

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

2471/84

12-84-127

С.Н.Дмитриев, Т.В.Базаркина, Г.А.Ягодин,
Г.Н.Флеров

**ЭКСТРАКЦИОННО-РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА
В ПРИРОДНЫХ
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ**

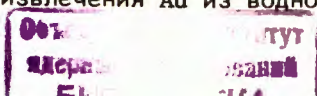
Направлено в "Журнал аналитической химии"

1984

Рентгенорадиометрическое определение золота непосредственно в геологических образцах ввиду большого содержания в них других, мешающих анализу, элементов, а также вследствие значительного поглощения характеристического рентгеновского излучения золота материалом образца /"тяжелая" матрица/ практически не применяется. В связи с этим представляет интерес изучение возможности предварительного выделения золота из исходного образца и перевода его в удобную для последующего анализа матрицу. Из применяемых для этих целей методов экстракционные являются наиболее широко распространенными и изученными. Исследовано поведение золота в экстракционных системах с простыми и сложными эфирами/1/, кетонами/2/, спиртами/3/, фосфоорганическими соединениями/4/, аминами/5/.

В настоящее время для последующего определения золота в органической фазе, как правило, используют различные варианты атомно-абсорбционного метода/6/. Очевидно, что в сочетании экстракционное извлечение - инструментальный анализ определяющими факторами окажутся полнота извлечения Au из водной в органическую фазу и степень его концентрирования, а также селективность экстрагента по отношению к другим элементам, мешающим последующему анализу. Среди атомно-абсорбционных методов наибольшее распространение получило применение в качестве экстрагентов изоамилового спирта /ИАС//7/, метилизобутилкетона /МИБК//8/ и, в последние годы, органических сульфидов /ОС//9/. Для данных экстрагентов оптимальным является использование растворов вскрытия с кислотностью 1-1,5 м НСl. Коэффициенты распределения при этом соответственно равны 150 /ИАС/, 400 /МИБК/ и $\sim 10^3$ для органических сульфидов/10/, т.е. при количественном извлечении золота из водной в органическую фазу /97-98%/ максимально возможное концентрирование составит 4 /ИАС/, 10 /МИБК/ и 25 /ОС/.

Значительно большее концентрирование возможно при использовании в качестве экстрагента трибутилфосфата /ТБФ/. Известно, что Au(III) из хлоридных растворов переходит в фазу ТБФ в виде HAuCl_4 /11/, при этом большая устойчивость комплекса AuCl_4^- по сравнению с хлоридными комплексами других элементов предопределяет избирательность его извлечения, а также полноту экстракции - коэффициент распределения Au в широком интервале концентраций НСl равен 10^4 . Особый интерес представляет использование трибутилфосфата в виде твердого экстрагента/12/, что значительно упрощает применение для последующего определения Au рентгенорадиометрического метода. Очевидно, что в случае предварительного селективного извлечения Au из водной в фазу твердого экстра-



гента, анализируемые образцы будут иметь "легкую" матрицу, практически не содержащую мешающих анализу элементов. Отмеченные свойства образцов позволяют предполагать возможность рентгенорадиометрического определения в них Au с высокой чувствительностью. Рассмотрению данных вопросов и посвящено настоящее сообщение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптимальные условия экстракции

Исходный раствор с содержанием золота 1 мг/мл готовили растворением навески Au-фольги в хлорной воде, рабочие растворы - разбавлением исходного. Непосредственно перед экстракцией рабочие растворы хлорировали для перевода Au(I) в Au(III), дополнительных исследований по определению валентного состояния Au в растворах не проводили. В качестве экстрагента использовали ТВЭКС с 50%-ным содержанием трибутилфосфата /размер гранул - 1 мм/. Экстракцию проводили в статических условиях при комнатной температуре. Исследование поведения золота в данной серии опытов проводили радиометрически с использованием в качестве отметчика ^{195}Au .

