

УДК 543.056:543.422

ПРОБИРНО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РУДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКА ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ПРОБ

© 2002 г. Ф. А. Чмиленко, В. А. Воропаев, Т. М. Деркач, А. Н. Бакланов

Днепропетровский национальный университет, химический факультет

49050 Украина, Днепропетровск, пер. Научный, 13

Поступила в редакцию 16.07.2001 г., После доработки 16.11.2001 г.

Проведено пробирно-атомно-абсорбционное определение золота, серебра и палладия в рудах различного типа с применением ультразвука на стадии пробирной плавки. Показано, что воздействие ультразвука позволяет снизить температуру и время плавки, а также повысить степень извлечения благородных металлов в свинцовый сплав.

Определение содержания благородных металлов (БМ) в минеральном сырье и продуктах его переработки представляет трудную задачу, причем при атомно-абсорбционном определении БМ ключевым моментом анализа является переведение пробы в раствор. На практике в большинстве аналитических работ прибегают к кислотному разложению образцов в царской водке [1], с помощью которой не всегда удается полностью вскрыть пробу. Лучшим способом вскрытия минеральных проб для определения содержания благородных металлов является пробирная плавка [2]. К достоинствам метода пробирной плавки относятся: возможность использования представительной навески анализируемого материала; сравнительно быстрое и нетрудоемкое получение концентрата благородных металлов, сочетающееся в одной операции разложение материала и отделение основной массы породообразующих элементов [3-7].

Пробирную плавку на свинцовый коллектор ведут обычно при 1100-1200°C в течение 1-1,5 ч. Процессы коллектирования благородных металлов свинцом, протекающие при пробирной плавке, лимитируются в основном вязкостью расплава. Часто при однократной плавке не достигается полного вскрытия, пробы и полученные шлаки требуют дополнительной переплавки.

Из литературных данных известно, что для устранения диффузионных ограничений эффективно использование ультразвука. Его применяют для повышения скорости перехода в раствор и степени извлечения элементов из труднорастворимых проб [8]. Описан метод экспрессного низкотемпературного щелочного сплавления проб под воздействием ультразвука низкой частоты для последующего определения кальция атомно-абсорбционным методом [9]. Показано, что при

массе пробы 2 г и соотношении массы смеси гидроксидов натрия и калия к массе пробы 10 : 1 полное сплавление при 200-250°C заканчивается за 1-2 мин.

Цель данной работы - разработка методики пробирной плавки минерального сырья под воздействием ультразвука низкой частоты для последующего определения БМ в свинцовом сплаве атомно-абсорбционным методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для разработки методики определения БМ с применением ультразвука на стадии пробирной плавки использовали кварцевые и карбонатные руды месторождений Украины и концентраты сульфидных медно-никелевых руд Норильского месторождения России. Для подтверждения правильности определений их проводили на модельной смеси с известным содержанием золота, серебра и палладия, приготовленной введением растворов их солей в смесь оксидов металлов и кварца с последующим восстановлением крахмалом при 600°C до металлического состояния (использовали стандартные образцы состава растворов, изготовленные в физико-химическом институте НАН Украины, г. Одесса), и растиранием в течение 1 ч на шаровой мельнице. Пробы были предварительно усреднены и доведены до размера частиц не менее 150 меш. При растворении проб в царской водке пользовались рекомендациями работы [1]. Для пробирной плавки в качестве компонентов шихты использовали соду, плавленную бору, ацетат свинца и крахмал в качестве восстановителя. Состав шихты аналогичен предложенному в работе [4]. Пробы, содержащие значительные количества серы предварительно отжигали. Использовали ультразвуковой генератор УЗДН-1 с частотой ультразвуковых колебаний 22 кГц.

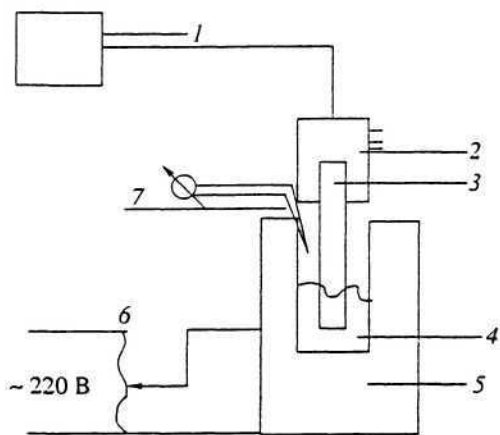


Рис. 1. Схема введения ультразвука в расплав.
1 - генератор; 2 - преобразователь; 3 - излучатель; 4 - расплав; 5 - тигельная печь; 6 - ЛАТР; 7 - термопара.



Рис. 2. Зависимость степени извлечения золота от времени плавки.
1 - без воздействия УЗ, 2 - при воздействии УЗ.

