

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

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



Научный совет по
аналитическим методам

Спектральные методы
Методика № 237 - С

ЗОЛОТО

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА ЭКСТРАКЦИОННО-
АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С
ОРГАНИЧЕСКИМИ СУЛЬФИДАМИ В
МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ РАЗНООБРАЗНОГО
СОСТАВА

Отраслевая методика III категории точности

Заказ №32 Тираж 15
РИС ВИМС

Москва, 2006

ФГУП «УРАНГЕО»



МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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



Научный совет по
аналитическим методам

Спектральные методы
Методика № 237 - С

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-
АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С ОРГАНИЧЕСКИМИ СУЛЬФИДАМИ
В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ РАЗНООБРАЗНОГО СОСТАВА

(редакция 2006 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2006

№ 237-С

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С ОРГАНИЧЕСКИМИ СУЛЬФИДАМИ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ РАЗНООБРАЗНОГО СОСТАВА

РАЗРАБОТАНА: Восточно-Сибирским научно-исследовательским институтом геологии, геофизики и минерального сырья (ВостСибНИИГТИМС); Институтом неорганической химии СО АН СССР (ИНХ СО АН СССР)

ИСПОЛНИТЕЛИ: Г.А. Валл, Л.П. Поддубная (ВостСибНИИГТИМС); В.Г. Торгов, И.Г. Юделевич (ИНХ СО АН СССР); методика унифицирована Н.Л. Фишковой (ЦНИГРИ) с использованием материалов Л.А. Терентьевой (ЦЛ ПГО «Севостгеология»), М.И. Черныш (ЦЛ ПГО «Центрказгеология»), В.М. Соловьянович, Л.Н. Карповой, В.В. Воинкова (ЦЛ ПГО «Красноярскгеология»), Т.Ш. Мизитдиновой, Р.Г. Рубинштейн (ЦЛ ПГО УзССР), Т.М.Титовой Т.В. Агеевой, Э.И. Ермаковой (ЦЛ ПГО «Иркутскгеология»), Т.М. Яновой (ЦЛ ПГО «Бурятгеология»)

РАССМОТРЕНА И Научным советом по аналитическим методам РЕКОМЕНДОВАНА К (НСАМ) при ФГУП «ВИМС» (протокол № 49 от УТВЕРЖДЕНИЮ: 11.10.1986 г.)

ДОПОЛНЕНА И ФГУП Всероссийский научно-исследовательский АКТУАЛИЗИРОВАНА институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ФГУП «ВИМС»), 2006 г. (протокол № 92 от 13.04.2006 г.)

УТВЕРЖДЕНА: Федеральным научно-методическим центром лабораторных исследований и сертификации минерального сырья (ФНМЦ МПР)

Руководитель А.А.Рогожин

ФНМЦ МПР

Методика переработана в соответствии с ГОСТ 8.563-96 и ОСТ 41-08-205-04.

Право тиражирования и распространения принадлежит Федеральному научно-методическому центру лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С ОРГАНИЧЕСКИМИ СУЛЬФИДАМИ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ РАЗНООБРАЗНОГО СОСТАВА

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для определения массовой доли золота от 0,1 до 20,0 г/т ($1 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ %) в горных породах, в том числе содержащих углистое вещество, полиметаллических и золотосодержащих рудах, продуктах их обогащения и переработки, отходах минерального происхождения (кроме металлов). Методика не применима к анализу проб, содержащих графит.

1. СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

Методика заключается в кислотном разложении предварительно обожженной пробы, экстракционном концентрировании золота из солянокислого раствора толуольным раствором органических сульфидов и анализе экстракта пламенным атомно-абсорбционным методом. Пробу подвергают окислительному обжигу для удаления мешающих определению золота органических веществ и серы. Навеску разлагают смесью азотной и соляной кислот.

В качестве экстрагента золота используют органические сульфиды либо индивидуальные, например, ди-н-бутилсульфид (ДБС), либо смешанные на основе сернистых соединений нефти - сульфиды нефти (СН) [1,3,4,5]. Они являются высокоселективными экстрагентами золота: в условиях экстракции золота частично извлекается только палладий, который при содержании до 10 мкг/см^3 не влияет на атомно-абсорбционное определение золота. Из солянокислых растворов серебро органическими сульфидами не экстрагируется, поэтому его можно количественно определить из раствора, оставшегося после экстракции золота [1,3].

Химический состав проб не влияет на определение, исключение составляют только объекты, содержащие графит.

