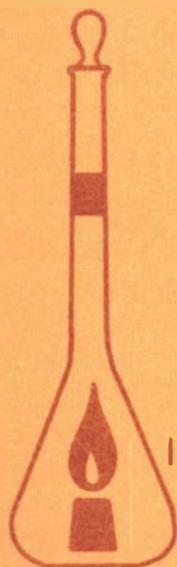


МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ



ИЗДАТЕЛЬСТВО СОЦИАЛИСТИЧЕСКОГО НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА СОЮЗМОНЕТПРОЕКТА

НОВОСИБИРСК—1980

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЗОЛОТА И СЕРЕБРА
ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЯХ**

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ

Составитель канд. хим. наук *В.Г. Цимбалист*

НОВОСИБИРСК—1980

Описан опыт работы и результаты специальных методических исследований аналитического процесса при определении золота и серебра в природных материалах – объектах геохимических исследований.

Приведены рабочие методики определения: различные варианты спектрохимического метода определения золота и атомно-абсорбционного метода определения золота и серебра. Методики позволяют определять золото и серебро в различных по составу образцах, имеют низкие пределы обнаружения до $2 \cdot 10^{-8}\%$ и достаточную точность определений – методическая погрешность не превышает 25%.

Методические разработки представляют интерес для химиков-аналитиков, геологов и геохимиков, занимающихся исследованиями в области геологии и геохимии золота.

Ответственный редактор
канд. геол.-мин. наук Р.В. Оболенская

Рецензенты

канд. хим. наук А.А. Васильева (Ин-т неорганической химии СО АН СССР), канд. геол.-мин. наук Г.Н. Аношин (Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР)

Печатается по решению секции минералогии, петрографии, геохимии и рудных месторождений Ученого совета Института геологии и геофизики СО АН СССР

● Институт геологии и геофизики СО АН СССР, 1980

ВВЕДЕНИЕ

И золото, и серебро относятся к элементам, количественные определения которых, особенно микроконцентраций в природных материалах, пока еще остаются трудной задачей аналитической химии. Это понятно аналитикам, работающим с разнообразными геологическими материалами. Для геохимиков на современном уровне требуются точные определения — от миллионных до стомиллионных долей процента ($n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-8}\%$). Именно такие содержания элементов в породах различного генезиса дают возможность решать ряд важных теоретических и практических вопросов геохимии: поведение элементов в природных процессах, причины возникновения высоких концентраций в природе, выявление золоторудных провинций, а в их пределах — месторождений и отдельных рудных тел [1, 2].

При количественных определениях столь низких концентраций золота и серебра в природных материалах — объектах геохимических исследований — возникают трудности как из-за сложности объектов анализа, так и из-за физико-химических особенностей самих элементов: они проявляют химическую инертность, соединения золота и серебра легко восстанавливаются до металла, сорбируются на осадке, стенках посуды. Все это может обуславливать погрешности при определении.

В настоящее время аналитики получили новые совершенные приборы для определения концентрации элементов, техника анализа все более совершенствуется. И тем не менее нельзя сказать, что количественные определения микроконцентраций золота и серебра в сложных по составу природных материалах — до конца решенная проблема.

Определения возможны пока комбинированными физико-химическими методами [3, 4, 5], то есть весь аналитический процесс нужно делить на два этапа: 1 — получение концентрата, а именно извлечение микроколичеств в раствор, отделение их от сложного макросостава раствора, концентрирование; 2 — определение элементов в концентрате.

В связи с тематическими исследованиями по геохимии золота в нашей лаборатории определения микроколичеств золота проводятся с 1965 года, а с 1975 года — и определения микроконцент-

раций серебра. За это время накоплен большой опыт в аналитике этих элементов, проделаны специальные методические исследования аналитического процесса с целью выявления резервов и путей снижения пределов обнаружения и повышения точности определения. На стадии получения концентратов изучались полнота перехода элементов в раствор при кислотной обработке различных проб, способы количественного отделения микроконцентраций от макрокомпонентов, способы концентрирования. На стадии определения элементов в концентрате задачи сводились к выбору оптимальных условий для увеличения аналитического сигнала и его воспроизводимости.

Нам приходилось иметь дело с весьма разнообразными по характеру и составу образцами. Анализ на золото и серебро подвергались различные породы, руды, минералы (рудные и породообразующие), покровные рыхлые отложения, почвенно-растительный слой, природные воды (поверхностные, рудничные, подземные, поровые растворы первичных и окисленных руд, воды термальных источников и т.д.). Пробны отличались по своему минеральному составу, структуре, содержанию в них элементов, характеру распределения последних в образце. Способ подготовки к анализу, извлечение золота и серебра в раствор и выбор реагента - всегда определялись особенностями анализируемых проб.

Ранее в нашей группе были разработаны и внедрены различные варианты спектрохимического (СХ) метода определения золота [6]. Пределы обнаружения для навески 10 г статистически оценивались таким образом: критический предел - $1,5 \cdot 10^{-8}\%$, предел надежного обнаружения - $3 \cdot 10^{-8}\%$, предел количественных определений - $6 \cdot 10^{-8}\%$.

С появлением в лаборатории спектрофотометра фирмы "Перкин-Элмер" с графитовой кюветой НГА-74 наши усилия направлены на освоение, разработку и внедрение более точных и экспрессных методик атомно-абсорбционного (АА) определения золота и серебра [7]. АА метод позволяет определить до $1 \cdot 10^{-8}\%$ элемента с методической ошибкой, не превышающей 25%.

Наши наблюдения и результаты проделанных экспериментов дают возможность высказать ряд соображений о методах определения золота и серебра в природных материалах, о трудностях, возникающих в ходе анализа, и путях их преодоления.

І. МЕТОДЫ МАССОВЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА, ИСПОЛЗУЕМЫЕ В ГЕОХИМИИ

Сопоставляя различные методы, описанные в литературе [3,4, 8,9,10,11,12,13], можно сказать, что для геохимии золота решающими методами и широко распространенными в практике являются нейтронно-активационный (НА) и методы со спектральным (СХ) и (АА) окончанием.

Наибольшей абсолютной чувствительностью определения золота (до 10^{-12} г) обладает НА метод. В литературе описаны несколько его вариантов [9,10,11]. Он заключается в том, что золото определяется по наведенной активности после облучения навески 0,1-0,5 г потоком нейтронов $10^{12}-10^{13}$ н/см²с, абсолютная величина которой зависит от массы определяемого элемента, его ядерно-физических характеристик (сечения захвата нейтронов, времени полураспада), потока нейтронов, времени облучения и т.д. Радиоизотоп ^{198}Au обладает благоприятными ядерно-физическими константами, что обеспечивает высокую надежность метода. Исключение помех макрокомпонентов пробы достигается радиохимической очисткой золота, его экстракцией в органическую фазу. Активность проб сравнивается с активностью эталонов, облученных вместе с пробами. Вопросы точности, надежности, воспроизводимости определений подробно рассмотрены Г.Н.Аношиным [11] в двух методических главах, написанных совместно с известным специалистом в области НА анализа Г.А.Пережогиним. Однако НА метод все еще является дорогостоящим, требует сложного оборудования и специальных условий, но он незаменим при изучении мономинеральных проб, особенно когда содержания элемента малы, а выделение минерала связано со значительными трудностями.

Ценным методом для массового определения является метод СХ [8]. Он широко доступен, не требует особых условий, может обеспечить вполне достаточный предел обнаружения в сочетании с простотой операций. Снижает достоинства СХ метода некоторое несовершенство его звеньев как на стадии подготовки концентрата, так и на стадии спектрографирования. Теоретически количество энергии, излучаемое золотом в дуге, вполне достаточно для обнаружения его в количествах $10^{-9}-10^{-10}$ г [14]. Однако одной из самых серьезных причин снижения чувствительности и, главное, правиль-

ности определения во многих методах, описанных в литературе [8], является несоответствие составов концентрата и эталонов. Дело в том, что в основе количественного анализа при спектрографировании лежит зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации элемента. Интенсивность линии (аналитический сигнал) сложным образом зависит от целого ряда процессов, протекающих в источнике возбуждения и формирующих аналитический сигнал: в результате при высокой температуре проба плавится в электроде, элементы испаряются из расплава в плазму дуги, химические соединения распадаются на атомы, атомному пару в дуге сообщается дополнительная энергия, и атомы переходят в возбужденное состояние. Итогом этих процессов и является излучение на частотах, характерных для каждого элемента. Правильность анализа и воспроизводимость определений обеспечиваются, если сохранятся условия возбуждения спектральных линий как от пробы к пробе, так и к эталону. Но условия возбуждения зависят от состава проб. Состав концентрата определяет температуру разряда, характер испарения элемента, время пребывания атомов в дуге, процессы, протекающие в электроде и плазме.

Не вдаваясь в теоретические подробности, можно сказать, что при одной и той же концентрации элемента, но при разном составе проб условия возбуждения, обеспечивающие одинаковое число атомов элемента, не воспроизводятся. Это значит, что интенсивности спектральных линий при одинаковой концентрации разные и, следовательно, изменение состава отрицательно сказывается на правильности результатов. Уменьшение влияния состава концентрата на результаты определения некоторыми авторами достигается специальными приемами [8]: 1 - подготовка эталонов, имитирующих пробы (это трудоемкая и длительная операция); 2 - применение буферной смеси; 3 - использование элемента внутреннего стандарта. Все эти меры лишь частично устраняют влияние состава на формирование аналитического сигнала. В наших поисках способов подготовки концентрата золота к спектрографированию мы стремились получать максимально чистые концентраты, состав которых не зависел бы от состава проб и был бы идентичен составу эталонов [6].

Далее нужно сказать, что электрическая дуга как источник возбуждения вообще отличается нестабильностью [15]. Поэтому

даже при спектрографировании осадков, довольно идентичных по составу, у нас получались нестабильные результаты, наряду с хорошей воспроизводимостью. Поэтому для повышения точности определений, а также для снижения предела обнаружения были проведены специальные исследования [16]. В результате была выбрана добавка к концентрату для максимальной стабилизации условий возбуждения и условия спектрографирования, обеспечивающие максимальную величину аналитического сигнала и его хорошую воспроизводимость (см. гл.УП настоящей методики).

Широко стал внедряться в практику аналитических лабораторий и АА метод [5,8,12,13,17]. Это явилось следствием значительных успехов в создании соответствующего оборудования. Современные спектрофотометры дают возможность селективно (а значит, надежно), точно и просто определять большинство элементов, в том числе и золото, и серебро как в области низких, так и в области высоких концентраций. Пламенный вариант дает возможность замерять количество золота в растворе от 0,1 мкг/мл до 20 мкг/мл (таковы пределы линейности, т.е. прямой зависимости аналитического сигнала от концентрации) в ацетилен-воздушном пламени; серебра — от 0,01 мкг/мл до 10 мкг/мл. При использовании непламенных атомизаторов (графитовой кюветы) пределы обнаружения снижаются на два порядка.

АА метод определения золота и серебра удачно объединяет в себе возможность надежных замеров аналитического сигнала с так называемой "мокрой" химией, проверенной десятилетиями [17]. Однако, как показала практика, прямое определение золота и серебра в растворе непосредственно после разложения геологических образцов, как правило, невозможно из-за помех от сопутствующих элементов. Особенно велики помехи от натрия, железа, меди, никеля, кобальта. Поэтому определения микроконцентраций золота и серебра возможны только после предварительного отделения их от сопутствующих элементов.

Анализу на золото и серебро подвергается чаще всего экстракт-концентрат. Его или распыляют в пламени, или вводят алигвотную часть раствора в графитовую кювету в зависимости от содержания.

