

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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



ФГУП «УРАНГЕО»

Научный совет по
аналитическим методам

Химико-спектральные методы
Методика № 353 - X

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ АТОМНО-
АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАМЕННОЙ И
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИИ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

(редакция 2005 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2006



№ 353-X ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ
АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАМЕННОЙ И
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИИ В
МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

РАЗРАБОТАНА: Опытной-методической экспедицией ПГО
«Севзапгеология», Геологическим институтом
Кольского научного центра РАН

ИСПОЛНИТЕЛИ: Е.М. Гельман, В.М. Микаэлян, Т.С. Лунина (ПГО
«Севзапгеология»), О.Н. Новикова (Геологический
институт КНЦ РАН)

**РАССМОТРЕНА И
РЕКОМЕНДОВАНА
К УТВЕРЖДЕНИЮ:** Научным советом по аналитическим методам (НСАМ)
при ФГУП «ВИМС» (протокол № 63 от 16.05. 1990 г.)

**ДОПОЛНЕНА И
АКТУАЛИЗИРОВАНА** ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский
институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского»
(ФГУП «ВИМС»), 2006 г. (протокол № 91 от
27.12.2005 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 ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАМЕННОЙ И ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИИ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для определения платины в диапазоне содержаний $1,0 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-4} \%$ (0,1 - 5,0 г/т) и палладия в диапазоне содержаний $2,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-3} \%$ (0,02 - 10 г/т) в минеральном сырье разнообразного состава, горных породах, рудах благородных металлов, железо-марганцевых конкрециях, сульфидных титано-магнетитовых рудах, медно-никелевых рудах, продуктах обогащения (шламах, концентратах, хвостах флотации).

1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Методика определения платины и палладия заключается в окислительном обжиге проб, разложении смесью кислот, концентрировании определяемых металлов на элементном теллуре [6] с последующим атомно-абсорбционным определением платины и палладия.

Атомно-абсорбционное определение платины проводят по резонансной линии 265,9 нм, определение палладия - по резонансным линиям 247,6 или 340,5 нм.

При содержании платины более $5 \cdot 10^{-5} \%$ ($1,0 \text{ мкг/см}^3$) и содержании палладия более $1 \cdot 10^{-5} \%$ ($0,2 \text{ мкг/см}^3$) их определяют путем распыления раствора в пламени ацетилен-воздух. Для определения более низких содержаний $(1-5) \cdot 10^{-5} \%$ платины и $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} \%$ палладия используют способ электротермической атомизации.

Атомно-абсорбционному определению платины и палладия мешают медь, железо, никель, кобальт и другие [1,2,3]. Двукратное осаждение благородных металлов на элементном теллуре позволяет отделять мешающие элементы и применять методику для анализа любого типа минерального сырья.

Влияние теллура при определении платины устраняют введением стадии высокотемпературного озоления [2].

Для коррекции влияния фона при атомно-абсорбционном определении пламенным способом в анализируемые растворы добавляется буферный раствор лантана.

Для анализа берут две навески по 5 г, которые в дальнейшем объединяют в одну.

2. ЗНАЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика 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 МПР России [8].

Таблица 1

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

Диапазон измерений, г/т	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), $\pm\Delta$, г/т	
	Платина	Палладий
5,0 – 9,9	-	0,38 С
2,0 – 4,9	0,46 С	0,42 С
0,5 – 1,9	0,54 С	0,48 С
0,10 – 0,49	0,59С	0,54 С
0,020 – 0,099	-	0,54 С

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И ПОСУДА

3.1. Средства измерений

- Атомно-абсорбционный спектрофотометр, позволяющий работать в режиме пламенной и электротермической атомизации.
- Электротермический атомизатор любого типа.
- Спектральные лампы с полым катодом, излучающие спектр платины и палладия.
- Весы аналитические лабораторные, любого типа, 2 кл. точности, ГОСТ 24104.
- Весы технические, лабораторные, 4 кл. точности, ГОСТ 24104.
- Микропипетки на 20 мкдм³.
- Пипетки мерные 5-2-1 (2), ГОСТ 20292.
- Пипетки мерные 6-2-5 (10), ГОСТ 20292.
- Пипетки мерные 2-2-5 (10, 25), ГОСТ 20292.
- Колбы мерные 1-50 (100, 250, 500, 1000) -2, ГОСТ 1770.
- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25, 50, 100, 200, 500), ГОСТ 1770.
- Бюретки 1-2-25, ГОСТ 29251.