Для удаления мешающих компонентов пробу предварительно обжигают при температуре $600 - 650^\circ\text{C}$ в течение 3-4 часов, а затем обрабатывают сначала соляной кислотой, а затем смесью соляной и азотной кислот. Обработка пробы соляной кислотой перед разложением смесью кислот способствует растворению железа, гидроксиды которого могут сорбировать золото; при этом одновременно удаляется сера в виде сероводорода (обработка пробы сразу смесью кислот может привести к образованию свободной серы, которая также сорбирует золото). Кроме того, при анализе карбонатных проб удаление углекислого газа происходит до начала окислительного действия царской водки, что предотвращает бурное кипение и разбрызгивание [3,4].

Если в пробе содержится мышьяк, то при обжиге при $t = 600 - 650^{\circ}\text{C}$ возникают потери золота. В этом случае пробы обжигают при $t = 450 \pm 30^{\circ}\text{C}$ в течение 1,5-2 часов, а затем повышают температуру обжига до $t = 600 - 650^{\circ}\text{C}$ и проводят обжиг пробы еще 3-4 часа. Обожженную пробу обрабатывают смесью азотной и соляной кислот (1:3) или сначала соляной кислотой, а затем смесью соляной и азотной кислот.

При анализе проб, содержащих большое количество силикатов, значительная часть золота удерживается гелем кремниевой кислоты, обладающим сильными сорбционными свойствами. При введении в раствор небольшого количества желатина (возможно использование 0,03%-ного раствора полиакриламида в 1М соляной кислоте [3,4]) в качестве стабилизатора уплотняется осадок, изменяются его свойства; в результате уменьшается сорбция золота, что благоприятно сказывается на результатах анализа.

При анализе глинистых сланцев пробы после прокаливания обрабатывают смесью соляной и фтористоводородной кислот (15:1). Эта смесь почти не разрушает стекло и поэтому не требуется посуда из фторопласта или стеклогуглерода [3,4].

Пробы с повышенным содержанием органического и углистого вещества обжигают в присутствии нитрата аммония сначала при температуре $200 - 300^{\circ}\text{C}$ до разложения реагента в муфельной печи, а затем при температуре $600 - 650^{\circ}\text{C}$ проводят обычное прокаливание.

Абсорбцию золота измеряют на атомно-абсорбционном приборе любой марки по резонансной линии $Au \lambda = 242,8 \text{ нм}$ в пламени пропан-бутан-воздух или ацетилен-воздух. В качестве источника резонансного излучения используют лампу с полым катодом на золото.

Для уменьшения ошибки, связанной с неоднородным распределением золота в пробе, анализируют навеску 20 г или две параллельные навески по 10 г, отобранные путем предварительного квартования пробы. Если золото в пробе однородно распределено, то для анализа достаточно использовать пробу массой 10 г.

2. ЗНАЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика количественного химического анализа обеспечивает с вероятностью $P = 0,95$ получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Указанные в таблице погрешности соответствуют требованиям к точности, принятым в МИП РФ [6].

Таблица 1

Диапазон измерений, значения характеристики погрешности измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой доли золота, г/т	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений) $\pm \Delta$, г/т		
	Au крупностью частиц более 0,6 мм	Au крупностью частиц до 0,6 мм	Au крупностью частиц менее 0,1 мм
0,1 - 0,49	0,59 С	0,59 С	0,59 С
0,5 - 1,9	0,59 С	0,59 С	0,53 С
2,0 - 4,9	0,59 С	0,53 С	0,35 С
5,0 - 9,9	0,53 С	0,35 С	0,24 С
10,0 - 19,9	0,39 С	0,24 С	0,16 С

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений, вспомогательное оборудование.

- Атомно-абсорбционный спектрофотометр любой марки.
- Весы аналитические лабораторные, 2 кл. точности, ГОСТ 24104.
- Весы технические лабораторные, 4 кл. точности, ГОСТ 24104.
- Спектральная лампа любого типа, излучающая спектр золота.
- Колбы мерные 1-100 (200, 500), ГОСТ 1770.
- Цилиндры мерные 1-5 (10-50, 25-100), ГОСТ 1770.
- Пипетки 2-2-5 (10-20), ГОСТ 20292.

3.2. Вспомогательное оборудование, посуда.