Основные процессы, формирующие аналитический сигнал, схематично таковы [17]: под действием температуры растворитель

испаряется, проба превращается в твердые частички, которые далее плавятся и испаряются, химические соединения распадаются на атомы. Через атомный пар пропускается свет, соответствующий частоте резонансной линии определяемого элемента. Этот свет поглощается атомами, возбуждая их. В условиях, характерных для анализа, при заданной температуре в атомизаторе практически все атомы находятся в основном состоянии. Теоретически температурные колебания, возможные в атомизаторе, заметно не меняют числа атомов, поглощающих свет. Поглощение или абсорбция и является прямым способом измерения числа атомов или концентрации элемента. Поэтому аналитический сигнал (абсорбция) мало подвержен колебаниям. Чаще всего аналитический сигнал регистрируется самописцем. Здесь же записываются и его шумы, и его дрейф в ту или иную сторону. Имеется возможность записать абсорбцию для одного раствора несколько раз. Анализ этой записи позволяет оценить среднюю величину аналитического сигнала. Возможность растянуть шкалу на самописце позволяет увеличить точность измерений как в области низких, так и в области высоких концентраций.

II. СПОСОБЫ ОТДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Рассмотренные методы измерения количества элементов в концентрате (спектральный и АА с использованием пламени или графитовой кюветы для атомизации) являются лишь завершающей стадией анализа. Для концентрирования элементов аналитики используют различные способы [8]: пробирную плавку, сорбцию на активированном угле и смолах, электрохимическое выделение, соосаждение с коллектором (сульфидами тяжелых металлов, ртутью, металлами, гидроксидами металлов), экстракцию, хроматографию и т.д. Способ подготовки концентрата выбирается в зависимости от условий, в которых аналитик работает, наличия требуемых реактивов, а чаще от того, чему больше доверяет аналитик.

Для массовых анализов в геохимии используют пробирную плавку, сорбцию на активированном угле, смолах, экстракцию, соосаждение с металлами. Другие методы применяют сравнительно редко.

На наш взгляд, при отделении микроколичеств пробирная плавка менее удобна, главным образом из-за того, что для нее необходимы специальное оборудование и исполнители высокой квалификации. Недаром пробирный анализ называют пробирным искусством. Кроме того, при концентрировании кларковых содержаний элемента пробирная плавка требует в больших количествах реактивов высокой частоты.

Более просты и доступны химические методы концентрирования и отделения золота и серебра от макроэлементов. По полноте концентрирования они вряд ли уступают пробирному способу.

Простым и испытанным является отделение и концентрирование элементов, особенно золота, на активированном угле. Кстати сказать, этот способ стал впервые применяться в методах, которые нашли широкое распространение в геохимии. Первые методы определения золота из разбавленных растворов связаны с именем Габера [20]. Он определял золото в морской воде, концентрируя его на активированном угле или на ртути. При использовании больших объемов воды (до 10 л) Габеру удавалось определять содержание золота до 10^{-8} г/л. В 1934–1935 гг. Г.К.Кропачев также концентрировал золото на угле, когда определял его в природных водах с тем, чтобы использовать как прямой поисковый признак при поисках золоторудных месторождений [21]. Методики были громоздкие, однако способы концентрирования, применяемые в них, легли в основу многих методов определения микроконцентраций золота у нас в стране и за рубежом [8].

Для анализа твердых проб Н.И.Сафронов в 1955 г. предложил СХ метод, также основанный на сорбции золота активированным углем [22]. Его применяли при поисках коренных месторождений для выявления положительных ореолов золота. Метод Сафронова со временем совершенствовался рядом авторов по пути уменьшения веса концентрата для увеличения коэффициента обогащения и выбора условий спектрографирования, для снижения пределов обнаружения и уменьшения ошибки определения. Подробно методики различных авторов рассмотрены в работе [8]. Основная суть их такова: после перевода золота в раствор обработкой проб „царской водкой” и отделения нерастворимого остатка микроколичества золота извлекаются активированным углем из растворов, содержащих от I до 20% соляной кислоты или „царской водки.” Недостатком методик с

использованием концентрирования золота на активированном угле является зависимость состава концентрата от состава анализируемых проб.

После апробирования способа концентрирования золота активированным углем мы оставили его только для анализа природных вод и растворов, как предварительный этап. Эксперименты с радиоизотопом золота ^{198}Au показали, что в интервале концентраций 0,001–100 мкг/л оно практически полностью сорбируется на угле (95–98%) из подкисленных растворов (5–10 мл концентрированной HCl или царской водки на 1 л воды). Специально проведенные АА определения серебра в искусственных пробах показали, что и серебро в указанных условиях практически полностью извлекается из раствора активированным углем. Для точного определения элементов в концентратах уголь озоляли, извлекали элементы в раствор, отделяли их от других сорбируемых элементов и далее проводили определения. Это предварительное концентрирование лучше проводить непосредственно у водосточников, в крайнем случае, в день отбора проб после доставки их на базу, чтобы исключить значительные потери, связанные с сорбцией элементов на стенках посуды. Подготовка проб-концентратов в полевых условиях не требует больших затрат времени, легко выполняема, значительно упрощает доставку полевого материала в лабораторию.

Концентрирование золота на смолах [3,4,8] основано на избирательной сорбции анионов золота, в виде AuCl_4^- . Количественное концентрирование достигается в среде, близкой к нейтральной ($\text{pH} \approx 3$). Это обстоятельство чревато опасностью потерять микроколичества золота в слабокислых средах за счет восстановления его до металла. При этом способе концентрирования на составе концентрата также сказывается валовый состав проб.

Способ концентрирования соосаждением золота с теллуром, на наш взгляд, заслуживает особого внимания. Этот способ предложил Е.Б. Сендел [23]. Концентрирование количественное и довольно избирательное. Впервые этот способ концентрирования со спектральным определением применили Н.Т. Воскресенская и др. [24]. Во всех вариантах СХ метода, которые были внедрены в практику нашей лаборатории, конечное концентрирование проводится путем соосаждения золота с теллуром. Мы остановились на этом способе потому, что он особенно подходит для количественного концентрирования и

получения максимально чистых концентратов. В условиях, описанных в метсдках, состав концентратов в основном определяется составом зольных фильтров, которые используются для фильтрования, не зависит от исходного материала, одинаков для петрохимически контрастных образцов и идентичен составу эталонов, полученных соосаждением золота с теллуром из чистых растворов. Вместе с золотом могут осаждаться только серебро и частично платиновые металлы. После проваливания осадков при температуре 500–600°C золото находится в них в виде металла, о чем свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа.

В последние годы для отделения золота и серебра от макросостава пробы и концентрирования микроколичеств с успехом применяется экстракция [5,7,12,17,18,19]. Этот способ прекрасно сочетается с НА и АА методами. При спектральном окончании использование экстракции затруднено тем, что отделенное и сконцентрированное золото трудно перевести в удобный для спектрографирования концентрат. Экстракция выгодно отличается от всех других методов. Помимо того что анализ становится простым и довольно быстрым, очень важными моментами являются: относительно малая опасность загрязнения, полнота извлечения из разбавленных растворов, уменьшение вероятных потерь за счет сокращения операций выпаривания, фильтрования.

В анализе на золото и серебро используются различные по характеру и составу органические экстрагенты [3,4,18]. Практика показывает, что для концентрирования микроколичеств перспективны экстрагенты с высоким коэффициентом распределения, т.к. тогда есть возможность не только отделить элементы, но и сконцентрировать их.

В нашей лаборатории для экстракции микроколичеств золота и серебра из реальных растворов мы испытывали органические сульфиды (дибутилсульфид, нефтяные сульфиды), соли четвертичных аммониевых оснований – тетраоктиламмонийбромид (ТОАБ), триалкилбензиламмонийхлорид (ТАБАХ), алкалантин, ди-2-этилгексилдитиофосфорную кислоту (Д2ЭГГТФК) [7]. Изучалось извлечение золота в зависимости от различных факторов: природы кислоты, концентрации в водной фазе и кислоты, и элемента, количества экстрагента, соотношения водной и органической фаз (λ), времени экстракции, влияния на экстракцию сопутствующих макрокомпонентов.

Как видно из методик, приведенных ниже, в качестве экстрагента на золото выбраны ТОАБ или ТАБАХ, потому что эти экстрагенты работают по простому ионообменному механизму, равновесие устанавливается быстро и экстрагенты устойчивы к окислителям, что позволяет проводить экстракцию из растворов царской водки сразу после разложения проб; они имеют высокий коэффициент распределения. Хотя ТАБАХ и не селективен на золото, в выбранных условиях сопутствующие элементы практически не переходят в органическую фазу [25] и определению не мешают (концентрация кислоты I-I,5 М, $\lambda=50-100$, концентрация экстрагента в толуоле 0,01 М). В качестве экстрагента на серебро выбрана ДЭИДТФК, 0,05 М раствор в толуоле. Этот экстрагент имеет очень высокий коэффициент распределения, позволяет извлекать серебро из всех сред, в том числе и солянокислой, в широком интервале концентраций кислоты; органические растворы серебра устойчивы при хранении. Вместе с серебром экстрагируется ряд элементов, особенно медь и железо, но АА определению они не мешают, если содержание их в пробе не превышает 5%.

III. УСТОЙЧИВОСТЬ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ

Чрезвычайно важным вопросом в анализе проб на золото и серебро является устойчивость их стандартных растворов. Устойчивые растворы дают возможность упростить анализ тем, что нет необходимости готовить эталонные растворы к каждой партии анализируемых проб. Кроме того, можно сравнить вновь приготовленные растворы с израсходованными.

На устойчивость были проверены как водные, так и органические стандартные растворы золота и серебра, относительно которых ведутся замеры. Для этого были приготовлены большие объемы растворов золота и серебра с концентрациями от 0,01 до 100 мкг/мл. Эти растворы и водные, и органические сравнивались с вновь приготовленными перед замером. Ни для золота, ни для серебра мы не отмечали тенденции уменьшения их концентрации в органических растворах экстрагентов. Наблюдались отклонения не выше 4% как в сторону завышения, так и в сторону занижения. Эти изменения можно объяснить недостаточной точностью приготовления

растворов.

Наблюдение за водными растворами показало, что наиболее устойчивы хлоридные растворы золота в буферной смеси: на 200 мл раствора добавлено 2–3 мл насыщенного раствора хлористого натрия, 2–5 мл хлорной воды, концентрация соляной кислоты около 2 М. Такие растворы стоят без заметных изменений более года, в то время как „царско-водочные” растворы (10% по „царской водке”) изменяются уже после 10–15 дней хранения. Солянокислые водные растворы серебра устойчивы в 3,5–4 М соляной кислоте с добавлением на 200 мл раствора 2–3 мл насыщенного раствора хлористого натрия. Такие растворы (концентрации 1–100 мкг/мл) хранятся без заметных изменений длительное время.

IV. СЛУЧАЙНЫЕ ПОГРЕШНОСТИ НА ОТДЕЛЬНЫХ ЭТАПАХ АНАЛИЗА

Хотелось более подробно остановиться на погрешностях (ошибках) основных этапов приведенных ниже методов. Нами были проделаны специальные эксперименты с целью оценить долю погрешностей, вносимую каждой аналитической стадией в общую ошибку определения. Знание этих ошибок необходимо для того, чтобы видеть этап, который вносит наибольшую погрешность, и стремиться к снижению ошибок, тщательно выполняя аналитические операции на этом этапе. Более подробно исследовались аналитические этапы при определении кларковых содержаний золота. С помощью дисперсионного анализа [26] оценивались ошибки на таких этапах:

- 1) извлечение золота в раствор;
- 2) отделение золота от макрокомпонентов;
- 3) концентрирование золота;
- 4) определение золота в концентрате.

Дисперсионному анализу подвергались все варианты методов. Изменялись и концентрации золота – породы были с разным его содержанием. В качестве иллюстрации значений ошибок на аналитических стадиях в таблицах 1 и 2 приведены погрешности анализа пород СХ и АА методами.