3.2. Вспомогательное оборудование, посуда

- Муфельная печь СНОЛ-1,6.2,5 1/11 с температурой нагрева не ниже 800°C или аналогичная.
- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева, ГОСТ 14419 или аналогичная.
- Баня водяная, ТУ 10-23-103, ТУ 64-1-2850 или аналогичная.
- Ацетилен в баллоне, снабженном редуктором и фильтром для очистки.
- Аргон высокой чистоты в баллоне, снабженном редуктором, ГОСТ 10197.
- Стаканы В-1-50 (200, 400), ТХС, ГОСТ 25336.
- Воронки для фильтрования, ГОСТ 25336.
- Корундовые тигли.
- Стаканы из стеклоглерода с крышками, ТУ 48-20-117.
- Бюкс СВ 14/8, ГОСТ 25336.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования с характеристиками не хуже, чем у приведенных выше.

3.3. Стандартные образцы состава

Стандартный образец состава с аттестованным содержанием палладия от 0,02 до 1, г/т, платины – от 0,1 до 5 г/т, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл. 1). ГСО должны быть близкими по составу и содержанию благородных металлов к анализируемым пробам.

3.4. Реактивы и материалы

- Азотная кислота, хч, ГОСТ 4461.
- Серная кислота, хч, ГОСТ 4204.
- Соляная кислота, хч, ГОСТ 3118.
- Фтористоводородная кислота, хч, ГОСТ 10484.
- Лантана оксид (III), ЛаО-Д, ОСТ 48-194.
- Олово (II) хлорид, чда, ГОСТ 36.
- Водорода пероксид, хч, ГОСТ 10929.
- Натрия пероксид, чда, ТУ 6-09-2706.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.
- Фильтры обеззоленные (синяя лента) диаметром 9 см, ТУ 6-09-1678.
- Фильтры обеззоленные (белая лента), диаметром 9 см, ТУ 6-09-1678.

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

4. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

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

Температура окружающего воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Относительная влажность $(80 \pm 5)\%$.

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 и продуктов их переработки осуществляют по действующим у заказчика нормативным документам.

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

- цель анализа;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность и фамилия отбирающего пробы, дата.

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85

[9].

6. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

6.1. Подготовка прибора к работе.

Подготовку прибора к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации.

6.2. Приготовление вспомогательных растворов

6.2.1. Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм³. К 84 см³ концентрированной соляной кислоты приливают в мерную колбу на 500 см³ дистиллированную воду, доводят до метки водой и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.2. Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 4 моль/дм³. К 168 см³ концентрированной соляной кислоты приливают в мерную колбу на 500 см³ дистиллированную воду, доводят до метки водой и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.3. Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 6 моль/дм³. К 252 см³ концентрированной соляной кислоты приливают в мерную колбу на 500 см³ дистиллированную воду, доводят до метки водой и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.4. Раствор соляной кислоты, разбавленной (1:1). К объему соляной кислоты приливают равный объем дистиллированной воды, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.5. Раствор соляной кислоты, разбавленной (1:99). К объему соляной кислоты приливают 99 объемов дистиллированной воды, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.6. Раствор серной кислоты, разбавленной (1:1). К объему серной кислоты приливают равный объем дистиллированной воды, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.7. Раствор хлорида олова (II) 10%-ый. 10 г хлорида олова растворяют в 10 см³ концентрированной соляной кислоты при слабом нагревании под покровным стеклом. После растворения доводят объем раствора до 100 см³. Раствор готовят в день применения.