- Механический встряхиватель для колб.
- Муфельная печь типа СНОЛ или аналогичная, с температурой нагрева не ниже 800°C , ТУ 16-531-641.
- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева, ГОСТ 14419.
- Баня водяная, ТУ 64-1-2850, ТУ 10-23-103.
- Баллоны с пропан-бутаном или ацетиленом, снабженные редуктором.
- Лодочка фарфоровая прямоугольная типа А3, ГОСТ 9147.
- Фарфоровый стаканчик или тигель.
- Стаканы В-1-250 (300) ТХС, ГОСТ 25336.
- Колбы конические КН 1-250-19/26 ТС, ГОСТ 25336.
- Воронки ВФ-1-58 (75) - 140 (175) ХС, ГОСТ 25336.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п. 3.1 и 3.2.

3.3. Стандартные образцы состава.

- Стандартные образцы состава (ГСО) или аттестованные смеси (АС) с аттестованным содержанием золота от 0,1 до 20,0 г/т, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл. 1). ГСО и АС должны быть близкими по составу и содержанию золота к анализируемым пробам.

3.4. Реактивы и материалы.

- Азотная кислота, хч, ГОСТ 4461.
- Соляная кислота, хч, ГОСТ 3118.
- Фтористоводородная кислота, 40%-ная, чда, ГОСТ 10484.
- Золото 3Л 999,9, ГОСТ 6835.
- Толуол, чда, ГОСТ 5789.
- Дибутилсульфид (ДБС), ч, ТУ 6-09-13-657.
- Сульфиды нефти, техническая фракция нефтяных сульфидов с температурой кипения 212 – 215°C, с содержанием серы 14,4%.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.
- Желатин пищевой, ГОСТ 11293.
- Фильтры обеззолённые «синяя лента», диаметром 11 см, ТУ 6-09-1678.

Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже чда.

4. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях в соответствии с ГОСТ 15150.

Температура окружающего воздуха (20±5)°С.

Относительная влажность (80±5)%.

Атмосферное давление (84 - 106) кПа.

Частота переменного тока (50±1)Гц.

Напряжение в сети (220±10) В.

5. ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб горных пород, руд, продуктов их обогащения и переработки осуществляют по действующим у заказчика нормативным документам.

Отбор проб отходов минерального происхождения производится в соответствии с ПНДФ 12.4.2.1-99.

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

- цель анализа,
- место, время отбора,

- номер пробы,
- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробы, дата.

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85 [7].

6. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА.

6.1. Подготовка прибора к работе.

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

6.2. Приготовление вспомогательных растворов реактивов.

6.2.1. Соляная кислота, разбавленная 1:1. К объему дистиллированной воды приливают равный объем соляной кислоты, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.2. Соляная кислота с молярной концентрацией 1 моль/дм³. 83 см³ соляной кислоты переносят в мерную колбу на 1 дм³, прибавляют дистиллированную воду до метки, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.3. Смесь соляной и азотной кислот (3:1). К трем объемам соляной кислоты приливают один объем азотной кислоты, перемешивают. Готовят в день применения.

6.2.4. Смесь соляной и фтористоводородной кислот (15:1). К пятнадцати объемам соляной кислоты приливают один объем фтористоводородной кислоты, перемешивают. Готовят в день применения.

6.2.5. Раствор органических сульфидов в толуоле 0,1М. 8,6 см³ дибутилсульфида или 15 см³ сульфидов нефти разбавляют толуолом до 500 см³, перемешивают. Срок хранения 2-3 дня.

6.2.5. Желатин, 1%-ный свежеприготовленный раствор. Навеску 1,0 г желатина растворяют при перемешивании в 100 см³ дистиллированной воды, нагретой ~ до 70°C. Готовят в день применения.

6.3. Приготовление градуировочных растворов золота.

6.3.1. Приготовление раствора А.

Навеску 0,1000 г золота растворяют в стакане на 250 см³ при нагревании в 20 см³ свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот 3:1. Раствор упаривают до сиропообразного состояния, приливают 2-4 см³ соляной кислоты и снова упаривают до влажных солей. Добавляют 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, переносят в мерную колбу на 500 см³ доливают этой же кислотой до метки, перемешивают. 1 см³ полученного раствора содержит 200 мкг золота. Хранят раствор в темном месте в течение 6 месяцев.

6.3.2. Приготовление раствора Б.

В мерную колбу на 100 см³ помещают 5 см³ раствора А, доливают до метки 1 М раствором соляной кислоты и перемешивают. 1 см³ полученного раствора содержит 10 мкг золота. Раствор хранят в темном месте не более 3 месяцев.

