

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

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



Научный совет по
аналитическим методам

Химические методы
Методика № 429 - X

ЗОЛОТО

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА АТОМНО-
АБСОРБИОННЫМ МЕТОДОМ С
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2008



ФГУП «УРАНГЕО»

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по
аналитическим методам

Химические методы
Методика № 429 - X

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА АТОМНО-АБСОРБИЦИОННЫМ МЕТОДОМ С
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ

(редакция 2005 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2005

№ 429-Х ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ

РАЗРАБОТАНА: Всероссийским научно-исследовательским геологическим институтом им. А.П. Карпенко (ВСЕГЕИ)

ИСПОЛНИТЕЛИ: Н.Ю. Бунакова, В.М. Захаренко (ВСЕГЕИ)

РАССМОТРЕНА И РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ: Научным советом по аналитическим методам (НСАМ) при ФГУП «ВИМС» (протокол № 72 от 11.11.1993 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 ФНМЦ МПР А.А.Рогожин

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 АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для определения массовой доли золота в горных породах, в том числе содержащих углеродное вещество, полиметаллических и золотосодержащих рудах, продуктах их обогащения и переработки, почвах, донных отложениях, отходах минерального происхождения в интервале содержаний $2 \cdot 10^{-3}$ – $1,0$ мг/кг ($2 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-4}\%$). Методика не применима к анализу отходов металлов и анализу проб, содержащих графит.

1. СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

Методика атомно-абсорбционного определения золота основана на измерении величины атомного поглощения резонансного излучения нейтральными атомами золота, образующимися в графитовой печи после предварительной пробоподготовки анализируемой пробы.

Измерение поглощения ведется по линии золота 242,8 нм. Спектральная ширина щели соответствует 0,7 нм. В качестве источника постоянного излучения используют лампу с полым катодом из золота. Максимальная атомизация достигается при температуре выше 2700°C.

Элементы натрий, калий, кальций, магний, железо, медь, цинк, свинец и некоторые другие при концентрациях в исследуемом растворе каждого (или в сумме) выше 2 мг/см³ создают неселективное поглощение, мешающее определению золота. Поэтому в ходе анализа золото отделяют от мешающих элементов экстракцией раствором органических сульфидов (ди-н-бутилсульфид) или сульфидов нефти в толуоле.

Концентрирование золота с использованием органических сульфидов характеризуется большой избирательностью. Вместе с золотом из солянокислого раствора извлекается только палладий, который не мешает атомно-абсорбционному определению золота (резонансная линия Pd - 247,6 нм).

В связи с большим значением коэффициента распределения золота ($n \cdot 10^2$) и крайне низкой растворимостью экстракта в воде, удается экстрагировать золото даже при соотношении водной и органической фаз 100:1 и использовать малое количество экстрагента (2 см³).

Анализируемый материал обжигают в муфельной печи при температуре $450 \pm 30^\circ\text{C}$. В процессе обжига частично удаляются сера

сульфидов и органическое вещество, разрушаются некоторые минералы, что способствует более полному переходу золота в раствор при дальнейшем вскрытии навески кислотами. При определении кларковых содержаний золота в горных породах необходимо вскрывать материал после обжига полностью, с обработкой силикатной части пробы фтористоводородной кислотой [4].

Органическое вещество пробы является коллектором золота. Предварительный обжиг навески пробы в течение двух-трех часов не обеспечивает полного удаления органического вещества и серы сульфидов. Поэтому при наличии в пробах повышенного содержания органического (особенно углистого) вещества или при анализе сульфидных проб остаток после обжига и обработки кислотой, спекают с окислительной смесью, состоящей из перманганата калия и натрия углекислого. При последующем растворении спека в соляной кислоте выделяется элементный хлор, способствующий переводению золота в раствор.

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 МПР РФ [7].

Таблица 1

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

Диапазон измерений массовой доли золота, мг/кг	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений) $\pm \Delta$, мг/кг
0,002 – 0,99	0,59 С

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений.

- Атомно-абсорбционный спектрофотометр с графитовым атомизатором любой марки.
- Лампа спектральная с полым катодом, излучающая спектр золота.
- Весы аналитические лабораторные, любого типа, 2 кл. точности, ГОСТ 24104.

- Весы технические лабораторные 4 класса точности, ГОСТ 24104, с пределом взвешивания 200 г.
- Пипетки 2-2-5 (10, 25, 50, 100), ГОСТ 20292.
- Пипетки 5-2-2, ГОСТ 20292.
- Пипетки 6-2-5, ГОСТ 20292.
- Микропипетки на 20 - 50 мкл³.
- Колбы мерные 1-100 (200, 500, 1000) – 2 ГОСТ 1770.
- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25, 50, 100, 250) ГОСТ 1770.
- Стаканы В-1-250 (300) ТХС, ГОСТ 25336.