6.2.8. Раствор теллура с массовой концентрацией 2 мг/см³. 0,5 г элементарного теллура осч растворяют в 20 см³ концентрированной азотной кислоты в стакане на 200 см³, упаривают до влажных солей. Добавляют 5 см³ концентрированной соляной кислоты и упаривают досуха. Эту операцию повторяют дважды. Растворяют соли в 2М соляной кислоте, переводят в мерную колбу на 250 см³ и доливают до метки 2М соляной кислотой. Перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.9. Смесь концентрированных азотной и соляной кислот 1:3 (царская водка). Смешивают 3 объема соляной кислоты и одним объемом азотной кислоты, перемешивают. Смесь готовят перед употреблением.

6.2.10. Смесь концентрированных соляной кислоты и пероксида водорода в отношении 1:1. Смешивают равные объемы соляной кислоты и пероксида водорода. Смесь готовят перед употреблением.

6.2.11. Раствор лантана с массовой концентрацией 100 мг/см³. Навеску 11,73 г оксида лантана растворяют в ~20 см³ концентрированной соляной кислоты, упаривают до влажных солей и растворяют в 100 см³ 2М соляной кислоты. Срок хранения не ограничен.

6.2.12. Раствор лантана с массой концентрацией 20 мг/см^3 . 100 см^3 исходного раствора помещают в колбу на 500 см^3 и доливают до метки 2М соляной кислотой, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.3. Приготовление градуировочных растворов платины.

6.3.1. Раствор А. Навеску $1,0000 \text{ г}$ металлической платины растворяют при нагревании в минимальном количестве смеси азотной и соляной кислот $1:3$, выпаривают досуха. Остаток смачивают 5 см^3 концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Остаток растворяют в 2М соляной кислоте, переводят в мерную колбу на 1000 см^3 и доливают до метки 2М соляной кислотой.

Раствор содержит $1 \text{ мг/см}^3 \text{ Pt}$. Срок хранения 1 год.

6.3.2. Раствор Б. В мерную колбу на 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора А, доливают до метки 2М соляной кислотой и перемешивают.

Раствор содержит $0,1 \text{ мг/см}^3 \text{ Pt}$. Срок хранения 3 месяца.

6.3.3. Раствор В. В мерную колбу на 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора Б, доливают до метки 2М соляной кислотой и перемешивают.

Раствор содержит $10 \text{ мкг/см}^3 \text{ Pt}$.

6.4. Приготовление градуировочных растворов палладия.

6.4.1. Раствор А. Навеску $1,0000 \text{ г}$ металлического палладия растворяют в минимальном количестве царской водки, выпаривают досуха. Остаток смачивают 5 см^3 концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Остаток растворяют в 2М соляной кислоте, переводят в колбу на 1000 см^3 и доводят до метки 2М хлористоводородной кислотой.

Раствор содержит $1 \text{ мг/см}^3 \text{ Pd}$. Срок хранения 1 год.

6.4.2. Раствор Б. В мерную колбу на 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора А, доливают до метки 2М соляной кислотой и перемешивают.

Раствор содержит $0,1 \text{ мг/см}^3 \text{ Pd}$. Срок хранения три месяца.

6.4.3. Раствор В. В мерную колбу на 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора Б, доливают до метки 2М соляной кислотой и перемешивают.

Раствор содержит $10 \text{ мкг/см}^3 \text{ Pd}$.

6.4.4. Раствор Г. В мерную колбу на 100 см^3 помещают 25 см^3 раствора В, доливают до метки 2М соляной кислотой и перемешивают.

Раствор содержит $2,5 \text{ мкг/см}^3 \text{ Pd}$.

Раствор В платины и растворы В и Г палладия готовят в день применения.

6.5. Построение градуировочных графиков

6.5.1. Для определения элементов в пламени

Для каждого элемента строят отдельный градуировочный график. Для определения содержаний платины в мерные колбы на 50 см^3 помещают 5 см^3 раствора В и $1,0; 2,0; 3,0; 4,0$ и 5 см^3 раствора Б, прибавляют 5 см^3 раствора лантана (20 мг/см^3), доливают до метки 2М соляной кислотой и перемешивают. В 1 см^3 полученных растворов содержится $1, 2, 4, 6, 8, 10 \text{ мкг}$ платины.