6.3.3. Приготовление раствора В.

В мерную колбу на 100 см³ помещают 10 см³ раствора Б, доливают до метки 1 М раствором соляной кислоты и перемешивают. 1 см³ полученного раствора содержит 1 мкг золота. Раствор хранят в темном месте не более 2 недель.

6.4. Построение градуировочных графиков.

Шкалу градуировочных растворов готовят с каждой партией исследуемых проб.

В мерные колбы на 200 см³ помещают 0,0; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0 см³ раствора В и 0,0; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0 см³ раствора Б, доливают до 100 см³ 1 М раствором соляной кислоты, перемешивают, приливают 10 см³ 0,1 М раствора органических сульфидов в толуоле, встряхивают вручную 5 минут (или 10-15 минут на механическом встряхивателе) и доливают дистиллированную воду, чтобы поднять уровень экстрактов в горло колбы. Полученные растворы содержат 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 10; 20; 40 мкг золота в 1 см³ экстракта.

Измерение абсорбции образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Полученные экстракты золота фотометрируют на фоне толуола в тех же условиях, что и экстракты исследуемых проб.

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

График строят в координатах A и C , где

A - величина абсорбции в относительных величинах;

C - среднее значение содержания золота в экстракте градуировочных растворов, мкг/см³.

6.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят одновременно с измерением анализируемых растворов. Средствами контроля являются градуировочные растворы (не менее трех растворов, отвечающих по содержанию золота приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

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

$$|C - C_0| \leq 0,33 \Delta,$$

где C - результат контрольного измерения массовой концентрации золота в экстракте градуировочного раствора;

C_0 - аттестованное значение массовой концентрации золота в экстракте градуировочного раствора;

Δ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации золота в экстракте градуировочного раствора (C_0). Значения Δ приведены в п.2 (табл.1).

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

Если градуировочная характеристика не стабильна, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием экстрактов других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новую шкалу градуировочных серий.

7. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

7.1. Разложение пробы.

Навеску анализируемого материала, измельченного до 0,074 мм, массой 20,00 г или 10,00 г, в зависимости от предполагаемого содержания или равномерности распределения золота насыпают ровным слоем в фарфоровую прямоугольную лодочку, помещают в холодную муфельную печь, температуру которой постепенно поднимают до $450 \pm 30^\circ C$, чтобы исключить возможность потери связанного с мышьяком золота и выдерживают при указанной температуре в течение 1,5-2 часов с доступом воздуха. Затем температуру повышают до $600-650^\circ C$ и выдерживают при ней еще 3-4 часа. В отсутствие мышьяка и при высоком содержании органического вещества можно сразу повысить температуру до $600-650^\circ C$ и обжигать пробу при этой температуре в течение 3-4 часов.

Остывшую обожженную навеску пробы переносят в стакан или колбу на 250 см³, смачивают дистиллированной водой, приливают 25 см³ свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот (3:1), покрывают стакан или колбу стеклом и ставят на водяную баню. Через 40-50 минут снимают стекло и выпаривают содержимое чашки до влажных солей. Приливают 15 см³ свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот (3:1), покрывают стеклом, снова нагревают и выпаривают до влажных

солей. Добавляют 10 см³ концентрированной соляной кислоты и нагревают при встряхивании еще 30 мин. Последняя операция необходима для удаления избытка азотной кислоты, что предотвращает окисление экстрагента до сульфоксидов и сульфонов. Содержимое упаривают до влажных солей. По окончании разложения к остывшему содержимому колбы добавляют 40 см³ 1М раствора соляной кислоты, нагревают до растворения солей и фильтруют через фильтр («синяя лента») в конические колбы на 250 см³. стакан и осадок на фильтре тщательно промывают горячим 1М раствором соляной кислоты. Промывание проводят до полного исчезновения желтой окраски железа на фильтре. Фильтрат и промывные воды охлаждают, переносят в мерную колбу на 200 см³ 1М раствором соляной кислоты, доливают той же кислотой до метки и перемешивают.