3.2. Вспомогательное оборудование, посуда.

- Печь муфельная СНОЛ-1,6.265.1/9, ТУ 16.531.641 или аналогичная с температурой нагрева не ниже 800°C.
- Баня водяная, ТУ 10-23-103, ТУ 64-1-2850.
- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева, ГОСТ 14419.
- Аргон особой чистоты, ГОСТ 10197, в баллоне, снабженном редуктором.
- Воронки ВФ-1-58(75) – 140(175), ГОСТ 25336.
- Лодочка фарфоровая прямоугольная типа № 3, ГОСТ 9147.
- Тигель фарфоровый диаметром 40-50 мм, ГОСТ 9147.
- Чашка из стеклоуглерода диаметром 95 мм, ТУ 48-20-117.
- Фарфоровая ступка диаметром 150-200 мм, ГОСТ 9147.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем приведены 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 0,002 до 1,0 мг/кг, 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, ГОСТ 10484.
- Золото 3Л 999,9, ГОСТ 6835.
- Калий марганцевокислый, чда, ГОСТ 20490.
- Натрий углекислый безводный, чда, ГОСТ 83.
- Смесь Эшка, чда, ТУ 6-09-4516.
- Ди-н-бутилсульфид.

- Тoluол, чда, ГОСТ 5789.
- Сульфиды нефти, техническая фракция нефтяных сульфидов с температурой кипения 212–215°С, с содержанием серы 14,4%.
- Дистиллированная вода, ГОСТ 6709.
- Вата стеклянная.
- Фильтры обеззоленные (синяя лента) диаметром 9 см, ТУ 6-09-1678.
- Бумага фильтровальная.

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 производят в соответствии с ПНД Ф 12.4.2.1-99 [8].

Отбор проб почвы проводят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01, 17.4.4.02 и 28168, донных отложений по ГОСТ 17.1.5.01.

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

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

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85 [6].

6. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА.

6.1. Подготовка прибора к работе.

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

6.2. Приготовление вспомогательных растворов.

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 2 моль/дм³. 166 см³ соляной кислоты переносят в мерную колбу на 1 дм³, приливают 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 марганцевокислого калия и натрия углекислого 1:1 (~ по 200-250 г каждого реактива). Перманганат калия тщательно растирают с содой в фарфоровой ступке. Смесь хранят в темной банке с притертой пробкой не более 2-3 недель.

6.2.5. Сульфид нефти, 3%-ный раствор в толуоле. 3 см³ сульфида нефти переносят в мерную колбу на 100 см³, доливают до метки толуолом, перемешивают. Срок хранения не ограничен. Хранят в герметично закрытом сосуде в темноте.

6.3. Приготовление градуировочных растворов золота.

Раствор А. Навеску 0,1000 г золота марки ЗП 999,9 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 3-4 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 шести месяцев.

Раствор Б. В мерную колбу на 100 см³ помещают 5 см³ раствора А, доливают до метки 2М раствором соляной кислоты, перемешивают. 1 см³ полученного раствора содержит 10 мкг золота. Раствор хранят в темном месте не более трех месяцев.

Раствор В. В мерную колбу на 100 см³ помещают 10 см³ раствора Б, доливают до метки 2 М раствором соляной кислоты, перемешивают. 1 см³

полученного раствора содержит 1 мкг золота. Раствор хранят в темном месте не более месяца.

Раствор Г. В мерную колбу на 100 см³ помещают 10 см³ раствора В, доливают до метки 2М раствором соляной кислоты, перемешивают. 1 см³ полученного раствора содержит 0,1 мкг золота. Раствор хранят в темном месте не более двух недель.

Раствор Д. В мерную колбу на 100 см³ помещают 10 см³ раствора Г, доливают до метки 2М раствором соляной кислоты, перемешивают. 1 см³ полученного раствора содержит 0,01 мкг золота. Раствор готовят в день использования.

6.4. Построение градуировочного графика.

В мерные колбы на 100 см³ (с высокими горлами) отбирают 0; 2,5; 5,0; 10; 25; 50 см³ стандартного раствора Д, содержащего 0,01 мкг золота в 1 см³, что соответствует шкале с содержанием 0; 0,025; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 мкг золота. Доливают растворы до меток на колбах 2М соляной кислотой, приливают пипеткой по 2 см³ 3%-ного раствора сульфидов нефти в толуоле, экстрагируют в течение 2 минут и измеряют атомное поглощение, как при анализе проб (по п. 7.3).

Измерение абсорбции образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. 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:

- C - среднее значение концентраций золота в градуировочных растворах, мкг/см³
- A - атомное поглощение в относительных единицах.

