ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54919— 2012

КОНЦЕНТРАТЫ СВИНЦОВЫЕ

Методы определения золота и серебра

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов «ГИНЦВЕТМЕТ» (ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 373 «Цветные металлы и сплавы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 июня 2012 г. № 124-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 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.ru)

© Стандартинформ, 2014

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОНЦЕНТРАТЫ СВИНЦОВЫЕ

Методы определения золота и серебра

Concentrates lead
Methods for the determination of gold and silver

Дата введения — 2014—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает следующие методы определения золота и серебра в свинцовых концентратах:

- пробирно-гравиметрический метод определения золота при массовой доле от 0,1 млн$^{-1}$ (г/т) до 100 млн$^{-1}$ (г/т) и серебра при массовой доле от 10 млн$^{-1}$ (г/т) до 4000 млн$^{-1}$ (г/т) с полным купелированием свинцового сплава;
- пробирно-атомно-абсорбционный метод определения золота при массовой доле золота от 0,4 млн$^{-1}$ (г/т) до 100 млн$^{-1}$ (г/т) с неполным купелированием свинцового сплава;
- пробирно-атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой определения золота при массовой доле от 0,4 млн$^{-1}$ (г/т) до 100 млн$^{-1}$ (г/т) с неполным купелированием свинцового сплава;
- экстракционно-атомно-абсорбционный метод определения золота при массовой доле от 0,2 млн$^{-1}$ (г/т) до 100 млн$^{-1}$ (г/т);
- атомно-абсорбционный метод определения серебра при массовой доле от 10 млн$^{-1}$ (г/т) до 4000 млн$^{-1}$ (г/т).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.010-76 Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.016-79 Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ

ГОСТ 12.1.030-81 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление

ГОСТ 12.2.007.0-75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.3.002-75 Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.3.019-80 Система стандартов безопасности труда. Испытания и измерения электрические. Общие требования безопасности

ГОСТ 111-2001 Стекло листовое. 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

Издание официальное

ГОСТ 4109-79 Реактивы. Бром. Технические условия

ГОСТ 4166-76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4168-79 Реактивы. Натрий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4212-76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. 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

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 7851-74 Посуда стеклянная химико-лабораторная. Горловины. Внутренние диаметры

ГОСТ 8273-75 Бумага оберточная. Технические условия

ГОСТ 8429-77 Бура. Технические условия

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

ГОСТ 9546-75 Реактивы. Аммоний фтористый кислый. Технические условия

ГОСТ 10157-79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 10178-85 Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия

ГОСТ 14047.5-78 Концентраты свинцовые. Фотометрический и титриметрический методы определения мышьяка

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

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

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002 Точность (правильность и прецезионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода испытаний

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

ГОСТ Р 50571.3-2009 Электроустановкизданий. Часть 4. Требования по обеспечению безопасности. Защита от поражения электрическим током

ГОСТ 29251-91 (ИСО 385-2-84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

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 Термины и обозначения

3.1 В настоящем стандарте применяются термины и обозначения по ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 - ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и ГОСТ Р ИСО 53198-2008.

4 Общие требования

4.1 К проведению анализов свинцовых концентратов допускаются лица, прошедшие обучение, практическую подготовку и имеющие требуемую квалификацию.

При определении золота и серебра атомно-абсорбционным методом длины волн, состав пламени, восстановительное или окислительное действие пламени и другие условия измерений выбирают так, чтобы достигнуть оптимальных результатов в чувствительности и точности определения золота и серебра.

При определении золота пробирно-атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой длину волны, мощность плазмы, расход аргона, высоту регистрируемой зоны плазмы и другие условия измерений выбирают так, чтобы достигнуть оптимальных результатов чувствительности и точности определения золота.

При проведении анализов проб проводят контрольный опыт для внесения поправок в результаты анализа.

При проведении анализов свинцовых концентратов применяют стеклянную лабораторную мерную посуду, которая должна соответствовать ГОСТ 25336, ГОСТ 29227, ГОСТ 29228 и ГОСТ 29229.

Для приготовления основных растворов и градуировочных образцов применяют металлы с содержанием основного вещества не менее 99,9%, соединения элементов квалификации не ниже х.ч. или в соответствии с требованиями методики проведения анализа.

4.1.1 Характеристики погрешности δ_0 приготовления аттестованных смесей рассчитывают по формуле:

$$\delta_0 = \sqrt{\sum\left(\left(\Delta M_i / M_i\right)^2 + \sum\left(\Delta m_i / m_i\right)^2 + \sum\left(\Delta V_i / V_i\right)^2\right)}, \qquad (1)$$

где M_i – массовая доля основного вещества (реактива), %;

ΔM_i – характеристика погрешности определения массовой доли основного вещества, %;

m_i – навеска реактива, г;

Δm_i – характеристика погрешности аналитических весов, г;

V_i – номинальная вместимость используемой мерной посуды, $см^3$;

ΔV_i – характеристика погрешности дозирования объема.