При анализе проб с повышенным содержанием силиката обожженную пробу разлагают смесью соляной и азотной кислот, как описано выше. Содержимое чашки количественно переносят в стакан на 250 см³ с помощью горячего 1М раствора соляной кислоты. В стакан прибавляют 10 см³ свежеприготовленного 1%-ного раствора желатина, перемешивают стеклянной палочкой в течение 5 минут и фильтруют через фильтр («синяя лента») в стаканы или конические колбы на 250 см³. Чашку и осадок на фильтре тщательно промывают 1М горячим раствором *HCl*. Промывание проводят до полного исчезновения желтой окраски железа на фильтре. Фильтрат собирают в стаканы или конические колбу на 250 см³, охлаждают, переносят в мерную колбу на 200 см³ 1М раствором соляной кислоты, доливают фильтрат этой же кислотой до метки, перемешивают.

При анализе карбонатных проб для предотвращения сильного вспенивания к обожженной пробе в стакане или конической колбе на 250 см³ приливают дистиллированную воду (15-20 см³), добавляют порциями 15 см³ концентрированной соляной кислоты и нагревают при перемешивании до прекращения вспенивания. Затем приливают 25 см³ свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот (3:1), покрывают стакан стеклом и ставят на водяную баню. Через 40-50 минут снимают стекло и выпаривают содержимое стакана до влажных солей. Приливают 15 см³ свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот (3:1), покрывают стеклом, снова нагревают и выпаривают до влажных солей. Добавляют 10 см³ концентрированной соляной кислоты и нагревают при встряхивании еще 30 мин (для исключения влияния сульфоксидов и сульфонов). Содержимое упаривают до влажных солей. По окончании разложения к остывшему содержимому стакана добавляют 35-40 см³ 1М раствора соляной кислоты, нагревают до растворения солей и фильтруют через фильтр («синяя лента») в конические колбы на 250 см³. стакан и осадок на фильтре тщательно промывают горячим 1М раствором соляной кислоты. Промывание проводят до полного исчезновения желтой окраски

железа на фильтре. Фильтрат и промывные воды охлаждают, переносят в мерную колбу на 200 см³ 1М раствором соляной кислоты, доливают той же кислотой до метки и перемешивают.

При анализе глинистых сланцев к обожженной навеске в стакане или конической колбе добавляют 15 см³ смеси соляной и фтористоводородной кислот (15:1), нагревают при перемешивании 30 мин, добавляют 5 см³ концентрированной азотной кислоты и перемешивают еще 1 час. Затем приливают 25 см³ свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот (3:1), покрывают стеклом, снова нагревают и выпаривают до влажных солей. Затем добавляют 10 см³ концентрированной соляной кислоты и нагревают при встряхивании еще 30 мин (для исключения влияния сульфоксидов и сульфонов). Содержимое упаривают до влажных солей. По окончании разложения к остывшему содержимому в стакане или в колбе добавляют 35-40 см³ 1М раствора соляной кислоты, нагревают до растворения солей и фильтруют через фильтр («синяя лента») в конические колбы на 250 см³. стакан и осадок на фильтре тщательно промывают горячим 1М раствором соляной кислоты. Промывание проводят до полного исчезновения желтой окраски железа на фильтре. Фильтрат и промывные воды охлаждают, переносят в мерную колбу на 200 см³ 1М раствором соляной кислоты, доливают той же кислотой до метки и перемешивают.

Пробы с повышенным содержанием органического (например, углистого) вещества или сульфидные пробы обжигают в присутствии нитрата аммония. Навеску нитрата аммония 1,0-10 г (в зависимости от количества органического вещества или сульфидов) помещают в фарфоровую лодочку, насыпают сверху навеску пробы и обжигают в муфельной печи сначала при 200-300°С до разложения реагента, а затем при 600-650°С. Сульфидные пробы следует прокалывать особенно тщательно. Прокалывание таких проб может продолжаться 3 часа или более: его проводят, обеспечив доступ кислорода, и заканчивают после прекращения выделения продуктов разложения. Далее ведут кислотное разложение, как описано выше.

7.2. Концентрирование золота.

В мерную колбу на 200 см³ помещают аликвотную часть 100 см³ (при высоком содержании золота аликвотную часть уменьшают, доводя объем до 100 см³ 1М раствором соляной кислоты), добавляют пипеткой 5 см³ 0,1М раствора ДБС или сульфида нефти в толуоле и встряхивают 5 минут вручную или 10-15 минут на механическом встряхивателе.

По окончании экстракции экстракту дают отстояться в течение 30-40 минут, доливают дистиллированную воду до метки, чтобы поднять экстракт в узкую часть (горло) колбы.

7.3. Измерение атомной абсорбции золота.