Таблица I

Ошибки на аналитических стадиях при определении золота СХ методом (метод последовательного отделения макроэлементов фильтрованием, соосаждение Au с Те)

| Проба | Концентрация золота, $n \cdot 10^{-7}\%$ | Коэффициенты вариации (v) | | | | |
|------------------|---|---------------------------|-------|-------|-------|-------------------|
| | | v_1 | v_2 | v_3 | v_4 | $v_{\text{общ.}}$ |
| Гранитные породы | 0,3 | 20,4 | 11,7 | 9,2 | 12,8 | 28,3 |
| | 1,6 | 12,5 | 9,2 | 6,6 | 11,6 | 20,2 |
| | 4,9 | 9,2 | 6,8 | 6,4 | 8,6 | 16,2 |
| Конгломерат | 5,7 | 46,4 | 5,9 | 6,2 | 8,6 | 48,1 |

Таблица 2

Ошибки на аналитических стадиях при определении золота АА методом (экстракция ТАБАХом)

| Проба | Концентрация золота $n \cdot 10^{-7}\%$ | Коэффициенты вариации (v) | | | |
|------------------|--|---------------------------|-----------|-------|-------------------|
| | | v_1 | v_2+v_3 | v_4 | $v_{\text{общ.}}$ |
| Гранитные породы | 0,4 | 19,8 | 7,6 | 7,2 | 22,8 |
| | 1,7 | 12,7 | 1,9 | 2,1 | 13,1 |
| | 5,2 | 10,2 | 1,8 | 2,6 | 10,9 |
| Конгломерат | 6,2 | 39,2 | 2,0 | 2,3 | 39,4 |

На первом этапе погрешности обусловлены разложением пробы, отделением нерастворимого остатка. Сюда же включается погрешность, связанная с неравномерным распределением золота в анализируемом материале. Из таблиц видно, что в общей погрешности определения золота как СХ, так и АА методами, доля I-й стадии значительна. Расшифровать и как-то более подробно оценить эту погрешность нам частично удалось с помощью экспериментов с радиоизотопом ^{198}Au . Оказалось, что погрешность более всего обусловлена сорбцией уже растворенного золота на нерастворимом остатке ($\sim 10\%$). Этот вывод мы подтвердили таким экспериментом.

отделенный нерастворимый остаток высушивали, озоляли, смешивали с равным объемом тонкоизмельченного кварца, в котором золото устанавливалось на пределе обнаружения, добавляли известное количество золота в виде раствора, и анализ проводили по схеме. На первом этапе получена погрешность 10,8%.

Из таблиц 1, 2 видно также, что при низких концентрациях золота ошибка увеличивается. Величина погрешности обусловлена и характером распределения золота в пробе (см. конгломерат в таблицах 1, 2). Для пород, содержащих глинистое вещество (различные типы сланцев), на первой стадии значительны потери золота из-за сорбции его на сорбционном большом нерастворимом остатке. Эксперименты с активным золотом показали, что до 80% золота может остаться в нерастворимом остатке. Предварительная термическая обработка таких проб снижает потери примерно до 10%, видимо, из-за разрушения структуры сланцев; но предварительное прокаливание таких пород как сиениты, диориты, наоборот, приводит к увеличению потерь на I-й стадии. Мы полагаем, что это происходит из-за образования в результате прокаливания сорбционных окислов алюминия, железа и др.

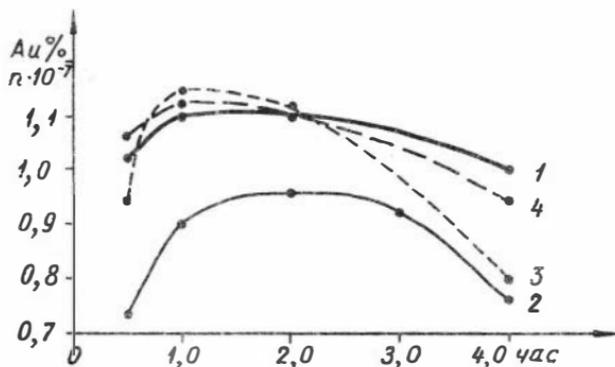


Рис. 1. Результаты определения золота в зависимости от времени обработки породы кислотой (на примере гранита)

1, 2 — «царская водка» (навеска 10 и 100 г соответственно); 3, 4 — $\text{HBr} + \text{NaBrO}_3$ (навеска 10 и 5 г соответственно)

На полноту извлечения золота в раствор влияет и величина навески, и время контакта раствора с пробой (см. рис.1).

Неполнота извлечения золота в раствор за счет недостаточного растворения его в царской водке или $\text{HBr} + \text{бромат}$ (этот способ разложения в основном испытывался на минералах) не вносит ощутимых погрешностей. Мы проделали не один десяток экспериментов с пробами, инертными по отношению к царской водке, такими как кварц, гранит, габбро, диабаз (см. табл. 3). Определяли золото и в нерастворимом остатке после его отделения, озонения, обработки плавиковой кислотой (см. табл.4).

Таблица 3

Сравнение методов вскрытия пробы, Au п. $\cdot 10^{-7}\%$

| Проба и ее минеральный состав | HBr+царская водка | | | Царская водка | | |
|--|-------------------|-----------|----|---------------|-----------|----|
| | n | \bar{X} | V | n | \bar{X} | V |
| Г7/64 - кварц. порфир | 10 | 2,6 | 27 | 10 | 2,5 | 23 |
| IA - 5 кварц | 5 | 11,5 | 22 | 5 | 10,8 | 19 |
| 7A - кварц | 5 | 5,8 | 24 | 5 | 7,0 | 20 |
| 3 - 3 гранит: кварц+полевой шпат+слюда | 10 | 1,6 | 19 | 10 | 1,5 | 18 |
| Ю 206 - габбро: полевой шпат+пироксен+оливин | 5 | 2,8 | 25 | 10 | 3,1 | 23 |
| Щ - I3 - диабаз: полевой шпат+пироксен | 5 | 2,6 | 21 | 5 | 2,4 | 22 |

Здесь и далее: n - число определений; \bar{X} - среднее значение из n определений; V - коэффициент вариации или относительная квадратичная ошибка

В качестве примера в таблице 4 приведены результаты анализа глинистых сланцев. Как видно из таблиц, результаты подтверждают вывод о практически полном извлечении в раствор золота „царской водкой”, а также о том, что ошибки на I-й стадии определения обусловлены потерей золота из-за сорбции на нерастворимом остатке.

Следует отметить также, что в пробах, содержащих растворимые силикаты (ультраосновные породы), значительны потери на I-й

Полнота извлечения золота в раствор
при анализе глинистых сланцев после их
термической обработки, $Au \cdot 10^{-5}\%$

| Проба | Найдено в фильтрате после разложения пробы „царской водкой” | Найдено в нерастворимом остатке после разложения его HCl „царская водка” |
|-------|---|--|
| P - 1 | 1,2 | 0,028 |
| P - 2 | 1,1 | 0,03 |
| P - 3 | 0,41 | 0,02 |
| P - 4 | 0,29 | 0,015 |

стадии не только из-за сорбции элементов желеобразными гелями кремнекислоты, но и за счет неполного отделения раствора от нерастворимого остатка. Такие пробы лучше всего предварительно обработать плавиковой кислотой, чтобы удалить кремний.

При СХ определении ошибки на 2-й стадии обусловлены случайными погрешностями, связанными с восстановлением золота до металла при выпаривании и переводе в хлориды за счет сорбции на стенках посуды и осадке кремниевой кислоты. На 3-й стадии погрешности обусловлены неполным соосаждением золота с теллуром.

Из таблицы 2 видно, что использование экстракции в АА методе дает возможность объединить 2-ю и 3-ю стадии, т.е. две задачи - отделение золота и его концентрирование - решить одним приемом. К тому же и погрешность этой операции мала. АА определение золота в концентрате выгодно отличается от спектрального.

Дисперсионный анализ ошибок при определении серебра не проводился, но практика и отдельные эксперименты показывают, что поведение серебра в ходе анализа мало чем отличается от поведения золота.

Приведенные в таблицах 1, 2 величины методических ошибок получены при строгом соблюдении технологии анализа. Многолетний опыт работы показывает, что на практике при массовом анализе проб случайные погрешности могут приводить к худшей воспроизводимости из-за занижения или завышения результатов.

Причиной занижения результатов могут быть, прежде всего, нарушения технологии анализа. Во-первых, потери элементов происходят из-за недостаточного нагревания при разложении проб (нужно разлагать пробы при температуре, близкой к кипению, а не просто подогреть). Во-вторых, необходимо проводить разложение при постоянном перемешивании, лучше на подогреваемом встряхивателе, чтобы вся проба контактировала с раствором кислот, ибо продукты реакции, закрывая материал, могут замедлять разложение, более того, часть пробы может не прореагировать с „царской водкой“, определяемые элементы тогда останутся в нерастворимом остатке. Далее, к заниженным результатам приводят также потери элементов в случае пересушивания солей при переведении их в хлориды (теряются восстановленные элементы) и плохого перемешивания при экстракции за счет неполного концентрирования.

Серьезной причиной заниженных результатов является плохая подготовка проб к анализу. Технология анализа при кислотном разложении проб предусматривает их тонкое измельчение до пудры (200 меш, т.е. проба должна быть просеяна через сито 200 отверстий на 1 линейном дюйме). Большой фактический материал и специально проделанные эксперименты показывают, что более грубое измельчение приводит как к заниженным результатам, так и к большим расхождениям в параллельных определениях.

Причинами завышенных результатов может быть заражение определяемыми элементами при подготовке проб к анализу и в ходе анализа.

1. Заражение может происходить при анализе проб с различным содержанием (кларковые и рудные) в одной посуде. Результаты определения кларковых содержаний могут быть искажены малыми количествами элемента, оставшегося на стенках посуды от предыдущего анализа проб с большим содержанием ($1 \cdot 10^{-5}\%$) и не полностью удаленными при мытье посуды.

2. Пробы могут заражаться друг от друга при одновременном анализе разных по содержанию элементов проб. При взвешивании навески пробы поднимается пыль. Эта пыль от пробы с большим содержанием оседает в стаканы, где будут анализироваться пробы с низким содержанием. Известно, что при пересыпании порошков пыль данного вещества уже через несколько минут обнаруживается на расстоянии 5–10 м, а через 20–30 минут – на расстоянии 30 м [27].

При обычном движении воздуха, которое всегда имеется в аналитических лабораториях, пыль распространяется по всей комнате, затягивается в вытяжные шкафы, где могут стоять открытые стаканы с фильтрами. Поверхность раствора непрерывно соприкасается со все новыми порциями воздуха, пыль из которого попадает в раствор. Далее, при обработке проб кислотами (разложение проб, переводение солей в хлориды) происходит выделение газообразных веществ: водорода, окислов азота, серы и т.д. Пузырьки газа уносят с собой и мельчайшие капли жидкости, твердых частичек. То, что потеряется из проб с большим содержанием, может особенно не сказаться на ее результатах; а то, что уносимые твердые частички, капли раствора, конденсируясь от холодного воздуха в вытяжном шкафу, могут попадать в пробу с низким содержанием, конечно, исказит результаты анализа. Это очень хорошо прослеживается на холостых пробах в партиях при анализе разных по содержанию проб, а также на внутрिलाбораторной контрольной пробе, которая анализируется с каждой партией проб. Практика показывает, что разбраковка проб по ожидаемому содержанию является необходимым условием при определении золота и серебра. Особенно это важно для получения правильных результатов при их кларкских содержаниях.

У. ПРАВИЛЬНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Надежность методик, приведенных ниже, проверялась сравнением результатов, полученных разными методами, как рядовых проб из разных коллекций, так и стандартных проб. В качестве примера в таблицах 5, 6 показаны результаты определения золота в некоторых пробах. Правильность результатов определения кларковых содержаний золота и серебра из одной навески проверялась в основном приемами "введено-найдено" (табл.7), так как в нашем распоряжении не было проб, проанализированных на серебро каким-нибудь другим методом. Сравнение результатов не показало статистически значимых расхождений, что говорит об отсутствии систематических ошибок анализа.