Для определения содержаний палладия в мерные колбы на 100 см^3 помещают $2,5; 5,0; 10 \text{ см}^3$ раствора В и $2,5; 3,0; 4,0; 6,0 \text{ см}^3$ раствора Б, прибавляют 10 см^3 раствора лантана (20 мг/см^3), доливают до метки 2М соляной кислотой и перемешивают. В 1 см^3 полученных растворов содержится $0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 3,0; 4,0; 6,0 \text{ мкг/см}^3$ палладия.

6.5.2. Для определения элементов с электротермической атомизацией

Аликвоты раствора В платины и раствора Г палладия помещают в мерные колбы на 50 см³, доводят до метки 2М HCl. Концентрации платины и палладия в градуировочных растворах приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 3

Концентрация платины в градуировочных растворах

Элемент	Платина			
	Концентрация в градуировочных растворах, мкг/см ³	0,2	0,4	0,8
Объем аликвоты раствора В (10 мкг/см ³), см ³	1	2	4	5

Таблица 4

Концентрация палладия в градуировочных растворах

Элемент	Палладий			
	Концентрация в градуировочных растворах, мкг/см ³	0,05	0,1	0,2
Объем аликвоты раствора Г (2,5 мкг/см ³), см ³	1	2	4	8

Шкалу градуировочных растворов готовят перед соосаждением платиноидов с теллуром и проводят через весь ход анализа, как и анализируемые образцы. По полученным данным строят градуировочные графики, откладывая по оси абсцисс концентрацию платины или палладия в растворе (мкг/см³), а по оси ординат - величину атомной абсорбции.

6.6. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене реактивов. Средствами контроля являются образцы для градуировки (не менее трех образцов, отвечающих по содержанию благородных металлов приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

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

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

- где С – результат контрольного измерения массовой концентрации в образце для градуировки,
С₀ – аттестованное значение массовой концентрации компонента в образце для градуировки,
Δ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации компонента в образце для градуировки С₀ (табл. 1).

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

7. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

7.1. Переведение анализируемого материала в раствор.

Две навески массой по 5 г, отобранные квартованием пробы, помещают в фарфоровых чашках в холодную муфельную печь, нагревают до 700°C и обжигают в течение часа. Охлаждают и переносят навески в стаканы из стеклоуглерода, добавляют 30 см^3 концентрированной соляной кислоты, 18 см^3 серной кислоты 1:1 и 30 см^3 концентрированной фтористоводородной кислоты, перемешивают и оставляют на ночь, накрыв стаканы крышками. На следующий день содержимое перемешивают и нагревают на плитке до появления густых паров серной кислоты, периодически помешивая. После охлаждения стенки стаканов обмывают дистиллированной водой, перемешивают содержимое и вновь нагревают до полного удаления паров серной кислоты. К сухим остаткам в стаканах прибавляют по 50 см^3 соляной кислоты, перемешивают, нагревают до кипения, закрывают крышками и продолжают нагревать в течение 10-15 минут. После охлаждения к растворам осторожно, небольшими порциями прибавляют по 25 см^3 пероксида водорода, по окончании бурной реакции растворы нагревают до кипения и кипятят в течение 15 - 25 минут.

Если по окончании нагрева на дне стаканов наблюдается большое количество солей, их растворяют при нагревании в 20 см^3 соляной кислоты 1:1. Полученный раствор фильтруют в стакан объемом 400 см^3 через фильтр "синяя" или "белая лента", объединяя оба фильтрата от двух навесок пробы.

Осадки из двух стеклоуглеродных стаканов количественно переносят на фильтр и промывают соляной кислотой 1:99 до исчезновения желтой окраски фильтра. Фильтр с осадками из двух стаканов помещают в корундовый тигель, ставят в холодную муфельную печь, постепенно увеличивают температуру до $600-700^{\circ}\text{C}$, не допуская вспыхивания фильтра, и прокаливают осадок в течение 40-60 минут. Прокаленный осадок сплавляют с 5 - 10-ти кратным (не более) количеством пероксида натрия. Для этого осадок с плавнем перемешивают тонкой стеклянной палочкой, ставят в холодный муфель и повышают температуру до 500°C . Расплавленную смесь перемешивают и продолжают сплавление при $600-650^{\circ}\text{C}$ в течение 5-15 минут до полного исчезновения нерасплавленных частиц.