Аттестованная смесь по метрологическому назначению выполняет функции стандартного образца состава вещества.

Основные растворы и градуировочные образцы необходимо хранить при комнатной температуре в плотно закрытых полиэтиленовых банках или в колбах с пришлифованными пробками. На емкостях со стандартными растворами должны быть этикетки, на которых указывают наименование, аттестованное значение, дату приготовления и срок годности согласно ГОСТ 4212. Сроки хранения растворов должны быть указаны в методиках.

4.1.2 Общие требования к методам анализа – по ГОСТ Р 53198.

Определение золота и серебра проводят в трех навесках.

Используемые реактивы должны иметь квалификацию не ниже ч.д.а.

Допускается применение других методик, средств измерений и реактивов при условии получения метрологических характеристик, не уступающих приведенным в таблице 2.

4.2 Градуировочную характеристику получают с использованием градуировочных образцов. В качестве градуировочных образцов могут быть использованы стандартные образцы или аттестованные растворы.

Градуировочный график строят в системе прямоугольных координат: по оси абсцисс откладывают числовые значения массовой концентрации элемента, а по оси ординат – значения аналитического сигнала.

Для построения градуировочного графика требуется не менее пяти градуировочных образцов, охватывающих весь диапазон определяемых массовых долей элементов. Для каждого из них вычисляют значение аналитического сигнала как среднеарифметическое трех результатов параллельных определений.

4.1.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$|X - C| \le K_{гр}, \qquad (2)$$

где X - воспроизведенное по градуировочной характеристике значение массовой концентрации определяемого компонента в градуировочном образце;

C — аттестованное значение массовой концентрации определяемого компонента в градуировочном образце;

$K_{гр}$ — норматив контроля стабильности градуировочной характеристики. Значения $K_{гр}$ не должны превышать 0,5Δ (погрешности анализа).

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят с использованием градуировочных образцов с массовой концентрацией определяемого компонента вблизи от нижней, верхней границ и середины диапазона построения градуировочного графика.

Периодичность контроля стабильности градуировочной характеристики определяют индивидуально для каждого метода анализа в зависимости от частоты анализа рабочих проб в лаборатории.

4.3 Приемлемость результатов параллельных определений оценивают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6, ГОСТ 53198 раздел 13 и путем сопоставления абсолютного расхождения между наибольшим и наименьшим результатами единичного определения с пределом повторяемости r.

$$r = Q(P,n)s_r, \qquad (3)$$

где $Q(P, n)$ — коэффициент, зависящий от числа n параллельных определений, полученных в условиях повторяемости и доверительной вероятности P = 0,95. Значения этого коэффициента приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 — Значения коэффициента $Q(P, n)$

n	2	3	4	5
Q(P, n)	2,77	3,31	3,63	3,86

Если абсолютное расхождение не превышает r, то результаты параллельных определений признают приемлемыми и за окончательный результат измерений (анализа) принимают среднеарифметическое значение этих результатов.

Если абсолютное расхождение превышает r, используют методы проверки приемлемости результатов измерений (анализа) в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-6.

Контроль стабильности результатов измерений (анализа) в пределах лаборатории организуют и проводят в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-6. Периодичность получения результатов контрольных процедур и формы их регистрации приводят в документах лаборатории, устанавливающих порядок и содержание работ по организации методов контроля стабильности результатов измерений (анализа) в пределах лаборатории.

Проверка совместимости результатов параллельных определений

При проверке повторяемости абсолютное значение разности трех ($n = 3$) результатов параллельных определения X_{max} и X_{min} не должно превышать значения предела повторяемости r, с доверительной вероятностью $P = 0,95$ должно выполняться условие:

$$|X_{max} - X_{min}| \le r, \qquad (4)$$

При невыполнении условия (4) процедуру проверки повторяемости результатов измерений (анализа) повторяют, при повторном невыполнении условия (4), выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Контроль повторяемости параллельных определений осуществляют при смене реактивов и замене аппаратуры, но не реже одного раза в месяц.

4.4 Проверка совместимости результатов измерений (анализа) в условиях воспроизводимости.

В условиях воспроизводимости разность результатов измерений (анализа) одной и той же пробы, полученная разными операторами в разные дни, в двух лабораториях, не должна превышать предел воспроизводимости

$$R = 2{,}77 S_R \qquad (5)$$

При невыполнении условия (5) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

4.5 Контроль правильности результатов измерений (анализа)

Контроль правильности результатов измерений (анализа) проводят путем анализа контрольных образцов. В качестве контрольных образцов могут быть использованы образцы, не применяемые для градуировки. Абсолютное значение разности результатов измерений (анализа) контрольного образца X и аттестованного значения C_{am} не должно превышать норматив контроля K, с доверительной вероятностью P = 0,95 должно выполняться условие:

$$|X - C_{am}| \le K. \qquad (6)$$

При невыполнении условия (6) измерения (анализ) повторяют. При повторном несоответствии полученных результатов этому соотношению выполнение измерений (анализа) прекращают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Для оценки систематической погрешности методик анализа в качестве опорных используют аттестованные значения массовых долей элементов в стандартных образцах.