Сейчас можно уверенно говорить о том, что, наряду с НА методом, методы СХ и АА являются ведущими при проведении

Таблица 5

Результаты определения золота,
полученные пробирным и АА методами

| Характер образца | Содержание, г/т | |
|---------------------------|-----------------|----------------------------|
| | Пробирный метод | Атомно-абсорбционный метод |
| Арсенопиритовая руда | 4,5 | 3,9 |
| " " " | 3,5 | 3,2 |
| Гранодиорит | 0,6 | 1,0 |
| " " " | 3,6 | 3,8 |
| Кварц-биотитов. сланец | 4,7 | 5,2 |
| " " " | 4,2 | 3,8 |
| Карбонат-кварцевая порода | 2,6 | 3,2 |
| " " " | 2,4 | 1,8 |

Таблица 6

Результаты определения золота в международных и
внутренних стандартах, полученные разными методами

| Проба | Определено золота, $n \cdot 10^{-7}\%$ | | |
|------------------------|--|------|------|
| | НА | СХ | АА |
| Гранит (ГДР) | 11,02 | 8,16 | 10,6 |
| Глинистый сланец (ГДР) | 5,50 | 6,1 | 5,8 |
| Базальт (ГДР) | 3,7 | 3,6 | 3,8 |
| Известняк (ГДР) | 0,34 | 0,98 | 1,04 |
| Стандарт 0 | 1,1 | 1,12 | 1,2 |
| Стандарт 7 | 4,1 | 4,0 | 4,2 |
| Гранит 7 | 1,2 | 1,2 | 1,3 |

геохимических исследований. С момента внедрения их в практику лаборатории нами проанализированы тысячи проб на золото и серебро. Результаты определений использованы для геохимических исследований целым рядом геохимиков.

Таблица 7

Определение золота и серебра из одной навески
 (введено: 0,01 мкг Au - $1 \cdot 10^{-7}\%$ к исходной навеске
 0,1 мкг Au - $1 \cdot 10^{-6}\%$ к исходной навеске,
 навеска 10 г)

| Проба | Определено в пробе без добав. | | | | | | Определено с добав. | | | | | |
|------------------|-------------------------------|----|------|----------------------------|----|------|----------------------------|---|------|----------------------------|---|------|
| | Au, п · 10 ⁻⁷ % | | | Ag, п · 10 ⁻⁶ % | | | Ag, п · 10 ⁻⁷ % | | | Ag, п · 10 ⁻⁶ % | | |
| | Х | п | ν | Х | п | ν | Х | п | ν | Х | п | ν |
| Гранит | 2,6 | 15 | 16,1 | 1,2 | 15 | 15,2 | 3,7 | 5 | 17,4 | 2,1 | 5 | 15,8 |
| Сланцевая порода | 0,8 | 7 | 18,8 | 1,1 | 15 | 17,2 | 1,7 | 5 | 19,6 | 1,9 | 5 | 18,3 |

Возможность определять золото и серебро в широком диапазоне концентраций (от рудных до фларковых) более экспрессным и точным АА методом делает этот метод просто незаменимым при проведении поисковых, геохимических, гидрогеохимических работ на золото и серебро.

VI. ПРЕДСТАВИТЕЛЬНОСТЬ АНАЛИЗИРУЕМОЙ НАВЕСКИ

Большой объем работы по определению золота и серебра в геохимических пробах показывает, что вопрос представительности навески для анализа особенно важен при определении золота. Замечено, что воспроизводимость результатов по серебру всегда лучше, чем по золоту. При обсуждении вопроса о погрешностях определений золота упоминалось, что общая ошибка анализа определяется не только аналитической ошибкой, но и включает ошибку, обусловленную некоторой неоднородностью распределения. Вопрос представительности навески давно занимает как аналитиков, так и геологов. Видимо, эта сложная проблема должна решаться их совместными усилиями.

Величина представительной навески неразрывно связана с характером распределения элементов в пробах, последний - с формой

нахождения их в объекте исследований. Что касается золота, то большинство исследователей-геохимиков приходят к выводу о том, что золото в породах и минералах находится в самостоятельной фазе, что является следствием его высокой химической инертности [2]. Ряд исследователей считает, что величина представительной навески связана с размерами золотин. Приблизительными подсчетами в работе [11] показано, что в зависимости от размера золотин величина представительной навески изменяется следующим образом: 0,1 м - 1,4 г; 1 м - 1,4 кг; 1 мм - 1,4 млн. т.

При кларковом содержании и атомарном или тонкодисперсном рассеянии золота размер частиц вряд ли значительно превышает 0,001 м, и тогда представительной будет навеска меньше 1 г.

При анализе таких пород нет необходимости увеличивать навеску, если пределы обнаружения метода позволяют проводить определения из небольшой навески. На это обращал внимание в свое время Голдшмидт [28], который проводил исследования кларков благородных металлов. Небольшие навески сокращают время анализа, расход реактивов на анализ, что ведет к уменьшению возможности привноса и потерь элементов, т.е. повышают правильность анализа. Естественно, что по мере укрупнения золотин и неравномерности распределения их в породах, рудах, минералах маленькая навеска становится непредставительной. Практика показывает, что однородность проб по золоту особенно уменьшается в пробах, измененных в природных процессах (при гидротермальном и региональном метаморфизме, в конгломератах, см. таблицы 1,2). Особое значение вопрос представительности навески приобретает при анализе проб с повышенным содержанием золота, более 0,1 г/т.

В результате накопленных данных становится очевидным тот факт, что в каждом конкретном случае, а именно, в зависимости от типа пород, их генезиса, содержания золота, целей и задач геохимических исследований, вопрос представительности должен решаться особо. В качестве примера в таблице 8 показаны результаты определения золота в минералах при анализе разных по величине навесок. Как видно из таблицы, результаты не обнаруживают какой-либо корреляции между ошибкой определения (коэффициентом вариации), величиной навески и содержанием золота, а скорее определяются формой нахождения золота и характером его распределения.

Таблица 8

Определение Au в минералах из разных навесок

| Навеска, г | Определяемые концентрации, % | Коэффициент вариации | | |
|---------------|---------------------------------|----------------------|------------|------------|
| | | V_{\min} | V_{\max} | V средн. |
| 0,1 | $2,9 \cdot 10^{-6}$ | 8 | 24 | 16,4 |
| | $2,8 \cdot 10^{-5}$ | 2 | 35 | 27 |
| | $2,4 \cdot 10^{-4}$ | 4 | 18 | 12,2 |
| | $4,96 \cdot 10^{-3}$ | 0 | 63 | 29,4 |
| | $2,2 \cdot 10^{-2}$ | 0 | 33 | 22 |
| 0,5 | $5,96 \cdot 10^{-7}$ | 0 | 40 | 26 |
| | $5,6 \cdot 10^{-6}$ | 0 | 40 | 16 |
| | $2,6 \cdot 10^{-5}$ | 0 | 58 | 23 |
| | $3,4 \cdot 10^{-4}$ | 2 | 10 | 6 |
| 5,0 | $2,9 \cdot 10^{-7}$ | 0 | 50 | 23 |
| | $2,3 \cdot 10^{-6}$ | 0 | -29 | 18,5 |
| | $6,2 \cdot 10^{-5}$ | 0 | 11 | 8,1 |

В нашей лаборатории мы не стремимся увеличивать навеску при анализе проб с повышенным содержанием золота; считаем, что лучше увеличить число параллельных определений. В этом случае имеется возможность получить информацию: 1) о содержании золота в образце (более правильную, чем из одной большой навески); 2) о характере распределения элемента в образце.

УП. РАБОЧИЕ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

А. Спектрохимический метод определения золота

1. Необходимые реактивы, посуда
оборудование

1) Соляная кислота, концентрированная, марки "осч" или перегнанная; марки "хч" или "чда" для мытья посуды.

- 2) Азотная кислота, концентрированная марки "осч" или перегнанная; "хч" или "чда" для мытья посуды.
- 3) Хлористый натрий, марки "хч", насыщенный раствор.
- 4) Хлорная вода, свежеприготовленная: в колбу Вурца помещают марганцевокислый калий (10–20 г), приливают около 200 мл концентрированной соляной кислоты. Дистиллированная вода насыщается выделяющимся хлором до явно желтого цвета.
- 5) Смесь кислот соляной и азотной в отношении 3:1 (царская водка).
- 6) Желатин, 1% раствор.
- 7) Гидразин солянокислый, 15% раствор.
- 8) Теллур хлористый. Запасной раствор 1 мг/мл: 100 мг теллура растворяют в 10 мл концентрированной HNO_3 , выпаривают раствор досуха, после охлаждения добавляют 20 мл концентрированной HCl , переносят раствор в мерную колбу на 100 мл; промывают стакан водой, разбавляют раствор и доводят до метки. Рабочий раствор 0,1 мг/мл готовят из запасного разбавлением в 10 раз соляной кислотой, 1:4.
- 9) Мацерированная бумага: мелкопорванные беззольные фильтры заливают концентрированной HCl и встряхивают до тех пор, пока фильтры начнут расплываться на волокна. Доливают водой до концентрации по HCl 1:4; если остаются кусочки фильтров, смесь подогревают.
- 10) Стандартные растворы золота:
 - а) Запасной раствор 100 мкг/мл: точную навеску металлического золота (3 л – 999,9) растворяют в "царской водке" при мягком нагреве, добавляют 1–2 мл насыщенного раствора хлористого натрия и выпаривают до влажных солей. Влажные соли переводят в хлориды, добавляя 2–3 мл концентрированной HCl и столько же хлорной воды попеременно. Чередование хлорной воды и кислоты позволяет избежать восстановления растворенного золота до металла во время выпаривания и лучше разрушает нитраты. Операцию выпаривания повторяют 4–5 раз. Влажные соли растворяют в HCl 1:4, переносят раствор в мерную колбу на 100 мл, в которую предварительно налито 1–2 мл хлорной воды. Если раствор готовится из металлического золота с неизвестным содержанием примесей, его очищают пересаживанием, а затем берут точную навеску, или устанавливают титр приготовленного раствора.

- б) Рабочие растворы золота: 1,0; 0,1; 0,01; 0,001 мкг/мл готовят разбавлением запасного, последовательно уменьшая концентрацию. Используют HCl 1:4. Для устойчивости раствора в мерные колбы предварительно наливают 1-2 мл хлорной воды и 1-2 мл раствора насыщенного натрия.
- 11) Олово двухлористое, 10% раствор, на HCl 1:4.
 - 12) Фильтры "белая лента", "синяя лента", размером 9 см и 12 см.
 - 13) Дистиллированная вода.
 - 14) Весы аналитические и технические.
 - 15) Печь муфельная.
 - 16) Электроплитки.
 - 17) Фарфоровые тигли № 2, № 3.
 - 18) Стаганы термостойкие на 50, 100, 150, 250, 300 мл.
 - 19) Колбы мерные на 100, 200 мл.
 - 20) Колбы конические на 200-250 мл.
 - 21) Воронки фильтровальные диаметром 60-70 мм.
 - 22) Часовые стекла или фарфоровые чашки диаметром 80-100 мм.
 - 23) Спектрограф ДФС-13 или другой, с хорошей разрешающей способностью.
 - 24) Пластины спектрографические тип 2 или "микро" высокой чувствительности (20 ед. по ГОСТу).
 - 25) Угли спектральные диаметром 6 мм.

ВСЕ РЕАКТИВЫ ПРЕЖДЕ ЧЕМ ИСПОЛЬЗОВАТЬ ДОЛЖНЫ БЫТЬ ПРОВЕРЕНЫ
НА СОДЕРЖАНИЕ В НИХ ЗОЛОТА!