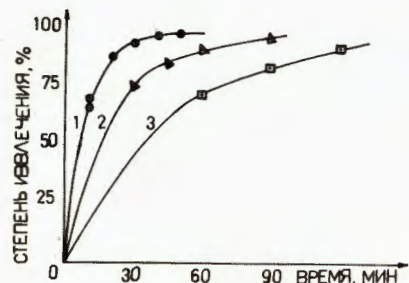


Рис. 1

Равновесие в системе с ТБФ в виде твердого экстрагента достигается медленнее, чем в случае жидкостной экстракции, и зависит от соотношения фаз /рис.1/. При проведении дальнейших опытов нами было выбрано: соотношение фаз 1:100 /1 г ТВЭКСа - 100 мл раствора/, время контакта - 1 ч.

Растворы вскрытия руд имеют кислотность 2-4 м НСl и концентрацию Au - 10^{-5} - 10^{-2} г/л /в исходных рудах соответственно 0,01 - п.10 г/т/. В данных интервалах концентраций НСl и Au выбранные нами условия экстракции обеспечивали полное извлечение золота из раствора /табл.1/.

Извлечение золота из растворов вскрытия

С учетом представительности пробы /13/ для анализов брали образцы исходных руд весом 50 г. Вскрытие сульфидных руд проводили кипячением тонкоизмельченного образца /-200 меш./ с царской водкой /Т:Ж-1:3/ при последующем упаривании до сухих солей /14/. Дальнейшее выделение Au из пробы осуществляли 2-моль

Экстракция Au(III) из хлоридных растворов 50% ТБФ в виде ТВЭКСа /О:В = 1:100, $\tau = 1$ ч/

НСl в растворе, моль	Au в растворе, г/л	Извлечение % от исх.
0; 2; 4; 6;	инд. ^{195}Au	99,1
0; 2; 4; 6;	10^{-8}	99,2
0; 2;	10^{-6}	98,5
0; 2;	10^{-4}	98,8
0; 2; 4; 6;	10^{-2}	99,2

раствором НСl /Т:Ж = 1:2/. Нерастворившийся осадок отфильтровывали и промывали 0,5-моль раствором НСl /Т:Ж=1:2/. Экстракцию золота из объединенных фильтрата и промывного раствора производили в указанных выше условиях.

Вскрытие руд с малым содержанием сульфидов проводили путем хлорирования водных пульп /Т:Ж=1:2/, образец предварительно измельчали до -200 меш. Процесс вскрытия вели при интенсивном перемешивании в течение 1 ч, дальнейшие операции аналогичны описанным для сульфидных руд.

При отработке методик вскрытия использовали образцы руд с содержанием Au 0,5-25 г/т, предварительно облученных резонансными нейтронами на микротроне ЛЯР ОИЛИ. Определение содержания Au в полученных продуктах проводилось по методике, описанной в /15/, с чувствительностью не хуже $3 \cdot 10^{-6}\%$. Образцы ТВЭКСов после экстракции содержали не менее 95% Au от исходного; в нерастворившихся осадках и солях выпарки фильтратов после экстракции следов золота не обнаружено.

В дальнейших опытах использовали стандартные образцы золото-содержащих руд и концентратов. Содержание золота в ТВЭКСах определяли рентгенорадиометрически.

Рентгенорадиометрическое определение Au в ТВЭКСах

Использовали спектрометр рентгеновского излучения с полупроводниковым Si(Li)-детектором /площадь 30 мм², толщина 3 мм/, разработанным в ЛЯР ОИЛИ /16/. Детектор обеспечивает разрешение 190 эВ на линии 6,4 кэВ. В качестве источника рентгеновской флуоресценции применяли стандартный источник изотопа ^{109}Cd / $4,5 \cdot 10^7$ Бк/. Измерения вели в течение 5-20 мин /в зависимости от содержания Au в образцах/ в геометрии, аналогичной описан-