Систематическая погрешность методик определения массовых долей элементов вышеприведенными методами определения является незначимой при доверительной вероятности P = 0,95 для всех уровней определяемых массовых долей элементов в свинцовом концентрате

В качестве образцов для контроля стабильности показателей правильности могут быть использованы межгосударственные стандартные образцы (МСО), а также стандартные образцы, прошедшие официальный порядок узаконения на территории страны, применяющей данный стандарт.

Периодичность контроля определяется при смене специалистов, реактивов, замене аппаратуры, а также изменении других условий выполнения анализа, о чем указывают в документах лаборатории.

5 Требования безопасности

5.1Требования безопасности – по ГОСТ 12.1.007, ГОСТ 12.3.002 и ГОСТ 14047.5.

5.2 При проведении анализов учитывают воздействие на организм человека реактивов: кислот (азотная, серная, соляная, смесь соляной и азотной кислот); щелочи (гидроксид натрия); солей (кальцинированная сода, окись свинца, аммоний фтористый кислый, нитрат натрия, хлорид натрия, сульфат натрия, бура), метилизобутилкетона, брома, а также свинеца и газообразного ацетилена. При работе с этими реактивами и веществами необходимо соблюдать требования безопасности.

5.3 Массовые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны (пары кислот, аэрозоли реактивов и компоненты концентратов), выделяющихся при проведении анализа, не должно превышать предельно допустимые концентрации (ПДК) по ГОСТ 12.1.005 или по гигиеническим нормативам [1].

Контроль вредных веществ осуществляют по ГОСТ 12.1.016 и санитарным правилам [2].

5.4 Общие требования пожарной безопасности - по ГОСТ 12.1.004.

5.5 Общие требования взрывобезопасности - по ГОСТ 12.1.010.

5.6 Общие требования электробезопасности – по ГОСТ Р 50571.3, ГОСТ 12.1.030 и ГОСТ 12.2.007.0.

6 Пробирно-гравиметрический метод определения золота и серебра

Метод основан на способности золота и серебра растворяться в расплавленном свинце при температурах 1000°С - 1100°С. Метод включает тигельную плавку с шихтой, содержащей свинец, купелирование на периклазовой капели при температуре 900°С - 950°С с получением золото-серебряного королька и последующую обработку королька азотной или серной кислотой для растворения серебра и получения золотой корточки.

Данный метод является арбитражным.

6.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

Лабораторные весы общего назначения любого типа по ГОСТ Р 53228 с погрешностью взвешивания ±0,0002 г.

Весы микроаналитические любого типа с погрешностью взвешивания не более 0,02 мг.

Тигельная печь любого типа, обеспечивающая температуру нагрева 1000°С - 1100°С.

Муфельная электрическая печь любого типа, обеспечивающая температуру нагрева 1000°С.

Сушильный лабораторный шкаф любого типа.

Электроплитка с закрытой спиралью любого типа по ГОСТ 14919.

Шамотовые конические тигли вместимостью 500 $см^3$.

Капели периклазовые с верхним диаметром 35-38 мм, нижним внутренним диаметром 28-30 мм, глубиной полусферы 10-12 мм и толщиной стенки 3-5 мм, капели готовят из смеси, состоящей из 85% массовых долей периклазового порошка по ГОСТ 4689 и 15% массовых долей портландцемента марки нениже 400 по ГОСТ 10178, измельченных до размера частиц, проходящих через сито с сеткой № 0071 по ГОСТ 6613, с добавлением в смесь воды в количестве 10% от массы смеси. Перед употреблением капели выдерживают при температуре лабораторного помещения в течение трех-пяти суток или просушивают в сушильном шкафу при температуре не менее 105°С в течение 1 ч.

Тигли фарфоровые по ГОСТ 9147 вместимостью 10 $см^3$.

Шербер.

Изложница стальная коническая с верхним диаметром 70 мм, высотой 150 мм.

Шипцы стальные для тиглей.

Шипцы стальные для капелей.

Наковальня стальная для отбивки сплава.

Молоток шлифовальный для расковки королька.

Пинцет.

Фольга свинцовая толщиной 0,1 - 0,3 мм, изготовленная из свинца марки СО по ГОСТ 3778.

Стекло оконное листовое по ГОСТ 111, измельченное до размера частиц, проходящих через сито с сеткой № 014 по ГОСТ 6613.

Бумага оберточная по ГОСТ 8273.

Золото марки не ниже Зл 999 по ГОСТ 6835.

Серебро марки не ниже Ср 999 по ГОСТ 6836.

Государственный стандартный образец КС ГСО 3571. Допускается применение других стандартных образцов, не уступающих рекомендуемому по показателям точности.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и раствор азотной кислоты (1:6).

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Бура по ГОСТ 8429, предварительно прокаленная.