2. Последовательное отделение макрокомпонентов проб фильтрованием

Сущность методики. Золото извлекается в рабочий раствор "парской водкой". Основные макрокомпоненты пробы отделяются последовательно фильтрованием. Золото, переведенное в хлориды, осаждается с теллуром в момент их восстановления. Осадок, отделенный фильтрованием и озолотенный, служит концентратом для спектрального анализа.

Ход анализа. Навеску пробы^{*} 10 г помещают в коническую колбу на 250 мл или стакан на 250–300 мл. Добавляют 20 мл свежеприготовленной „парской водки“, закрывают стеклом или фарфоровой чашкой и подогревают при температуре кипения^{**} минут 20–30. Затем добавляют новую порцию „парской водки“ 15–20 мл и снова кипятят 25–30 минут. Во все время кипячения содержимое стаканов периодически помешивают. После этого, обмыв водой стекло или чашку, смесь разбавляют водой раза в 3–4 и отстаивают при более медленном нагреве. Раствор отфильтровывают через фильтр „белая лента“. Осадок промывают декантацией горячим раствором соляной кислоты 1:8 с добавлением 1–2 мл хлорной воды до тех пор, пока жидкость над осадком не станет прозрачной или слегка зеленоватой. Объем фильтрата обычно 100–150 мл. Если осадок хорошо отстаивается, его достаточно промыть 4–5 раз. Фильтры дополнительно промывают хлорной водой (они не должны быть желтыми) и 1–2 раза горячей соляной кислотой 1:8. Осадок выбрасывают. К фильтрату добавляют 1–2 мл хлористого натрия, упаривают при умеренном нагреве до влажных солей. Соли переводят в хлориды попеременным добавлением концентрированной соляной кислоты и хлорной воды. Выпаривание повторяют 4–5 раз. Кончат обработку выпариванием с кислотой, приливают 5–10 мл концентрированной кислоты, 3–5 мл мацерированной бумаги. Смесь нагревают при умеренной температуре, приливают 5 мл свежеприготовленного раствора желатина, подогревают 15–20 минут. Затем содержимое стакана разбавляют в 4 раза горячей водой. После отстаивания осадок (кремниевая кислота) отфильтровывают через плотный фильтр „синяя лента“, промывают 5–6 раз горячим раствором соляной кислоты 1:4 с добавлением хлорной воды. Осадок выбрасывают, фильтрат подогревают до исчезновения запаха хлора (минут 30–40), приливают 10–15 мл раствора гидразина, 2–3 мл мацерированной бумаги, 2 мл раствора теллура и нагревают до восстановления большей части железа минут 20. Затем небольшими порциями приливают раствор двуххлористого олова до изме-

* Пробы, содержащие глинистое вещество (сланцы), шпирит и другие сульфиды, карбонаты, предварительно прокаливают при температуре 600–650°C в течение 2 часов.

** В нашей лаборатории стаканы устанавливают на дюралюминиевом листе толщиной 3–5 мм, положенном на 3 однокомфорные электроплитки с регулятором нагрева.

нения желтой окраски раствора в темно-лиловую, которая появляется от выпадения взвеси металлического теллура, плюс 1 мл избытка олова, и тут же* осадок отфильтровывают через фильтр "белая лента". Стаканы обмывают 3-4 раза горячим раствором соляной кислоты 1:8, осадок на фильтре-5-6 раз тем же раствором, а затем 2-3 раза горячей дистиллированной водой. Фильтр помещают в фарфоровый тигель и озоляют в муфельной печи при температуре 550-600°C.

Концентрат можно получить из навески 1 г, если известно, что содержание золота не ниже $5 \cdot 10^{-7}\%$. В этом случае анализ упрощается, так как исключается операция отделения нерастворимого остатка. Навеску помещают в стакан на 100-150 мл, обрабатывают царской водкой* вышеописанным способом. По истечении времени кипячения стакан открывают, смесь упаривают до влажных солей. Соли переводят в хлориды. К солям добавляют концентрированную кислоту, мацерированную бумагу, желатин и т.д. - все по ходу анализа.

3. Экстракция золота этиловым эфиром для отделения его от макрооснов

Сущность методики. Этот вариант пригоден для анализа мономинеральных проб, лучше из навески, не превышающей 5 г. Золото извлекают в раствор бромистоводородной кислотой с броматом калия или натрия, экстрагируют этиловым эфиром. Эфир собирают в стакане над раствором 1,5 М бромистоводородной кислоты. После улетучивания эфира золото оставшееся в растворе, соосаждает с теллуrom. Осадок отфильтровывают, озоляют и подвергают спектральному анализу.

Дополнительные реактивы:

1) Бромистоводородная кислота, концентрированная, перегнанная или марки "осч".

* При восстановлении золота $ZnCl_2$ образующаяся $SnCl_4$ при стоянии может подвергаться гидролизу. Образующийся при этом коллоидный SnO_2 затрудняет фильтрование; несмотря на тщательное промывание осадка, в нем остается олово.

- 2) Бромат калия или натрия марки "осч" или "хч".
- 3) Этиловый эфир, насыщенный 2,5 М бромистоводородной кислотой.
- 4) Бромная вода: в склянку с притертой пробкой наливает 10–15 мл жидкого брома и до 1 л дистиллированной воды.
- 5) Бромистоводородная кислота 1,5 М: 180 мл конц. кислоты разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

ВСЕ РЕАКТИВЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ДОЛЖНЫ БЫТЬ ПРОВЕРЕНЫ
НА СОДЕРЖАНИЕ В НИХ ЗОЛОТА!

Ход анализа. Пробы с высоким содержанием карбонатов, гидроксидов, пирита и других сульфидов предварительно прокаливает при температуре 600–650°C в течение 1–2 часов. Навеску 1–5 г помещает в стакан на 100–150 мл, добавляют 1,5–2 г бромата, тщательно перемешивают и смачивают водой. Приливают 25–30 мл конц. бромистоводородной кислоты, накрывают стеклом, фарфоровой крышкой или чашкой, умеренно подогревают 10–15 минут. По истечении времени стекло, крышку или чашку снимают, обмыв водой. Содержимое стакана выпаривают до объема примерно

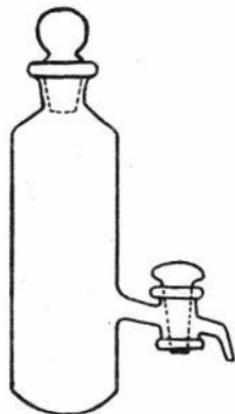


Рис. 2. Делительная воронка для экстракции без отделения нерастворимого остатка

20 мл и охлаждают смесь. Далее ее переносят в делительную воронку (лучше в специальную, см. рис. 2) вместе с осадком, разбавляют кислоту водой до объема 50–60 мл. Приливают 50 мл эфира и встряхивают в течение 2 минут. Переносят эфирный слой в стакан на 150 мл, в который предварительно наливает 20–30 мл 1,5 М бромистоводородной кислоты. К смеси в делительной воронке приливают снова 20–25 мл эфира, встряхивают еще 2 минуты. Эфирную фазу присоединяют к первой в стакане. Затем в стакан добавляют 5–7 капель бромной воды, слабо подогревают стаканы (лучше на водяной бане) и испаряют эфир. После улетучивания эфира кислотный остаток нагревают, приливают 1–2 мл мацерированной бумаги, 2 мл раствора хлористого теллура и небольшими порциями двухлористое олово до появления темно-лиловой окраски раствора, плюс 1–2 мл избытка SnCl_2 . Осадок отфильтровывают через

фильтр "белая лента". Стаканы промывают 4-5 раз, а затем 5-6 раз осадки на фильтрах горячим раствором соляной кислоты 1:8. После этого фильтры промывают два раза горячей водой. Фильтры с осадком озолят в фарфоровом тигле при температуре 550-600°C.

4. Подготовка концентрата при анализе природных вод и растворов

Сущность методики. Золото из пробы воды предварительно концентрируют на активированном угле. Угольный концентрат анализируют в лаборатории на содержание золота. Его извлекают "царской водкой" после озоления концентрата. Нерастворимый остаток отделяют, золото переводят в хлориды и соосаждают с теллуром. Осадок отфильтровывают, озолят и спектрографируют.

Дополнительные реактивы, посуда:

- 1) Активированный уголь марки "Карболен", предварительно обработанный: порцию угля промывают на стеклянном фильтре с отсосом разбавленной 1:1 "царской водкой", затем дистиллированной водой.
- 2) Емкости для отбора воды объемом на 1 л.
- 3) Стеклянные палочки, длиной 25-30 см, диаметром 0,3-0,5 см.

Ход анализа. Пробу воды 0,5-1,0 л подкисляют свежеприготовленной "царской водкой" примерно до 1 % по объему. Хорошо перемешивают и сразу добавляют приблизительно 500 мг угля (1 таблетку) "Карболен". Перемешивают несколько раз в течение часа. Дают углю отстояться. Воду с помощью сифона сливают, не взмучивая угля. Оставшийся в склянке осадок отфильтровывают через фильтр "белая лента" диаметром 11-12 см. Промывают уголь дистиллированной водой, немного подсушивают. Такую пробу-концентрат легко доставить в лабораторию, если концентрирование проводили в полевых условиях.

В лаборатории угольный концентрат с фильтром помещают в фарфоровый тигель и озоляют при температуре 500–600°C. Золу переносят в стакан на 100 мл, добавляют 5–10 мл „царской водки“, накрывают стакан часовым стеклом или фарфоровой крышкой, подогревают 20–30 минут. Затем крышку снимают, обм её, добавляют 1–2 мл хлорной воды, подпаривают до влажных солей и переводят их в хлориды 3–4-разовым добавлением концентрированной соляной кислоты и хлорной воды. Хлориды растворяют в соляной кислоте 1:4 и отфильтровывают нерастворимый остаток, если он остается. Стаканы промывают 2–3 раза, затем 2–3 раза осадки на фильтрах горячей соляной кислотой 1:4 с хлорной водой. Фильтрат подогревают при умеренном нагреве 30–40 минут до исчезновения запаха хлора, прибавляют 1–2 мл мацерированной бумаги, 2 мл теллура и небольшими порциями двухлористое олово до появления темно-лиловой окраски раствора, и еще 1 мл двухлористого олова. Осадок быстро отфильтровывают через фильтр „белая лента“. Промывают стаканы 3–4 раза и 4–5 раз осадки на фильтре горячей соляной кислотой 1:8 и 2 раза горячей водой. Фильтры с осадком помещают в фарфоровые тигли и озоляют их при температуре 550–600°C. Полученный концентрат подвергают спектральному анализу.

Примечание. Если объем воды небольшой, подготовить концентрат золота к спектральному определению можно таким образом: воду подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH=1, добавляют 1–2 мл насыщенного раствора хлористого натрия и упаривают в термостойком стакане до влажных солей. При упаривании время от времени добавляют хлорную воду по 1–2 мл. К влажным солям добавляют 5–10 мл концентрированной соляной кислоты, 3–4 мл желатина (чтобы скоагулировать гели и золи кремневой кислоты). Смесь нагревают на умеренном огне 20–30 мин. Добавляют дистиллированную воду до концентрации соляной кислоты 1:4 и отфильтровывают нерастворимый остаток через фильтр „синяя лента“. Промывают 3–4 раза стаканы и 3–4 раза осадок на фильтре горячей соляной кислотой 1:4 с хлорной водой. В остатке можно определить кремневую кислоту. Фильтрат подогревают до улетучивания хлора 30–40 минут и осаждают золото с теллуrom, как это описано в ходе анализа.