Остывший расплав в тигле осторожно растворяют в 6М соляной кислоте, добавляя последнюю по каплям по мере растворения осадка. Полученный раствор присоединяют к основному фильтрату в стакане и выпаривают на плитке до небольшого объема, а затем до влажных солей на водяной бане.

7.2. Концентрирование платиновых металлов.

К влажному остатку добавляют 100 см^3 2М соляной кислоты; сначала на водяной бане, затем на слабо нагретой плитке растворяют соли и оставляют при комнатной температуре на несколько часов или на ночь для возможного выпадения

кристаллов солей из пересыщенного раствора. В случае появления солей их отфильтровывают через фильтр "белая лента" и промывают стакан и фильтр небольшими порциями 2М соляной кислоты. Фильтр с осадком отбрасывают, раствор используют для выделения платиноидов путем соосаждения их на элементарном теллуре.

Для этого к раствору добавляют 5 см³ раствора теллура, затем небольшими порциями из бюретки 10%-ный раствор хлорида олова (II) до обесцвечивания раствора и избыток 10 см³. Стакан накрывают стеклом, ставят в кипящую водяную баню (уровень воды в бане не ниже уровня раствора в стакане) и выдерживают в течение 75 минут для коагуляции осадка, периодически перемешивая раствор с осадком и наблюдая за сохранением уровня горячей воды в бане. Горячий раствор с осадком фильтруют через фильтр "белая лента", переносят осадок из стакана на фильтр и промывают теплой 2М соляной кислотой. Раствор отбрасывают.

Затем проводят переосаждение теллура. Для этого воронку с осадком ставят в стакан, в котором проводилось осаждение и растворяют на фильтре теллур. Растворение проводят 10-15 см³ свежеприготовленной смеси соляной кислоты и пероксида водорода (1:1). Фильтр тщательно промывают теплой HCl 1:99. Полученный раствор выпаривают на слабо нагретой плитке до небольшого объема и затем досуха на водяной бане.

Сухой остаток растворяют в 100 см³ 4М соляной кислоты и проводят второе осаждение теллура, платины и палладия, как указано выше.

Полученный после второго осаждения осадок фильтруют, промывают, как при первом осаждении, и используют для определения в нем платиновых металлов атомно-абсорбционным методом.

7.3. Атомно-абсорбционное определение

Промытый осадок теллура, платины и палладия растворяют на фильтре 15 см³ свежеприготовленной смесью соляной кислоты и пероксида водорода (1:1). Фильтрат собирают в стакан, где проводилось осаждение, и тщательно промывают фильтр теплой соляной кислотой 1:99. Раствор выпаривают на слабо нагретой плитке до объема 3-5 см³ и переносят в стакан на 25-50 см³, упаривают сначала на плитке до 5 см³, а затем на водяной бане до влажных солей, периодически обмывая стенки стакана по каплям смесью соляной кислоты и пероксида водорода (1:1) для растворения платиновых металлов со стенок стакана.

Примечание - Стаканы с сухими остатками платиновых металлов хранят в эксикаторе.

Растворение платиновых металлов для дальнейшего атомно-абсорбционного определения проводят в день выполнения определения. Охлажденный остаток в стакане растворяют точно в 5 см³ 2М соляной кислоты. Закрывают стакан стеклом или лучше большим стаканом и оставляют стоять при комнатной температуре 2-3 часа для полного растворения платины и палладия. Затем раствор тщательно перемешивают тонкой стеклянной палочкой.

Если содержание платины меньше $5 \cdot 10^{-5} \%$ (1,0 мкг/см³) и палладия - $1 \cdot 10^{-5} \%$ (0,2 мкг/см³), то определение проводят, используя электротермический атомизатор. Для этого из раствора отбирают сухой пипеткой точно 1 см³ и помещают в бюкс с притертой крышкой. Абсорбцию стандартных и анализируемых растворов измеряют при условиях, приведенных в таблице 5. Дозируемый объем раствора - 20 мкл.