Сода кальцинированная техническая по ГОСТ 5100.

Глёт свинцовый (оксид свинца (II)) по ГОСТ 5539.

Натрий азотнокислый по ГОСТ 4168.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

6.2 Проведение анализа

6.2.1 Навеску свинцового концентрата массой 25,000 г (при массовой доле серебра в концентрате менее 1000 $млн^{-1}$ (г/т) или 15,000 г (при массовой доле серебра более 1000 $млн^{-1}$ (г/т) перемешивают для получения веркблея массой 35-40 г с 65 г соды, 75 г оксида свинца, 25 г буры, 10 г стекла и необходимым количеством азотнокислого натрия. Массу азотнокислого натрия m_1, г, вычисляют по формуле:

$$m_1 = \frac{3{,}5 \cdot X_1 \cdot m}{100}, \qquad (7)$$

где *3,5* − коэффициент для подсчета массы азотнокислого натрия, необходимого для окисления серы;

X_1 − массовая доля серы в свинцовом концентрате, %;

m − масса навески концентрата, г.

Примечание – В случае проведения анализа концентрата с массовой долей золота менее 1 $млн^{-1}$ (г/т) необходимо пропорционально увеличить массу навески с 25 г при массовой доле от 1 $млн^{-1}$ (г/т) и более до 250 г для массовой доли 0,1 $млн^{-1}$ (г/т). Ппри этом берут 10 навесок свинцового концентрата массой 25 г каждая).

Полученную смесь высыпают в бумажный кулечек, помещают в шамотовый тигель и плавят в тигельной печи при температуре 1000°С - 1100°С в течение 35 - 40 мин. Процесс плавления считается оконченным, когда прекратится выделение газов. Расплав выливают в изложницу с коническим гнездом. После затвердения сплав свинца отделяют, очищают от шлака и придают ему форму кубика.

Если масса сплава свинца превышает 35 - 40 г, проводят шерберную плавку. Для этого сплав свинца помещают в шербер, в который заранее добавлено 3 - 4 г буры, и расплавляют в муфельной печи при закрытой дверце. Затем открывают дверцу печи, пропускают поток воздуха в целях окисления свинца и шлакования, после чего закрывают дверцу муфельной печи, через несколько минут шербер вынимают и расплав выливают в изложницу. После затвердения отделяют сплав свинца, очищают его от шлака и придают ему форму кубика.

Для последующего купелирования сплав свинца помещают в муфельную печь на капель, предварительно нагретую в течение 10 мин до температуры 900°С - 950°С, и выдерживают при закрытой дверце печи в течение 2 - 3 мин. При этом температура внутри печи при этом должна быть не менее 900°С. После полного расплавления сплава свинца купелирование ведут при открытой дверце печи, увеличивая температуру внутри печи к концу купелирования до 950°С.

После удаления последних следов свинца, что заметно по бликованию, последующему потемнению и затвердению золото-серебряного королька, капель постепенно перемещают к устью муфельной печи для предотвращения разбрызгивания серебра вследствие выделения кислорода, поглощаемого серебром при высоких температурах. Затем капель вынимают из муфельной печи, охлаждают, пинцетом снимают королек с капели, очищают его от приставших частиц капельной массы, расплющивают на наковальне в тонкую пластинку и взвешивают на микроаналитических весах. Полученная масса представляет суммарную массу золота и серебра.

6.2.2 В фарфоровый тигель приливают 6 $см^3$ раствора азотной кислоты (1:6) или 25 $см^3$ серной кислоты, нагревают до температуры 60°С - 70°С и опускают в тигель золото-серебряную пластинку. Кислоту поддерживают в горячем состоянии, не доводя до кипения, до полного растворения серебра и образования золотой корточки. Затем сливают из тигля раствор серебра, оставшуюся золотую корточку промывают три раза декантацией горячей водой, осторожно подсушивают на электроплитке и прокаливают в муфельной печи при температуре 500°С в течение 3 - 5 мин. После охлаждения золото ссыпают на чашку микроаналитических весов и взвешивают.

Массу серебра определяют по разности значений масс золото-сереб-ряного королька и золота.

Если массовая доля золота в концентрате более 80 $млн^{-1}$ (г/т) и серебра более 600 $млн^{-1}$ (г/т), то одновременно с анализом свинцового концентрата проводят два контрольных анализа для определения потерь золота и серебра при купелировании. Для этого навески золота и серебра (массой, соответствующей ожидаемой массе золота и серебра в навеске анализируемого концентрата) завертывают в свинцовую фольгу массой 30 - 35 г и купелируют согласно вышеприведенной методике анализа.

Потерю в массе золота и серебра при купелировании контрольной пробы прибавляют к результату анализа свинцового концентрата.

Для определения содержания золота и серебра в оксиде свинца и свинцовой фольге параллельно с исследуемой пробой проводят контрольный опыт. Результат контрольного опыта вычитают из результата анализа свинцового концентрата.