Методика исследования. Разложение проб в смеси $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (3:1). Навеску 5-10 г руды помещали в коническую колбу, заливали 25-50 мл смеси хлористоводородной и азотной (3:1) кислот и кипятили в течение 1 ч упаривали до влажных солей, прибавляли 5-10 мл концентрированной

Таблица 1. Режим электротермической атомизации золота

Стадия	$T^{\circ}\text{C}$	Время выдержки, с	Скорость подъема температуры, $^{\circ}\text{C}/\text{с}$	Примечание
Сушка 1	50	40	50	
Сушка 2	80	40	3	
Озольение 1	350	20	15	
Озольение 2	1000	1	650	"газ-стоп"
Атомизация	2500	5	1500	

ной соляной кислоты и вновь упаривали. Для полного удаления оксидов азота упаривали дважды с 5-10 мл 1 М HCl , приливали 20 мл 1 М HNO_3 , кипятили в течение 10 мин. После охлаждения раствор отфильтровывали в мерную (на 50 мл) колбу, доводили до метки 1 М HCl .

Пробирная плавка. Навеску 5-10 г руды тщательно перемешивали с компонентами шихты: 4-8 г ацетата свинца, 5-10 г соды, 1-3 г буры, 0.1-0.5 г крахмала. Смесь помещали в фарфоровый тигель. Тигель опускали в тигельную печь, разогретую до 1000°C , а излучатель ультразвукового генератора - в шихту, как показано на рис. 1. При достижении смесью температуры красного каления ($\sim 500^{\circ}\text{C}$) включали ультразвук и обрабатывали при интенсивности 8-9 Вт/см² до прекращения бурной реакции. После этого излучатель вынимали из расплава, содержимое тигля выливали в металлическую изложницу. Параллельно проводили пробирную плавку без ультразвуковой обработки в тигельной печи при 1000°C и муфельной печи при 1100°C [2]. Сплав отделяли от шлака и сковывали в тонкую пластинку.

Для последующего определения содержания золота и палладия полученный свинцовый королек массой 2-4 г растворяли в 25 мл разбавленной (1:3) азотной кислоты, упаривали до влажных солей, кипятили в 20 мл смеси хлористоводородной и азотной (3:1) кислот и трижды упаривали, добавляя по 5 мл конц. HCl . Затем доливали 25 мл 1 М HCl , доводили до кипения, после охлаждения раствора отфильтровывали в мерную колбу на 50 мл и доводили до метки 1 М HCl . Основная масса свинца при этом удалялась в виде хлорида. Для определения содержания серебра и палладия свинцовый королек растворяли в 25 мл разбавленной (1:3) азотной кислоты, отфильтровывали в мерную колбу на 50 мл и доводили до метки дистиллированной водой.

Для руды с низким содержанием благородных металлов экстрагировали золото 5 мл метилизобутилкетона из 50 мл раствора при pH 1.

В полученных растворах содержание вышеназванных элементов определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре С115-ПКС в пламени ацетилен-воздух и "Сатурн-3П-1" с комплексом для электротермической атомизации "Графит-2" с дейтериевым корректором фона. Режим электротермической атомизации приведен в табл. 1. Элементы определяли по резонансным линиям: золото - 242.8 нм, палладий - 247.6 нм, серебро - 328.1 нм в диапазоне концентраций, соответствующих линейности градуировочного графика. Данные, полученные по методу градуировочного графика и методом добавок, совпадали. Избыток свинца не мешал определению.

Таблица 2. Результаты определения содержания золота (6.7 г/т), серебра (10 г/т) и палладия (6.75 г/т) в искусственной смеси при однократной переплавке ($P = 0.95$; $n = 20$)

Способ разложения	ПП	ППсУЗ
Время получения сплава, мин	60	15
<i>Т.плавки</i>	1000, в тигельной печи	1000
	1100, в муфельной печи	
Содержание Au, $x \pm \Delta x$, г/т	5.74 ± 0.11	6.51 ± 0.26
s_r	0.04	0.02
Содержание Ag, $x \pm \Delta x$, г/т	9.11 ± 0.32	9.68 ± 0.40
s_r	0.10	0.10
Содержание Pd, $x \pm \Delta x$, г/т	5.34 ± 0.30	6.33 ± 0.09
s_r	0.11	0.05

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что под воздействием ультразвука с частотой 22 кГц и интенсивностью 8-9 Вт/см² для протекания пробирной пленки достаточно 15 мин при навеске 5 г и 20 мин при навеске 10 г. Время достижения шихтой температуры красного каления зависит от мощности тигельной печи и в на-

шем случае составляло 4-6 мин. После переплавки шлаков в корольках благородные металлы не обнаруживаются. Для плавки без воздействия ультразвука, как в муфельной, так и в тигельной печи требуется не менее 1 ч; результаты такого определения содержания благородных металлов и полученные атомно-абсорбционным методом совпадают. При последующей переплавке шлаков дополнительно извлекается до 15% благородных металлов, что указывает на необходимость повторного плавления для более полного извлечения благородных металлов и увеличения массы свинцового сплава. Тогда результаты двукратных переплавок без ультразвукового воздействия в сумме совпадают с результатами однократных переплавок под воздействием ультразвука.