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 следующего условия:

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

- где C - результат контрольного измерения массовой концентрации золота в растворе для градуировки;
 C_0 - аттестованное значение массовой концентрации золота в растворе для градуировки;
 Δ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации золота в растворе для градуировки (C_0). Значения Δ приведены в табл.1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для 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 других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новую шкалу стандартных серий.

7. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

7.1. Разложение пробы

Навеску анализируемого материала, измельченного до 0,074 мм, массой 10 г в фарфоровой прямоугольной лодочке типа АЗ помещают в холодную муфельную печь, температуру которой постепенно поднимают до $450 \pm 30^\circ\text{C}$, чтобы исключить возможность потери связанного с мышьяком золота и выдерживают при указанной температуре в течение двух-трех часов. В отсутствие мышьяка можно повысить температуру до $600 \pm 650^\circ\text{C}$.

Остывшую обожженную навеску переносят в чашку из стеклоуглерода, смачивают дистиллированной водой, приливают примерно 50 см³ фтористоводородной кислоты и 20 см³ азотной кислоты и оставляют стоять при комнатной температуре 1 час. Затем разлагают пробу на плитке при умеренном нагревании, упаривая содержимое до влажных солей. Для более полного удаления фторидов дважды обрабатывают содержимое азотной кислотой, обмывая каждый раз стенки чашки водой и выпаривая содержимое чашки до влажных солей. В остывшую чашку приливают 50 см³ свежеприготовленной смеси концентрированных соляной и азотной кислот в отношении 3:1. Оставляют на холоду на 1 час. Затем нагревают на водяной бане, выпаривая раствор до влажных солей. Обработку смесью вышеуказанных кислот повторяют еще дважды.

Остаток растворяют при нагревании под стеклом в 50-70 см³ теплой (~50°C) 2 М соляной кислоты в той же чашке, в которой производили разложение. Раствор фильтруют в мерную колбу на 200 см³ через плотный фильтр (синяя лента) диаметром 9 мм, промывая осадок 3-4 раза горячей 2 М соляной кислотой, последний раз - горячей водой. Фильтрат сохраняют.

Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель и озолотят фильтр в муфельной печи при постепенном повышении температуры до 450 ± 30°C. Охлажденный остаток, взвешенный на технических весах, тщательно смешивают в том же тигле с равным количеством смеси калия марганцевокислого и натрия углекислого в соотношении 1:1 и 2,5 г смеси Эшка и спекают в течение 3-4 часов при температуре 800-850°C. Охлажденный спек переносят в стакан на 250-300 см³, смачивают водой, приливают осторожно под стеклом 50 см³ концентрированной соляной кислоты и оставляют при комнатной температуре на 1 час. Затем содержимое стакана нагревают до кипения и выдерживают в течение двух часов на горячей плитке или водяной бане до полного растворения оксидов марганца и удаления хлора. Полученный раствор выпаривают до влажных солей, которые затем растворяют в 2 М соляной кислоте. Раствор присоединяют к фильтрату, который находится в мерной колбе вместимостью 200 см³, доливают до метки той же кислотой и перемешивают.

Операции спекания осадка со смесью марганцевокислого калия, углекислого натрия и смеси Эшка можно исключить при отсутствии в пробе повышенного содержания органического (особенно углистого) вещества.

7.2. Концентрирование золота

В зависимости от ожидаемого содержания золота приливают 2 см³ 3%-ного раствора сульфидов нефти в толуоле ко всему объему (в колбе 200 см³)* или его аликвотной части (в колбе 100 см³) (таблица 2)** и экстрагируют золото в течение двух минут. Экстракту дают отстояться в течение сорока минут.

Примечания:

- *Колбы желательнее иметь с высоким горлом.

- **При аликвотной части менее 100 см³ объем раствора доливают до указанного 2М НС1.

При выполнении анализа ведут «контрольный» опыт на реактивах.

Таблица 2

Рекомендуемые навески и объем анализируемого раствора при различных содержаниях золота в пробе

Предполагаемое содержание золота, мг/кг	Навеска, г	Объем, см ³	Аликвотная часть, см ³
0,0010 - 0,0049	10	200	200
0,0050 - 0,099	10	200	100
0,10 - 0,19	10	200	50
0,20 - 0,49	10	200	25
0,50 - 0,99	10	200	10

7.3. Измерение атомной абсорбции золота

В экстракте измеряют поглощение атомов золота по аналитической линии 242,8 нм при спектральной ширине щели 0,7 нм. При измерении следуют указаниям инструкции к работе в графитовой печи.

Аликвотную часть экстракта 20 мкг/дм³ вводят в графитовую печь и определяют значение поглощения золота по высоте амплитудного импульса, устраняя неселективное поглощение с помощью дейтериевого корректора. Режим работы графитовой печи указан в таблице 3.