6.3 Обработка результатов анализа

6.3.1 Массовую долю золота в свинцовом концентрате X_1, $млн^{-1}$ (г/т), вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{m_2 \cdot 1000}{m}, \qquad (8)$$

где m_2 – масса королька золота, мг;

m – масса навески концентрата, г.

Массовую долю серебра в концентрате X_2, $млн^{-1}$ (г/т), вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(m_1 - m_2 - m_3) \cdot 1000}{m}, \qquad (9)$$

где m_1 – суммарная масса золото-серебряного королька, мг;

m_2 – масса королька золота, мг;

m_3 – масса серебра в контрольном опыте, мг;

m – масса навески концентрата, г.

6.3.2 Приемлемость результатов параллельных определений оценивают по ГОСТ Р ИСО 5725-6 и ГОСТ Р 53198 раздел 13.

Метрологические характеристики результатов определения массовых долей золота и серебра не должны превышать значений, указанных в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 – Метрологические характеристики результатов определения массовых долей золота и серебра при доверительной вероятности Р=0,95

В млн$^{-1}$ (г/т)

Массовая доля элемента, X	Стандартное отклонение повторяемости, s_r	Предел повторяемости при n=3, r	Стандартное отклонение воспроизводимости, s_R	Предел воспроизводимости при n=3, R	Предел абсолютной погрешности, ±Δ	Критическое значение, K
Золото						
От 0,10 до 0,30включ.	0,04	0,13	0,04	0,13	0,08	0,07
Св. 0,30 » 1,00 »	0,07	0,23	0,11	0,36	0,22	0,17
» 1,00 » 2,00 »	0,25	0,70	0,36	1,00	0,71	0,61
» 2,00 » 4,00 »	0,4	1,3	0,4	1,3	0,80	0,8
» 4,00 » 8,00 »	0,5	1,7	0,7	2,3	1,4	1,4
» 8,00 » 15,00»	0,9	3,0	1,1	3,6	2,2	1,8
» 15,00 » 30,00»	1,3	4,3	1,3	4,3	2,6	2,2
» 30,00 » 50,00»	1,6	5,3	1,8	6,0	3,6	4,0
» 50,00 » 70,00 »	2,0	6,6	2,5	8,3	5,0	5,5
» 70,00 » 100,00 »	2,5	8,3	2,9	9,6	5,7	6,6
Серебро						
От10,00до20,00 включ.	2,2	7,3	2,2	7,3	4,4	4,9
Св. 20,00 » 40,00»	2,9	9,6	3,1	10,3	6,2	7,0
» 40,00 » 80,00»	4,3	14,2	4,3	14,2	8,6	8,5
» 80,00 » 150,00»	5,4	17,9	5,8	19,1	11,5	12,4
» 150,00 » 300,00»	9,0	29,8	9,4	31,1	18,6	18,7
» 300,00 » 600,00»	14,4	47,7	18,1	59,9	35,8	41,1
» 600,00» 1000,00»	18,1	59,9	21,7	71,8	43,0	49,0
»1000,00» 1500,00»	21,7	71,8	25,3	83,7	50,1	58,7
»1500,00» 2000,00»	25,3	83,7	28,9	95,7	57,2	65,3
» 2000,00» 2500,00	28,9	95,7	30,0	99,3	59,4	69,7
»2500,00» 3000,00»	32,5	107,6	32,5	107,6	64,4	73,2
»3000,00» 3500,00»	36,1	119,5	36,1	119,5	71,5	82,4
»3500,00» 4000,00»	39,8	131,4	41,5	137,4	82,3	95,2

Контроль стабильности и правильности результатов измерений (анализа) осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6 и ГОСТ Р 53198 раздел 13.

7 Пробирно-атомно-абсорбционный метод определения золота

Метод основан на получении свинцово-золото-серебряного сплава после сплавления навески свинцового концентрата с шихтой, неполном купелировании этого сплава, растворении его в смеси соляной и азотной кислот и измерении величины пика поглощения аналитической линии золота при длине волны 242,8 нм при распылении полученных растворов в воздушно-ацетиленовое пламя.

7.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы и растворы

Для проведения анализа применяют средства измерения, материалы, реактивы и растворы, указанные в 6.1, и дополнительно:

Атомно-абсорбционный спектрофотометр любого типа.

Воздух, сжатый до давления $2 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^5$ Па (2 – 6 кг/см^2).

Газообразный ацетилен по ГОСТ 5457 в баллоне, снабженном редуктором.

Хлорид натрия по ГОСТ 4233.

Мерные колбы вместимостью 25, 50 и 100см^3 по ГОСТ 1770.

Стакан вместимостью 50 см^3 по ГОСТ 7851.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и 1н раствор соляной кислоты.

Смесь соляной и азотной кислот (3:1).