На рис. 2 показана зависимость степени извлечения золота от времени плавки (однократная переплавка). В табл. 2 приведены данные по определению золота, серебра и палладия в искусственной смеси. В табл. 3 - сравнительные данные по определению золота, серебра и палладия прямым атомно-абсорбционным методом после кислотного разложения проб, пробирно-атомно-абсорбционным методом и пробирно-атомно-абсорбционным методом с ультразвуковой пробирной плавкой. Как видно из табл. 3, при кислотном разложении для некоторых видов руд не достигается полного вскрытия пробы, что занижает воспроизводимость результата ($s_r = 0.14-0.21$). Сравнение результатов кислотного и пробирного разложения демонстрирует предпочтительность пробирной плавки, при которой достигается более

Таблица 3. Результаты определения содержания золота, серебра и палладия в рудах разного типа прямым атомно-абсорбционным, пробирно-атомно-абсорбционным и пробирно-атомно-абсорбционным методом с применением ультразвука на стадии пробирной плавки (однократная переплавка, $n = 10$)

Тип руды	Кислотное разложение в смеси HCl: HNO ₃ (3 : 1)			Пробирная плавка			Пробирная плавка с ультразвуковой обработкой		
	содержание, г/т			содержание, г/т			содержание, г/т		
	Au	Ag	Pd	Au	Ag	Pd	Au	Ag	Pd
Кварцевая, № 1	5.93 ± 0.94	18.00 ± 0.83	-	7.82 ± 0.30	20.31 ± 0.60	-	8.67 ± 0.34	21.52 ± 0.72	-
То же, отвал № 2	1.20 ± 0.34	18.69 ± 0.73	-	1.67 ± 0.21	18.68 ± 0.73	-	2.48 ± 0.03	19.54 ± 1.23	-
Сульфидная медно-никелевая, концентрат № 1	5.00 ± 0.44	61.25 ± 1.34	96.50 ± 11.53	3.36 ± 0.34	73.26 ± 1.20	93.01 ± 10.52	4.95 ± 0.51	74.38 ± 1.34	98.77 ± 11.05
То же, № 2	Не обнаружено	81.82 ± 1.50	131.00 ± 15.35	6.22 ± 0.40	51.43 ± 1.71	132.88 ± 15.23	9.45 ± 0.43	53.25 ± 0.98	141.55 ± 14.96
То же, № 3	Не обнаружено	19.00 ± 1.10	116.00 ± 11.58	$0.31 \pm 0.04^*$	18.49 ± 1.40	115.02 ± 7.02	4.97 ± 0.32	19.72 ± 1.52	117.78 ± 3.44
Карбонатная*	0.0098 ± 0.0010	-	-	0.0048 ± 0.0016	-	-	0.0125 ± 0.0009	-	-

* Результаты, полученные атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией пробы.

полное вскрытие пробы даже при однократной плавке (степень извлечения благородных металлов достигает 90%, $s_r = 0.10-0.14$). Использование ультразвука позволяет сократить время плавки в 3-4 раза при однократном сплавлении, снизить температуру процесса до 1000°C и увеличить степень извлечения благородных металлов до 97-99% ($s_r = 0.07-0.13$) без повторной переплавки шлаков. Кроме того, методика не требует дорогостоящей специальной нагревательной аппаратуры, а тигельная печь проста в изготовлении.

Поскольку действие ультразвука налагается на гидродинамические потоки в расплаве жидкого свинца и углекислого газа, можно предположить, что увеличивается градиент диффузии, а, следовательно, ускоряется процесс сплавления благородных металлов со свинцом.

Таким образом, предложенная в данной работе методика пробирно-атомно-абсорбционного определения благородных металлов уменьшает затраты труда, увеличивает степень извлечения благородных металлов при высокой воспроизводимости и правильности.

Метод пробирной плавки с использованием ультразвука может быть использован как для атомно-абсорбционного анализа, так и для экспрессного получения свинцового сплава при определении со-

держания БМ в рудах и продуктах переработки любым достаточно чувствительным методом, например атомно-эмиссионным или нейтронно-активационным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Фишкова Н.Л., Фалькова О.Б., Мешалкина Р.Д. II** Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. № 10. С. 1916.
2. **Бимиш Ф.** Аналитическая химия благородных металлов. М.: Мир, 1969. 296 с.
3. **Колосова Л.П.** // Заводск. лаборатория. 1982. Т. 48. № 7. С. 8.
4. **Колосова Л.П., Новацкая Н.В., Рыжова Р.И., Алдышкина А.Е. II** Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 8. С. 1475.
5. **Фишкова Н.Л., Здорова Е.П., Попова Н.Н. II** Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 4. С. 806.
6. **Фишкова Н.Л., Талызина О.П.** // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. №4. С. 452.
7. **Сомну к А.М., Латыш И.К. II** Украинский хим. журнал. 1982. Т. 48. № 6. С. 638.
8. Чмиленко Ф.А. Бакланов А.Н., Сидорова Л.П., Пискун Ю.М. // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. №6. С. 550.
9. **Плескан Л.И., Ежова Е.Л., Чиркова Г.Д.** // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 6. С. 1092.