Полученный экстракт распрыгают в воздушно-пропан-бутановое или

воздушно-ацетиленовое пламя атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют величину атомного поглощения резонансного излучения нейтральными атомами золота, образующимися в процессе атомизации пробы.

Включение, настройку и измерение абсорбции проводят в соответствии с прилагаемой к прибору инструкцией и паспортом спектральной лампы с полым катодом. Пламя пропан-бутан-воздух или ацетилен-воздух. Пламя максимально обедненное топливом.

Экстракты фотометрируют на фоне толуола для установления нулевой точки отсчета. В начале и в конце измерений определяют атомную абсорбцию градуировочных растворов шкалы. При анализе больших партий проб растворы шкалы фотометрируют через каждые 5-25 проб (в зависимости от стабильности работы спектрофотометра).

Для одного определения делают подряд два измерения, результаты которых усредняют. Сначала фотометрируют экстракты с обычным расположением горелки. Экстракты с содержанием золота ≥ 4 мкг/см³ оставляют и фотометрируют затем с горелкой, повернутой перпендикулярно оптической оси прибора. При этом толщина поглощающего слоя уменьшается приблизительно в пять раз.

Содержание золота в анализируемом растворе рассчитывают по градуировочному графику.

При определении высоких содержаний золота или, если требуется высокая точность измерений, используют «способ ограничивающих растворов».

При измерении этим методом получают отсчеты для экстрактов пробы и для экстрактов двух градуировочных растворов, подобранных таким образом, чтобы один из них дал отсчет больший, а другой - меньший, чем отсчет от экстракта раствора пробы. Повторяют все три измерения (пробы и двух градуировочных растворов) в обратном порядке и берут среднее значение из двух полученных отсчетов.

Градуировочный график строят по результатам фотометрирования экстрактов двух ограничивающих градуировочных растворов в координатах A и C , где

A - величина абсорбции,

C - концентрация определяемого элемента в экстракте градуировочного раствора, мкг/см³.

8. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Содержание золота в анализируемых пробах (C_{np}) рассчитывают по формуле 1:

$$C_{np} = \frac{C \cdot V}{H} \text{ (мкг/г или г/т),} \quad (1)$$

где C - содержание золота в экстракте проб, найденное по градуировочному графику, мкг/см³;
 V - объем экстракта, см³;
 H - навеска пробы, соответствующая объему раствора, поступившего на экстракцию, г.

Содержание золота в пробе, найденное по способу ограничивающих растворов, рассчитывают по соответствующему градуировочному графику и далее по формуле 1.

9. ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения заносит в протокол КХА в виде:

$$C \text{ и } \Delta, P = 0,95,$$

где C - результат анализа, выраженный массовой долей золота (% или г/т),

Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой доли золота (C) при $P = 0,95$.

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

10. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ КХА

10.1. Алгоритм проведения оперативного контроля внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности и повторяемости.

Оперативный контроль внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности проводят с использованием рабочих проб путем сопоставления расхождений D_k между двумя результатами анализа (первичного - C_p и повторного - C_k), полученными в разных условиях (время, исполнители и т.д.) с нормативом (пределом) оперативного контроля D .

Внутрилабораторную прецизионность контрольных измерений признают удовлетворительной, если:

$$D_k = |C_p - C_k| \leq D.$$

И неудовлетворительной, если $D_k > D$.

Значения D приведены в таблице 2. Выбор значения D проводят по значению:

$$\bar{C} = \frac{C_p + C_k}{2}$$

Таблица 2
Значения нормативов (пределов) оперативного контроля
внутрилабораторной прецизионности и повторяемости при доверительной
вероятности $P=0,90$

Диапазон измерений массовой доли золота, г/т	Значения нормативов (пределов) контроля (для двух результатов измерений, $m=2$), г/т					
	Внутрилабораторной прецизионности, D			Повторяемости, d		
	A_i крупностью частиц более 0,6 мм	A_i крупностью частиц до 0,6 мм	A_i крупностью частиц менее 0,1 мм	A_i крупностью частиц более 0,6 мм	A_i крупностью частиц до 0,6 мм	A_i крупностью частиц менее 0,1 мм
0,1 – 0,49	0,70 С	0,70 С	0,70 С	0,35 С	0,35 С	0,35 С
0,5 – 1,9	0,70 С	0,70 С	0,63 С	0,35 С	0,35 С	0,32 С
2,0 – 4,9	0,70 С	0,63 С	0,42 С	0,35 С	0,32 С	0,21 С
5,0 – 9,9	0,63 С	0,42 С	0,28 С	0,32 С	0,21 С	0,14 С
10,0 – 19,9	0,46 С	0,28 С	0,19 С	0,23 С	0,14 С	0,10 С

При необходимости исполнитель анализа выполняет контроль повторяемости (сходимости) результатов. Норматив контроля (Н.К.) для двух результатов измерений составляет $\sim 0,5 D$ и приведен в таблице 2.