7.2 Подготовка к анализу

7.2.1 Приготовление растворов золота

7.2.1.1 Основной раствор А, содержащий 1 мг золота в 1 см^3: 0,1000 г золота растворяют в 10 см^3 смеси соляной и азотной кислот(3:1) на водяной бане и выпаривают до влажных солей. Добавляют 0,1 г хлорида натрия, приливают 2 - 3 см^3 соляной кислоты и выпаривают до 1-2 см^3 .

Для растворения остатка доливают 10 см^3 соляной кислоты, 40-50 см^3 дистиллированной воды и кипятят в течение 2- 3 мин.

После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в защищенном от света месте. Раствор устойчив в течение года.

7.2.1.2 Раствор Б, содержащий 0,1 мг в 1 см^3: 10 см^3 раствора А переливают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 доливают 10 см^3 соляной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.Раствор хранят в защищенном от света месте. Раствор устойчив в течение года.

7.2.2 Растворы для построения градуировочного графика:

в шесть мерных колб вместимостью 100 см^3 каждая приливают 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 и 20,0 см^3 раствора Б, добавляют по 10 см^3 соляной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученные растворы имеют массовые концентрации золота соответственно 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 и 20 мкг/см^3. Растворы хранят в защищенном от света месте.

7.3 Проведение анализа

7.3.1 Применение атомно-абсорбционного метода для определения золота благодаря высокой селективности позволяет проводить неполное купелирование свинцового сплава (получение сокращенного свинцово-золото-серебряного королька) . При этом существенно сокращаются потери золота за счет купелирования. Для получения сокращенного королька удаление свинца на капели ведут не полностью, а лишь до получения королька диаметром 4 - 6 мм.

Навеску свинцового концентрата подвергают пробирной плавке с получением свинцового сплава массой 35 - 40 г по 6.2.1. Свинцовый сплав помещают на капель, предварительно нагретую в течение 10 мин в муфельной печи при температуре 900□С - 950□С, и выдерживают при закрытой дверце печи в течение 2 - 3 мин. При этом температура внутри печи должна быть не менее 900□С. После полного расплавления сплава свинца купелирование ведут при открытой дверце печи до получения сокращенного свинцово-золото-серебряного королька. Купелирование прекращают, вынимают капель из муфельной печи и вводят на капель каплю холодной дистиллированной воды. После окончательного остывания пинцетом с капели снимают королек. Сокращенный королек, полученный по 6.2.1, помещают в стакан вместимостью 50 см^3 и растворяют в 6 см^3 раствора азотной кислоты (1:6) при слабом нагревании.

После растворения серебра и свинца приливают 5 см^3 смеси соляной и азотной кислот (3:1), растворяют золото при слабом нагревании и упаривают до 1-2 см^3. Остаток растворяют в 5 см^3 раствора соляной кислоты концентрации 1 моль/дм^3 и после остывания переливают в мерную колбу вместимостью 25, 50 или 100 см^3 в зависимости от массовой доли золота в свинцовом концентрате, доводят до метки 1н раствором соляной кислоты и перемешивают.

Аналогично проводят контрольный опыт.

После отстаивания растворы проб, растворы для построения градуировочного графика и контрольный раствор распыляют в воздушно-ацетиленовое пламя спектрофотометра и измеряют величину поглощения аналитической линии золота при длине волны 242,8 нм. Однощелевую горелку устанавливают вдоль оптической оси таким образом, чтобы поглощение измерялось над конусом реакционной зоны пламени. Условия измерения подбирают в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Значение массовой концентрации золота в анализируемом растворе находят по градуировочному графику.

7.4 Обработка результатов анализа

Массовую долю золота X, млн$^{-1}$ (г/т), вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot V}{m}, \qquad (10)$$

где C – массовая концентрация золота, определенная по градуировочному графику, мкг/см^3;

V – объем раствора, см^3;

m – масса навески пробы, г.

Приемлемость полученных результатов определения массовой доли золота оценивают по ГОСТ Р 5725 и ГОСТ Р 53198 раздел 13.

Метрологические характеристики результатов определения массовой доли золота не должны превышать значения, указанные в таблице 2.

Контроль стабильности и правильности результатов определения массовой доли золота осуществляют по ГОСТ Р 5725 и ГОСТ Р 53198 раздел 13.

8 Определение золота пробирно-атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой

Метод основан на получении свинцово-золото-серебряного сплава после сплавления навески свинцового концентрата с шихтой, неполном купелировании этого сплава, растворении его в смеси соляной и азотной кислот, возбуждении атомов пробы в индуктивно связанной плазме и измерении интенсивности излучения аналитической спектральной линии золота.

8.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы и растворы

Для проведения анализа применяют средства измерения, материалы, реактивы и растворы, указанные в 6.1 и 7.1, и дополнительно:

Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой.

Газообразный аргон высшего сорта по ГОСТ 10157 .

8.2 Проведение анализа

8.2.1 Получение сокращенного королька после неполного купелирования и его растворение выполняют по 7.3

Подготовку спектрометра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Инструментальные параметры спектрометра и расход аргона устанавливают в пределах, обеспечивающих максимальную чувствительность определения элементов.