Таблица 3

Температурно-временные параметры режима работы графитовой печи при атомизации золота

Стадия	t°C	Время подъема t°C, с	Время выдержки, с
Высушивание			
Толуола	120	10	142
Сульфидов нефти	350	10	142
Пиролиз	900	7	172
Атомизация	2700	3	102

В начале и конце измерений растворов пробы измеряют атомную абсорбцию растворов градуировочного графика. Для каждой пробы делают подряд не менее трех измерений, результаты которых усредняют.

Содержание золота в растворе определяют 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 раствора пробы и для двух градуировочных растворов, подобранных таким образом, чтобы один из них дал отсчет больший, а другой - меньший, чем отсчет от 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 двух ограничивающих градуировочных растворов в координатах A и C , где

A - величина абсорбции,

C - концентрация определяемого элемента в градуировочных растворах, мкг/см³;

8. ОБРАБОТКА И ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Содержание золота в пробе, найденное по градуировочному графику рассчитывают по формуле 1:

$$C_{Au} = \frac{C_X \cdot Y}{H \cdot a}, \quad (1)$$

где C_{Au} - содержание золота, в мг/кг;

C_X - содержание золота в аликвотной части раствора с учетом «контрольного» опыта, мкг;

Y - общий объем раствора, см³;

a - аликвотная часть раствора, см³;

H - масса навески, г.

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

9. ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения заносят в протокол КХА в виде:

$$C \pm \Delta, \quad P = 0,95,$$

где C - результат анализа, выраженный массовой долей (%_{масс.} или мг/кг);

Δ - характеристика погрешности измерения для данного содержания золота (C) при $P = 0,95$. Значения Δ приведены в п.2 (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 4. Выбор значения D проводят по значению:

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

Таблица 4

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

Диапазон измерений массовой доли золота, мг/кг	Значения нормативов (пределов) контроля (для двух результатов измерений, $n=2$), мг/кг	
	Внутрилабораторной прецизионности, D	Повторяемости, d
1	2	3
0,002 - 0,99	0,70 C	0,35 C

При необходимости исполнитель анализа выполняет контроль повторяемости (сходимости) результатов. Норматив контроля (Н.К.) для двух результатов измерений составляет $\sim 0,5D$ и приведен в таблице 4, гр.3.

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

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_o , с нормативом оперативного контроля точности K .

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если: $K_k \leq K$, где $K_k = |C - C_o|$

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 в соответствии с таблицей 2. Пробы после обжига следует вынимать из трубчатой печи охлажденными. Содержание золота следует определять по способу ограничивающих растворов, если определяют высокие концентрации золота или требуется более высокая точность его определения.

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.

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

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 анализатора должны быть заземлены.

12.6. При настройке анализатора в случае работы с открытой ртутно-кварцевой лампой пользуются защитными стеклянными очками.

12.7. При пользовании кислотами, приготовлении градуировочных растворов, растворов реактивов следует руководствоваться общими правилами работы в химико-аналитических лабораториях [5].

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

12.9. Приготовленные градуировочные растворы и стандартные образцы должны храниться в химической посуде с притертыми пробками.

12.10. Закрытые помещения при использовании в них анализатора должны быть оснащены вентиляцией.

12.11. Графитовая печь должна размещаться под вытяжным зонтом.

12.12. Должны выполняться правила обращения с газами, находящимися в баллонах под давлением, поскольку в работе используется аргон.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Бажов А.С., Зекка Л.Н., Клименкова Н.Б. Атомно-абсорбционное определение низких содержаний золота с использованием импульсного вольфрамowego атомизатора. Журн. аналит. химии, т. 41, 1986 г.

2. Ванифатова Н.Г., Серякова И.В., Золотов Ю.А. Экстракция металлов нейтральными серусодержащими соединениями. М., Наука, 1980, 104 с.

3. Торгов В.Г., Корда Т.М., Юдильевич И.Г. Экстракция золота органическими сульфидами из сернистых растворов. Журн. аналит. химии, т. 33, N 12, 1978.

4. Физические и физико-химические методы анализа при геохимических исследованиях. Л., Недра, 1986, 263 с. (М-во геологии СССР. Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-т. Труды. Новая серия, т. 338).

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

6. ОСТ 41-08-249-85 «Управление качеством аналитической работы. Подготовка проб и организация выполнения количественного анализа в лабораториях Мингео СССР. Общие требования». М., 1985.

7. 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.

8. Отходы минерального происхождения. Рекомендации по отбору и подготовке проб. Общие положения. ПНД Ф 12.4.2.1. – 99.

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

Аккредитованная метрологическая служба, аттестат рег. № 01.00115-01

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 429

*об аттестации методики количественного химического анализа
№ 429-Х*

Методика количественного химического анализа: Определение золота атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией разработана Всероссийским научно-исследовательским геологическим институтом им. А.П.Карпенко (ВСЕГЕИ).

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	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), Δ
мг/кг	мг/кг
0,002 – 0,99	0,59 С