Значение стандартного отклонения повторяемости ($\sigma_{\text{пов}}$) может быть определено экспериментальным путем, в этом случае $d = 2,33 \cdot \sigma_{\text{пов}}$, $P=0,90$.

10.2. Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности (точности) с использованием образцов для контроля.

Образцами для оперативного контроля точности являются стандартные образцы или аттестованные смеси, близкие по составу рабочим пробам.

Алгоритм проведения оперативного контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_k , равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля C и его аттестованным значением C_0 , с нормативом оперативного контроля точности K .

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если

$$K_k \leq K, \text{ где } K_k = |C - C_0|$$

и неудовлетворительной, если $K_k > K$.

Норматив контроля погрешности K вычисляют по формуле:

$$K = 0,84 \Delta, P = 0,90,$$

где Δ - значение характеристики погрешности измерений (без учета знака), соответствующее содержанию компонента в образце для контроля. Значение Δ приведены в таблице 1.

11. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

Необходимо строго соблюдать величину навески пробы, объем раствора и аликвотной части. Пробы после обжига следует вынимать из трубчатой печи охлажденными. Приготовленные градуировочные растворы и стандартные образцы должны храниться в химической посуде с притертыми пробками. Содержание золота следует определять по способу ограничивающих растворов, если определяют высокие концентрации золота или требуется более высокая точность его определения.

С каждой партией проб анализируют стандартный образец (ГСО или СО предприятия, аттестованный на содержание золота). Параллельно ведут «контрольный» опыт для проверки чистоты реактивов и посуды.

Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04. Контроль стабильности и правильности результатов анализа выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04 (раздел 7), ОСТ 41-08-265-04.

При превышении норматива оперативного контроля D и/или K , эксперимент повторяют. В случае повторного превышения указанных нормативов выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

12. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

12.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами ГОСТ 12.4.021.

12.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

12.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

12.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

12.5. Корпуса блоков приборов должны быть заземлены.

12.6. При пользовании кислотами, приготовлении градуировочных растворов, растворов реактивов следует руководствоваться общими правилами работы в химико-аналитических лабораториях [2].

12.7. Измерительные пипетки должны быть снабжены закрепленными на них резиновыми грушами.

12.8. Закрытые помещения при использовании в них приборов должны быть оснащены вентиляцией.

12.9. Должны выполняться правила обращения с газами, находящимися в баллонах под давлением.

12.10. Выполнение измерений может проводить химик-аналитик, владеющий техникой атомно-абсорбционного анализа, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валл Г.А., Поддубная Л.П., Юделевич И.Г., Золотов Ю.А. Экстракционно-спектральное определение золота и серебра в геологических пробах. Ж. аналит. химии, т.34, с.885, 1979.

2. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., ВИЭМС, 1976.

3. Терентьева Л.А., Афанасьева Л.Д., Чалкова Г.К., Ванифатова Н.Г., Торгов В.Г., Золотов Ю.А. Экстракционно-атомно-абсорбционный метод одновременного определения золота и серебра в геохимических объектах. Заводская лаборатория, т.49, вып. 8. с.25-29, 1983.

4. Торгов В.Г., Корда Т.М., Юделевич И.Г. Экстракция золота органическими сульфидами из солянокислых растворов. Ж. аналит. химии, т.33, № 12, 1978.

5. Юделевич Ю.А., Валл Г.А., Торгов В.Г., Корда Т.М. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение золота в растворах. Ж. аналит. химии, т.25, №5, с. 870, 1970.

6. ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. «Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов». М. 2004.

7. ОСТ 41-08-249-85. Управление качеством аналитических работ. Подготовка проб и организация выполнения количественного анализа в лабораториях Мингео СССР. М., ВИМС, 1985.

ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. Н.М. ФЕДОРОВСКОГО (ФГУП ВИМС)

Аккредитованная метрологическая служба, аттестат рег. №
01.00115-01

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 237

об аттестации методики количественного химического
анализа № 237-С

Методика количественного химического анализа: Определение золота экстракционно-атомно-абсорбционным методом с органическими сульфидами в минеральном сырье разнообразного состава

разработана Восточно-Сибирским научно-исследовательским институтом геологии, геофизики и минерального сырья (ВостСибНИИГТИМС); Институтом неорганической химии СО АН СССР (ИНХ СО АН СССР), Центральным научно-исследовательским геологоразведочным институтом цветных и благородных металлов (ЦНИГРИ).

дополнена и актуализирована ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского (ФГУП «ВИМС»).

аттестована в соответствии с ГОСТ 8.563-96, с изменениями № 1 и № 2 и ОСТ 41-08-205-04.

Аттестация осуществлена: по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики количественного химического анализа.

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Диапазон измерений, значения показателя точности (погрешности) методики при доверительной вероятности $P=0,95$.

Диапазон измерений массовой доли золота, г/т	Показатель точности (границы интервала, в которых находится погрешность измерений), Δ , г/т		
	<i>Au</i> крупность частиц более 0,6 мм	<i>Au</i> крупность частиц до 0,6 мм	<i>Au</i> крупность частиц до 0,1 мм
0,1 – 0,49	0,59 С	0,59 С	0,59 С
0,5 – 1,9	0,59 С	0,59 С	0,53 С
2,0 – 4,9	0,59 С	0,53 С	0,35 С
5,0 – 9,9	0,53 С	0,35 С	0,24 С
10,0 – 19,9	0,39 С	0,24 С	0,16 С

2. Значения нормативов (пределов) контроля погрешности результатов измерений.

2.1. Диапазон измерений, значения нормативов (пределов) контроля внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости.

Диапазон измерений массовой доли золота, г/т	Значения нормативов (пределов) (для двух результатов измерений, $m=2$), D , г/т					
	внутрилабораторного контроля, $P=0,90$			внешнего контроля, $P=0,95$		
	<i>Au</i> крупность частиц более 0,6 мм	<i>Au</i> крупность частиц до 0,6 мм	<i>Au</i> крупность частиц до 0,1 мм	<i>Au</i> крупность частиц более 0,6 мм	<i>Au</i> крупность частиц до 0,6 мм	<i>Au</i> крупность частиц до 0,1 мм
0,1 – 0,49	0,70 С	0,70 С	0,70 С	0,83 С	0,83 С	0,83 С
0,5 – 1,9	0,70 С	0,70 С	0,63 С	0,83 С	0,83 С	0,75 С
2,0 – 4,9	0,70 С	0,63 С	0,42 С	0,83 С	0,75 С	0,50 С
5,0 – 9,9	0,63 С	0,42 С	0,28 С	0,75 С	0,50 С	0,33 С
10,0 – 19,9	0,46 С	0,28 С	0,19 С	0,55 С	0,33 С	0,23 С

2.2. Диапазон измерений значения нормативов оперативного контроля погрешности (точности) при проведении контроля с использованием образцов для контроля.

Диапазон измерений массовой доли золота, г/т	Норматив внутрилабораторного контроля погрешности, K , г/т ($P=0,90$)			Норматив внешнего контроля погрешности, K , г/т ($P=0,95$)		
	<i>Au</i> крупность частиц более 0,6 мм	<i>Au</i> крупность частиц до 0,6 мм	<i>Au</i> крупность частиц до 0,1 мм	<i>Au</i> крупность частиц более 0,6 мм	<i>Au</i> крупность частиц до 0,6 мм	<i>Au</i> крупность частиц до 0,1 мм
0,1 – 0,49	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С
0,5 – 1,9	0,50 С	0,50 С	0,45 С	0,59 С	0,59 С	0,53 С
2,0 – 4,9	0,50 С	0,45 С	0,30 С	0,59 С	0,53 С	0,35 С
5,0 – 9,9	0,45 С	0,30 С	0,20 С	0,53 С	0,35 С	0,24 С
10,0 – 19,9	0,33 С	0,20 С	0,13 С	0,39 С	0,24 С	0,16 С

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем процедуры выполнения анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль правильности результатов анализа;
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения анализа приведен в документе на методику анализа.

Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04. Контроль стабильности и правильности результатов анализа выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04 (раздел 7), ОСТ 41-08-265-04.

Дата выдачи свидетельства: «13» апреля 2006 г.

Срок действия до: «13» апреля 2011 г.

УТВЕРЖДЕНО

Заместитель Генерального директора
ФГУП ВИМС



Рогожин А.А.