5. Приготовление эталонных концентратов

В стаканчики на 50 мл отбирают растворы золота, содержащие 0,002; 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 мкг (по 2 параллельных). Эталонная кривая может быть ограничена в зависимости

от ожидаемых содержаний золота в пробах. Доводят объем раствора до 20–30 мл добавлением соляной кислоты 1:4 и умеренно подогревают примерно 20–30 минут. Добавляют 1–2 мл мацерированной бумаги, 2 мл раствора хлористого теллура и небольшими порциями раствор двухлористого олова до появления темно-лилового окрашивания, плюс 1 мл избытка. Осадок тут же отфильтровывают через фильтр "белая лента", стаканы обмывают 3–4 раза и 4–5 раз осадки на фильтрах горячим раствором соляной кислоты 1:8, заканчивают промывание горячей водой – 2 раза. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, озоляют в муфельной печи при температуре 550–600°C.

6. С п е к т р а л ь н о е о к о н ч а н и е

К полученной золе в тигле добавляют около 5 мг смеси $C + ZnO + Ga_2O_3$ (5% каждого окисла) и тщательно все перемешивают. Полученную таким образом пробу помещают в канал электрода с размерами: диаметр отверстия 2 мм, глубина 3 мм, толщина стенок 1,5–2 мм. Испарение в дуге постоянного тока, нижний электрод с пробой – анод. Сила тока 12–14 А, экспозиция 30–35 с, дуговой промежуток 3 мм. На щель спектрографа фокусируется изображение дуги без увеличения; с помощью диафрагмы высотой 1,2 мм вырезается участок дуги ближе к аноду. Фотопластинки УФС-3 или СП тип Ц, чувствительность 20 ед. по ГОСТу. Проявитель метол-гидрохиноновый, температуре проявляющих растворов во время обработки пластинки 19–20°C. Время проявления – указанное для данных пластинок. Определение золота производят по линиям, указанным в таблице 9, в зависимости от содержания (см. рис.3). В качестве внутреннего стандарта берут фон вблизи линии, всегда с одной и той же стороны и на одном расстоянии от линии. Определение ведут по градуировочному графику, построенному в координатах ΔS (почернение спектральной линии) – lgC (концентрация золота). Эталонные концентраты сжигаются на одну пластинку с пробами.

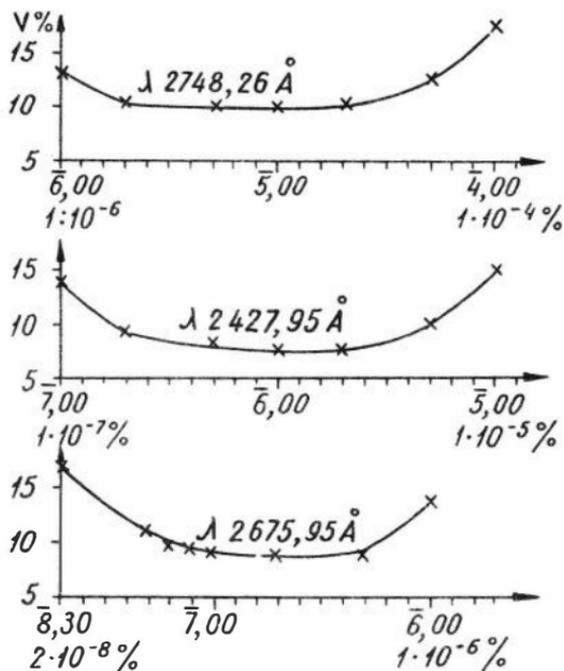


Рис. 3. Зависимость коэффициента вариации (V) от определяемых концентраций золота на рабочих линиях

Таблица 9

Аналитические линии золота

| Аналитическая линия, нм | Потенциал возбуждения | Мешающие линии, нм | Рабочий интервал концентраций, % к навеске 10 г |
|-------------------------|-----------------------|---|---|
| I 267,595 | 4,6I | 267,586 (W 0,5-I,0%) | $2 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ |
| I 242,795 | 5,08 | 242,809 (Sr 1,0%) 242,804 (Pt 0,5%) 242,798 (Mn 0,3-I,0%) | $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ |
| I-II 274,826 | 5,68 | 274,829 (Sr 0,01%) | $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ |

Б. Методики АА определения золота и серебра

I. Необходимые реактивы, посуда, оборудование

- 1) Кислота соляная, концентрированная, марки "осч" или перегнанная, "хч" или "чда" для мытья посуды.
- 2) Кислота азотная, концентрированная, марки "осч" или перегнанная, "хч" или "чда" для мытья посуды.
- 3) Кислота плавиковая, концентрированная, марки "осч" или "чда".
- 4) Хлористый натрий, насыщенный раствор, соль марки "осч" или "хч".
- 5) Смесь кислот соляной и азотной в отношении 3:1 (царская водка).
- 6) Хлорная вода, свежеприготовленная: в колбу Вюрца помещается марганцевокислый калий (10-20 г), приливается концентрированная соляная кислота, примерно 200 мл. Выделяющимся хлором насыщается дистиллированная вода до явно желтого цвета.
- 7) Толуол, марки "осч" или "хч".
- 8) Фильтры "синяя лента".
- 9) Дистиллированная вода.
- 10) Аргон.
- 11) Ацетилен.
- 12) Спектрофотометр с графитовым атомизатором (кюветой).
- 13) Весы аналитические и технические.
- 14) Печь муфельная.
- 15) Электроплитки.
- 16) Тигли фарфоровые № 2 и № 3.
- 17) Стаканы термостойкие на 100, 150, 200, 250, 300 мл.
- 18) Колбы мерные на 100, 200 мл.
- 19) Колбы конические с притертой пробкой.
- 20) Пробирки на 10-20 мл с притертыми пробками.

21) Воронки фильтровальные диаметром 60-70 мм.

ВСЕ РЕАКТИВЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ДОЛЖНЫ БЫТЬ ПРОВЕРЕНЫ
НА СОДЕРЖАНИЕ В НИХ ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ!

2. О п р е д е л е н и е з о л о т а

Сущность методики. Анализируемый образец обрабатывают "царской водкой" с целью перевода золота в раствор. После выпаривания кислот и создания необходимой кислотности макрооснову пробы отделяют фильтрованием. Из фильтрата золото экстрагируют в органическую фазу, которая и является концентратом для АА определения.

Растворы экстрагента и эталонные растворы золота.

- 1) Тетраоктиламмонийбромид (ТОВАБ) или триалкилбензиламмонийхлорид (ТАБАХ), растворы в толуоле:
- а) Запасной раствор концентрации 1.0 моль/л готовят растворением точной навески соли ТОВАБ или жидкого ТАБАХа в толуоле $\text{ТОВАБ} = (\text{C}_8\text{H}_{17})_4$ Вг, м.в. 546; $\text{ТАБАХ} = (\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, м.в. 465,5.
 - б) Рабочий раствор 0.01 моль/л готовят разбавлением запасного раствора толуолом.
- 2) Водные растворы золота:
- а) Запасной раствор концентрации 1 мг/мл (100 мкг/мл): точную навеску металлического золота (Зл - 999,9) растворяют в "царской водке" при мягком нагревании, добавляют 1-2 мл насыщенного раствора хлористого натрия и раствор упаривают до влажных солей. Добавляют 2-3 мл концентрированной соляной кислоты и вновь упаривают до влажных солей. Обработку соляной кислотой чередуют с обработкой хлорной водой во избежание восстановления золота до металла во время выпаривания и для лучшего разрушения нитратов. Операцию выпаривания повто-

ряют 4-5 раз. Влажные соли растворяют в соляной кислоте 1:4 - раствор переводят в мерную колбу, в которую предварительно налито 1-2 мл хлорной воды. Если раствор готовится из металлического золота с неизвестным содержанием примесей, его чистят пересаживанием золота, а затем берут точную навеску. Можно установить титр приготовленного раствора по золоту.

б) Рабочие растворы золота концентрации 10; 1.0; 0.1 мкг/мл и т.д. готовят разбавлением запасного раствора соляной кислотой 1:4; при этом для устойчивости растворов в мерные колбы предварительно добавляется 1-2 мл хлорной воды и 1-2 мл насыщенного раствора натрия.

3) Органические растворы золота:

а) Раствор концентрации 10 мкг/мл: 100 мл водного раствора золота, содержащего 10 мкг/мл, перемешивают со 100 мл рабочего раствора экстрагента в течение 2 минут. После расслаивания фаз водную фазу сливают и, не измеряя, выбрасывают, а органическую собирают в склянку с притертой пробкой.

б) Растворы концентрации 0.1, 0.05, 0.01 мкг/мл готовят из раствора "а" разбавлением рабочим раствором экстрагента.

Ход анализа.

Навеску тонкоизмельченной до 200 меш пробы 1-10 г (в зависимости от содержания золота и характера материала) помещают в термостойкий стакан на 250-300 мл и добавляют 20 мл свежеприготовленной „царской водки“. (Пробы, содержащие глинистое вещество - различные типы сланцев, известняки, сульфиды, необходимо предварительно прокалить при температуре 600-650°C!). Стакан закрывают стеклом или фарфоровой чашечкой и нагревают при температуре кипения примерно 30 минут. В течение этого времени содержимое стакана периодически помешивают. Добавляют новую порцию „царской водки“ 15-20 мл и снова, помешивая, кипятят 20-30 минут. После этого, обмыв стакан или чашку водой, добавляют 2 мл раствора хлористого натрия и выпаривают избыток кислот до влажных солей. Соли растворяют горячей соляной кислотой 1:4, добавляют хлорной воды 1-2 мл, смесь тщательно перемешивают и дают осадку отстояться при слабом нагревании. Нерастворимый остаток отфильтровывают через фильтр „синяя лента“. Промывают осадок декантацией горячей соляной кислотой 1:4 с добавлением хлорной воды до тех пор, пока жидкость над осадком не станет прозрачной или слегка

зеленоватой. Если осадок хорошо отстаивается, его достаточно промыть пять раз. Фильтры дополнительно промывают горячей HCl 1:8 с хлорной водой 1-2 раза, (они не должны быть желтыми). Обычно объем фильтрата не превышает 100 мл. Осадок выбрасывают, а к фильтрату прибавляют 2 мл рабочего раствора экстрагента, встряхивают в течение 1-2 минут и дают фазам расслоиться. Если фильтрат собирался в мерную колбу, то после расслаивания фаз, органическую фазу выводят в узкую часть колбы добавлением HCl 1:8. Если фильтрат собирают в коническую колбу, после расслаивания органическую фазу осторожно сливают в пробирки с притертыми пробками.

AA определение

Анализируют непосредственно органические растворы-экстракты, в которых сконцентрировано золото из пробы. При повышенных содержаниях золота в пробах экстракт распыляют в пламени ацетилен-толуол-воздух, при содержаниях ниже $5 \cdot 10^{-6}\%$ определения проводят в графитовой кювете. Если содержания неизвестны, то сначала все пробы распыляют в пламя, чтобы разбраковать их.

Распыление органической фазы в пламени производится при помощи одноцелевой горелки, при этом устанавливается минимальный расход ацетилена. Регулируется подача ацетилена так, чтобы при отсутствии подачи экстракта обеспечивалось устойчивое горение (без отрыва пламени). Экстракт подается в горелку со скоростью, обеспечивающей наибольшую величину аналитического сигнала. При работе на приборе фирмы "ПЕРКИН-ЭЛМЕР" оптимальные условия распыления органических фаз следующие: давление воздуха, поступающего в распылитель - 0,5 атм (49 кПа), давление ацетилена - 0,3 атм (28,42 кПа); скорость подачи раствора 40-50 мл/с. Перед началом распыления органической фазы проб и эталонов распыляется толуол для стабилизации пламени. После окончания распыления систему промывают, распыляя ацетон 3-5 минут.