При содержаниях платины более $5 \cdot 10^{-5} \%$ ($1,0 \text{ мкг/см}^3$) и палладия более $1 \cdot 10^{-5} \%$ ($0,2 \text{ мкг/см}^3$) абсорбцию платины и палладия измеряют путем распыления в пламени ацетилен-воздух на атомно-абсорбционном спектрофотометре в соответствии с приложенной к нему инструкцией.

Для этого к оставшимся в стакане 4 см^3 раствора прибавляют точно $0,5 \text{ см}^3$ раствора лантана (20 мг/см^3). Раствор тщательно перемешивают и переносят в бюкс с притертой крышкой для атомно-абсорбционного определения путем распыления в пламени.

Примечание - При использовании электротермической атомизации буферный раствор не применяют.

В начале и конце измерений в пламени или с электротермической атомизацией фотометрируют растворы градуировочного графика. При анализе больших партий проб растворы для градуировки фотометрируют через 25-30 проб, проверяя стабильность работы аппаратуры. Для одного определения выполняют подряд три измерения, результаты которых усредняют.

По ходу анализа ведут «контрольный» опыт.

Таблица 5.

Условия определения платины и палладия с использованием электротермического атомизатора

Элемент	Длина волны, нм	Режим работы			
		Сушка	Озольение	Атомизация	Отжиг
Платина	265,9	100°C 20 сек	850°C 10 сек	2700°C 6 сек	2750°C 8 сек
			1800°C^* 10 сек		
Палладий	247,6	120°C 20 сек	900°C 30 сек	2700°C 6 сек	2750°C 8 сек
	340,5				

* Вторая стадия озольения при определении платины вводится для устранения влияния теллура

8. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Концентрацию элементов в растворе определяют по градуировочному графику. Содержание элементов в пробе (C) Рассчитывается по формуле:

$$C = \frac{C_1 V_1 - C_x V_x}{H}, \text{ г/г}$$

- где C_1 - концентрация определяемого элемента в растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3 ;
 V_1^2 - объем анализируемого раствора, см^3 ;
 C_x - концентрация определяемого элемента в «контрольной» пробе, мкг/см^3 ;
 V_x - объем раствора «контрольной» пробы (с учетом объема раствора лантана, см^3);
 H - навеска пробы, г.

9. ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Результат измерения заносят в протокол анализа в виде

$$C \text{ и } \Delta, \quad P = 0,95,$$

где C - результат анализа, выраженный массовой долей платины и палладия, г/г;

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

Значения Δ приведены в табл. 1.

Численное значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение 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 3.

Выбор значения D проводят по значениям

$$\bar{C} = \frac{C_P + C_K}{2}.$$

Таблица 6

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

Диапазон измерений, г/г	Значения нормативов (пределов) контроля (для двух результатов измерений, $m=2$), г/г			
	внутрилабораторной прецизионности, D		повторяемости, d	
	платина	палладий	платина	палладий
5,0 – 9,9	-	0,45 C	-	0,22 C
2,0 – 4,9	0,58 C	0,50 C	0,29 C	0,25 C
0,5 – 1,9	0,64 C	0,57 C	0,32 C	0,28 C
0,10 – 0,49	0,70 C	0,64 C	0,35 C	0,32 C
0,020 – 0,099	-	0,64 C	-	0,32 C

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 6.

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

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 анализируемым 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 (точности) K вычисляют по формуле:
 $K = 0,84 \cdot \Delta$, $P = 0,90$,

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

11. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОБЕСПЕЧЕНИЮ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

11.1. В помещении, где проводится анализ, исключаются любые работы с использованием платиновой посуды.

11.2. Для обжига проб необходимо использовать муфельную печь, в которой ранее не проводились работы с использованием платиновой посуды.

11.3. Используемая для анализа посуда должна быть отделена от всей остальной посуды и тщательно промыта сначала в вытяжном шкафу царской водкой или смесью соляной кислоты и пероксида водорода, а затем водой.