Таблица 2

Экстракционно-рентгенорадиометрический анализ руд
с различным содержанием золота

№ пп	Стандартный образец	Метод вскрытия	Содержание Au, г/т	
			Данные паспор- та образца	Рентгенора- диометр. в ТВЭКСах
1.	Хвосты флотации золотосодержащей руды СЗХ-1 ГСО 1790-80	хлорирование	1,0 _{±0,1}	1,1
2.	Хвосты гравитации золотосодержащей руды СЗХ-2 ГСО 1791-80	"-	2,0 _{±0,1}	1,9
3.	Флотоконцентрат золотосодержащей руды СЗК-2, ГСО 1788-80	"-	33 _{±1}	32
4.	Флотоконцентрат золотосодержащей руды СЗК-1 ГСО 1767-80	кипячение с царск. водкой	36 _{±1}	35
5.	Золотосодержащая руда СЗР-1 ГСО 1769-80	"-	4,5 _{±0,1}	4,6
6.	Медно-цинковая сульфидная руда РУС-2 СОС	"-	1,6 _{±0,2}	1,5
7.	Медно-цинковая сульфидная руда РУС-3 СОС 794-76	"-	1,7 _{±0,2}	1,6
8.	Образец горной породы СГД-1А	"-	0,2 [*]	0,2
9.	Медно-цинковая сульфидная руда	"-	0,10 _{±0,02} ^{**}	0,1

* Содержание золота в образце не аттестовано; приведены данные химико-спектрального анализа.

** Определение выполнено с использованием резонансных нейтронов на микротроне ЛЯР ОИЯИ.

ствительности метода путем термической деструкции ТВЭКСа перед измерением. Методы вскрытия могут быть изменены в зависимости от состава анализируемых образцов, однако следует учитывать, что извлечение трибутилфосфатом наиболее полно и селективно протекает лишь при экстракции из хлоридных и бромидных сред/11/.

Вышеизложенное позволяет предложить следующую схему экстракционно-рентгенорадиометрического определения золота в природных и технологических образцах.

Исходный образец → вскрытие с получением в качестве конечного хлоридного или бромидного растворов.

рентгенорадиометрическое определение Au ← экстракционное извлечение /ТВЭКС-ТВФ 0:В = 1:100; 1 ч./ в ТВЭКСе

При проведении массовых анализов по данной схеме возможна одновременная подготовка всей серии образцов, лимитирующим окажется время рентгенорадиометрического определения. В этом случае производительность метода для образцов руд с содержанием <1,0 г/т составит 40 анализов в смену на одну измерительную установку и около 200 анализов для более богатых руд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика экстракционно-рентгенорадиометрического определения золота в природных и технологических образцах, основанная на его полном и селективном извлечении из растворов вскрытия трибутилфосфатом в виде твердого экстрагента и анализом последнего рентгенорадиометрически с чувствительностью не хуже 10^{-7} г/г. Относительная ошибка анализа в основном будет определяться полнотой вскрытия руд и может быть оценена в 5-10%, а в случае малых содержаний Au (<0,5 г/т) - статистической ошибкой измерений /10-20%/.

Представляет интерес проведение дальнейших исследований по применению данного метода для анализа других элементов /серебра, платины/, а также по изучению возможности определения содержания золота в ТВЭКСе как рентгенорадиометрически с использованием полевых рентгенорадиометрических приборов, так и другими инструментальными методами и, прежде всего, - нейтроно-активационным. При определении содержания золота непосредственно в рудах с использованием резонансных нейтронов на микротроне ЛЯР ОИЯИ /поток 10^8 н/см²с/ достигнута чувствительность $3 \cdot 10^{-8}$ г/г, на исследовательском реакторе "АРГУС" /поток 10^{+11} н/см²с/ - $3 \cdot 10^{-9}$ г/г, при этом основными "фоновыми", мешающими анализу, элементами являются мышьяк и сурьма, концент-