Основные растворы золота и растворы для построения градуировочного графика готовят по 7.2.

Градуировочные растворы, растворы анализируемых проб и раствор контрольного опыта последовательно вводят в плазму и измеряют интенсивность аналитической линии золота при длине волны 242,8 нм. Для каждого раствора выполняют два измерения величины интенсивности и вычисляют среднее значение.

Значение массовой концентрации золота в анализируемом растворе находят по градуировочному графику.

8.2.2 Обработка результатов анализа

Массовую долю золота X, млн$^{-1}$ (г/т), вычисляют по формуле [10].

Приемлемость полученных результатов определения массовой доли золота оценивают по ГОСТ Р 5725 и ГОСТ Р 53198 раздел 13.

Метрологические характеристики результатов определения массовой доли золота не должны превышать значения, указанные в таблице 2.

Контроль стабильности и правильности результатов определения массовой доли золота проводят по ГОСТ Р 5725 и ГОСТ Р 53198 раздел 13.

9 Экстракционно-атомно-абсорбционный метод определения золота

Метод основан на извлечении золота с помощью метилизобутилкетона (МИБК) и измерении величины поглощения аналитической линии золота при длине волны 242,8 нм в воздушно-ацетиленовом пламени при введении в него растворов экстрактов проб.

После кислотного разложения проб золото извлекают с помощью метилизобутилкетона (МИБК). Измерения проводят в органической фазе МИБК.

9.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

Для проведения анализа применяют средства измерения, материалы, реактивы и растворы, указанные в 7.1, и дополнительно:

Конические колбы вместимостью 250 см^3 по ГОСТ 25336.

Делительная воронка.

Натрия сульфат безводный по ГОСТ 4166.

Аммоний фтористый кислый по ГОСТ 9546.

Метилизобутилкетон (МИБК), очищенный перед употреблением: 10 объемных частей МИБК встряхивают в делительной воронке с одной объемной частью раствора гидроксида натрия в течение 1 мин. Органический слой сливают в другую делительную воронку и операцию встряхивания

повторяют, промывают одной объемной частью дистиллированной воды дважды, сушат с сульфатом натрия и фильтруют через фильтровальную бумагу в посуду из темного стекла.

Примечание – Очистка МИБК проводится при определении массовых долей золота в свинцовых концентратах менее 0,5 млн$^{-1}$ (г/т).

Фарфоровая чашка.

Фильтровальная бумага с синей лентой.

Часовое стекло.

Основные растворы золота и растворы для построения градуировочного графика готовят по 7.2.

9.2 Проведение анализа

9.2.1 Подготовка проб к анализу

Навеску пробы массой 2,000г (при массовой доле золота 5 -100 млн$^{-1}$(г/т) или 5,000 г (при массовой доле золота менее 5 млн$^{-1}$(г/т) помещают в фарфоровую чашку, обжигают в муфельной печи при температуре 600°С в течение 2 - 4 ч, добавляют 6 - 8 г аммония фтористокислого, перемешивают и отдымляют для отгонки фторида кремния в муфельной печи в течение 1 ч при температуре 400°С - 450°С до прекращения выделения белого дыма (отдымление не производят, если массовая доля кремния с анализируемых пробах не превышает 2 - 3%).

Содержимое фарфоровой чашки переносят в коническую колбу вместимостью 250 см^3, ополаскивают чашку смесью соляной и азотной кислот (3:1), доливают 30 см^3 смеси соляной и азотной кислот и кипятят в течение 20 -25 мин под часовым стеклом. Упаривают раствор до 1-2 см^3, отгоняют пары азотной кислоты, добавляя несколько капель соляной кислоты, охлаждают и приливают 50 - 70 см^3 1н раствора соляной кислоты, нагревают для растворения осадка, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Приливают 12 см^3 МИБК, экстрагируют, энергично встряхивая в течение 2 мин., приливают 1н раствор соляной кислоты, чтобы экстракт поднялся в горлышкоколбы. Конечный объем экстракта в этом случае равен 10 см^3.

9.2.2 Подготовка к анализу экстрактов растворов сравнения

В восемь мерных колб вместимостью по 100 см^3 каждая, наливают 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 8,0 и 10,0 см^3 раствора золота массовой концентрацией 10 мг/дм^3, добавляют 50 см^3 1н раствора соляной кислоты и 12 см^3 МИБК. Экстрагируют в течение 2 мин, приливают 1н раствор соляной кислоты, чтобы экстрагент поднялся в горлышко колбы. Конечный объем экстракта равен 10 см^3. Массовые концентрации золота в экстрактах растворов составляют: 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 8,0 и 10,0 мг/дм^3.

9.3 Проведение анализа

Распыляют в пламя спектрофотометра экстракты градуировочных растворов и экстракты анализируемых растворов и измеряют интенсивность аналитических линий.

Перед фотометрированием каждого экстракта промывают капилляр и распылительную систему МИБК в течение 5 - 10 с.