11.4. Бюксы для растворов, подготовленных к атомно-абсорбционному анализу, хранят в дистиллированной воде. Перед использованием их извлекают чистой стеклянной палочкой и просушивают в сушильном шкафу.

11.5. 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.

11.6. На основе результатов оперативного контроля измерений единичных проб можно сделать заключение о наличии ($D_k > D$, $K_k > K$) или отсутствии ($D_k < D$, $K_k < K$) грубого нарушения хода анализа.

12. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

Корпуса блоков приборов должны быть заземлены.

При пользовании кислотами при приготовлении градуировочных растворов реактивов следует руководствоваться общими правилами работы в химико-аналитических лабораториях [4].

Измерительные пипетки должны быть снабжены закрепленными на них резиновыми грушами.

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

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Отчет о работе атомно-абсорбционного определения платины и палладия в минеральном сырье. Л.: Опытно-методическая экспедиция ПГО "Севзапгеология", 1989, 55 с.
2. Б.В. Львов, Л.А. Пелиева, Е.К. Мандражи, С.К. Калинин "Зав.лаб.", 1979, т.45, Вып.12, с.1098.
3. Н.Л. Фишкова, В.А. Валенкин. ЖАХ, 1978, т.33, вып.5, с.897.
4. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., ВИЭМС, 1976.
5. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. М., 1975.
6. Potter N.M. *Analyt.Chem.*, v.48, N 3, p.531-534.
7. Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей и правила техники безопасности при эксплуатации установок потребителей. М. Атомиздат, 1974.
8. ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методов лабораторного анализа по точности результатов.
9. ОСТ 41-08-249-85. Управление качеством аналитических работ. Подготовка проб и организация выполнения количественного анализа в лабораториях Мингео СССР.

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

Аккредитованная метрологическая служба, аттестат рег. № 01.00115-01

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 353

об аттестации методики количественного химического анализа № 353-Х

Методика количественного химического анализа: Определение платины и палладия атомно-абсорбционным методом с использованием пламенной и электротермической атомизации в минеральном сырье

разработана Опытно-методической экспедицией ПГО «Севзапгеология», Геологическим институтом Кольского научного центра РАН.

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, г/т	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), Δ , г/т	
	платина	Палладий
5,0 – 9,9	-	0,38 С
2,0 – 4,9	0,46 С	0,42 С
0,5 – 1,9	0,54 С	0,48 С
0,10 – 0,49	0,59 С	0,54 С
0,020 – 0,099	-	0,54 С

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

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

Диапазон измерений г/т	Значения нормативов (пределов) (для двух результатов измерений $m=2$), г/т			
	внутрилабораторного контроля, $P=0,90$		внешнего контроля, $P=0,95$	
	платина	палладий	платина	палладий
5,0 – 9,9	-	0,45 С	-	0,53 С
2,0 – 4,9	0,58 С	0,50 С	0,69 С	0,59 С
0,5 – 1,9	0,64 С	0,57 С	0,76 С	0,68 С
0,10 – 0,49	0,70 С	0,64 С	0,83 С	0,76 С
0,020 – 0,099	-	0,64 С	-	0,76 С

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

Диапазон измерений г/т	Норматив внутрилабораторного контроля погрешности, К, г/т ($P=0,90$)		Норматив внешнего контроля погрешности, К, г/т ($P=0,95$)	
	платина	палладий	платина	палладий
5,0 – 9,9	-	0,32 С	-	0,38 С
2,0 – 4,9	0,39 С	0,35 С	0,46 С	0,42 С
0,5 – 1,9	0,46 С	0,41 С	0,54 С	0,48 С
0,10 – 0,49	0,50 С	0,46 С	0,59 С	0,54 С
0,020 – 0,099	-	0,46 С	-	0,54 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: « 27 » декабря 2005 г.

Срок действия до: « 27 » декабря 2010 г.

УТВЕРЖДЕНО

Заместитель Генерального директора
ФГУП ВИМС



Рогожин А.А.