рация которых в исходных образцах в значительной степени определяет порог чувствительности метода и ошибку измерений. В случае нейтроноактивационного определения золота в ТВЭКСе можно ожидать увеличения чувствительности до 10^{-9} – 10^{-10} г/г соответственно, так как в описанных выше условиях As и Sb практически не экстрагируются ТБФ из растворов вскрытия. Особый интерес представляет извлечение Au из предварительно облученных руд, так как при этом полностью исключается опасность загрязнения образца, что важно при определении микроконцентраций / 10^{-10} г/г/. При этом работа с облученными образцами ввиду их малой активности - 10^4 – 10^5 Бк /ед. мкКи/ не требует особых мер безопасности.

Авторы выражают благодарность Л.П.Кулькиной, А.Г.Белову и В.Е.Жучко за участие в обсуждении работы и помощь при облучении образцов на микротроне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гильперт Э.Н. Радиохимия, 1968, т.10, с.748.
2. Law S.L., Green T.E. *Anal. Chem.*, 1969, vol.41, p.1008.
3. Лопатин Г.С., Плоксин И.Н. Изв. вузов, цветная металлургия, 1961, т.43, с.1679.
4. Tocher M.I., Whitney D.S., Diamond R. *J. Phys. Chem.*, 1964, vol.68, p.36.
5. Ziegler M., Winkler H., Bitterling D. *Z. Anal. Chem.*, 1967, vol.54, p.89.
6. Юделевич И.Г., Стерцева Е.А. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов. "Наука", Новосибирск, 1981.
7. Фишкова Н.А. Ж.аналит.химии, 1977, т.32, с.1776.
8. Spitzer H., Tesik G. *Z. Anal. Chem.*, 1967, vol.54, p.40.
9. Юделевич И.Г. и др. Ж.аналит.химии, 1970, т.25, с.870.
10. Торгов В.Г., Корда Т.М., Юделевич И.Г. Ж.аналит.химии, 1963, т.38, с.424.
11. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.И. Экстракция галогенидных комплексов металлов. "Наука", М., 1973.
12. Савельева В.И. и др. В сб.: Вторая всесоюзная конференция по химии трансплутониевых элементов. Изд-во НИИ атомных реакторов им.В.И.Ленина, Димитровград, 1963, с.51.
13. Баков А.С., Соколова Е.Л. Ж.аналит.химии, 1972, т.27, с.2442.
14. Миронова А.Ф. и др. Заводская лаборатория, 1972, т.38, с.645.
15. Белов А.Г. и др. ОИЯИ, 18-80 841, Дубна, 1980.
16. Зубарева А.М. и др. ОИЯИ, 13-10430, Дубна, 1977.
17. Выропаев В.Я. и др. ОИЯИ, 13-8604, Дубна, 1975.

Рукопись поступила в издательский отдел

2 марта 1984 года.

Дмитриев С.Н. и др.

12-84-127

Экстракционно-рентгенорадиометрическое определение золота в природных и технологических образцах

Разработана методика определения золота в природных и технологических образцах, основанная на его полном и селективном извлечении из растворов вскрытия трибутилфосфатом в виде твердого экстрагента /ТВЭКСа/ и анализом последнего рентгенорадиометрически с чувствительностью не хуже 10^{-7} г/г. Показана перспективность использования данной методики при нейтроноактивационном определении золота.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод О.С.Виноградовой

Dmitriev S.N. et al.

12-84-127

Extraction X-Ray Fluorescence Determination of Gold in Natural and Technological Samples

A method has been developed for gold determination in natural and technological samples. It is based on the complete and selected extraction of gold from solutions by solid state tributylphosphate and by X-ray fluorescence analysis of the latter with a sensitivity not lower than 10^{-7} g/g. It is shown that this technique can also be successfully used for gold determination with neutron activation analysis.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research, Dubna 1984