

62. Черных Н. А. Изменение содержания ряда химических элементов в растениях под действием различных количеств тяжелых металлов в почве // *Агрехимия*. - 1991. - № 3. - С. 68-76.
 63. Чмиленко Ф. А. Ускорение стадии профподготовки аналитического процесса определения примесей физическим воздействием // Тез. доп. Всеукр. (з міжнар. участю) конф. по аналит. хімії м. Харюв 15-19 трав. 2000 р. - Х., 2000.
 64. Чмиленко Ф. О., Безкровний Г.М., Бакланов ОМ. Липшії кухонно! *coni* та розсолів. -Д.: Вид-во ДЦУ, 1994.-276 с.
 65. Шалы Р. Использование ультразвука при диспергировании почвенных образцов // *Почвоведение*. - 1967. - № 11. - С 129-137.
 66. Шамаев В. И., Грушевский СЕ. Определение микроколичеств кобальта в объектах окружающей среды радиохимическим методом // *Журн. аналит. химии*. - 1986. - Т. 41, № 5. - С. 854-860.
 67. McGrath S. £., Cunliffe C. ¹ simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co, Mn from soils and sewage sludges // *J. Sci. Food and Agric*. - 1985. - Vol. 36. - 9. - P. 794-798. _t
- Nadiuma do редколегн 10.04.01*

УДК 543.056; 543.422

Ф. А. Чмиленко, В. А. Воропаев, Т. М. Деркач, А. Н. Бакланов
Днепропетровский национальный университет

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛОТА В РУДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УКРАИНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКА В КОНЦЕНТРИРОВАНИИ ПРОБИРНОЙ ПЛАВКОЙ

Проведене порівняння кислотного розчинення кварцової руди Українського родовища з пробірною плавкою для визначення золота атомно-абсорбційним методом. Запропоновано проводити пробірне концентрування під дією ультразвукових коливань низької частоти. Показано, що ультразвукові коливання прискорюють процес пробірної плавки в 6 разів порівняно з класичним методом, а також підвищують ступінь вилучення золота з руди.

Необходимость анализа геологических образцов различных типов, неоднородных по составу и с низкими содержаниями благородных металлов, выявила ряд проблем в аналитическом обеспечении геологических работ. Большинство из них связано со стадией пробоподготовки образцов к анализу. Определение золота в минеральном сырье и продуктах его переработки выполняются обычно пробирным методом. К достоинствам метода пробирной плавки относятся возможность использования представительной навески анализируемого материала и сравнительно быстрое и нетрудоемкое получение концентрата благородных металлов, сочетающее в одной операции разложение материала и отделение основной массы породообразующих элементов [2].

Классический метод концентрирования благородных металлов со свинцом в качестве коллектора дает хорошие результаты при концентрировании золота. Однако при этом недостаточна чувствительность метода, которая при навеске в 100 г не превышает 0,1-0,2 г/т золота. Для повышения чувствительности и

© Чмиленко Ф. А., Воропаев В. А., Деркач Т. М., Бакланов А. Н., 2001

точности определения золота в последнее время успешно применяются гибридные пробирно-атомно-абсорбционные методы [1; 4; 7], которые позволяют определять до 0,05 г/т. Для более бедных руд после пробирной плавки и неполного купелирования применяют экстракцию подходящим экстрагентом [6-9], что повышает чувствительность определения до 0,005 г/т золота. Общий ход, применяемого пробирно-атомно-абсорбционного определения золота представлен на рис. 3,А.

Пробирную плавку на свинцовый коллектор ведут обычно при 1100-1200°C в течение 1,0-1,5 ч. Известно, что для устранения диффузионных ограничений эффективно использование ультразвука [3]. Авторами [5] предложен метод щелочного сплавления проб под воздействием ультразвука низкой частоты. Показано, что при навеске 2 г и соотношении массы смеси гидроксидов натрия и калия к массе пробы 10:1 полное сплавление при 200250°C заканчивается за 1-2 мин.

В данной работе исследовалась золотосодержащая кварцевая руда Украинского месторождения. Для перевода пробы в раствор применяли кислотное разложение в смеси кислот HNO_3 и HCl (1:3), а также пробирное концентрирование с последующим растворением королька в кислоте. Главными минералами, входящими в состав золотоносной руды, являлись жильные и рудные кварц, пирит, пирротин, арсенопирит, халькопирит, карбонаты кальция, железа, марганца и др.

Пробы для анализа были предварительно измельчены, усреднены и просеяны согласно [2]. Кислотное разложение сопровождается большим разброс значений содержания золота в руде, результаты плохо воспроизводятся и сильно отличаются при определении даже по методу добавок. Мы полагаем, что наибольшая часть погрешности анализа обусловлена способом пробоподготовки образцов руды и, собственно, ошибкой измерения атомно-абсорбционного сигнала. Известно, что Fe, Ni, Co и Cu оказывают мешающее влияние на абсорбционный сигнал золота даже при соотношении $\text{Au:Me} = 1:1$. Диапазоны концентраций, в которых мешающее влияние перечисленных элементов на сигнал золота мало или устранимо использованием корректора фона, авторы работ указывают различные и часто не соответствующие друг другу [10]. Поэтому было установлено доленое влияние на изменение аналитического сигнала золота таких элементов, как Fe, Ni, Co, Pb и Cu, присутствующих после кислотного разложения проб в растворе, а также минеральных кислот.

Исследована возможность проведения пробирной плавки минерального сырья под воздействием ультразвука низкой частоты для последующего определения золота в свинцовом коллекторе.

Экспериментальная часть

Определение содержания элементов в растворах осуществляли на атомно-абсорбционном спектрофотометре С115-ПКС в пламени ацетилен-воздух. В качестве источников излучения использовали лампы с полым катодом ЛС-13, ЛТ-2 и «Narva». Содержание золота определяли при длине волны 242,8 нм с соотношением расходов ацетилена и воздуха ~ 1:3. Сила тока на лампе 15 мА, напряжение на ФЭУ 1,1 кВ.

Методика разложения проб смесью соляной и азотной кислот. Навеску пробы после отжига переносили в стеклянную термостойкую колбу, добавляли 10 мл свежеприготовленной смеси HNO_3 и HCl (1:3). Упаривали до влажных солей, дважды добавляли по 5 мл концентрированной HCl , каждый раз упаривая до влажных солей. Затем добавляли 10 мл HCl (1:1) и вновь кипятили в течение 15-30 мин. Полученные растворы с осадком фильтровали в колбы на 50 мл, промывали осадок и доводили фильтрат до метки раствором 1 М HCl .

Пробирная плавка. Навеску 5-10 г руды тщательно перемешивали с компонентами шихты: 5-10 г ацетата свинца, 10-15 г соды, 2-3 г буры, 1-2 г крахмала. Смесь помещали в тигель на 100 г, засыпали сверху бурой. Плавку проводили в муфельной печи при 1100°C в течение 1 ч. Расплав выливали в металлическую изложницу, где он охлаждался в течение 30 мин. Сплав отделяли от шлака и сковывали в тонкую пластинку.

Пробирная плавка с применением ультразвука. Применяли такой же состав шихты, как и при обыкновенной плавке. Использовали ультразвуковой генератор УЗДН-1 с частотой ультразвуковых колебаний 22 кГц. Ультразвуковой излучатель представлял собой катушку со стальным сердечником. С точки зрения энергетических потерь, наиболее выгодно вводить излучатель непосредственно в расплав. Тигель с пробой и компонентами шихты опускали в тигельную печь, разогретую до 1000°C и помещали в шихту излучатель ультразвукового генератора. По достижении смесью температуры красного каления вели обработку ультразвуком до прекращения бурной реакции. Расплав выливали в изложницу и после охлаждения отделяли свинцовый королек от шлака.

Свинцовую пластинку помещали в стакан емкостью 100-150 мл и заливали разбавленной (1:3) азотной кислотой. Стакан накрывали часовым стеклом и нагревали. После растворения королька стекло снимали и упаривали раствор до 2-3 мл. Затем приливали 10 мл смеси HCl и HNO_3 (3:1) и продолжали растворение под часовым стеклом при нагревании еще около 30 мин. После этого раствор упаривали до влажных солей, добавляли 3 мл концентрированной HCl , вновь упаривали, приливали 25 мл 1 М HCl и кипятили несколько минут. Охлажденный раствор фильтровали в мерную колбу на 50 мл, промывая стакан и фильтр с осадком раствором 1 М HCl . (Таким образом отделяется большая часть свинца в виде малорастворимого PbCl_2).

Изучение влияния мешающих компонентов проводили на модельных растворах, содержащих 1,00 мг/л золота. Избыток содержания сопутствующих катионов матрицы по отношению к золоту по массе варьировали до следующих соотношений: 10000-кратного для Fe; 5000-кратного для Co; 1000-кратного для Ni; 1000-кратного для Cu.

На рис. 1 показаны кривые влияния содержания различных элементов и химических соединений на аналитический атомно-абсорбционный сигнал золота при определении на атомно-абсорбционном спектрометре С115-ПКС без использования корректора фона. Как видно из рис. 1, ионы меди, кобальта и свинца понижают оптическую плотность золота, причем по достижении для меди и кобальта 100-кратного, а для свинца 250-кратного избытка понижение сигнала остается постоянным и составляет соответственно 10,7; 9,0; 9,8%. Ионы железа, наоборот, повышают оптическую плотность золота и степень завышения определяется концентрацией ионов железа в растворе. Наличие никеля не мешает определению золота в широком интервале концентраций: до 1000-кратного избытка.

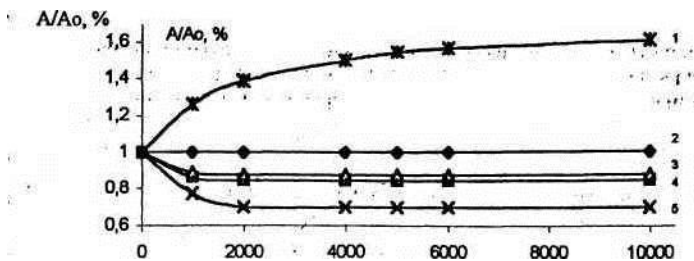


Рис 1. Влияние элементов на поглощение золота.

Соотношение Au:Me;

1 - Fe, 2 - Ni, 3 - Cu, 4 - Co, 5 - Pb

Влияние меди, кобальта и свинца устраняется полностью при использовании дейтериевого корректора фона. Как показано на рис.2, использование дейтериевого корректора фона позволяет лишь снизить помехи, создаваемые ионами железа. Таким образом, наибольшее влияние на сигнал золота оказывает железо, оно приводит к значительному искажению результатов анализа при кислотном разложении проб.

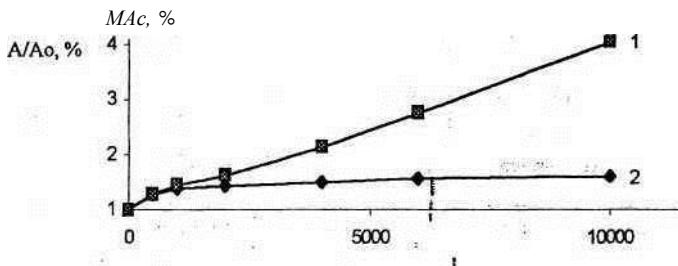


Рис. 2. Влияние железа на поглощение золота.

Соотношение Au:Me;

1 - без корректора, 2-е корректором фона

Было проведено пробирное концентрирование золота в свинцовый королек с последующим растворением его в «царской водке». В табл. 1 приведены результаты определения золота в руде после кислотного разложения (пробы 1-3) и пробирной плавки (пробы 4-6). Определение проводили по градуировочному графику (ГГ) и по методу добавок (МД).

Как видно из табл. 1, использование корректора фона позволяет нивелировать матричные влияния при определении золота после кислотного разложения проб. Однако, по сравнению с пробирной плавкой, степень извлечения золота из руды ниже и разброс значений его содержания сильнее. Наблюдаются также значительные различия при определении по методам градуировочного графика и добавок. Пробирная плавка обеспечивает наиболее полное извлечение золота из пробы. При этом устраняется большинство влияний матричных элементов, что позволяет не использовать дейтериевый корректор фона.

Результаты «томно-абсорбционного определения золота в кварцевой руде при различных способах пробоподготовки: кислотное разложение (пробы 1-3) и пробирная плавка с последующим растворением королька в кислоте (пробы 4-6)

№ пробы	С _{Ав} , г/г			
	ГГ		МД	
	без корректора	с корректором	без корректора	с корректором
1	27,55	6,68	32,49	7,51
2	29,16	4,99	39,44	5,63
3	36,67	4,16	41,68	6,68
4	7,95	7,46	7,85	7,94
5	7,75	7,70	7,77	8,00
6	7,69	7,76	7,69	7,31

Применение ультразвука обеспечило сокращение времени плавки до 1520 мин с увеличением степени извлечения элемента, тогда как для получения свинцового сплава классическим методом требуется от 1 до 1,5 ч (рис. 3, Б). Это объясняется наложением стимулированных ультразвуком течений на гидродинамические потоки в расплаве, вызванные движением жидкого свинца относительно компонентов шлака, что приводит к увеличению градиента диффузии, а, следовательно, к ускорению процесса разложения руды и сплавления золота со свинцом.

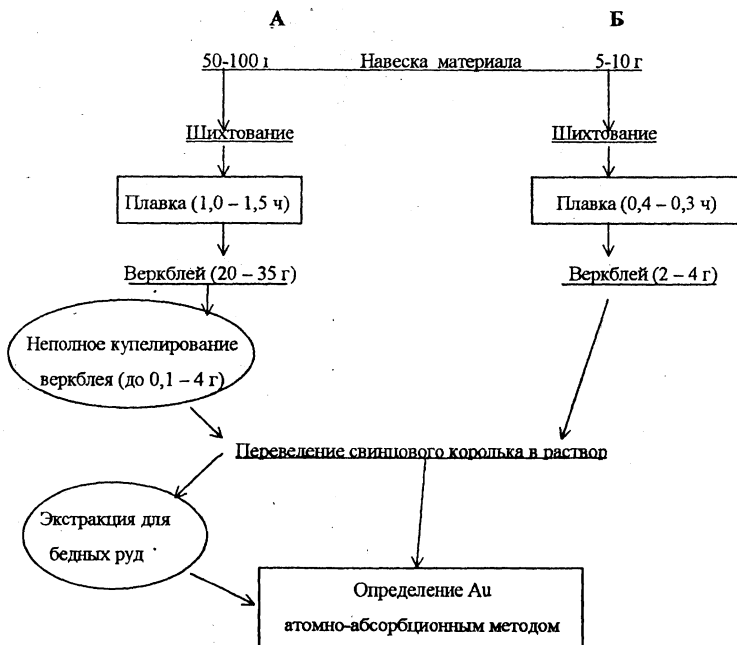


Рис. 3. Схема пробирно-атомно-абсорбционного определения золота в минеральном сырье: А - предложенная в работах [2-5; 7; 8], Б - предложенная в данной работе

В табл. 2 приведены сравнительные данные определения золота в золотоносной кварцевой руде при различных методах пробоподготовки, обработанные методом математической статистики.

Таблица 2

**Определение золота в кварцевой руде различными методами
(P=0,95; n=10 для КР и ПП; n=21 для ПП с УЗ)**

№ п/п	Кислотное разложение		Пробирная плавка		Пробирная плавка с ультразвуковой обработкой	
	C _{Au} , г/т	Sr	C _{Au} , г/т	Sr	C _{Au} , г/т	Sr
1	5,84±1,89	0,24	7,76±0,66	0,12	8,67±0,35	0,10
2	5,93±0,94	0,20	7,93±0,62	0,11	8,73±0,41	0,10
3	6,27±0,96	0,21	7,82±0,30	0,12	8,50±0,29	0,08

Выводы

Исследована возможность пробирной плавки при воздействии ультразвуковых колебаний для пробоподготовки золотосодержащих кварцевых руд перед атомно-абсорбционным анализом. Показано, что применение ультразвука позволяет интенсифицировать процесс пробирной плавки (сокращение времени в 4-5 раз) с увеличением степени извлечения золота.

Библиографические ссылки

1. Атомно-абсорбционное (в пламени и графитовой печи) определение платины, палладия, родия, иридия, рутения и золота в природных и промышленных материалах с использованием пробирного концентрирования свинцом и неполного купелирования / Л. П. Колосова, Н. В. Новацкая, Р. И. Рыжова, А. Е. Алдышкина // Журн. аналит. химии. 1984. - Т. 39, №8. -С. 1475-1481.
2. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. - М: Мир, 1969. - 296 с.
3. Использование ультразвука в химическом анализе / Ф. А. Чмиленко, А.Н. Бакланов, Л.И. Сидорова, Ю. М. Пискун // Журн. аналит. химии. -1994. -Т. 49, № 6. -С.550-556.
4. Колосова Л. П. Сокращенный свинцовый королек - коллектор благородных металлов // Заводская лаборатория. - 1982. - Т. 48, № 7. - С. 8-12.
5. Плескан Л. И., Ежова Е. П., Чиркова Г. Д. Экспрессное низкотемпературное сплавление проб под воздействием ультразвука // Журн. аналит. химии. - 1990. - Т. 45, №6. -С. 1092-1095.
6. Пробирно-экстракционное концентрирование платиновых металлов при анализе продуктов сложного состава / А. А. Васильева, Т. М. Корда, В. Г. Торгов, А. Н. Татарчук // Журн. аналит. химии. - 1991. - Т. 46, № 7. - С. 1293-1300.
7. Фишкова Н. Л., Здорова Е. П., Попова Н. Н. Определение низких содержаний золота и серебра в минеральном сырье пробирно-атомно-абсорбционным методом // Журн. аналит. химии. - 1975. - Т. 30, № 4. - С. 806-808.
8. Фишкова Н. Л., Тальпина О. П. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение благородных металлов в свинцовых корольках после пробирной плавки // Журн. аналит. химии. - 1983. - Т. 38, № 4. - С. 452- 457.
9. Экстракционное выделение благородных металлов и атомно-абсорбционное определение палладия, платины и иридия после пробирной плавки / Ю. А. Золотое, А. Н. Шкиль, В. А. Виленкин и др. // Журн. аналит. химии. - 1988. - Т. 43, № 7. - С. 1266-1271.
10. Юделевич И. Г., Старцева Е. О. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов. - Новосибирск: Наука, 1981. -159 с.

Надійшла до редколегії 10.04.01