Температурный режим работы графитовой кюветы HGA-74 включает три стадии термической обработки вводимой в атоизатор пробы (обычно аликвотная часть раствора 20 мкл): 1 - испарение органического растворителя - толуола; 2 - испарение (удаление) самого экстрагента, озолнение твердого остатка и разложение соедине-

ний, 3 - атомизация. Оптимальные температура и длительность цикла на первой стадии: - 120°C и 10 с; на второй стадии - 650-700°C и 10-15 с; на третьей стадии - 2450-2500°C и 10 с.

Абсорбцию измеряют на длине волны 242,8 нм, ширина щели 0,7 А.

Замеры аналитического сигнала проводят в интервалах линейной зависимости его от концентрации золота. Аналитический сигнал (абсорбцию) сравнивают с сигналом стандартного раствора. Содержание золота определяется по формуле:

$$\text{Au \%} = \frac{(C_{\text{Au}})_0 \cdot V_0 \cdot 10^{-6}}{n} \cdot 100,$$

где: $(C_{\text{Au}})_0$ - определенная концентрация золота в органической фазе, мкг/мл; V_0 - объем органической фазы, мл; n - навеска пробы, г.

3. О п р е д е л е н и е с е р е б р а

Сушность методики. Анализируемый образец обрабатывается кислотами с целью перевода серебра в раствор. Нерастворимый остаток отделяется фильтрованием. После создания необходимых условий - среды и кислотности, серебро экстрагируется в органическую фазу, которая и является концентратом для атомно-абсорбционного определения.

Поскольку серебро весьма эффективно экстрагируется выбранным экстрагентом как из азотнокислой среды, так и солянокислой, определение возможно из растворов после разложения образца азотной кислотой или "царской водкой" с последующим переводением серебра в хлорокомплекс. Опыт показывает, что в случае определения низких концентраций (ниже $1 \cdot 10^{-6}\%$) определение лучше проводить из солянокислых сред, ибо при работе с азотнокислыми средами наблюдается плохая воспроизводимость определений. Вероятно, это обусловлено наличием хлор-иона, связывающего серебро в практически нерастворимое соединение AgCl , которое остается в нерастворимом остатке. В лабораториях, где параллельно с определе-

ниями серебра ведутся другие анализы с использованием соляной кислоты, помех от хлор-иона избежать практически невозможно.

Растворы экстрагента и эталонные растворы серебра

1. Ди-2-этилгексилдитиофосфорная кислота (ДЭГДФК), растворы в толуоле:
 - а) Запасной раствор концентрации 1 моль/л готовят растворением точной навески ДЭГДФК толуолом.
 - б) Рабочие растворы концентрации 0,05 моль/л готовят разбавлением запасного раствора толуолом.
2. Водные растворы серебра:
 - а) Запасной раствор концентрации 0,1 мг/мл (100 мкг/мл) готовят растворением точной навески металлического серебра в концентрированной азотной кислоте. После растворения серебра раствор разбавляют водой до концентрации кислоты 2 моль/л. Солянокислый раствор серебра готовят следующим образом: точную навеску серебра растворяют в азотной кислоте, подпаривают до малого объема, добавляют 1 мл насыщенного раствора хлористого натрия и выпаривают до влажных солей. Соли переводят в хлориды обработкой концентрированной соляной кислотой 2-3 раза, соли растворяют в 4 М HCl и переводят раствор в мерную колбу. Если раствор готовят из металлического серебра с неизвестным содержанием примесей, то следует установить содержание серебра в приготовленном растворе любым методом.
 - б) Рабочие растворы концентрации 10 мкг/мл, 1 мкг/мл и т.д. готовят разбавлением запасного раствора: азотнокислого - разбавлением 2 М HNO₃, солянокислого - 3 М HCl.
3. Органические растворы серебра:
 - а) Раствор концентрации 10 мкг/мл: 100 мл водного раствора, содержащего 10 мкг/мл, встряхивают в течение 2 минут со 100 мл экстрагента. После расслаивания водную фазу сливают и выбрасывают, а органическую собирают в склянку с хорошо притертой пробкой.
 - б) Растворы концентрации 1,0; 0,1; 0,05; 0,01 мкг/мл готовят из раствора "а" разбавлением рабочим раствором экстрагента.

Химическая подготовка проб, бедных кремнеземом,
с содержанием серебра выше $1 \cdot 10^{-6}\%$

Навеску тонкоизмельченной пробы (до 200 меш) 1 г помещают в термостойкий стакан на 100-150 мл, добавляют 20-30 мл концентрированной азотной кислоты, закрывают часовым стеклом или фарфоровой чашечкой и нагревают при температуре кипения примерно минут 40-50, периодически помешивая. После этого добавляют новую порцию 15-20 мл кислоты и снова, помешивая, кипятят полчаса. Затем снимают и обмывают стекла или чашки, и содержимое стаканов упаривают до влажных солей при умеренном нагреве, чтобы проба не разбрызгивалась. Соли растворяют в 1,5 М азотной кислоте. Если нерастворимый остаток большой, его отфильтровывают через фильтр "синяя лента". Фильтрат собирают в мерную колбу с притертой пробкой; если нерастворимый остаток маленький, то содержимое стакана переводят вместе с осадком в мерную колбу без фильтрования. К фильтрату (его объем фиксировать нет необходимости) добавляют 2 мл рабочего раствора экстрагента, перемешивают 1-2 минуты и после расслаивания фаз органическую фазу выводят в узкую часть колбы добавлением 1,5 М азотной кислоты.

Химическая подготовка проб, бедных кремнеземом,
с содержанием серебра ниже $1 \cdot 10^{-6}\%$

Навеску пробк около 5 г (измельчение до 200 меш) помещают в стакан на 200-250 мл, добавляют 20-30 мл свежеприготовленной царской водки, закрывают стакан часовым стеклом или фарфоровой чашкой и подогревают содержимое стакана при температуре, близкой к кипению 30-40 минут, периодически помешивая. Добавляют еще 15-20 мл царской водки и снова кипятят 30-40 минут, помешивая. После этого стекла или чашки снимают, обмывают их, и содержимое стаканов выпаривают до влажных солей при умеренном нагреве, чтобы проба не разбрызгалась. Соли обрабатывают концентрированной соляной кислотой 2-3 раза для перевода их в хлориды. Добавляют соляной кислоты 1:4 и подогревают. Нерастворимый остаток отфильтровывают через фильтр "синяя лента". Фильтрат собирают в мерную колбу на 100 мл. Осадок промывают декантацией до тех пор,

пока жидкость над осадком не станет прозрачной или слегка зеленоватой. Фильтры также промывают соляной кислотой 1:4 раза 2-3. Если проба растворяется практически полностью, содержимое стакана сразу переносят в колбу. Фильтрат можно собирать и в коническую колбу с притертой пробкой. К фильтрату прибавляют 2 мл рабочего раствора экстрагена, встряхивают 1-2 минуты и дают фазам расслоиться. Органическую фазу после расслаивания выводят в узкую часть мерной колбы. Если фильтрат собирают в конические колбы, то органическую фазу осторожно сливают в пробирки с притертыми пробками.

Химическая подготовка проб, богатых кремнеземом

При обработке кислотами образцов, богатых кремнеземом, остается большой нерастворимый остаток. За счет сорбции серебра на этом осадке увеличивается погрешность определений. Поэтому кварцевые породы, нерастворимые силикатные породы целесообразно анализировать по методике, предусматривающей обработку плавиковой кислотой с целью полного разложения образца и удаления кремния.

Навеску пробы 1-5 г помещают во фторопластовый или стеклоуглеродный стакан или чашку, смачивают водой и добавляют 10-15 мл концентрированной азотной кислоты. Подогревают при умеренном нагреве 25-30 минут, затем порциями добавляют плавиковую кислоту по 20-30 мл, снова выдерживают пробу при температуре кипения до полного разложения (осадок меняет первоначальный цвет, не видно частиц неразложившейся пробы). Далее усиливают нагрев, выпаривают остатки плавиковой кислоты (до сухого остатка) и охлаждают пробы. Дальнейший ход анализа зависит от предполагаемого содержания серебра в пробе. Обработку остатка проводят по одному из описанных выше вариантов.

AA определение

Анализу на серебро подвергают непосредственно органические растворы-экстракты, в которых сконцентрировано серебро.

Пламенный вариант позволяет определять содержания в пробе 1.10-6%. Экстракт распыляют в пламени ацетилен-толуол-воздух

при помощи одноцелевой горелки. При этом устанавливается минимальный расход ацетилен. Подача его регулируется так, чтобы при отсутствии экстракта обеспечивалось устойчивое горение (без отрыва пламени). Экстракт подается в горелку со скоростью, обеспечивающей наибольшую величину аналитического сигнала (абсорбцию). Перед началом распыления органической фазы проб и эталонов пламя стабилизируется подачей толуола. После окончания распыления проб систему следует промыть, распыляя ацетон 3-5 минут.

Оптимальные условия распыления экстракта-концентрата: давление воздуха 0,5 атм (49 кПа), давление ацетилена 0,3 атм (29,42 кПа); скорость подачи раствора примерно 40-50 мл/с.

Беспламенный вариант (в графитовой кювете) позволяет определять в пробе содержания серебра ниже $1 \cdot 10^{-6}\%$. Аликвотная часть раствора (обычно 20 мл) вводится в графитовый атолизатор. Температурный режим графитовой кюветы НБА-74 включает 3 стадии термической обработки вводимой пробы: первая - испарение органического растворителя (толуола); вторая - испарение, удаление самого экстрагента, озоление твердого остатка и разложение соединений; третья стадия - атомизация. Оптимальные температура и длительность цикла на первой стадии - 120°C и 10 с; на второй - $550-600^{\circ}\text{C}$ и 10-15 с; на третьей - $2400-2450^{\circ}\text{C}$ и 10 с.

Измеряют абсорбцию на длине волны 328,1 нм, ширина щели 0,7 А. Замеры проводят в интервале линейной зависимости аналитического сигнала (абсорбции) от концентрации серебра. Аналитический сигнал сравнивают с сигналом эталонного раствора серебра. Содержание серебра определяют по формуле:

$$A_{\text{Ag}} \% = \frac{(C_{\text{Ag}})_{\text{о}} \cdot V_{\text{о}} \cdot 10^{-6}}{H} \cdot 100,$$

где: $(C_{\text{Ag}})_{\text{о}}$ - концентрация серебра в органической фазе, мкг/мл;
 $V_{\text{о}}$ - объем органической фазы, мл; H - навеска пробы, г.

4. Определение золота и серебра из одной навески

Сущность методики

Пробу обрабатывают царской водкой для извлечения элементов в раствор. После выпаривания избытка кислот соли переводятся в

хлориды. Нерастворимый остаток отфильтровывают, фильтрат делят на аликвотные части, в которых определяют золото и серебро.

Ход анализа

Навеску тонкоизмельченной пробы (до 200 меш) 1–10 г в зависимости от ожидаемого содержания элементов и характера материала, помещают в термостойкий стакан на 250–300 мл, добавляют 20 мл свежеприготовленной „царской водки“, закрывают часовым стеклом или фарфоровой чашкой и подогревают при температуре кипения 30 минут, периодически помешивая стаканы. Затем добавляют новую порцию „царской водки“ 15–20 мл и снова, помешивая, кипятят 25–30 минут. После этого, обмыв стекло или чашку горячей водой, их убирают, добавляют 2 мл насыщенного раствора хлористого натрия и выпаривают избыток кислоты до влажных солей при умеренном нагреве. Соли переводят в хлориды попеременным добавлением концентрированной соляной кислоты и хлорной воды раза четыре. Обработку заканчивают концентрированной кислотой. Добавляют 5–10 мл концентрированной соляной кислоты, обмывая стакан водой, разбавляют кислоту в 3–4 раза, дают осадку отстояться и отфильтровывают его через фильтр „синяя лента“. Фильтрат собирают в мерную посуду. Осадок промывают декантацией горячей соляной кислотой 1:8, пока жидкость над осадком не станет прозрачной или слегка зеленоватой. Фильтр также промывают 3–4 раза. Если проба растворяется практически полностью, её сразу переносят в мерную посуду. Объем фильтрата доводят до определенного значения, тщательно перемешивают. В пробирки с притертыми пробками отбирают 10–20 мл (примерно пятую часть раствора) для определения серебра, а в оставшемся растворе определяют золото. Экстракцию элементов и атомно-абсорбционное определение проводят по методикам, описанным выше.