Значения массовой концентрации золота в экстрактах определяют по градуировочным графикам..

9.4 Обработка результатов анализа

Массовую долю золота X, млн$^{-1}$ (г/т), вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot V1}{m}, \qquad (11)$$

где C – массовая концентрация золота, определенная по градуировочному графику, мкг/см^3;

V_1 – объем экстракта, см^3;

m – масса навески пробы, г.

Приемлемость получения результатов определения массовой доли золота рассчитывают по ГОСТ Р 5725 и ГОСТ Р 53198 раздел 13.

Метрологические характеристики результатов определения массовой доли золота не должны превышать значений, указанных в таблице 2.

Контроль стабильности и правильности результатов определения массовой доли золота проводят по ГОСТ Р 5725 и ГОСТ Р 53198 раздел 13.

10 Атомно-абсорбционный метод определения серебра

Метод основан на растворении пробы в смеси соляной и азотной кислот(3:1), распылении раствора пробы в воздушно-ацетиленовое пламя и измерении величины поглощения аналитической

линии серебра 328,0 нм.

10.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

Для проведения анализа применяют средства измерения, материалы, реактивы и растворы, указанные в 7.1, и дополнительно:

Бром по ГОСТ 4109.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и раствор азотной кислоты (1:3).

Конические колбы вместимостью 250 $см^3$ с крышкой по ГОСТ 25336.

Серебро по ГОСТ 6836 марки не ниже Ср 999.

10.2 Подготовка к анализу

10.2.1 Приготовление растворов серебра

10.2.1.1 Основной раствор А: 0,1 г серебра растворяют в 10 $см^3$ раствора азотной кислоты (1:3) при слабом нагревании на электроплитке, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают 5 $см^3$ азотной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор А имеет массовую концентрацию серебра 1 мг/$см^3$. Раствор хранят в защищенном от света месте.

10.2.1.2 Раствор Б: 10 $см^3$ раствора А переливают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 5 $см^3$ азотной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор Б имеет массовую концентрацию серебра 0,1 мг/$см^3$. Раствор хранят в защищенном от света месте.

Примечание – Кислота азотная и дистиллированная вода, применяемые для приготовления растворов А и Б, не должны содержать ионов хлора.

10.2.2 Растворы серебра для построения градуировочного графика: в шесть мерных колб вместимостью по 100 $см^3$ каждая наливают 0,5; 1; 5; 10; 15 и 20 $см^3$ раствора Б, добавляют по 15 $см^3$ соляной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученные растворы имеют массовые концентрации серебра 0,5; 1; 5; 10; 15 и 20 мкг/$см^3$ соответственно. Растворы хранят в защищенном от света месте.

10.3 Проведение анализа

Навеску свинцового концентрата массой 2,000 г (при массовой доле серебра менее 100 г/т) или 1,000 г (при массовой доле серебра более 100г/т) помещают в термостойкую коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, приливают 20 $см^3$ азотной кислоты и 3 $см^3$ брома и оставляют без нагревания под крышкой в течение 30 мин. Затем пробу нагревают на электроплитке и выпаривают до влажных солей. Пробу охлаждают, добавляют 20 $см^3$ смеси соляной и азотной кислот (3:1), растворяют под крышкой и затем, сняв крышку, выпаривают до влажных солей. Добавляют 15 $см^3$ соляной кислоты, 40 - 50 $см^3$ дистиллированной воды, кипятят в течение 2-3 мин. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Аналогично проводят контрольный опыт.

Растворы проб, растворы серебра для построения градуировочного графика и раствор контрольного опыта распыляют в воздушно-ацетиленовое пламя спектрофотометра и измеряют интенсивность аналитической линии серебра при длине волны 328,0 нм.

Значение массовой концентрации серебра в растворе пробы находят по градуировочному графику.

10.4 Обработка результатов анализа

Массовую долю серебра X, $млн^{-1}$ (г/т), вычисляют по формуле [10].

Приемлемость полученных результатов определения массовой доли серебра рассчитывают по ГОСТ Р 5725 и ГОСТ Р 53198 раздел 13.

Метрологические характеристики результатов определения массовой доли серебра не должны превышать значений, указанных в таблице 2.

Контроль стабильности и правильности результатов определения массовой доли серебра проводят по ГОСТ Р 5725 и ГОСТ Р 53198 раздел 13.

Библиография

1]	Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03	Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
2]	Санитарные правила СП 1.1.1058-01	Организация и проведение производственного контроля за соблюдением санитарных правил и выполнением санитарно-противоэпидемиологических мероприятий.

УДК 622.344.5−15: 543.06: 006.354 ОКС 71.040.50 ОКП 17 2515

Ключевые слова: свинцовые концентраты, золото, серебро, метод определения, контроль точности результатов, метрологические характеристик

Подписано в печать 01.08.2014. Формат 60х84 1/8.
Усл. печ. л. 1,86. Тираж 38 экз. Зак. 2900.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru