

## ВЛИЯНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА НА РЕЗУЛЬТАТЫ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБАХ

*Ф.А. Чмиленко, Т.М. Деркач, Л.А. Носова, Н.М. Щеголихина, ДГУ,  
Н.А. Ковалева, ИГА Украины, Днепропетровск*

Атомно-абсорбционный анализ (ААА) широко используется для определения содержания микроэлементов в горных породах и рудах. Благодаря относительной простоте и экспрессности, возможности проводить анализ из различных жидких фаз как органического, так и неорганического состава, он стал неотъемлемой частью в ряде технологических процессов по переработке руд благородных металлов и их извлечению. В качестве основного аналитического обеспечения ААА внедряется в производство геологоразведочных работ.

Однако, распространение ААА в этой области сдерживается из-за проявляющихся существенных отклонений результатов вследствие крайней неоднородности по вещественному составу горных пород и необходимости определения низких концентраций металлов (от 0,01 до 10,0 г/т). Значительное колебание содержания элементов в горных породах и рудах способно оказывать отдельное или суммарное влияние на АА сигнал. Разнообразие форм нахождения благородных металлов, включая «упорные» (частицы золота в «рубашке» оксидов железа, платиноиды внутри хромшпинелидов, тонкодисперсные частицы в кислотоупорных минералах и др.), наличие других элементов и комплексообразующих групп, которые могут связывать анализируемые металлы в нерастворимые соединения или выступать в качестве «катализатора», способствующего сорбции на фильтре или не растворившемся осадке, приводит в совокупности к занижению или завышению результатов. Так, потери золота были зафиксированы Т.Р. Забугой по мере усложнения вещественного состава проб и увеличения количества тонкодисперсных частиц золота.

Завышение результатов АА определения низких концентраций благородных металлов происходит вследствие появления ложных сигналов от элементов с близко расположенными спектральными линиями для приборов с недостаточным спектральным разрешением. Данный вопрос исследован достаточно широко для идеальных растворов, но без учета возможного вещественного состава проб и комплексного влияния отдельных элементов.

Определение мешающего влияния проводили по двум типам сопутствующих элементов, которые рассматриваются как рудогенные (Fe, Mn, Cr, Ti, V, Cu, Ni, Co) и породообразующие (Ca, Mg, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na, K). Максимальное соотношение определяемых и мешающих элементов определяли, исходя из того, что в раствор переходит 1% рудогенных элементов и 0,1% породообразующих от их общего содержания. Максимальная концентрация сопутствующих элементов в различных типах руд и пород приведена в табл. 1.

В эксперименте использовали реактивы только квалификации «ос.ч.» и

Таблица 1. Основные компоненты анализируемых проб, определяющие АА сигнал

Наименование минерала, руд	элемент	содержание в минерале, %	концентрация в растворе, %
Железная руда	Fe	74	0.74
Железистый кварцит	Fe	40	0.40
Окисные марганцевые руды	Mn	50	0.50
Карбонатные марганцевые руды	Mn	30	0.30
Богатые хромитовые руды	Cr	30	0.30
Бедные хромитовые руды	Cr	15	0.15
РУДЫ	Ti	25	0.25
	V	0.01	0,0001
	Ni	5	0.05
	Co	0.10	10 <sup>-3</sup>
породы			
известняки, мрамор	Ca	60	0.06
доломит, магнезит	Mg	40-50	0.05
кварцевые жилы, кварциты, песчаники	SiO <sub>2</sub>	95	0.10
бокситы	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	0.06
метасоматиты	Na, K	10	0.01

стандарты ГСОПМ-12 для серебра и ГСОПМ-14 для золота производства Физико-химического института НАН Украины г. Одесса. Обнаружение золота и серебра в образцах горных пород проводилось методом АА спектроскопии с пламенным и электротермическим атомизатором (ЭТА) с использованием дейтериевого корректора фона (спектрофотометры ААС-1, «Сатурн-ЗП-1» с ЭТА «Графит - 2», «С-600»). В табл. 2 приведены экспериментально подобранные условия для АА определения Au и Ag.

Таблица 2 - - Условия атомно-абсорбционного определения Ag и Au

прибор	элемент	длина волны, нм	щель моно-ра, мм	ток лампы, мА	расходы, л/ч			
					пропан-С <sub>2</sub> Н <sub>2</sub>	аргон	бутан-воздух	воздух
«Сатурн-ЗП-1»	Ag	328.1	0.1	10	82	-	920	*
ААС-1	Ag	328.1	0.01	5	-	20	560	-
С-600	Ag	328.1	0.6	10	-	-	-	25.2
«Сатурн-ЗП-1»	Au	242.8	0.1	8	80	-	980	-
«Сатурн-ЗП-1»	Au*	242.8	0.1	8	82	-	1210	-
С-600	Au	242.8	0.6	10	-	-	-	25.2

\*- экстракция в метилизобутилкетон (МИБК).

Для определения Au в объектах со сложной матричной структурой наряду с обычной АА спектроскопией использовался экстракционно-атомно-абсорбционный метод, позволивший повысить абсорбционный сигнал Au в 4 раза по сравнению с определением его в кислотных растворах, при этом значительно снизился предел обнаружения. Ag в пробах определялось из кислых растворов распылением в окислительное пламя ацетилен-воздух, пропан-бутан-воздух.

Для определения микроколичеств Au и Ag использовали ЭТА различных типов: температурно-стабилизированную печь с платформой из графита с пироуглеродным покрытием, графитовую трубчатую печь Массмана и печь Уэста.

В табл. 3 приведены условия атомизации исследуемых элементов в комплексе «Графит-2» спектрофотометра «Сатурн-ЗП-1» и «С-600». Недостатком печи Уэста явилась открытая конструкция кюветы, неконтролируемая подача аргона и невозможность применения режима «газ-стоп». Это привело к низкой воспроизводимости результатов (спектрометр «С-600»).

Градуировочные графики линейны в диапазоне концентраций:

- «Графит-2» - Ag и Au - 0,02 - 0,04 мкг/мл, характеристическая концентрация ( $C_x$ ) для Ag и Au - 0,01 мкг/мл;

- «С-600» - Ag - 0,05 - 0,5 мкг/мл,  $C_x=0,025$  мкг/мл; Au - 0,05 - 3 мкг/мл,  $C_x=0,025$  мкг/мл;

- «Сатурн-ЗП-1» Ag - 0,1-2 мкг/мл,  $C_x = 0,05$  мкг/мл; Au 1-4 мкг/мл,  $C_x=0,5$  мкг/мл, пламя ацетилен-воздух

Таблица 3 - Режим атомизации золота и серебра

название прибора	стадия	температура, °C		время выдержки, с		скорость темпер.	подъема °C/с	примечание
		Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	
ЯГА «Графит-2» с платформой	элемент	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	«газ-стоп»
	сушка I	70	60	20	25	70.0	60.0	
	сушка II	80	80	25	25	3.2	3.2	
	озоление I	450	300	10	15	45.0	20.0	
	озоление II	1200	500	5	5	600.0	60.0	
	атомизация	2500	2400	5	5	1300.0	1900.0	
С-600	сушка	100	70	25	20	100.0	70.0	Продувка Ag до конца атомизации
	озоление	500	500	10	15	40.0	28.6	
	атомизация	2200	2400	5	5	1700.0	1900.0	

По диапазону определяемых концентраций спектрофотометр «С-600» с атомизатором в виде печи Уэста занимает промежуточное положение между атомизаторами «Графит-2» с платформой и пламенем ацетилен-воздух.

Предел обнаружения ААА по Au - 0,05  $\mu\text{г}/\text{мл}$ , по Ag - 0,01  $\mu\text{г}/\text{мл}$  с относительным стандартным отклонением 0,10, Экспериментально подтверждено, что определению Ag не мешают: 600-кратное количество Ca, Al, Mg, 500-кратное количество Cu и Co, 50-кратное - V, 20-кратное - Ni, 10-кратное - Fe, Mn.

При атомизации в воздушно-ацетиленовом пламени не мешает присутствие до 10% (по объему) смеси HCl + HNO<sub>3</sub>; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - до 1 М концентрации; HCl - до 5М; HNO<sub>3</sub> - до 2М; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - до 0,3М. Органические кислоты (сульфоацетиленовая, лимонная, щавелевая, аскорбиновая) при концентрациях 2-5% снижают атомное поглощение Au на 20-30% [1]. Определению Au не мешает присутствие в анализируемых растворах до

10 мг/мл Na, Mg, Ca, Fe, Co, Pb, Zn, до 1 мг/мл - Ni, до 0,1 мг/мл - Cu [2]. При анализе сложных многокомпонентных систем возникает фон, обусловленный неселективным поглощением. На определение Au мешающее влияние могут оказывать мелкодисперсные частицы кремнезема, так как молекулярные полосы SiO<sub>2</sub> накладываются на аналитические линии Au (240-247 нм) [3]. Уточнено, что определению Au в солянокислом растворе не мешают 2000-кратное количество Fe; 1000-кратное - Ti; 600-кратное - Ca и Al; 500-кратное - V, Cu, Co, Ni. Мешающее влияние Mg, Mn, Cr устраняли экстракцией хлоридного комплекса Au в МИБК. Показано, что из 1 М соляной кислоты Mg, Mn, Cr в МИБК не экстрагируются.

Пробоподготовку образцов кор выветривания серпентинитов, вулканитов, песчаников проводили по следующей схеме: навеску (1-6 г.) помещали в стаканчик, приливали 20 мл смеси HCl и HNO<sub>3</sub> (3:1) и кипятили, накрыв крышкой, 3 час при перемешивании. Затем раствор упаривали до влажных солей и всю операцию еще раз повторили. Далее прилили 3М HCl и упарили раствор до минимального объема. Эту операцию повторили трижды, добавили 20 мл дист. воды, раствор кипятили 5 мин, отфильтровали, промыли осадок на фильтре теплой 3М HCl, объем фильтрата довели в мерной колбе до 50 мл 3М HCl. Далее отбирали аликвоту 25 мл, прибавляли 2,5 мл МИБК, встряхивали смесь в течение 2 мин. Результаты анализов серебра в песчаных породах при атомизации элемента в пламени и ЭТА приведены в табл.4.

Таблица 4-Атомно-абсорбционное определение серебра в песчаниках

номер пробы	содержание Ag, з/м, ЭТА	содержание Ag, г/т, пламя
220-1	3,10	4,28
114-K5	3,20	4,71
114-K10	3,20	3,81
012-7	2,40	2,72
24-811	2,50	1,62
110-01	1,20	1,60
3Т-85	64,00	75,33
711-1	2,70	4,30

При определении серебра в ЭТА влияние матрицы менее сказывается за счет постадийной сушки и атомизации пробы. Удовлетворительные результаты (табл. 5) были получены при определении серебра в гидротермально измененных вулканитах. Эти данные согласуются с показаниями эмиссионного квантометрического экспресс-анализа (ЭКЭА).

Таблица 5 - Результаты определения серебра в вулканитах

номер пробы	содержание Ag, з/м, ЭТА	содержание Ag, з/м, ЭКЭА
10Т-2	22,20	20,60
576	9,30	9,10
548/1	20,80	23,20
620А	13,20	14,30

Анализ результатов определения Ag в корях выветривания серпентинитов и в самих хромсодержащих серпентинитах (табл. 6) показал, что АА определение серебра дает

весьма завышенные значения по сравнению с ЭКЭА, что также свидетельствует о существенном влиянии матрицы на измерения.

Таблица 6 Результаты определения серебра в корках выветривания

номер пробы	содержание Ag, $\mu\text{m}$ , пламя	содержание Ag, $\mu\text{m}$ , ЭТА «С-600»	содержание Ag, г/г, ЭКЭА
4096	0,86	0,46	0,001 .
14680	2,47	3,19	0,944
14829	1,00	2,84	0,210

Таким образом, по мере усложнения вещественного состава геологических проб от кварцевых жил вулканитов до песчаников снижается воспроизводимость результатов анализа, полученных различными методами.

#### Литература

1. Беляева-Наумова С, Данчева Р. //Рудодобив, София., 1972Д.27, № 5, С.25-28
2. Михайлова Т.П., Баранов С В. , Александров В.В., Резепина В.А. Анализ и технология благородных металлов. М.: Металлургия, 1971, С.257-260.
3. Фишкова Н.Л. Определение платиновых металлов, золота и серебра методом атомно-абсорбционной спектрометрии.// Жур. аналит. химии., 1974, Т.29, № 11, С. 2121-2137.

### ОСОБЕННОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЦИАНИСТОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТО- И СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

*Ф.А. Чмиленко, Т.М. Деркач, А.А. Пивоваров, ДГУ, Днепрпетровск, Украина.*

Процесс технологии извлечения Au и Ag связан с эффективными химическими, в частности гидрометаллургическими методами разложения и выщелачивания, технология которых совершенствуется и определяется новыми достижениями химии. Выщелачивание цианистыми растворами - основной способ гидрометаллургической переработки руд благородных металлов. Главное достоинство цианида - высокая эффективность и избирательность действия по отношению к Au и Ag [ 1]. Однако, это токсичный растворитель, который к тому же вызывает трудности при анализе получаемых растворов. Несмотря на широкое применение метода цианирования при добыче Au и Ag его аналитические возможности не реализованы полностью/

В работе изучали цианистое выщелачивание руд месторождений Украины. Объектом исследования служили пробы двух типов, содержащие помимо благородных металлов: I - Pb, Zn, Ni, Cu, Fe, Be, BiO<sub>2</sub>; II - Bi, Sn, Zn, Pb, Ag, BiO<sub>2</sub>, Si, As, Be. Золото- и серебросодержащие растворы получали растворением навески руды (2,00 г.), измельченной в порошок с диаметром частиц не более 1 мкм, в 50 мл растворителя. Содержание цианида изменяли от 0,5 до 2,2%. Опробывание различных вариантов растворения показало, что наиболее эффективный включает в себя продувку раствора воздухом при помощи аэратора с интенсивным перемешиванием. Замена продувки внесением в раствор пероксида водорода в качестве окислителя преимущества ни в скорости, ни в полноте не дает.