Примечание.

Было замечено, что при предварительном прокаливании проб результаты по серебру в них получаются заниженными. Поэтому в пробах, требующих предварительной термической обработки для полного извлечения золота в раствор, совместное определение золота и серебра из одной навески целесообразно. Лучше определить серебро из отдельной навески весом 0,5–1,0 г по одной из вышеописанных методик.

5. Определение золота и серебра в природных водах

Предварительное концентрирование элементов проводят по методике, описанной выше для СХ определения золота. Угольный концентрат засыпают в фарфоровом тигле при температуре, не превышающей 450°C. Золу переносят в стакан на 100 мл, добавляют 5–10 мл царской водки, закрывают стакан часовым стеклом или фарфоровой крышкой и подогревают 20–30 минут. Затем крышку снимают, обмывают её, добавляют 1–2 мл хлорной воды, подпаривают до влажных солей и переводят их в хлориды попеременным добавлением концентрированной соляной кислоты и хлорной воды 4–5 раз. К солям прибавляют 5–10 мл соляной кислоты, подогревают минут 10, разбавляют содержимое стакана в 4 раза и отфильтровывают нерастворимый остаток, если он имеется. Стаканы промывают 2–3 раза и 2–3 раза осадки на фильтрах горячей соляной кислотой 1:4 с хлорной водой. Фильтрат собирают в мерную посуду, доводят до определенного объема и тщательно перемешивают. В пробирки с притертыми пробками отбирают 10–20 мл фильтрата (примерно пятую часть) для определения серебра, а в оставшемся растворе определяют золото. Экстракцию элементов и атомно-абсорбционное определение проводят по методикам, описанным выше при определении элементов в твердых пробах.

Примечание.

Если в концентрате требуется определить только золото, то золу помещают в стакан на 50–100 мл, обрабатывают „царской водкой“ или соляной кислотой, насыщенной хлором, 20–30 минут. Содержимое стакана разбавляют дистиллированной водой в 4–5 раз, переносят в мерную колбу и охлаждают. Добавляют 1–2 мл рабочего раствора экстрагента на золото, перемешивают 1–2 минуты и после расслаивания фаз органическую фазу выводят в узкую часть колбы добавлением соляной кислоты 1:8. Золу можно обработать и в термостойкой конической колбе на 50–100 мл. После разбавления экстракцию проводят прямо в колбе, а после расслаивания фаз органическую фазу сливают в пробирки с притертыми пробками.

УП. ПОДГОТОВКА ПОСУДЫ ДЛЯ АНАЛИЗА

Залогом надежности получаемых результатов является хорошо подготовленная, вымытая посуда. Она должна быть чистой не только химически, но и тщательно отмыта от определяемых элементов, слу-

чайно потерянных за счет восстановления до металлов в ходе анализа.

Использованные стаканы, колбы, фильтровальные воронки, пробирки сначала тщательно моют ершом в теплой воде, используя также соду, стиральный порошок, чтобы убрать со стенок осадок, налет солей. Колбы, пробирки, в которых были органические экстракты, промывают ацетоном перед механическим мытьем, чтобы удалить органические растворы, которые не отмываются водой. При работе с ершом нужно следить, чтобы нижний конец его не ударялся ни о дно, ни о стенки посуды, так как можно выбить дно или проломить стенку. Стеклопосуда считается чистой, если на стенках её не образуется отдельных капель и вода равномерно стекает по стенкам. Хорошо вымытая таким образом посуда обрабатывается затем свежеприготовленной „царской водкой“. Это делается для того, чтобы растворить и удалить со стенок восстановленные металлы, при этом хорошо использовать емкость на 2–3 л: кастрюли из жаростойкого стекла или большие фарфоровые чашки. „Царскую водку“ подогревают в сосуде на электроплитке, погружают в неё стакан, колбу и т. д. и вращением ополаскивают посуду. Дают постоять 1–2 минуты и затем хорошо промывают водопроводной водой. Если в посуде проводился анализ проб с повышенным содержанием элементов, то обработку „царской водкой“ следует повторить дважды. Посуду для анализа на серебро, кроме того, ополаскивают раствором аммиака 1:1. Оставляют постоять 1–2 минуты и хорошо промывают водопроводной водой и ополаскивают дистиллированной водой.

I. ШАХОВ Ф.Н. Основные направления научных исследований золотоносных районов Сибири.- Гесл. и геофиз., 1961, № 10, с.89-101.

2. ЩЕРБАКОВ Ю.Г. Распределение и условия концентрации золота в рудных провинциях.- М.: Наука, 1967.- 267 с.

3. ПЯТНИЦКИЙ И.В., СУХИН В.В. Аналитическая химия серебра.- В кн.: Аналитическая химия элементов.-М.; 1975.-262 с.

4. БУСЕВ А.С., ИВАНОВ В.М. Аналитическая химия золота.- В кн.: Аналитическая химия элементов.- М.: Наука, 1973.- 263 с

5. ЗОЛОТОВ Ю.А. Очерки аналитической химии.- М.: Химия, 1977.- 239 с.

6. ЦИМБАЛИСТ В.Г. Спектрохимический метод определения микроколичеств золота.- В кн.: Анализ и технология благородных металлов. М.; Металлургия, 1971, с.310-317.

7. ЦИМБАЛИСТ В.Г. Определение микроколичеств золота и серебра атомно-абсорбционным методом.- В кн.: Ядерно-геохимические методы анализа. Новосибирск; 1976, с.86-96.

8. БЕРЕЖИТЕЙН Л.В., КОРЕННОВА Н.Г., ЛАНЦЕВ И.П., ФИШКОВА Н.Л. Спектральное определение золота и серебра в минеральном сырье и элементов примесей в золоте.- Обзор ОНТИ ВИЭМС.-М.; 1970, № 2,- 50 с.

9. ПЕРЕЖОГИН Г.А., АЛИМАРИН И.П. Нейтронно-активационное определение золота в горных породах и минералах.- ЖАХ, 1965, т.80, с.793-798.

10. VINCENT E.A., SMALES A.A. The determination of palladium and gold in igneous rocks by radioactivation analysis.- Geochim. Cosmochim. Acta, 1956, v. 9, pp.154-160.

11. АНОШИН Г.Н. Золото в магматических горных породах.- Новосибирск; Наука, 1977, с.9-38.

12. ТОРГОВ В.Г., ХЛЕБНИКОВА А.А. Атомно-абсорбционное определение золота в пламени и беспламенном графитовом атомизаторе с предварительным выделением и экстракцией сульфидами нефти.- ЖАХ, 1977, т.32, вып.5, с.960-964.

13. ХЛЕБНИКОВА А.А., ТОРГОВ В.Г. Атомно-абсорбционное определение серебра с предварительной экстракцией сульфидами нефти.- ЖАХ, 1976, т.31, вып.6, с.1090-1093.

14. ЛАНДСБЕРГ Г.С. Оптика. Т. 3.-М.: Техничко-теоретическая литература, 1952.-595 с.
15. РУСАНОВ А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов.- М.: Недра, 1971.- 360 с.
16. СИМОНОВА В.И., ЦИМБАЛИСТ В.Г. К вопросу об определении микроколичеств золота спектрохимическим методом.- В кн.: Золото и редкие элементы в геохимических процессах. Новосибирск: Наука, 1976, с.166-174.
17. ПРАЙС В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Пер. с англ.- М.: Мир, 1976.- 355 с.
18. ЗОЛОТОВ Ю.А., КУЗЬМИН Н.М. Экстракционное концентрирование.- М.: Химия. 1971.- 272с.
19. КУЗЬМИН Н.М., ВЛАСОВ В.С., КРАСИЛЬЩИК В.З., ЛАМБРЕВ В.Г. Успехи экстракционного концентрирования в анализе веществ. - Зав. лаборатория, 1977, т.43, № 1, с.1-25.
20. HAEVER F. Z angew. chem., 1927, t.40. s 303.
21. КРОПАЧЕВ Г.К. Сов.золотопромышленность, 1935, № 8.с.46.
22. САФРОНОВ Н.И. Комплексный химико-адсорбционный спектральный анализ рудных проб на золото.- В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР, вып.9, Магадан; 1955.
23. СЕНДЕЛ Е.Б. Колориметрическое определение следов металлов. Пер. с англ.-М.: Мир, 1964, с.449-451.
24. ВОСКРЕСЕНСКАЯ Н.Г., ЗВЕРЕВА Н.Ф., РИВКИНА Л.Л. Спектрохимическое определение золота в силикатных породах и минералах.- ЖАХ, 1965, т.ХХ, вып.12, с.1288-1293.
25. ЦИМБАЛИСТ В.Г., ВАСИЛЬЕВА А.А., ПЕНЦЕВИЦКИЙ Б.И. Экстракция золота тетраактиламмонийбромидом.- Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1972, № 2, с.58-64.
26. ДОЕРФЕЛЬ К. Статистика в аналитической химии. Пер. с англ.- М.: Мир, 1969.- 247с.
27. КОРЕГМАН И.М. Аналитическая химия малых концентраций.- М.: Химия, 1966.- 167 с.
28. ГОЛЬДШМИДТ В.М., ПЕТЕРС К. К геохимии благородных металлов.- Изв. сектора платины Института общей и неорганической химии, 1935, вып.12, с.169-190.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | Стр. |
|---|------|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| I. МЕТОДЫ МАССОВЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ГЕОХИМИИ | 5 |
| II. СПОСОБЫ ОТДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА | 8 |
| III. УСТОЙЧИВОСТЬ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ | 12 |
| IV. СЛУЧАЙНЫЕ ПОГРЕШНОСТИ НА ОТДЕЛЬНЫХ ЭТАПАХ АНАЛИЗА .. | 13 |
| У. ПРАВИЛЬНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА | 19 |
| VI. ПРЕДСТАВИТЕЛЬНОСТЬ АНАЛИЗИРУЕМОЙ НАВЕСКИ | 21 |
| VII. РАБОЧИЕ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА | 23 |
| А. Спектрохимический метод определения золота | 23 |
| I. Необходимые реактивы, посуда, оборудование ... | 23 |
| 2. Последовательное отделение макрокомпонентов пробы фильтрованием | 25 |
| 3. Экстракция золота этиловым эфиром для отделения его от макроосновы | 27 |
| 4. Подготовка концентрата при анализе природных вод и растворов | 29 |
| 5. Приготовление эталонных концентратов | 30 |
| 6. Спектральное окончание | 31 |
| Б. Методики атомно-абсорбционного определения золота и серебра | 33 |
| I. Необходимые реактивы, посуда, оборудование ... | 33 |
| 2. Определение золота | 34 |
| 3. Определение серебра | 37 |
| 4. Определение золота и серебра из одной навески | 41 |
| 5. Определение золота и серебра в природных водах и растворах | 43 |
| VIII. ПОДГОТОВКА ПОСУДЫ ДЛЯ АНАЛИЗА | 43 |
| ЛИТЕРАТУРА | 45 |

**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА
ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ**

Методические разработки

Редактор П.А.Иванов

Технический редактор *Л.А. Жукова*

Подписано к печати 1.VIII.1980г. МН 07233.
Бумага 60x84/16. Печ.л. 3,0. Уч.-изд.л. 2,75.
Тираж 400. Заказ 235. Цена 40 коп.

Институт геологии и геофизики СО АН СССР
Новосибирск, 90. Ротапринт.