 10 до 20 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, обмывают стенки стакана водой, стакан накрывают часовым стеклом (крышкой), раствор доводят до слабого кипения, периодически его перемешивая, и после охлаждения раствор вместе с нерастворимым остатком переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают. Если раствор переводят в колбу вместимостью 200 $см^3$ или 250 $см^3$ (см. таблицу 2), то количество азотной кислоты увеличивают пропорционально.

Дают раствору отстояться до образования прозрачного слоя над осадком или отфильтровывают раствор через плотный фильтр, не содержащий хлорид-ионов, отбрасывая первые порции фильтрата.

6.4.3.2 Навеску (содержание оксида кремния в пробе более 5 %) анализируемой пробы массой, установленной в зависимости от массовой доли серебра согласно таблице 2, помещают в чашку из стеклоуглерода, смачивают водой, приливают 5 $см^3$ хлорной кислоты, 10 $см^3$ азотной кислоты. Выдерживают при комнатной температуре от 20 до 30 мин до прекращения бурной реакции. Приливают от 10 до 20 $см^3$ фтористоводородной кислоты, умеренно нагревают в течение 1 ч, затем нагревание усиливают до начала выделения паров хлорной кислоты, снимают с плиты. В остывшую чашку приливают от 10 до 20 $см^3$ смеси соляной и азотной кислот (3:1) и нагревают сначала умеренно, затем нагрев увеличивают до полного удаления хлорной кислоты (не перекаливая). Остаток дважды обрабатывают от 10 до 15 $см^3$ соляной кислоты, упаривая каждый раз до влажных солей.

В чашку приливают от 22 до 25 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, и нагревают до растворения солей. Затем содержимое чашки переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают водой до метки, охлаждают и перемешивают. Если раствор переводят в колбу вместимостью 200 $см^3$ или 250 $см^3$ (см. таблицу 5), то количество соляной кислоты увеличивают пропорционально. Дают раствору отстояться до образования прозрачного слоя над осадком или отфильтровывают раствор через плотный фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата.

6.4.3.3 Навеску (углесодержащие материалы) пробы массой в соответствии с таблицей 5 помещают в фарфоровый тигель (лодочку). Затем тигель (лодочку) с пробой помещают в холодную муфельную печь, нагревают до температуры от 450 °С до 550 °С и выдерживают при этой температуре в течение 1—2 ч. Прокаленную навеску пересыпают в чашку из стеклоуглерода, смачивают водой, приливают 5 см^3 хлорной кислоты, 10 см^3 азотной кислоты. Выдерживают при комнатной температуре в течение 20—30 мин до прекращения бурной реакции. Приливают от 10 до 20 см^3 фтористоводородной кислоты, умеренно нагревают в течение 1 ч, затем нагревание усиливают до начала выделения паров хлорной кислоты. В остывшую чашку приливают от 10 до 20 см^3 смеси соляной и азотной кислот (3:1) и нагревают сначала умеренно, затем до удаления хлорной кислоты (не перекаливая). Остаток дважды обрабатывают от 10 до 15 см^3 соляной кислоты, упаривая каждый раз до влажных солей.

В чашку приливают от 22 до 25 см^3 соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1 и нагревают до растворения солей. Затем содержимое чашки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки, охлаждают и перемешивают. Если раствор переводят в колбу вместимостью 200 см^3 или 250 см^3 (см. таблицу 5), то количество соляной кислоты увеличивают пропорционально. Дают раствору отстояться до образования прозрачного слоя над осадком или отфильтровывают раствор через плотный фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата.

6.4.4 Измерение значения абсорбции серебра

Измерение значения абсорбции серебра проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект атомно-абсорбционного спектрометра. Для этого включают спектрометр и управляющую программу в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Анализируемые растворы распыляют в пламени «воздух — ацетилен». Выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала серебра в каждом растворе при длине волны 328,1 нм и для расчета берут среднее арифметическое значение. При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показания прибора. В случае необходимости для уменьшения значения абсорбции допускается уменьшать оптический путь луча через измеряемую зону поворотом горелки.

6.5 Обработка результатов измерений

6.5.1 Расчет и хранение результатов измерений проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект атомно-абсорбционного спектрометра.

Результаты измерений серебра в анализируемой пробе X, г/т, с учетом массы навески и разведения рассчитывают и хранят в управляющей программе атомно-абсорбционного спектрометра.

6.5.2 Если результаты измерений представлены в виде концентрации серебра в измеряемом растворе (мг/см^3), то массовую долю серебра X, г/т, в анализируемой пробе вычисляют по формуле

$$X = \frac{CV1000}{m}, \qquad (7)$$

где C — массовая концентрация серебра, найденная по градуировочному графику, с учетом значения холостого опыта, мг/см^3;

V — объем анализируемого раствора, см^3;

m — масса навески пробы, с учетом дополнительного разведения, г.

6.5.3 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение трех параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности P = 0,95) предела повторяемости r, приведенных в таблице 2.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

6.5.4 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 2. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 5.3.3).

6.6 Допускается измерение массовых долей золота и серебра по ГОСТ 32221.

Библиография

[1] Технические условия ТУ 4389-001-4330709—2008 — Плита нагревательная стеклокерамическая встраиваемая LOIP LH-304

[2] Технические условия ТУ 6-09-5382—88 — Свинец (II) оксид

[3] Технические условия ТУ 264221-001-05015242—07 — Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)

[4] Технические условия ТУ 1916-027-27208846—01 — Посуда лабораторная из стеклоуглерода марки СУ-2000

[5] Технические условия ТУ 6-09-5384—88 — Олово двухлористое 2-водное марки ЧДА

[6] Технические условия ТУ 48-0515-028—89 — Теллур металлический особой чистоты марки «Экстра»

[7] Технические условия ТУ 48-6-99—87 — Теллур особой чистоты марки Т-А1

[8] Технические условия ТУ 6-09-2878—84 — Реактивы. Кислота перхлорная

УДК 622.343-15:546.77.06:006.354 ОКС 73.060.99

Ключевые слова: руды медесодержащие и полиметаллические и продукты их переработки, раствор, измерение массовой доли золота, серебра, градуировочный график, диапазон измерений, показатель точности

Редактор *О.А. Стояновская*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Р.А. Ментова*
Компьютерная верстка *Е.А. Кондрашовой*

Сдано в набор 11.03.2016. Подписано в печать 21.03.2016. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,40. Тираж 33 экз. Зак. 808.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru