



МИНИСТЕРСТВО ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СССР
СОЮЗЗОЛОТО

ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
РЕДКИХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ
(ИРГИРЕДМЕТ)

РУКОВОДСТВО
МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО
КОНТРОЛЯ В ЦВЕТНОЙ
МЕТАЛЛУРГИИ

Том 7. Методы определения золота и серебра
в рудах, продуктах обогащения и металлургической
переработки

ИРКУТСК
1979

МИНИСТЕРСТВО ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СССР
СОЮЗЗОЛОТО
ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ РЕДКИХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ
(ИРГИРЕДМЕТ)

«СОГЛАСОВАНО»
Главный инженер
Союззолото
А. В. ЛОБОВ

«УТВЕРЖДАЮ»
Заместитель начальника
научно-технического управления
П. Н. АЛЕНТОВ

РУКОВОДСТВО
МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО
КОНТРОЛЯ В ЦВЕТНОЙ
МЕТАЛЛУРГИИ

Том 7. Методы определения золота и серебра
в рудах, продуктах обогащения и металлургической
переработки

ВВЕДЕНО В ДЕЙСТВИЕ
С ДЕКАБРЯ 1978 г.

ИРКУТСК, 1979

РУКОВОДСТВО
МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ
В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

ТОМ 7. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА
В РУДАХ, ПРОДУКТАХ ОБОГАЩЕНИЯ
И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

СОСТАВИТЕЛИ:

В. Д. МАЛЫХ, В. А. ПРОНИН, А. П. ГАЛАНОВА, Г. Е. ЕРКОВИЧ, Т. Д. ГОРНОСТАЕВА, А. К. КУДРЯВИНА, Н. В. ДВОРЯК, П. А. ГУРИН, Т. Д. ШЕСТАКОВА, Л. И. ЧЕЧУЛИНА, М. В. УСОЛЬЦЕВА, Е. Н. СИМУТИНА, Д. П. ПЛЯСКИНА, В. И. ЯКОВУК, Н. Н. КУЛИНИЧ, Т. Б. БЕРКОВИЧ.

В Руководстве описаны методики анализа, применяемые на предприятиях Союззолото при контроле металлургических процессов и разработке новой технологии. Наряду с подробным изложением процедуры анализа приведены метрологические характеристики методик и литературные данные по их разработке. Ряд методик включен в связи с потребностью выполнения арбитражных анализов для предприятий цветной металлургии. Руководство предназначено для практического использования в пробирно-аналитических лабораториях золотоизвлекательных предприятий. Оно может быть полезным для работников других отраслей промышленности, занимающихся исследованиями в области добычи и переработки руд, содержащих благородные металлы.



ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее Руководство составлено на основе обобщения опыта работы аналитических лабораторий Иргиредмета и ряда лабораторий золотоизвлекательных фабрик и заводов Союззолото по анализу руд и основных технологических продуктов на содержание золота и серебра.

Помимо описания классических пробирных методов в Руководстве значительное внимание уделено применению методов анализа, основанных на атомно-абсорбционной спектроскопии. Кроме того, приведены методики инверсионно-вольтамперметрического и потенциометрического определений золота и серебра. Все методики используются в аналитических лабораториях Иргиредмета, а также в лабораториях ряда предприятий золотодобывающей промышленности. Они в той или иной степени дополняют друг друга и могут быть рекомендованы для использования на предприятиях других отраслей цветной металлургии.

Значительная часть методик основана на предварительном химическом концентрировании золота и серебра с помощью органических экстрагентов.

Некоторые оригинальные методики по определению золота в сложных продуктах (сурьмяные руды, биологические растворы бактериального выщелачивания) разработаны в Иргиредмете и используются при технологических исследованиях. Публикуются они впервые.

В методиках приведены метрологические характеристики и нормы допустимых расхождений результатов анализа.

Широкое использование методик позволит унифицировать аналитическую службу золотоизвлекательных предприятий и повысить качество контроля производственных процессов.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К МЕТОДАМ АНАЛИЗА

Все реактивы, применяемые для анализа, должны отвечать ГОСТам или ОСТАм (ТУ) и быть по качеству не ниже х. ч. или ч. д. а. В отдельных случаях реактивы подвергаются специальной очистке, проводимой в лабораторных условиях.

В выражении «разбавленная 1:1, 1:2» и т. д. первые цифры означают объемные части концентрированной кислоты или какого-либо раствора, вторые — объемные части воды.

Растворы готовят с применением дистиллированной воды (моно- или бидистиллята).

Анализ производят из средней лабораторной пробы материала.

Погрешность взвешивания навесок и осадков — не более 0,0002 г.

Для приготовления стандартных растворов применяют металлы с содержанием основного металла не менее 99,95%.

Концентрация растворов приводится в граммах вещества на 1 000 см³ (г/л) или в микрограммах на 1 см³ (мкг/мл).

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов параллельных определений (не менее двух результатов). Максимальное расхождение между параллельными результатами не должно превышать допустимое отклонение для соответствующего интервала концентраций определяемого компонента, указанного в таблице допустимых расхождений результатов анализа.

II. МЕТОДИКИ ПРОБИРНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА В РУДАХ И НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТАХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В РУДАХ И ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ

Сущность метода

Пробирный метод анализа основан на свойстве свинца коллектировать благородные металлы при восстановительно-растворительной плавке проб с флюсами. Для выделения золота и серебра из свинцового сплава (веркблея) используют способность свинца окисляться кислородом воздуха при высокой температуре с переходом окиси свинца в пористую капель. Все операции пробирного анализа выполняют в следующей последовательности:

- шихтование навесок проб с флюсами;
- тигельная плавка на свинцовый сплав (веркблей);
- купелирование веркблея;
- взвешивание золото-серебряного сплава;
- растворение золото-серебряного сплава в азотной кислоте для отделения золота от серебра;
- промывка, сушка и прокаливание золота;
- взвешивание золота.

Для тигельной плавки отбирают представительные навески проб массой от 10 до 100 г в зависимости от крупности и содержания золота в пробе. Плавку ведут в шамотовых тиглях вместимостью 500 и 750 мл (в зависимости от навески) при температуре 1 000—1 150°C.

Оборудование, материалы и реактивы

Печь тигельная, обеспечивающая температуру нагрева 1200°C.

Печь муфельная, обеспечивающая температуру нагрева 1 000°C.

Изложницы чугунные или стальные, конические.
Щипцы тигельные.
Щипцы капельные.
Наковальня стальная для отбивки сплава.
Наковальня шлифованная.
Молоток дляковки свинца.
Молоток шлифованный для расковки корольков.
Весы микроаналитические (ВЛМ-1).
Весы технические первого класса.
Щетки для чистки корольков.
Тигли шамотовые вместимостью 500—750 мл.
Тигли фарфоровые № 2, 3, 4 (низкие).
Капели магнетитовые с углублением чашечки 11 мм
(85% магнетита крупностью — 0,15 мм, 15% цемента мар-
ки 400—500).
Кислота азотная, разбавленная 1:1, 1:7.
Бура.
Кварц или стекло, измельченные до размеров — 0,074 мм.
Свинца окись.
Сода кальцинированная.
Крахмал, древесный уголь или мука.
Фольга свинцовая.
Гвозди или железная проволока диаметром 6—8 мм.

Шихтование проб

Поскольку в состав золотосодержащих руд и продуктов их переработки входят окислы и соединения кремния, кальция, алюминия, железа, магния и других элементов, имеющих высокую температуру плавления, то для перевода их в легкоплавкие шлаки добавляют флюсы.

Флюсами являются: кварцевый песок, измельченное стекло, бура (кислые флюсы); сода, окись свинца (основные флюсы). Кроме того, при плавлении добавляют коллекторы—вещества, способные собирать и концентрировать благородные металлы,—окись свинца, металлический свинец, окись меди. Состав шихт для различных руд и продуктов их переработки представлен в табл. 1.

Для проведения анализа от тщательно перемешанной пробы крупностью—0,10 мм отбирают 2—3 навески. Для обеспечения лучшего контакта частиц пробы с коллектором навеску сначала перемешивают с окисью свинца и восстановителем, а затем — с остальными флюсами. Смесь помещают в бумажные кульки (пакеты) и засыпают небольшим количеством покрывки, состоящей из соды и буры (1:1).

Тигельная плавка

Бумажный пакет с пробой загружают в шамотовый ти-

Шихты для плавки проб различного состава

Характеристика пробы	Навеска, г	Р е а к т и в ы, г										
		глет	сода	бура (крист.)	стекло	селитра	железо	мука				
Кварцевые руды, продукты То же	50	40	90	15	—	—	—	—	—	—	—	2—3
—«—	50	40	60	15	6	—	—	—	—	—	—	2—3
—«—	50	40	70	30	8	—	—	—	—	—	—	2—3
—«—	100	50	120	50	15	—	—	—	—	—	—	2—3
Глина	50	75	50	35	30	—	—	—	—	—	—	3
Глинистая руда, глины до 40%	50	50	70	20	10	—	—	—	—	—	—	3
Карбонаты (CaCO ₃ ~ 70%)	50	50	50	40	25	—	—	—	—	—	—	3
Огарки от пиритных и мышьяковистых концентратов	25—50	40	60	25	25	—	—	—	—	—	—	4
Огарки, содержащие медь до 5%	25—50	75—90	60	30	5	—	—	—	—	—	—	4
Сульфидный продукт	25—50	40	120	30	—	—	—	—	—	—	—	2
Сульфидная руда (~ 15% сульфид.)	50	40	70	20	20	—	—	—	—	—	—	2
Медный концентрат	20—25	120—200	30	—	10	—	—	—	15—40	—	—	—
Цинковый концентрат	25	40	50	50	20	—	—	—	—	—	—	2

Примечания: 1) гвоздь— железная проволока диаметром 6 мм и длиной 200 мм;

2) в навески добавляется металлическое серебро.

гель, ставят в предварительно нагретую печь и плавят пробу в течение 40—50 мин.

При определении благородных металлов пробирным методом существенную роль играют начальная температура, скорость нагревания и конечная температура плавки.

Плавку ведут в два этапа. В первом этапе при температуре около 600°C окись свинца восстанавливается углеродом до металла и образующиеся капли свинца соединяются с частицами благородных металлов. Одновременно происходит относительно медленное взаимодействие составных частей флюсов с рудным материалом. Выделяющаяся двуокись углерода перемешивает составные части шихты. Этот этап обычно длится 15—20 мин. Во втором этапе температуру повышают до 1000—1100°C. При этом расплав становится менее вязким и капли свинца, содержащие благородные металлы, опускаются на дно тигля, образуя веркблей.

По окончании плавки расплав выливают в изложницы. После охлаждения свинцовый сплав отделяют от шлака. В холодном состоянии шлак должен хорошо отделяться от веркблея и быть гомогенным. Масса веркблея не должна превышать 25—35 г.

Если веркблей твердый или хрупкий, или его масса значительно превышает нормальную, то до купелирования веркблей шерберуют.

Шерберование

Свинцовый сплав (веркблей), подвергаемый шерберованию, помещают в горячий, предварительно оглазурованный бурой шербер. Если в сплаве много примесей неблагородных металлов, то в шербер добавляют металлический свинец. Шерберование ведут в муфельной печи при температуре 950—1000°C. В присутствии кислорода воздуха расплав окисляется и образует с бурой шлак, в который переходят окислы неблагородных металлов. Шлак смещается к периферии шербера, а расплавленный свинец образует центр или «глаз» плава. Когда «глаз» покроеется шлаком, шерберование прекращают и пробу выливают в изложницу. Охлажденный свинцовый сплав отделяют от шлака, отковывают в кубик и купелируют.

Купелирование

Золото и серебро из свинцового сплава выделяют путем окислительной плавки в пористых капелях. Свинец кислородом воздуха окисляется и окисляет неблагородные металлы. Окислы впитываются в пористую капель. Купелирование ведут при температуре 850—900°C следующим образом.

В предварительно разогретый муфель помещают капели и прогревают их в течение 20—30 мин для удаления влаги

и органических веществ. Когда температура капелей достигнет температуры муфеля, на них осторожно кладут свинцовые сплавы и дверцы муфеля закрывают. После расплавления свинца для доступа воздуха дверцы муфеля приоткрывают. При этом свинец интенсивно окисляется. Скорость окисления зависит от скорости поступления воздуха в печь и пористости капели. В среднем за минуту капель всасывает 0,8—1,0 г свинца в виде окиси. Перед окончанием купелирования температуру в печи несколько повышают. В конце процесса последние пятна окиси свинца исчезают с поверхности корольки, появляется пленка, переливающаяся всеми цветами радуги, которая также вскоре исчезает, и королек вспыхивает ярким светом или бликует. Затем королек темнеет и затвердевает.

Разделение золото-серебряных корольков

Полученный после купелирования королек снимают с капели пинцетом, очищают от приставших частиц капельной массы и расковывают на наковальне в диск. Корольки большой массы раскатывают в пластинки толщиной 0,25 мм и прокаливают в муфеле при температуре 500—600°C. Для разваривания используют фарфоровые тигли различного объема из расчета 10 мл раствора азотной кислоты на 500 мг серебра. Разваривание ведут в растворах чистой азотной кислоты, не содержащей ионов хлора и окислов азота. Присутствие ионов хлора определяют добавлением в кислоту раствора азотнокислого серебра (при наличии хлорионов серебро выпадает в осадок), окислы азота удаляют кипячением концентрированной кислоты до полного обесцвечивания.

Для разваривания используют последовательное растворение корольков в азотной кислоте с разной плотностью — 1,06 и 1,20 г/см³. Разбитые и раскатанные корольки помещают в соответствующие по объему фарфоровые тигли и заливают горячим (70—80°C) раствором азотной кислоты (1,06 г/см³). Тигли ставят на плиту, кислота при этом не должна кипеть. Растворение ведут в течение 15—20 мин. Затем раствор осторожно сливают в фарфоровую чашку и в тигель заливают более крепкий раствор азотной кислоты (1,20 г/см³). Время второго растворения 20—30 мин. По истечении этого времени, если реакция растворения прекратилась, раствор осторожно сливают и золотую короточку промывают не менее трех раз горячей дистиллированной водой, каждый раз заливая полный тигель. Влажные тигли просушивают на плите, а затем прокаливают в муфеле при температуре 600°C.

Золотые короточки должны быть желтого цвета без черных пятен, обусловленных плохой отмывкой азотнокислого серебра.

Корточки взвешивают на микроаналитических весах ВЛМ-1.

Содержание золота (x) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{m \cdot 1000}{M}, \text{ г/т}, \quad (I)$$

где m — масса золота, мг;

M — масса навески, г

Допустимые расхождения результатов анализа

Максимальные расхождения результатов анализа между параллельными определениями не должны превышать величину допустимого расхождения, приведенного в табл. 2.

Таблица 2

Допустимые расхождения между результатами анализов на содержание золота в рудах и продуктах их переработки (пробирный метод анализа)

Содержание золота, г/т	Допустимые расхождения, г/т		
	между параллельными определениями, выполненными одним аналитиком (бригадой)	между результатами основного и контрольного анализов*, выполненных в одной лаборатории	между результатами анализов*, выполненных в различных лабораториях
До 0,3	0,2	0,2	0,3
0,3—0,6	0,3	0,3	0,4
0,6—1,0	0,4	0,4	0,5
1,0—2,0	0,6	0,6	0,7
2,0—4,0	1,0	1,0	1,1
4,0—8,0	1,3	1,3	1,5
8,0—15,0	2,0	2,0	2,2
15,0—30,0	3,0	3,0	3,3
30,0—60,0	6,0	6,0	6,6
60,0—120,0	8,0	8,0	8,8
120,0—250,0	10,0	10,0	11,0

*) Каждый результат является средним арифметическим значением из двух определений.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В СУРЬМЯНЫХ ПРОДУКТАХ

Сущность метода

Метод основан на пробирной плавке проб с применением селитры в качестве окислителя сурьмы. Определение золота пробирным методом в продуктах, содержащих большое количество сурьмы, связано с трудностями, обусловленными переходом сурьмы в веркблей и невозможностью проведения купелирования. При добавлении селитры антимонит (Sb_2S_3) вначале окисляется до Sb_2O_3 , часть которого улетучивается, а часть, реагируя с глетом и содой, переходит в

шлак, образуя свинцовые и натриевые соли сурьмяной кислоты.

Чтобы перевести сурьму в шлак, применяют два вида пробирной плавки: окислительно-восстановительную и окислительно-осадительную.

Аппаратура и материалы

Основная аппаратура и материалы приведены в методике пробирного определения золота в рудах и продуктах переработки руд.

Дополнительно необходимы: селитра (азотнокислый натрий или калий); опилки железные.

Шихтование и тигельная плавка

Окислительно-восстановительная плавка

Предварительно определяют восстановительную способность материала анализируемой пробы. Для этого отбирают навеску массой 5—10 г и смешивают ее с шихтой следующего состава: окись свинца — 100 г, сода — 60 г, бура кристаллическая — 30 г, стекло — 15 г. В смесь добавляют металлическое серебро.

Зашихтованную пробу помещают в шамотовый тигель и плавят в течение 30—35 мин при температуре 1000—1100°C. При плавке следят, чтобы расплав не переливался через край тигля. При бурном кипении и вспучивании расплава крышку печи открывают.

По окончании плавления расплав выливают в изложницу, отбивают веркблей и взвешивают. По весу веркблея рассчитывают количество селитры (N, г), необходимое для плавки данной пробы (материала), по формуле *):

$$N = 6,2 \left(\frac{m}{M} - 1 \right), \quad (2)$$

где m — масса полученного веркблея, г;

M — навеска, взятая для определения восстановительной способности материала пробы, г.

Если в пробах нет других сульфидов, кроме антимонита, то необходимое количество селитры берут по табл. 3.

Для проведения анализа от пробы отбирают 2—3 навески по 25 г, шихтуют с приведенной выше шихтой (табл. 1), добавляя расчетное количество селитры, и плавят в шамотовых тиглях.

Окислительно-осадительная плавка

Окислительно-осадительную плавку ведут в две стадии. Первую стадию проводят с флюсами и селитрой. При этом

*) Расчет ведется на исходную навеску массой 25 г.

Зависимость расхода селитры от содержания сурьмы в пробе

Содержание сурьмы в пробах, %	Расход селитры, г	Содержание сурьмы в пробах, %	Расход селитры, г
70	35	40	16
65	31	35	12
60	27	30	9
55	23	20	5
45	20	12	0

достигается окисление сульфидов и ошлакование компонентов пробы. Во второй стадии в расплав вводят окись свинца и железные опилки в виде брикетов, при этом происходит коллектирование благородных металлов свинцом.

Для плавки от пробы отбирают 2—3 навески по 25—50 г, в зависимости от содержания сульфидов, и шихтуют с шихтой следующего состава: окись свинца 50 г, сода 60 г, бура кристаллическая 20 г, стекло 10 г, селитра 20—25 г. В шихту добавляют серебро. Для второго этапа плавки готовят два брикета, каждый из которых состоит из 15 г окиси свинца и 2,5 г железных опилок. Брикеты готовят, перемешивая на бумаге окись свинца и опилки с жидким стеклом. После высыхания брикета бумагу удаляют. Зашихтованные пробы помещают в тигли и плавят при температуре 1000—1100°C до полного разложения селитры (до прекращения реакции). Затем в расплав вводят один брикет и, спустя минуту — второй брикет, выдерживают расплав 3—5 мин и выливают в изложницу. После остывания шлак отбивают, просматривают и выбрасывают. Веркблей отковывают и взвешивают. Если масса веркблея превышает 25—30 г, ее сокращают шерберованием.

Купелирование и разваривание

Веркблей купелируют на магнезитовых капелях в муфельных печах.

На капелях после купеляции не должно оставаться шлаковых корок.

Корольки снимают с капелей, очищают, разбивают и разваривают в азотной кислоте. Содержание золота вычисляют по формуле (1).

Максимальное расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать величины для соответствующего интервала, указанной в табл. 2.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ЖЕЛЕЗНОМ СКРАПЕ*

Сущность метода

Метод основан на восстановительном плавлении материала пробы с элементарной серой, большим количеством соды и ограниченным количеством окиси свинца, буры и кремнезема. Сера с железом образуют сульфид железа, который хорошо растворяется в избытке щелочного шлака. Если анализу подвергается железо без примеси сульфидов, то расход серы составляет примерно 50% к массе железа. В присутствии сульфидов расход серы снижается.

Избыточное количество серы удаляется дополнительным железом, которое вводится в тигли после окончания реакции в виде стержней диаметром 6—8 мм и длиной 200 мм.

При содержании золота в пробе более 70 г/т анализ проводят с переплавкой шлаков.

*Аппаратура и материалы***

Бура техническая.

Крахмал пищевой.

Стекло молотое.

Сера элементарная.

Стержни железные (диаметр 6—8 мм, длина 200 мм).

Серебро металлическое.

Шихтование проб

Берут представительную пробу и рассеивают ее на два класса: $-0,5$ и $+0,5$ мм. Каждый класс взвешивают и анализируют отдельно. Класс $-0,5$ мм состоит в основном из сульфидов. Поэтому в зависимости от крупности и равномерности распределения золота в классе отбирают 3—5 навесок по 25 г и шихтуют с шихтой следующего состава: окись свинца — 40 г, сода — 120 г, бура (кристаллическая) — 30 г, крахмал — 2 г, железо — 1—2 стержня (гвоздя). Класс $+0,5$ мм анализируют полностью. Для этого весь материал делят на навески по 25 г и шихтуют с шихтой такого состава: окись свинца — 50 г, сера элементарная — 7—12 г, сода — 120 г, бура — 30 г, крахмал — 2 г.

Тигельная плавка, купелирование, разваривание

Зашихтованные пробы помещают в шамотовые тигли и плавят в течение 40—50 мин при температуре 1000—1100°C.

*) Железный скрап представляет собой смесь частиц металлического железа и сульфидов. Крупность частиц может достигать 10 мм и более, поэтому представительная навеска для анализа может составлять 1—2 кг.

**) Основная аппаратура и материалы приведены в Методике 1, II.

После окончания реакции плавления в тигли вставляют два железных стержня (гвоздя) и плавят еще 5—10 мин. Гвозди вынимают, встряхивают над тиглем. Расплав выливают в изложницы. Если содержание золота велико, то шлак переплавляют. Для этого после остывания шлак отделяют от веркблея, собирают и помещают в те же тигли, в которых плавилась пробы. Тигли нагревают до полного расплавления шлака и в них вносят пакет с шихтой, содержащей 40 г окиси свинца, 30 г соды, 10 г буры, 10 г стекла и 3 г крахмала. Плавку шлаков ведут в течение 30—40 мин при температуре 1000—1100°C.

Веркблей, полученные от основной плавки и переплавки шлаков, купелируют.

Золото-серебряные корольки, если определяются золото и серебро, взвешивают, квартуют с серебром и разваривают в азотной кислоте.

Золотые корточки взвешивают.

В случае определения только золота, необходимое количество серебра добавляют при шихтовке исходных навесок, королек после купеляции разваривают и золотую корточку взвешивают.

Подсчет результатов анализа

Содержание золота (x_1) и серебра (y_1) в каждой навеске класса —0,5 мм подсчитывают по формулам:

$$x_1 = \frac{(m_1 + m'_1) \cdot 1000}{M_1}, \text{ г/т}; \quad (3)$$

$$y_1 = \frac{[(m - m'_1) + (m' - m'_1)] \cdot 1000}{M_1}, \text{ г/т} \quad (4)$$

где m — масса золота и серебра в навеске, мг;

m_1 — масса золота в навеске, мг;

m' — масса золота и серебра, полученная после переплавки шлака, мг;

m'_1 — масса золота, полученная после переплавки шлака, мг;

M_1 — навеска, г.

Аналогичным образом подсчитывают содержание золота (x_2) и серебра (y_2) в каждой навеске класса +0,5 мм:

$$x_2 = \frac{(m_2 + m'_2) \cdot 1000}{M_2}, \text{ г/т} \quad (5)$$

$$y_2 = \frac{[(m_3 - m_2) + (m'_3 - m'_2)] \cdot 1000}{M_2}, \text{ г/т}, \quad (6)$$

где m_2 — масса золота в навеске, мг;

m'_2 — масса золота в шлаке, мг;

m_3 — общая масса золота и серебра в навеске, мг;

m'_3 — общая масса золота и серебра в шлаке, мг;

M_2 — навеска, г.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение всех параллельных определений навесок класса $-0,5$ мм (x_1, y_1) и $+0,5$ мм (x_2, y_2).

Содержание золота (x) и серебра (y) в исходной пробе вычисляют по формулам:

$$x = \frac{\overline{x_1 v_1} + \overline{x_2 v_2}}{100}, \text{ г/т;} \quad (7)$$

$$y = \frac{\overline{y_1 v_1} + \overline{y_2 v_2}}{100}, \text{ г/т;} \quad (8)$$

где v_1 — выход класса $-0,5$ мм, %;

v_2 — выход класса $+0,5$ мм, %.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОБНОСТИ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА

Сущность метода

Метод основан на удалении примесей неблагородных металлов окислительным плавлением самородного золота со свинцом в пористых капелях. Свинец, окисляясь до окиси свинца, в свою очередь окисляет и растворяет примеси неблагородных металлов, входящие в состав самородного золота. Окись свинца поглощается капелью. В результате плавления образуется золото-серебряный сплав, из которого серебро удаляют растворением в азотной кислоте.

Аппаратура и материалы

Печь муфельная, обеспечивающая температуру нагрева до 1000°C .

Щипцы капельные.

Весы микроаналитические (ВЛМ-1).

Капли магнетитовые.

Тигли фарфоровые (№ 2, 3, 4).

Фольга свинцовая.

Кислота азотная разбавленная (1:3, 1:1).

Вода дистиллированная.

Серебро металлическое.

Подготовка проб к анализу

Пробы самородного золота тщательно просматривают и удаляют механические примеси. Каждую пробу делят на навески массой $50-200$ мг, число которых зависит от массы пробы. Навески тщательно взвешивают на микроаналитических весах с точностью до $0,01$ мг и заворачивают в свинцо-

вую фольгу, масса которой должна быть в 15—20 раз больше навески.

Купелирование

Подготовленные пробы самородного золота купелируют на магнетитовых капелях в муфеле при температуре 800—900°C. В конце купелирования температуру повышают до 950°C, чтобы избежать засады свинца в золото-серебряном корольке. После окончания купелирования капели со сплавом оставляют на некоторое время в открытом муфеле для спокойного охлаждения. Затем капели вынимают, охлаждают, сплавы снимают пинцетом, очищают от приставших частиц капели, слегка расплющивают ударом молотка и взвешивают. К сплаву добавляют металлическое серебро из расчета, чтобы соотношение серебра к золоту было 3:1, заворачивают в свинцовую фольгу (2—3 г) и повторно купелируют. После окончания купелизации капели очень осторожно вынимают из муфеля, пинцетом снимают корольки и очищают их от приставших частиц капельной массы. Корольки разбивают в диски и раскатывают на валках в пластинки толщиной 0,10—0,25 мм. Пластинки сворачивают в спираль, помещают в фарфоровые тигли № 4 и отжигают в муфельной печи в течение 5—10 мин при температуре 500—600°C.

Разделение золота и серебра

Отожженные пластинки сплава вынимают из муфеля, охлаждают и заливают горячим (80—85°C) раствором азотной кислоты (1:3). Растворяют серебро при нагревании в течение 20—30 мин. После прекращения реакции раствор сливают и наливают новую порцию горячей азотной кислоты (1:1). Растворяют серебро при нагревании в течение 20 мин. Затем раствор сливают, корточки не менее трех раз промывают горячей дистиллированной водой, наливая каждый раз полный тигель. Влажные тигли с корточками сушат на плите и затем прокаливают в муфеле при температуре 500°C. Охлажденные корточки взвешивают на микроаналитических весах.

Подсчет результатов анализа

Содержание золота x_{Au} , серебра x_{Ag} и примесей неблагородных металлов x_{HII} определяют по формулам:

$$x_{Au} = \frac{m_3}{m_1} \cdot 100, \quad \% \quad (9)$$

$$x_{Ag} = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \cdot 100, \quad \% \quad (10)$$

$$x_{\text{нп}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100, \%, \quad (11)$$

где m_1 — масса навески самородного золота, мг;

m_2 — масса сплава золота и серебра, мг;

m_3 — масса золота, мг.

III. МЕТОДИКИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В РУДАХ, ПРОДУКТАХ ОБОГАЩЕНИЯ И НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТАХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В РУДАХ, КОНЦЕНТРАТАХ И ХВОСТАХ ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

Сущность метода

Метод основан на разложении пробы соляной и азотной кислотами, экстракционном концентрировании золота нефтяным сульфидом или сульфоксидом в толуоле и последующем атомно-абсорбционном определении золота в органическом растворе.

Метод позволяет определять золото в самых разнообразных рудах и продуктах их переработки, содержащих тонкое равномерно распределенное золото (крупность золотинок $\leq 0,074$ мм) в концентрациях более 0,05 г/т. Относительное стандартное отклонение единичного определения 0,05—0,15 в зависимости от содержания золота в пробе.

Аппаратура, материалы и реактивы

Атомно-абсорбционный спектрометр типа «Спектр-1», «Сатурн», фирмы «Перкин-Эльмер» модели 303, 403, 503 и др.

Лампа с полым катодом на золото.

Распылитель из материалов, устойчивых к действию органических растворителей (платина, титан, фторопласт).

Механический перемешиватель типа АП-1.

Шприц медицинский емкостью 5 или 10 мл.

Кислота соляная концентрированная, 2%-ный, 5%-ный и 25%-ный растворы.

Кислота азотная концентрированная.

Смесь соляной и азотной кислот в отношении 3:1 (царская водка).

Кислота плавиковая концентрированная.

Кислота винная.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Уксуснокислый аммоний, 40%-ный раствор.

Спирт этиловый.

Толуол.

Сульфид или сульфид нефтяной технический, 0,2 М, 0,1 М растворы в толуоле.

Активированный уголь (карболен) измельченный.

Золото металлическое.

Приготовление стандартных растворов

Раствор А. 0,100 г золота металлического помещают в стакан емкостью 100—150 мл, приливают 30 мл свежеприготовленной царской водки и растворяют при нагревании. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. 1 мл раствора А содержит 1 мг золота.

Раствор Б. 10 мл стандартного раствора А разбавляют 25%-ным раствором соляной кислоты в мерной колбе емкостью 100 мл. 1 мл раствора Б содержит 100 мкг золота.

Раствор В. 10 мл стандартного раствора Б разбавляют 25%-ным раствором соляной кислоты в мерной колбе емкостью 100 мл. 1 мл раствора В содержит 10 мкг золота.

Подготовка проб к анализу

В зависимости от анализируемых продуктов подготовку проб к анализу проводят одним из описанных ниже способов.

Способ 1. Руды и хвосты обогащения.

Навеску пробы 10—25 г (в зависимости от содержания золота), измельченную до 0,044—0,074 мм, помещают в фарфоровую чашку или лодочку и обжигают в муфельной печи при температуре 650—700°C в течение 1—2 ч. Руды со значительным содержанием сульфидов меди, сурьмы, мышьяка обжигают при постепенном разогревании муфеля до указанной температуры и перемешивании навески.

Обожженную навеску переносят в термостойкий стакан или колбу емкостью 250—500 мл, приливают 30—60 мл царской водки, закрывают крышкой и растворяют золото при слабом нагревании и периодическом перемешивании раствора с осадком в течение 1,5—2 ч. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 100—250 мл, доводят до метки водой, выливают в стакан, где растворялась проба, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. Аликвотную часть фильтрата, содержащую от 1 до 10 мкг золота, помещают в мерную колбу емкостью 100—200 мл, приливают 5 мл 0,1—0,2 М

раствора сульфида или сульфоксида в толуоле и экстрагируют золото с помощью механического перемешивателя в течение 15—25 мин. Приливают подкисленную воду до перемешивания органического слоя в узкую часть колбы. После расслаивания фаз в органическом растворе определяют золото атомно-абсорбционным методом. При получении мутных экстрактов часть раствора с помощью шприца отбирают в пробирку с притертой пробкой и разводят этиловым спиртом в соотношении 1:1.

Если в лаборатории отсутствует механический перемешиватель, часть фильтра помещают в делительную воронку емкостью 50—250 мл, приливают 5 мл экстрагента и перемешивают вручную в течение 3 мин (сильное встряхивание не применять!). После расслаивания водную фазу сливают, отбирают часть экстракта в пробирку с притертой пробкой, если необходимо, разводят спиртом в соотношении 1:1.

При анализе продуктов, содержащих менее 0,5 г/т золота, раствор для атомно-абсорбционного определения готовят следующим образом. Навеску пробы обжигают и растворяют золото, как описано выше. После разложения пробы раствор разбавляют горячей водой до 60—80 мл и фильтруют через фильтробумажную массу в мерную колбу емкостью 250 мл. Осадок промывают 3—4 раза горячим 2%-ным раствором соляной кислоты. После охлаждения в фильтрат приливают 5 мл 0,2 М раствора сульфида в толуоле и экстрагируют золото, используя механический перемешиватель, в течение 25 мин (при перемешивании вручную 5 мин). Приливают подкисленную воду до перемешивания органического слоя в узкую часть колбы. После расслаивания фаз органический раствор готов для атомно-абсорбционного определения золота.

Способ 2. Концентраты обогатительных фабрик (пиритные, медные, цинковые, сурьмяные).

Навеску пробы 1—2 г обжигают в фарфоровой чашке или лодочке при температуре 650—700°C в течение 1—2 ч при постепенном разогревании муфельной печи и перемешивании. Обожженную навеску помещают в термостойкий стакан или колбу емкостью 250 мл, приливают 30 мл царской водки и растворяют золото в течение 1—2 ч при слабом нагревании и перемешивании раствора с осадком.

При анализе пиритного и медного концентратов навеску после обжига обрабатывают 30—40 мл соляной кислоты и 10 мл 30%-ного раствора перекиси водорода при слабом нагревании в течение 0,5—1,0 ч. Затем приливают 5 мл азотной кислоты и продолжают нагревание еще в течение 1—2 ч до образования светлого остатка.

При анализе сурьмяного концентрата после разложения

в раствор вводят 5 г винной кислоты. После охлаждения раствор вместе с осадком помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят водой до метки, выливают в стакан, где разлагалась проба, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. Аликвотную часть помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и экстрагируют золото, как описано в способе 1. В органическом растворе определяют золото атомно-абсорбционным методом.

При наличии в комплекте атомно-абсорбционного спектрометра фонового корректора и при значительном содержании золота в концентрате атомно-абсорбционное определение проводят из сернистых растворов, полученных после разложения пробы.

При анализе концентратов, содержащих менее 1—2 г/т золота, раствор для атомно-абсорбционного определения готовят следующим образом. Навеску пробы обжигают, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и растворяют золото, как описано выше. После разложения раствор охлаждают, разводят водой до 100—120 мл, осторожно (по стенкам колбы) приливают 5 мл 0,2 М раствора сульфида в толуоле и экстрагируют золото в течение 25 мин с помощью механического перемешивателя. Приливают подкисленную воду до перемещения органического слоя в узкую часть колбы и после расслаивания фаз отбирают часть экстракта в пробирку с притертой пробкой. Раствор готов к распылению.

Определение золота в сурьмяных флотоконцентратах из-за трудности предварительного обжига (образование спеков) можно проводить по способу 4.

Способ 3. Свинцовые концентраты.

Навеску пробы 2 г помещают в стакан емкостью 400—500 мл, приливают осторожно порциями 40 мл 30%-ного раствора перекиси водорода, нагревают 30—40 мин при температуре 70—80°C, периодически перемешивая раствор с осадком. Прибавляют 50 мл 40%-ного раствора ацетата аммония и нагревают еще в течение 20—30 мин. Нерастворенный осадок отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента), промывают 2—3 раза 2%-ным раствором ацетата аммония, а затем 1—2 раза — горячей водой. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель или чашку, подсушивают и сжигают в муфеле при температуре 600—700°C. Обожженный осадок помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, приливают 30 мл царской водки, растворяют и экстрагируют золото, как описано в способе 2.

Способ 4. Сурьмяные продукты, содержащие углистые вещества (штучные пробы и флотоконцентраты).

Навеску 2—5 г материала помещают в стакан емкостью

250—300 мл и обрабатывают 25—40 мл царской водки при слабом нагревании и перемешивании раствора в течение 1,5—2 ч. После разложения в раствор вводят 5 г винной кислоты и хорошо перемешивают (для предотвращения гидролиза сурьмы). Раствор разводят горячей водой до объема 100—120 мл, прибавляют 0,5 г активированного угля и сорбируют золото при нагревании и периодическом перемешивании в течение 30 мин. Прибавляют в раствор немного фильтробумажной массы и, не охлаждая, фильтруют через плотный фильтр (синяя лента). Осадок количественно переносят на фильтр, промывают 2 раза горячим раствором 2%-ной соляной кислоты, затем 2—3 раза — горячей водой. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель № 4, помещают в холодную муфельную печь и сжигают при постепенном повышении температуры до 650—700°C. Остаток от сжигания переносят в колбу емкостью 250 мл, приливают 30 мл царской водки и растворяют золото при слабом нагревании в течение 30 мин. Дальнейшую подготовку пробы проводят, как описано в способе 2.

Способ 5. Отвальные шлаки цветной металлургии.

Навеску шлака 5—10 г помещают в платиновую чашку и обрабатывают 50 мл плавиковой кислоты при слабом нагревании до полного ее удаления. Остаток прокаливают в муфельной печи при температуре 300—400°C в течение 10—15 мин. После охлаждения в чашку приливают 30—40 мл соляной кислоты, нагревают и переносят раствор с осадком в колбу емкостью 250 мл. Приливают 5 мл азотной кислоты, закрывают крышкой и растворяют золото при слабом нагревании и перемешивании раствора. Дальнейшую подготовку пробы проводят, как описано в способе 2 (экстракция с осадком).

Проведение анализа

Поглощение линии золота (242,8 нм) измеряют при распылении раствора в пламя, обедненное горючим газом. В качестве фонового раствора используют толуол или смесь толуола со спиртом в соотношении 1:1 (в случае фотометрирования экстрактов, разбавленных спиртом).

Аналитическим параметром служит поглощательная способность или абсолютное поглощение. Содержание золота в экстракте находят по градуировочному графику. Если измеренное поглощение превосходит максимальное значение, используемое при построении графика, то раствор, полученный после экстракции, разбавляют фоновым раствором.

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб емкостью 100 мл помещают 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 мл стандартного раствора В и разбавляют 3 М раствором соляной кислоты до 20 мл. Приливают 10 мл 0,1—0,2 М раствора сульфоксида или сульфида в толуоле и экстрагируют золото

в течение 15 мин. Отбирают часть экстракта, распыляют в пламя и измеряют величину поглощения. Градуировочный график строят, откладывая по оси ординат значения поглощательной способности (или абсолютного поглощения), а по оси абсцисс — соответствующие концентрации золота в мкг/мл.

При анализе экстрактов, разведенных спиртом, стандартные растворы для построения градуировочного графика готовят соответствующего состава.

Солянокислые стандартные растворы, содержащие 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 мкг/мл золота, готовят путем разбавления стандартного раствора Б 5%-ным раствором соляной кислоты. В качестве фонового раствора используют соляную кислоту той же концентрации.

Подсчет результатов анализа

Содержание золота в аналитической пробе вычисляют по формуле:

$$x = \frac{C \cdot V_0 \cdot V}{M V_1}, \text{ г/г}, \quad (12)$$

где C — концентрация золота в фотометрируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/мл;

V — объем фотометрируемого раствора, мл;

V_0 — общий объем раствора, полученный после разложения пробы, мл;

M — навеска, г;

V_1 — часть раствора, взятая для экстракции или разведения, мл.

Расхождения результатов параллельных определений золота не должны превышать величин, указанных в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Допустимые расхождения результатов двух параллельных определений золота

Содержание золота, г/г	Допустимые расхождения между результатами параллельных определений, г/г
Менее 0,1	0,02
0,1—0,3	0,04
0,3—0,5	0,06
0,5—1,0	0,12
1,0—2,0	0,20
2,0—4,0	0,40
4,0—10,0	1,00

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В РУДАХ, КОНЦЕНТРАТАХ И ХВОСТАХ ОБОГАЩЕНИЯ

Сущность метода

Метод анализа основан на измерении поглощения характеристического излучения свободными атомами, находящимися в воздушнопропановом пламени при распылении анализируемого раствора. В качестве источника излучения используется лампа с полым катодом.

Серебро переводят в раствор посредством обработки навески смесью соляной и азотной кислот при нагревании.

Для концентрирования серебра и отделения от мешающих элементов применяется жидкостная экстракция триалкилбензиламмонийхлоридом (ТАБАХ).

Методика предназначена для анализа проб, содержащих более 0,05 г/т серебра. Относительное стандартное отклонение 0,03—0,10.

Аппаратура, материалы и реактивы

Аппаратура и материалы, необходимые для проведения анализа, приведены в методике 1, III.

Кислота соляная концентрированная, 6 М, 3 М, 2 М, 1 М, 0,2 М растворы.

Кислота азотная концентрированная.

Кислота бромистоводородная или бром.

Кислота винная, 50%-ный раствор.

Спирт этиловый, 95%-ный раствор.

Толуол.

Триалкилбензиламмонийхлорид (ТАБАХ) 0,2 М раствор в толуоле готовят следующим образом: 0,2 грамм/моля ТАБАХа разбавляют толуолом до 1 литра (в случае появления мути фильтруют через фильтр).

Серебро металлическое.

Приготовление стандартных растворов

Раствор А. Навеску 0,100 г металлического серебра помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют 20—30 мл азотной кислоты (1:1), не содержащей ионов хлора, и 0,2 г нитрата ртути, слабо нагревают. После растворения серебра и охлаждения раствора последний разбавляют до метки дистиллированной водой.

1 мл раствора А содержит 1 мг серебра.

Раствор Б. 5 мл стандартного раствора А разбавляют 6М раствором соляной кислоты до 100 мл. 1 мл раствора Б содержит 50 мкг серебра.

Раствор В. 1 мл раствора А разбавляют 3 М раство-

ром соляной кислоты до объема 100 мл. 1 мл раствора В содержит 10 мкг серебра.

Подготовка проб к анализу

В зависимости от содержания серебра в пробе проводят анализ одним из двух способов.

Способ 1. Пробы с содержанием серебра более 10 г/т.

Навеску пробы 0,5—2 г (в зависимости от содержания серебра) помещают в термостойкий стакан или колбу емкостью 150—200 мл, приливают 25—30 мл царской водки и растворяют серебро при слабом нагревании и периодическом перемешивании в течение 1,5—2 ч.

При анализе сульфидных материалов пробу разлагают в присутствии 1—2 мл брома или бромистоводородной кислоты, предварительно выдерживая без нагревания в течение 0,5—1 ч, затем при слабом нагревании до полного разложения сульфидов.

При анализе сурьмяных продуктов в раствор после разложения прибавляют 10 мл 50%-ного раствора винной кислоты для предотвращения гидролиза сурьмы.

Раствор после разложения охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки водой, выливают в стакан, где растворялась проба, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. При анализе продуктов со значительным содержанием серебра (более 500 г/т) в раствор после разложения вводят дополнительно 25—40 мл концентрированной соляной кислоты, затем охлаждают, раствор разбавляют до определенного объема, фильтруют через сухой фильтр.

Способ 2. Пробы с содержанием серебра менее 10 г/т.

Навеску пробы 2—10 г разлагают 25—40 мл царской водки, охлаждают, замеряют на объем 100 мл, фильтруют (как описано в способе 1).

Часть фильтрата 10—50 мл (2—4 мкг серебра) переносят в термостойкий стакан емкостью 50—100 мл, упаривают до влажных солей. Соли растворяют в 5 мл 1—2 М раствора соляной кислоты. Раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 100—200 мл, разбавляют водой до 50—100 мл соответственно (концентрация соляной кислоты ~0,1 М). Прибавляют 5 мл 0,2 М раствора ТАБАХа в толуоле и перемешивают на механическом перемешивателе в течение 30 минут. Прибавляют в колбу воды до перемещения органического слоя в узкую часть колбы. После расщепления фаз отбирают с помощью шприца 2—3 мл экстракта в пробирку с притертой пробкой, разбавляют этиловым спиртом в соотношении 1:1.

Проведение анализа

Величину поглощения линии серебра (328,1 нм) измеряют при распылении раствора в пламя. При распылении солянокислых растворов в воздушно-пропановое пламя в качестве фонового раствора используют 2М раствор соляной кислоты. Концентрацию серебра находят по градуировочному графику. Если величина поглощения превосходит максимальное значение, используемое для построения графика, анализируемый раствор разбавляют 2М раствором соляной кислоты. Рабочие стандартные растворы, содержащие 0,25; 0,5 и 1,0 мкг серебра в 1 мл, готовят путем разбавления стандартного раствора Б (50 мкг/мл) 2М раствором соляной кислоты. Для построения градуировочного графика в мерные колбы емкостью 200 мл отбирают 1, 2, 4 мл стандартного раствора Б и разбавляют до метки 2М раствором соляной кислоты. Градуировочный график строят, откладывая по оси ординат значения поглощательной способности (или абсолютного поглощения), а по оси абсцисс—соответствующие концентрации серебра в мкг/мл. Для каждого рабочего стандартного раствора производят несколько параллельных измерений.

Таблица 5

Допустимые расхождения результатов параллельных определений серебра

Содержание серебра, г/г	Допустимые расхождения между результатами параллельных определений, г/г
1—2	0,2
2—5	0,4
5—10	0,5
10—20	1,0
20—50	2,0
50—100	5,0
100—200	8,0
200—500	17,0
500—1000	30,0
1000—2000	100
2000—5000	200
5000—10000	400

Органические растворы распыляют в пламя, обедненное горючим газом. В качестве фонового раствора используют смесь спирта с толуолом в соотношении 1:1. Для построения градуировочного графика в мерные колбы емкостью 100 мл отбирают 0,25; 0,5; 1,0 мл стандартного раствора В и 20—30 мл 0,2М раствора соляной кислоты. Прибавляют 10 мл ТАБАХа и перемешивают на механическом перемешивателе в течение 30 минут. В колбу добавляют воду до перемеще-

ния экстракта в узкую часть колбы. После расслаивания фаз отбирают аликвотную часть экстракта, разбавляют спиртом в соотношении 1:1 и фотометрируют.

Результаты анализа подсчитывают по формуле (12).

Расхождение результатов двух параллельных определений не должно превышать значений, указанных в табл. 5.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ЧЕРНОВОЙ МЕДИ

Сущность метода

Метод анализа основан на растворении сплава в смеси соляной и азотной кислот (царская водка) и атомно-абсорбционном определении золота и серебра в полученном растворе. В качестве атомизатора используют воздушно-пропановое пламя. Источником излучения служат лампы с полым катодом на золото и серебро.

Метод предназначен для определения золота и серебра в черновой меди в концентрациях более 0,5 г/т. Относительное стандартное отклонение 0,05—0,10.

Аппаратура, материалы и реактивы

Аппаратура и материалы, необходимые для проведения анализа, приведены в методике 1, III.

Кислота азотная концентрированная и разбавленная 1:1.

Кислота азотная, 15%-ный раствор. Готовят следующим образом: 150 мл концентрированной азотной кислоты доводят водой до литра.

Кислота соляная концентрированная и 0,5 М, 2 М, 3 М растворы.

Толуол.

Сульфоксид или сульфид технический, 0,1 М раствор в толуоле.

Стандартные растворы золота (100 и 10 мкг/мл) готовят, как описано в методике 1, III.

Стандартные растворы серебра (50 мкг/мл) готовят, как описано в методике 2, III.

Подготовка проб к анализу

Способ 1. Навеску сплава 1 г растворяют в 20 мл азотной кислоты (1:1) при нагревании. Приливают 30—50 мл концентрированной соляной кислоты (в зависимости от содержания серебра) и продолжают нагревание до полного растворения. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки водой. Часть раствора разбавляют соляной кислотой (0,5 М при определении золота и 2 М при определении серебра) до концентрации, используемой для построения градуировочного гра-

фика. Солянокислые растворы готовы для атомно-абсорбционных измерений. При анализе черновой меди с содержанием золота менее 50 г/т при отсутствии фонового корректора применяют экстракцию сульфидом или сульфоксидом в толуоле. Часть раствора, полученного после разложения пробы, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, приливают 5 мл 0,1 М раствора сульфида или сульфоксида в толуоле и перемешивают в течение 15 мин (при перемешивании вручную — 3 мин). В экстракционную колбу приливают воды до перемещения органического слоя в узкую часть и после расслаивания фаз органический раствор анализируют. При получении мутных экстрактов раствор разводят спиртом в соотношении 1:1.

Способ 2. Навеску сплава 1 г помещают в стакан емкостью 100 мл и обрабатывают при слабом нагревании 40 мл 15%-ной азотной кислоты до полного растворения сплава. Золото, выделившееся во время растворения в виде темного осадка, отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента). Стакан и фильтр 4—5 раз промывают горячей водой. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель № 4, подсушивают и сжигают в муфельной печи при температуре 550—600°C. После охлаждения в тигель добавляют 5—8 мл свежеприготовленной царской водки, закрывают крышкой и нагревают до полного растворения золота. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 25, 50 или 100 мл (в зависимости от содержания золота), охлаждают, доливают до метки водой или 0,5 М раствором соляной кислоты, хорошо перемешивают. В полученном солянокислом растворе золото определяют атомно-абсорбционным методом.

Азотнокислый раствор, полученный после фильтрования золота, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, охлаждают, доводят до метки водой, перемешивают. Раствор готов для атомно-абсорбционного определения серебра.

При определении серебра по этому способу необходимо полное отсутствие ионов хлора в применяемых реактивах, посуде, атмосфере.

Проведение анализа

Поглощение линии золота (242,8 нм) и серебра (328,1 нм) измеряют при распылении раствора в пламя пропан-воздух. В качестве фона используют следующие растворы: в способе 1 для золота — толуол или 0,5 М раствор соляной кислоты, для серебра — 2 М раствор соляной кислоты; в способе 2 — для золота — 0,5 М раствор соляной кислоты, для серебра — 5%-ный раствор азотной кислоты.

Аналитическим параметром служит поглощательная способность или абсолютное поглощение. Содержание золота и

серебра в анализируемом растворе находят по градуировочному графику, построенному в координатах: поглощательная способность (абсолютное поглощение) — концентрация золота или серебра в стандартном растворе в мкг/мл.

Для определения золота стандартные растворы готовят следующих концентраций: органические растворы — 0,25; 0,5; 1,0 мкг/мл, солянокислые — 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 мкг/мл золота. Приготовление стандартных растворов приведено в методике 1, III.

Для определения серебра стандартные растворы готовят в диапазоне концентраций 0,25; 0,5; 1,0; 3,0 мкг/мл. Приготовление приведено в методике 2, III.

Результаты анализа подсчитывают по формуле (12).

Допустимые расхождения результатов анализа приведены в табл. 6.

Таблица 6

Допустимые расхождения между результатами анализов на содержание золота и серебра в черновой меди

Содержание золота или серебра, г/г	Допустимые расхождения между результатами параллельных определений, г/г	
	для золота	для серебра
0,5—1,0	0,12	—
1,0—2,0	0,20	0,2
2,0—5,0	0,40	0,4
5,0—10	1,0	0,5
10—20	1,40	1,0
20—50	2,20	2,0
50—100	3,60	5,0
100—200	—	8,0
200—500	—	17,0
500—1000	—	30,0
1000—1500	—	50,0

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ПРОДУКТАХ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СУРЬМЫ И ЖЕЛЕЗА

Сущность метода

Метод анализа основан на измерении поглощения характеристического излучения свободными атомами определяемого элемента, находящимися в пламени, при распылении анализируемого раствора. Методика предусматривает разложение пробы смесью соляной и азотной кислот, отделение сурьмы и железа экстракцией хлорексом или с помощью ионного обмена и последующее концентрирование серебра экстракцией триалкилбензиламмонийхлоридом.

Определяемое содержание серебра более 0,05 г/г при соотношении серебра и железа (сурьмы) более 1:100 000.

Относительное стандартное отклонение единичного определения 0,06—0,15.

Аппаратура, материалы, реактивы

Аппаратура, материалы и реактивы, необходимые для проведения анализа, приведены в методике 2, III.

Дополнительно требуются: стеклянные колонки диаметром 14—16 мм; воронки делительные емкостью 100, 200 мл; дихлорэтиловый эфир (хлорекс); катионит марки КУ-2. Катионит заливают водой и оставляют для набухания на 30 мин, затем переносят смолу в стеклянную колонку на высоту слоя 20—40 см (количество смолы зависит от содержания железа в пробе). Для перевода катионита в H^+ -форму смолу промывают 4 М раствором соляной кислоты. От избытка кислоты катионит отмывают водой до нейтральной реакции.

Стандартный раствор серебра (10 мкг/мл) готовят, как описано в методике 2, III.

Подготовка проб к анализу

Навеску пробы 2—10 г обрабатывают 25—40 мл смеси соляной и азотной кислот (3:1) в присутствии 1—2 мл брома или бромистоводородной кислоты в течение 0,5—1,0 часа без нагревания, затем 1,5—2,0 часа при слабом нагревании и периодическом перемешивании.

Способ 1. Отделение железа с помощью ионного обмена

Раствор после разложения охлаждают, переносят в мерную колбу на 100 мл и разбавляют до метки водой. Отфильтровывают нерастворимый остаток. Часть фильтрата 25—50 мл (2—4 мкг Ag) переносят в термостойкий стакан емкостью 50—100 мл, упаривают до влажных солей. Соли растворяют при нагревании в 2,5—5,0 мл 6 М раствора соляной кислоты. Полученный раствор разбавляют водой до 50—100 мл соответственно (концентрация соляной кислоты в растворе 0,25—0,30 М). Раствор пропускают через колонку с катионитом КУ-2 в H^+ -форме со скоростью 4—5 мл/мин. Затем колонку промывают 30—50 мл 0,1 М раствора соляной кислоты. Фильтрат количественно переносят в мерную колбу емкостью 200—250 мл, прибавляют 5 мл 0,2 М раствора ТАБАХа в толуоле и перемешивают на механическом перемешивателе в течение 30 минут. Прибавляют в колбу воды до перемещения органического слоя в узкую часть колбы. После расслаивания фаз отбирают с помощью шприца 2—3 мл экстракта в пробирку с притертой пробкой, разбавляют этиловым спиртом в соотношении 1:1.

Способ 2. Отделение сурьмы, железа экстракцией хлорексом

Раствор после разложения пробы и охлаждения переносят в мерную колбу емкостью 50—100 мл (в зависимости от навески), разбавляют до метки 9 М раствором соляной кислоты. Отфильтровывают нерастворимый остаток. В делительную воронку помещают 30—60 мл раствора, прибавляют 15—30 мл хлорекса и перемешивают в течение 2-х минут. После расслаивания фаз органический слой (нижний) удаляют. При высоком содержании сурьмы (железа) экстракцию хлорексом повторяют. Отбирают 25—50 мл водной фазы в термостойкие стаканы емкостью 50—100 мл, выпаривают до влажных солей. Соли растворяют в 5 мл 2 М раствора соляной кислоты. Раствор количественно переносят в мерную колбу на 100—200 мл, разбавляют водой до 50—100 мл соответственно. Прибавляют 5 мл 0,2 М раствора ТАБАХа в толуоле. Далее поступают, как представлено в способе 1.

Проведение анализа

Поглощение линии серебра (328,1 нм) измеряют при распылении органического раствора в пламя, обедненное горючим газом. В качестве фонового раствора используют смесь спирта с толуолом в соотношении (1:1). Аналитическим параметром служит поглощательная способность (или абсолютное поглощение).

Концентрацию серебра в анализируемом растворе находят по градуировочному графику. Если поглощение превосходит максимальное значение (линейный участок калибровочной кривой), экстракт разбавляют фоновым раствором.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы помещают 0,25; 0,5; 1,0 мл стандартного раствора В и 20—30 мл 0,2 М раствора соляной кислоты. Прибавляют 10 мл 0,2 М раствора ТАБАХа в толуоле и перемешивают на механическом перемешивателе в течение 30 минут. Экстракт перемещают в узкую часть колбы добавлением воды. Шприцем отбирают аликвотную часть органической фазы, разбавляют спиртом в соотношении 1:1 и фотометрируют.

Градуировочный график строят, откладывая по оси ординат значения поглощательной способности, по оси абсцисс — соответствующие концентрации серебра в мкг/мл.

Содержание серебра в пробе рассчитывают по формуле (12).

IV. МЕТОДИКИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И СОПУТСТВУЮЩИХ ИМ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В РАБОЧИХ ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРАХ

Сущность метода

Метод анализа основан на измерении поглощения характеристического излучения лампы с полым катодом при прохождении пучка света через пламя, в которое распыляют анализируемый раствор. Связь величины поглощения (поглощательной способности) с концентрацией золота или серебра в растворе устанавливают с помощью стандартов.

Методика предназначена для определения золота и серебра в рабочих цианистых растворах в диапазоне концентраций для золота 0,05—10 мкг/мл, для серебра 0,01—20 мкг/мл.

Воспроизводимость определений характеризуется зависимостью относительного стандартного отклонения от концентрации золота (или серебра) в растворе и изменяется для золота в интервале 0,03—0,10, для серебра 0,02—0,10.

Аппаратура, материалы и реактивы

Спектрометр для атомно-абсорбционных измерений типа «Спектр-1», «Сатурн», модели 303, 403, 503 фирмы «Перкин-Эльмер» (в комплекте).

Лампа с полым катодом на золото.

Лампа с полым катодом на серебро.

Вода дистиллированная.

Пропан-бутановая смесь (бытовой газ).

Воздух сухой, отфильтрованный.

Золото металлическое.

Серебро металлическое.

Натрий цианистый, 0,4%-ный раствор.

Окись кальция.

Колбы мерные емкостью 25, 50, 100 и 500 мл.

Колбы стеклянные лабораторные емкостью 50, 100 и 500 мл.

Пипетки с делениями на 1, 2, 5 и 10 мл.

Приготовление стандартных растворов

Цианистый раствор золота (головной)

Предварительно очищенную и обезжиренную пластинку золота опускают (или подвешивают) в раствор цианистого натрия концентрацией 0,12—0,15%. Щелочность в растворе поддерживают на уровне 0,03—0,06% по СаО. Растворяют золото в течение 24—32 ч при интенсивном перемешивании раствора и продувании кислорода. В процессе растворения золота раствор подкрепляют по цианиду. По окончании растворения раствор переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Концентрацию золота в полученном растворе определяют по убыли массы пластинки и контролируют химическим или пробирным методом. Раствор готов с содержанием золота не менее 1 г/л (1000 мкг/мл).

Цианистый раствор серебра (головной)

Навеску 0,5 г чистой серебряной проволоки нарезают кусочками и помещают в раствор цианистого натрия концентрацией 0,12—0,15%. Растворяют серебро при интенсивном перемешивании раствора и свободном доступе кислорода воздуха. По мере уменьшения концентрации цианистого натрия раствор подкрепляют по цианиду. После полного растворения серебра раствор переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, доливают дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. 1 мл полученного раствора содержит 1000 мкг серебра. Раствор необходимо хранить в склянке из темного стекла.

Промежуточные растворы

5 мл головного раствора серебра (или аликвотную часть головного раствора золота) переводят в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят объем раствора дистиллированной водой или 0,04%-ным раствором цианида до метки и хорошо перемешивают. 1 мл такого раствора содержит 100 мкг серебра (или золота).

Рабочие стандарты готовят в день употребления из промежуточных растворов. 5 мл промежуточного раствора золота или серебра переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и доливают дистиллированной водой до метки. 1 мл полу-

ченного раствора содержит 10 мкг серебра (или золота). Стандартные растворы с концентрацией 5, 3 и 1 мкг/мл серебра или золота готовят из стандарта 10 мкг/мл серебра (золота), разбавляя его дистиллированной водой или слабым раствором цианида. Стандартные растворы с содержанием золота и серебра 0,1—0,3—0,5 мкг/мл готовят последовательным разбавлением стандарта 1 мкг/мл дистиллированной водой (или 0,04%-ным раствором цианида).

Проведение анализа

Поступившие на анализ рабочие цианистые растворы с концентрацией золота 0,05—5 мкг/мл и серебра 0,01—20 мкг/мл никакой предварительной подготовки не требуют. Пробы с более высоким содержанием золота и серебра разбавляют дистиллированной водой или слабым раствором цианида. Степень разбавления устанавливают предварительным анализом пробы.

Атомно-абсорбционный спектрометр настраивают в соответствии с инструкцией к прибору. В табл. 7 приведены параметры прибора модели 303 (503) фирмы «Перкин-Эльмер» и условия определения золота и серебра в цианистых растворах.

Таблица 7

Параметры прибора модели 303 (503) фирмы «Перкин-Эльмер» и условия определения золота и серебра

Параметры	Значения параметров	
	для золота	для серебра
Длина волны аналитической спектральной линии, нм	242,8	328,1
Источник излучения	Лампа с полым катодом	
Ток лампы, мА	По паспорту	
Ширина входной щели, мм	1,0	
Расширение шкалы	По потребности	
Горючий газ	Пропан (ацетилен)	
Окислитель	Воздух	
Пламя	Окислительное	
Система горелки	Трехщелевая	

Включают прибор и дают ему прогреться в течение нескольких минут. Устанавливают нуль прибора, распыляя в пламя «холостой» раствор, не содержащий определяемого элемента, или дистиллированную воду. Стандартные растворы распыляют в пламя в порядке возрастания концентрации. После стандарта (или пробы) распылительную систему промывают «холостым» раствором или дистиллированной водой. Для каждого анализируемого раствора производят два параллельных измерения, разделенных во времени. При

анализе растворов с содержанием серебра более 10 мкг/мл используют поворот горелки на 90° относительно оптической оси.

Подсчет результатов анализа

Для построения градуировочного графика используют серии стандартных растворов, содержащих 1,0; 3,0; 5,0; 10 мкг/мл золота или 0,5; 1,0; 3,0 мкг/мл серебра (без поворота горелки), или 1,0; 3,0; 5,0; 10 и 20,0 мкг/мл серебра (с поворотом горелки на 90° относительно оптической оси). По измеренным значениям величины поглощения (поглощательной способности) для стандартных растворов строят градуировочный график, откладывая по оси ординат поглощательную способность, а по оси абсцисс—концентрацию золота или серебра. При помощи градуировочного графика по известным значениям величины поглощения (поглощательной способности) находят концентрацию золота (или серебра) в анализируемом растворе в мкг/мл. При работе на приборах фирмы «Перкин-Эльмер» результат измерения получают непосредственно в единицах концентрации.

Допустимые расхождения между результатами анализов на содержание золота и серебра в цианистых растворах представлены в табл. 8 и 9.

Таблица 8

Допустимые расхождения между результатами анализов на содержание золота в цианистых растворах

Содержание золота в растворе, мкг/мл	Допустимые расхождения, мкг/мл	
	между параллельными определениями	между основным и контрольным анализами
Менее 0,1	0,04	0,06
0,1—0,3	0,06	0,08
0,3—1,0	0,08	0,10
1,0—2,0	0,15	0,20
2,0—5,0	0,25	0,45
5,0—10,0	0,35	0,60

Таблица 9

Допустимые расхождения между результатами анализов на содержание серебра в цианистых растворах

Содержание серебра в растворе, мкг/мл	Допустимые расхождения, мкг/мл	
	между параллельными определениями	между основным и контрольным анализами
Менее 0,1	0,03	0,03
0,1—0,3	0,08	0,10
0,3—1,0	0,15	0,18
1,0—2,0	0,25	0,30
2,0—5,0	0,35	0,40
5,0—10,0	0,40	0,50
10,0—20,0	0,50	0,60

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В СБРОСНЫХ И ОБОРОТНЫХ ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРАХ

Сущность метода

Методика анализа основана на экстракции золота из подкисленных цианистых растворов триалкилбензиламмонийхлоридом (ТАБАХ) в толуоле и последующем атомно-абсорбционном определении золота в органическом растворе. Методика предназначена для определения золота в сбросных и оборотных растворах в интервале концентраций от 0,05 до 0,001 мкг/мл. Относительное стандартное отклонение 0,05—0,15.

Аппаратура, материалы и реактивы

Аппаратура и материалы, необходимые для проведения анализа, приведены в методике 1, III. Кроме того, необходимы: кислота соляная, 50%-ный раствор; триалкилбензиламмонийхлорид (ТАБАХ), 0,05 или 0,1 М раствор в толуоле.

Стандартный раствор золота (10 мкг/мл) готовят, как описано в методике 1, III.

Проведение анализа

Из цианистого раствора отбирают аликвоту 10—500 мл (в зависимости от содержания золота) и помещают в мерные колбы емкостью 100—1000 мл. К раствору приливают по 5 мл соляной кислоты (50%-ный раствор) на каждые 100 мл цианистого раствора, 5 мл 0,05—0,1 М раствора ТАБАХа в толуоле и экстрагируют золото, используя механический перемешиватель, в течение 15—30 мин. В экстракционную колбу приливают подкисленную воду до перемещения органического слоя в узкую часть. После расслаивания фаз органический раствор фотометрируют. В качестве фона используют толуол.

При отсутствии в лаборатории механического перемешивателя золото экстрагируют в делительных воронках соответствующих размеров в течение 3—5 мин, перемешивая раствор вручную. После расслаивания водную фазу сливают, отбирают часть экстракта в пробирку с притертой пробкой и фотометрируют.

Содержание золота в органической фазе находят по градуировочному графику, построенному по результатам измерения величины поглощения для стандартных растворов, содержащих 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 мкг/мл золота. Стандартные растворы проводят через стадию экстракции из растворов

1 М соляной кислоты при соотношении органической и водной фаз, равном 1:1; 1:2, и анализируют в тех же условиях, что и пробы.

Подсчет результатов анализа

Содержание золота в цианистом растворе находят по формуле:

$$x = \frac{C \cdot V_0}{V}, \text{ мг/л,} \quad (13)$$

где С — концентрация золота в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/мл;

V_0 — объем анализируемого раствора, мл;

V — объем раствора, взятого для экстракции, мл.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В РАСТВОРАХ СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Сущность метода

Метод анализа основан на измерении поглощения характеристического излучения лампы с полым катодом при прохождении пучка света через пламя, в которое распыляют анализируемый раствор. Связь величины поглощения (поглощательной способности) с концентрацией золота устанавливают с помощью стандартов. Фоновое поглощение, обусловленное наличием примесей в растворах, учитывают с помощью дополнительного источника света (дейтериевой лампы). Методика предназначена для определения золога в растворах сложного химического состава: кислых растворах тиомочевины, биологических растворах бактериального выщелачивания, щелочных и сульфидно-щелочных растворах, содержащих железо, кальций, натрий, щелочь, гуминовые кислоты и аминокислоты или другие примеси более 3—5%.

Относительное стандартное отклонение для определяемого интервала концентраций золота 0,05—0,15.

Аппаратура, материалы и реактивы

Спектрометр для атомно-абсорбционных измерений типа «Спектр-1», «Сатурн», фирмы «Перкин-Эльмер» модели 303, 403, 503 (в комплекте).

Лампа с полным катодом на золото.

Дейтериевый фоновый корректор.

Вода дистиллированная.

Кислота соляная концентрированная и 2%-ный раствор.

Кислота азотная концентрированная.

Золото металлическое.

Натрий цианистый, 0,4%-ный раствор.

Окись кальция.

Колбы мерные емкостью 25, 50, 100 и 500 мл.

Колбы стеклянные лабораторные емкостью 50, 100 и 500 мл.

Пипетки с делениями на 1, 2, 5 и 10 мл.

Пропан-бутановая смесь (бытовой газ).

Воздух сухой, отфильтрованный.

Приготовление стандартных растворов

Приготовление стандартного раствора золота в царской водке описано в методике 1, III.

Способ приготовления цианистого стандартного раствора золота описан в методике 1, IV.

Промежуточные растворы

5 мл головного раствора золота в царской водке (или аликвотную часть цианистого раствора (переводят в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят объем раствора 2%-ным раствором соляной кислоты или 0,04%-ным раствором цианида соответственно до метки и хорошо перемешивают. 1 мл полученного раствора содержит 100 мкг золота. Рабочие стандарты готовят в день употребления из промежуточных растворов. 5 мл промежуточного раствора золота переводят в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят объем раствора 2%-ным раствором соляной кислоты или 0,04%-ным раствором цианида соответственно до метки и тщательно перемешивают. 1 мл полученного раствора содержит 10 мкг золота. Стандартные растворы, содержащие 5; 3 и 1 мкг/мл золота, готовят путем разбавления раствора, содержащего 10 мкг/мл золота. Растворы, содержащие 0,5; 0,3 и 0,1 мкг/л золота, готовят путем разбавления стандартного раствора, содержащего 1 мкг/мл золота, соответствующие «холостым» растворам.

Проведение анализа

Поступившие на анализ растворы с концентрацией золота от 0,1 до 3 мкг/мл никакой предварительной подготовки не требуют. Пробы с более высоким содержанием золота разбавляют дистиллированной водой. Степень разбавления устанавливают предварительным анализом пробы.

Атомно-абсорбционный спектрометр настраивают в соответствии с инструкцией к прибору. Параметры прибора модели 303 (503) фирмы «Перкин-Эльмер» и условия определения золота в растворах приведены в методике 1, IV.

Стандартные растворы распыляют в пламя в порядке возрастания концентрации. После стандарта (или пробы)

систему промывают «холостым» раствором или дистиллированной водой. Для каждого анализируемого раствора производят два-три параллельных измерения, разделенных во времени.

Подсчет результатов анализа

Для построения градуировочного графика используют серии стандартных растворов, содержащих 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 мкг/мл золота, а при определении малых концентраций — 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 мкг/мл золота.

При регистрации сигнала на электронном потенциометре (самописце) по измеренным значениям величины поглощения (поглощательной способности) для стандартов строят градуировочный график, откладывая по оси ординат поглощательную способность, а по оси абсцисс — концентрацию золота в мкг/мл. На приборах фирмы Перкин-Эльмер модели 303, 403, 503 результат измерения получают непосредственно в единицах концентрации.

Для определения золота в кислых растворах тиомочевины используют стандартные растворы золота в царской водке, а при определении золота в биологических растворах бактериального выщелачивания, щелочных и сульфидно-щелочных растворах — цианистые стандартные растворы.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В БИОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Сущность метода

Атомно-абсорбционный метод анализа основан на измерении поглощения характеристического излучения свободными атомами элемента. Атомизация осуществляется введением раствора анализируемого элемента в воздушно-пропановое пламя. В качестве источника излучения применяется лампа с полым катодом.

Подготовка раствора для атомно-абсорбционных измерений заключается в обработке биологического раствора царской водкой, сорбции золота активированным углем, озолепни и растворении остатка в царской водке.

Анализ обеззолоченных биологических растворов осуществляется путем концентрирования золота экстракцией сульфидом в толуоле из солянокислых растворов, полученных после сорбции на угле, и фотометрирования органических растворов.

Методика предназначена для определения золота в бедных биологических растворах при концентрациях более 0,005 мкг/мл. Относительное стандартное отклонение единичного определения 0,10—0,15.

Аппаратура, материалы и реактивы

Аппаратура и материалы, необходимые для проведения анализа, приведены в методике 1, III. Дополнительно необходимы:

кислота азотная концентрированная;

кислота соляная концентрированная, 2%-ный и 3 М растворы;

спирт этиловый;

толуол;

сульфид или сульфоксид нефтяной технический, 0,1 М раствор в толуоле;

активированный уголь марки карболен, измельченный.

Стандартные растворы золота (10 и 100 мкг/мл) готовят, как описано в методике 1, III.

Подготовка проб к анализу

Из биологического раствора отбирают аликвоту 5—50 мл и более (в зависимости от содержания золота) и помещают в стакан емкостью 250—400 мл. Приливают 5—30 мл свежеприготовленной царской водки и нагревают до осветления и коагуляции раствора. Раствор разводят горячей водой до объема 50—100 мл, прибавляют 0,5 г активированного угля и на него сорбируют золото при нагревании и периодическом перемешивании в течение 30 мин. Прибавляют немного фильтробумажной массы и, не охлаждая, фильтруют через плотный фильтр (синяя лента). Осадок количественно переносят на фильтр, промывают 2 раза горячим раствором 2%-ной соляной кислоты, затем 2—3 раза горячей водой. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель № 4, помещают в холодную муфельную печь и сжигают при постепенном повышении температуры до 650—700°C. После охлаждения в тигель приливают 7—10 мл свежеприготовленной царской водки, закрывают крышкой и нагревают до полного растворения золота (светлый остаток).

В зависимости от содержания золота в солянокислом растворе дальнейший анализ осуществляется одним из двух способов.

Способ 1. Для растворов, содержащих золото менее 0,1 мкг/мл.

Раствор из тигля переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, охлаждают, приливают 5 мл 0,1 М раствора сульфида или сульфоксида в толуоле и экстрагируют золото в течение 15 мин. Приливают подкисленную воду до перемещения органического слоя в узкую часть колбы и после расслаивания фаз отбирают часть экстракта в пробирку с притертой пробкой. При наличии мутных экстрактов разводят этиловым спиртом в соотношении 1:1 и перемешивают.

Раствор готов для атомно-абсорбционного измерения.

Способ 2. Для растворов, содержащих золото более 0,1 мкг/мл.

Раствор из тигля переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят до метки водой, перемешивают и отфильтровывают через сухой фильтр. Раствор готов для атомно-абсорбционного измерения.

Проведение анализа

Поглощение линии золота (242,8 нм) измеряют при распылении раствора в пламя пропан-воздух. В качестве фонового раствора используют для способа 1 смесь толуола со спиртом (1:1) или толуол, для способа 2 — 10%-ный раствор соляной кислоты.

Концентрацию золота в анализируемом растворе находят по градуировочному графику, построенному по результатам измерения величины поглощения для стандартных растворов, содержащих 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 мкг/мл золота — для органических и 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 мкг/мл — для солянокислых растворов. Стандартные растворы готовят того же состава, что и анализируемые.

Содержание золота в биологическом растворе находят по формуле (13).

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В СУЛЬФИДНО-ЩЕЛОЧНЫХ СУРЬМЯНЫХ РАСТВОРАХ

Сущность метода

Определение основано на нейтрализации и окислении раствора смесью кислот (соляной, азотной, бромистоводородной), отделении от мешающих примесей и концентрировании золота экстракцией раствором технического сульфида в толуоле, серебра — раствором триалкилбензиламмоний-хлорида (ТАБАХ) в толуоле и последующем атомно-абсорбционном измерении концентрации золота и серебра в органических растворах.

Методика предназначена для определения в сульфидно-щелочных растворах золота более 0,05 мкг/мл и серебра более 0,025 мкг/мл. Относительное стандартное отклонение единичного определения 0,05—0,10. •

Аппаратура, материалы и реактивы

Аппаратура и материалы, необходимые для проведения анализа, приведены в методике 1, III. Кроме того, необходимы:

кислота азотная концентрированная;

кислота соляная концентрированная и 2 М раствор;
кислота бромистоводородная или бром;
кислота винная;
толуол;
этиловый спирт;
сульфид технический, 0,2 М раствор в толуоле.
Триалкилбензиламмонийхлорид (ТАБАХ), 0,2 М раствор
в толуоле готовят, как описано в методике 2, III.
Стандартные растворы золота и серебра (10 мкг/мл) го-
товят, как описано в методиках 1 и 2, III.

Подготовка проб к анализу

К смеси концентрированных кислот (25 мл соляной, 5 мл азотной, 5 мл бромистоводородной или 3—4 капли брома) приливают по каплям 5—10 мл сульфидно-щелочного раствора. Раствор слабо нагревают до полного окисления элементарной серы и удаления брома. Чтобы избежать выделения кремневой кислоты в виде геля, раствор не упаривают. Затем в раствор прибавляют 5 г винной кислоты для связывания сурьмы в виннокислый комплекс. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки водой, перемешивают. Из полученного раствора отбирают две аликвоты по 5—50 мл (в зависимости от содержания золота и серебра) в мерные колбы емкостью 100 мл, разбавляют водой до 50 мл.

В одну мерную колбу приливают 5 мл 0,2 М раствора сульфида в толуоле и экстрагируют на механическом перемешивателе в течение 15 мин. Прибавляют воды до перемещения органического раствора в узкую часть колбы. После расслаивания фаз в органическом экстракте определяют золото атомно-абсорбционным методом.

В другую колбу приливают 5 мл 0,2 М раствора ТАБАХа в толуоле и перемешивают в течение 30 мин. Далее поступают так, как описано при определении золота. В полученном органическом растворе определяют серебро.

Проведение анализа

Величину поглощения линии золота (242,8 нм) и серебра (328,1 нм) измеряют при распылении раствора в пламя, обедненное горючим газом. В качестве фонового раствора используют толуол. Аналитическим параметром служит поглощательная способность или абсолютное поглощение.

Концентрацию золота и серебра в органическом растворе находят по градуировочному графику, построенному в координатах: поглощательная способность (абсолютное поглощение) — концентрация по результатам фотометрирования серии стандартных растворов.

Стандартные растворы содержат 0,25; 0,5; 1,0 мкг/мл золота, и 0,125; 0,25; 0,5 мкг/мл серебра.

Стандартные растворы проводят через стадию экстракции из 2 М растворов соляной кислоты при соотношении органической и водной фаз, равном 1:2.

Подсчет результатов анализа

Содержание золота и серебра в сульфидно-щелочном растворе находят по формуле:

$$x = \frac{C \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot V_0}, \text{ мкг/мл,} \quad (14)$$

где C — концентрация золота (серебра) в органическом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/мл;

V_0 — объем сульфидно-щелочного раствора, взятый для анализа;

V — объем органической фазы, мл;

V_1 — объем раствора, взятый для экстракции.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЗОЛОТА В РАСТВОРАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ АТОМИЗАТОРА ХГА-72 ИЛИ ХГА-74

Сущность метода

Метод анализа основан на измерении поглощения характеристического излучения лампы с полым катодом при прохождении пучка света через поглощающую ячейку. Связь величины поглощения (поглощательной способности) с концентрацией золота устанавливают с помощью стандартов.

Методика предназначена для определения золота в растворах в диапазоне концентраций 0,005—0,015 мкг/мл. Относительное стандартное отклонение 0,05—0,15.

Аппаратура, материалы и реактивы

Спектрометр для атомно-абсорбционных измерений фирмы «Перкин-Эльмер» модели 290, 403 или 503 в комплекте с нагреваемым графитовым атомизатором ХГА-72 или ХГА-74.

Лампа с полым катодом на золото.

Комплект графитовых кювет.

Вода дистиллированная.

Аргон.

Золото металлическое.

Натрий цианистый, 0,4%-ный раствор.

Кислота соляная концентрированная и 2%-ный раствор.

Кислота азотная концентрированная.

Оксид кальция.

Колбы мерные емкостью 25, 50, 100 и 500 мл.

Колбы стеклянные лабораторные емкостью 50, 100 и 500 мл.

Пипетки с делениями на 1, 2, 5 и 10 мл.

Микропипетки на 20 и 50 мкл.

Приготовление стандартных растворов

Способ приготовления головного цианистого стандартного раствора золота приведен в методике 1, IV.

Способ приготовления головного раствора золота в царской водке описан в методике 1, III.

Промежуточные растворы

5 мл головного раствора золота в царской водке (или аликвотную часть цианистого раствора) переводят в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят объем раствора 2%-ным раствором соляной кислоты (или 0,04%-ным раствором цианида) до метки и хорошо перемешивают. 1 мл полученного раствора содержит 100 мкг золота.

Рабочие стандарты готовят в день употребления из промежуточных растворов путем последовательного разбавления стандартного раствора, содержащего 100 мкг/мл золота, до концентраций 10; 1,0, 0,1 мкг/мл соответственно 0,04%-ным раствором цианида или 2%-ным раствором соляной кислоты.

Серию стандартных растворов с концентрацией золота 0,001; 0,005 и 0,015 мкг/мл готовят из раствора, содержащего 0,1 мкг/мл золота.

Проведение анализа

Поступившие на анализ растворы с концентрацией золота от 0,001 до 0,015 мкг/мл никакой предварительной подготовки не требуют.

Атомно-абсорбционный спектрометр настраивают в соответствии с инструкцией к прибору. В табл. 10 и 11 приведены параметры прибора модели 503 фирмы «Перкин-Эльмер», а также условия анализа и режим атомизации проб.

После обжига кюветы стандартные растворы атомизируют в порядке возрастания концентраций. Аналитический сигнал регистрируется на электронном потенциометре (самописце). Для обеспечения наименьшего предела обнаружения и наибольшей точности измерений используют расширение шкалы и демпфирование.

Параметры прибора и условия определения золота

Параметр	Значение параметра
Спектрометр	Модель 503 фирмы «Перкин-Эльмер»
Атомизатор	ХГА-74
Длина волны аналитической линии, <i>нм</i>	242,8
Ширина щели, <i>мм</i>	1
Источник излучения	Лампа с полым катодом
Ток лампы, <i>мА</i>	По паспорту
Инертный газ	Аргон
Объем раствора на одно определение, <i>мл</i>	20
Расширение шкалы	По потребности

Таблица 11

Режим атомизации проб

Цикл	Время, <i>с</i>	Температура, °С
Испарение растворителя	20	100
Озоление	20	500
Атомизация	20	2400
Удаление остатков пробы	5	2500

Подсчет результатов анализа

Для построения градуировочного графика используют серию стандартных растворов, содержащих 0,001—0,005—0,015 мкг/мл золота.

При регистрации сигнала на электронном потенциометре по измеренным значениям величины поглощения (поглощательной способности) для стандартов строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию золота в мкг/мл, а по оси ординат — поглощательную способность.

Допустимые расхождения результатов параллельных определений золота в растворах представлены в табл. 12.

Таблица 12

Допустимые расхождения результатов параллельных определений золота в растворах

Содержание золота в растворах, <i>мкг/мл</i>	Допустимые расхождения, <i>мкг/мл</i>
До 0,005	0,0015
0,005—0,015	0,0025
0,015—0,02	0,0035

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, ЦИНКА, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

Сущность метода

Метод анализа основан на измерении поглощения характеристического излучения лампы с полым катодом при прохождении пучка света через пламя, в которое распыляют анализируемый раствор. Связь величины поглощения (поглощательной способности) с концентрацией металла в растворе устанавливают с помощью стандартов.

Методика предназначена для определения железа, меди, цинка, никеля и кобальта в золотосодержащих растворах: цианистых, кислотных, щелочных, кислых растворах тиомочевины в диапазоне концентраций металлов (мкг/мл): 0,1—10 железа; 0,1—5 никеля; 0,05—20 меди; 0,1—5 кобальта; 0,05—10 цинка.

При определении высоких концентраций металлов растворы разбавляют дистиллированной водой, для меди и цинка используют поворот горелки на 90° относительно оптической оси.

Относительное стандартное отклонение единичного определения 0,03—0,10 в зависимости от определяемых концентраций.

Аппаратура, материалы и реактивы

Атомно-абсорбционный спектрометр типа «Спектр-1», «Сатурн», фирмы «Перкин-Эльмер», модели 303, 403 или 503 (в комплекте).

Лампа с полым катодом на железо.

Лампа с полым катодом на медь.

Лампа с полым катодом на цинк.

Лампа с полым катодом на никель.

Лампа с полым катодом на кобальт.

Пропан-бутановая смесь (бытовой газ).

Колбы мерные емкостью 25, 50, 100, 500 мл.

Колбы стеклянные лабораторные емкостью 50, 100, 200 и 500 мл.

Пипетки с делениями на 1, 2, 5 и 10 мл.

Вода дистиллированная.

Железо-аммонийные квасцы.

Медь металлическая.

Кобальт металлический.

Никель металлический.

Цинк металлический.

Кислота азотная концентрированная и разбавленная 1:1.

Кислота соляная концентрированная, разбавленная 1:1 и 2%-ный раствор.

Приготовление стандартных растворов

Стандартные растворы железа. Готовят следующим образом:

Раствор А. 0,864 г железо-аммонийных квасцов помещают в стакан емкостью 150—200 мл, приливают 20 мл соляной кислоты (1:1) и растворяют на холоде. Раствор переливают в мерную колбу емкостью 100 мл, доливают до метки водой, перемешивают.

1 мл раствора А содержит 1 мг железа. Титр раствора проверяют весовым или объемным методом.

Раствор Б. Отбирают пипеткой 10 мл раствора А в мерную колбу емкостью 100 мл, доливают до метки 2%-ной соляной кислотой, перемешивают.

1 мл раствора Б содержит 100 мкг железа.

Стандартные растворы цинка. Готовят следующим образом:

Раствор А. 0,100 г цинка помещают в стакан емкостью 100—150 мл, приливают 20 мл соляной кислоты (1:1) и растворяют при нагревании. После охлаждения раствор переливают в мерную колбу емкостью 100 мл, доливают до метки водой, перемешивают.

1 мл раствора А содержит 1 мг цинка.

Раствор Б. Отбирают пипеткой 5 мл раствора А в мерную колбу емкостью 100 мл, доливают до метки 2%-ным раствором соляной кислоты, перемешивают.

1 мл раствора Б содержит 50 мкг цинка.

Стандартные растворы меди, кобальта, никеля. Готовят следующим образом:

Раствор А. 0,100 г меди (никеля, кобальта) помещают в стакан емкостью 100—150 мл, приливают 20 мл азотной кислоты (1:1) и растворяют при нагревании. После охлаждения раствор переливают в мерную колбу емкостью 100 мл, доливают до метки водой и перемешивают.

1 мл раствора А содержит 1 мг меди (никеля, кобальта).

Раствор Б. Отбирают пипеткой 10 мл раствора А в мерную колбу емкостью 100 мл, доливают до метки 2%-ным раствором соляной кислоты, перемешивают.

1 мл раствора Б содержит 100 мкг меди (никеля, кобальта).

Проведение анализа

Поступившие на анализ золотосодержащие технологические растворы с концентрациями металлов, лежащими в пределах градуировочных графиков, никакой предварительной подготовки не требуют. Растворы с более высокими концентрациями металлов разбавляют дистиллированной водой или соответствующим «холостым» раствором. Степень

разбавления устанавливают предварительным анализом пробы.

Атомно-абсорбционный спектрометр настраивают в соответствии с инструкцией к прибору. В табл. 13 приведены длины волн аналитических линий, используемых при анализе.

Таблица 13

Длина волн аналитических спектральных линий

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм
железо	248,3
медь	324,7
цинк	213,8
никель	232,0
кобальт	240,7

Нуль прибора устанавливают, распыляя в пламя «холостой» раствор, не содержащий определяемого элемента, или дистиллированную воду. Стандартные растворы распыляют в пламя в порядке возрастания концентрации. После стандарта (или пробы) распылительную систему промывают «холостым» раствором или дистиллированной водой. Для каждого анализируемого раствора производят два-три параллельных измерения. При анализе технологических растворов с содержанием меди и цинка более 5,0 мкг/мл используют поворот горелки на 90° относительно оптической оси.

Подсчет результатов анализа

Для построения градуировочного графика используют серии стандартных растворов, содержащих:

1,0; 3,0; 5,0 и 10 мкг/мл железа, никеля или кобальта;
0,5; 1,0; 3,0 и 5,0 мкг/мл цинка или меди.

При определении цинка и меди с поворотом горелки на 90° относительно оптической оси используют серии стандартных растворов, содержащих:

1,0; 3,0; 5,0; 10 мкг/мл цинка;
1,0; 3,0; 5,0; 10; 20 мкг/мл меди.

По измеренным значениям величины поглощения (поглощательной способности) для стандартов строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию металла в мкг/мл, а по оси ординат — поглощательную способность. При помощи градуировочного графика по известным значениям величины поглощения (поглощательной способности) находят концентрацию металла в растворе.

V. МЕТОДИКИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В НАГРУЖЕННЫХ СОРБЕНТАХ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА, МЕДИ, ЦИНКА, ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В ИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ

Сущность метода

Метод анализа основан на поглощении характеристического излучения свободными атомами элементов. Атомизация осуществляется введением раствора анализируемого элемента в воздушно-пропановое пламя. В качестве источника излучения используется лампа с полым катодом.

Подготовка раствора для проведения атомно-абсорбционного анализа заключается в полном разложении органической основы смолы путем озоления в муфельной печи или мокрого сжигания смесью кислот (серной, азотной) и растворении остатка в царской водке.

Разложение смолы мокрым сжиганием, вследствие трудоемкости и длительности, применяется только в том случае, если определяется серебро, так как при озолении смолы в муфельной печи наблюдаются значительные его потери.

Метод предназначен для определения золота, меди, кобальта, никеля, железа, серебра в концентрациях более 0,5 г/т, цинка — более 0,1 г/т.

Относительное стандартное отклонение 0,05—0,10.

Аппаратура, материалы и реактивы

Аппаратура и материалы, необходимые для проведения анализа, приведены в методике I, III.

Дополнительно необходимы:

кислота азотная концентрированная;

кислота серная, разбавленная 1:1;

кислота соляная концентрированная и 2 М раствор.

Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор золота (100 мкг/мл) готовят, как описано в методике 1, III.

Стандартный раствор серебра (50 мкг/мл) готовят, как описано в методике 2, III.

Стандартные растворы железа, меди, цинка, никеля и кобальта готовят, как описано в методике 7, IV.

Подготовка проб к анализу

Способ 1. Разложение смолы мокрым сжиганием.

Навеску смолы 0,1—2 г помещают в термостойкий стакан емкостью 200—400 мл. Приливают 10—15 мл концентрированной азотной кислоты, 15—30 мл серной кислоты (1:1) и разлагают смолу при сильном нагревании раствора до выделения паров серного ангидрида. Для полного окисления в раствор осторожно по каплям прибавляют концентрированную азотную кислоту до посветления раствора, затем упаривают до влажных солей. Если во время упаривания произошло потемнение раствора, снова прибавляют несколько капель азотной кислоты. После охлаждения в стакан приливают 10—15 мл свежеприготовленной царской водки и растворяют остаток при слабом нагревании. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу емкостью 50—100 мл, приливают 5—10 мл концентрированной соляной кислоты, доводят до метки водой, отфильтровывают через сухой фильтр.

В присутствии больших количеств серебра во время разведения водой возможно помутнение раствора вследствие выделения хлорида серебра. В этом случае к раствору прибавляют 20—30 мл концентрированной соляной кислоты (до растворения мути) и измеряют на определенный объем.

В солянокислом растворе атомно-абсорбционным методом определяют золото, серебро, медь, цинк, железо, никель, кобальт.

При анализе бедных смол (после десорбции) применяют экстракцию золота, как описано в методике 4 (способ 1), IV.

Способ 2. Разложение смолы озолением в муфельной печи.

Навеску смолы 0,1—5 г помещают в фарфоровый тигель № 4, закрывают крышкой, ставят в холодную муфельную печь и озоляют при постепенном повышении температуры до 650—700°C. При озолении больших навесок остаток в тигле перемешивают, растирают пестиком и снова обжигают в муфеле. После охлаждения в тигель прибавляют 10—15 мл свежеприготовленной царской водки, закрывают той же крышкой и растворяют остаток при слабом нагревании. Раствор из тигля переносят в мерную колбу ем-

костью 50—100 мл, прибавляют 5—10 мл концентрированной соляной кислоты, доводят до метки водой и отфильтровывают через сухой фильтр (первые порции фильтрата отбрасывают).

Солянокислый раствор используют для атомно-абсорбционного определения золота, меди, цинка, железа, никеля, кобальта.

Проведение анализа

Величину поглощения линий золота (242,8 нм), серебра (328,1 нм), меди (324,7 нм), цинка (213,8 нм), кобальта (240,7 нм), железа (248,3 нм), никеля (232,0 нм) измеряют при распылении раствора в пламя пропан-воздух. В качестве фона используют 2 М раствор соляной кислоты.

Содержание определяемых элементов в анализируемом растворе находят по градуировочному графику, построенному в координатах: поглощательная способность (абсолютное поглощение) — концентрация элемента.

При высоком содержании элементов анализируемый раствор разбавляют 2 М раствором соляной кислоты.

Стандартные растворы готовят следующих концентраций: для серебра — 0,25; 0,5; 1,0; 3,0 мкг/мл; для золота, меди, кобальта, никеля и железа — 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 мкг/мл; для цинка — 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 мкг/мл.

Целесообразно готовить одну серию смешанных стандартных растворов в мерные колбы емкостью 250—500 мл на 2 М растворе соляной кислоты.

Подсчет результатов анализа

Содержание определяемых элементов в смоле находят по формуле:

$$x = \frac{C \cdot V \cdot V_0}{M \cdot V_1} \cdot 1000 \text{ ,мг/г,} \quad (15)$$

где C — концентрация элемента, найденная по градуировочному графику, мкг/мл;

V — объем анализируемого раствора, мл;

V_0 — общий объем раствора, мл;

M — навеска смолы, г;

V_1 — объем раствора, взятый для экстракции или разведения, мл.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ

Сущность метода

Метод анализа основан на поглощении излучения свободными атомами элементов. Атомизация осуществляется

введением раствора анализируемого элемента в воздушно-пропановое пламя. В качестве источников излучения используются лампы с полым катодом.

Для извлечения золота и серебра из активированного угля применяют последовательную обработку угля царской водкой. Серебро переводят в раствор непосредственной обработкой, золото — после предварительного обжига. Полученные солянокислые растворы используют для атомно-абсорбционного определения золота и серебра.

Методика позволяет определять в активированных углях более 0,2 г/г золота и более 0,1 г/г серебра. Относительное стандартное отклонение 0,05—0,10.

Аппаратура, материалы и реактивы

Аппаратура и материалы, необходимые для проведения анализа, приведены в методике 1, III.

Дополнительно необходимы:

кислота соляная концентрированная и 0,5 М, 2 М растворы;

кислота азотная концентрированная;

сульфоксид или сульфид нефтяные технические, 0,1 М раствор в толуоле.

Стандартные растворы золота (100 и 10 мкг/мл) готовят, как описано в методике 1, III.

Стандартные растворы серебра (50 мкг/мл) готовят, как описано в методике 2, III.

Подготовка проб к анализу

Пробы подготавливают к анализу двумя способами.

Способ 1. Навеску угля 0,1—2 г помещают в стакан емкостью 150—200 мл, приливают 25—40 мл (в зависимости от содержания серебра) свежеприготовленной царской водки, закрывают крышкой и нагревают, доводя до слабого кипения в течение часа. Раствор разбавляют водой и фильтруют через плотный фильтр (синяя лента). Осадок количественно переносят на фильтр и промывают 2—3 раза горячим 0,5 М раствором соляной кислоты, затем 2—3 раза горячей водой.

Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки водой. Солянокислый раствор готов для атомно-абсорбционного определения серебра. При больших содержаниях серебра раствор разбавляют 2 М раствором соляной кислоты.

Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель № 4, помещают в холодную муфельную печь и сжигают при постепенном повышении температуры до 650—700°C. После охлаждения в тигель приливают 10—15 мл свежеприготов-

ленной царской водки, закрывают крышкой и растворяют золото при слабом нагревании. Раствор из тигля переносят в мерную колбу емкостью 50—100 мл, доводят до метки водой, перемешивают и отфильтровывают через сухой фильтр. Раствор готов для атомно-абсорбционного определения золота.

При определении золота в технологических углях после десорбции (бедные угли) применяют экстракцию золота техническим сульфидом или сульфоксидом в толуоле следующим образом. Раствор из тигля переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, приливают 5 мл 0,1 М раствора экстрагента и перемешивают в течение 15 мин. Органический раствор используют для атомно-абсорбционного определения золота.

Способ 2. По этому способу подготовку раствора для определения золота и серебра проводят из разных навесок.

а) Определение золота.

Навеску угля 0,1—1 г в фарфоровом тигле № 4 помещают в холодную муфельную печь и обжигают при постепенном повышении температуры до 650—700°C. Далее анализ проводят, как описано выше в способе 1, со слов: «После охлаждения в тигель приливают» и т. д.

б) Определение серебра.

Навеску угля 0,1—1 г помещают в плоскодонную колбу емкостью 100 мл и обрабатывают 25—40 мл царской водки при нагревании в течение часа. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки водой, перемешивают. Раствор отфильтровывают через сухой фильтр и определяют серебро атомно-абсорбционным методом.

Атомно-абсорбционное определение золота и серебра

Величину поглощения линии золота (242,8 нм) и серебра (328,1 нм) измеряют при распылении раствора в пламя пропан-воздух. В качестве фона используют 2 М раствор соляной кислоты. При анализе органических растворов в качестве фона используют толуол. Содержание золота и серебра в анализируемом растворе находят по градуировочному графику, построенному в координатах: поглощательная способность (абсолютное поглощение) — концентрация определяемого элемента. Стандартные растворы для определения золота готовят следующих концентраций: для органических растворов — 0,25; 0,5; 1,0 мкг/мл, для солянокислых — 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 мкг/мл. Стандартные растворы для определения серебра готовят следующих концентраций: 0,25; 0,5; 1,0; 3,0 мкг/мл.

Содержание золота и серебра в угле находят по формуле (15).

VI. МЕТОДИКА ПРОБИРНО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА В РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Сущность метода

Метод основан на использовании пробирной плавки для концентрирования и отделения золота от сопутствующих элементов, растворении полученного золото-серебряного королька в азотной кислоте с последующим растворением золотой корточкой в царской водке и атомно-абсорбционным определением содержания золота. Методика предназначена для определения золота в рудах и продуктах их переработки с содержанием менее 2 г/т. Относительное стандартное отклонение единичного определения 0,1—0,2.

Аппаратура, материалы и реактивы

Атомно-абсорбционный спектрометр типа «Спектр-1», «Сатурн», модели 303, 403, 503 фирмы «Перкин-Эльмер» и др. в комплекте.

Баллон с пропан-бутаном.

Печь муфельная электрическая с терморегулятором, термомпара с гальванометром.

Тигли фарфоровые № 3.

Колбы мерные емкостью 25, 50, 100, 500 мл.

Пипетки с делениями на 1, 5, 10, 20 мл.

Стаканы стеклянные емкостью 50 мл.

Палочки стеклянные длиной 80 мм, диаметр 3—4 мм.

Воронки конические диаметром 45 мм.

Плита электрическая с асбестом.

Фильтры беззольные диаметром 70 мм.

Вода дистиллированная.

Соляная кислота концентрированная.

Азотная кислота концентрированная и 15%-ная.

Стандартный раствор золота в царской водке готовят, как описано в методике I, III.

Подготовка проб к анализу

Все операции пробирной подготовки проб выполняются по схемам, описанным в методике I, II.

Золото-серебряный корольек, полученный после купелирования, помещают в стакан емкостью 50 мл и обрабатывают при слабом нагревании 15 мл 15%-ной азотной кислоты. Нагревают до прекращения выделения пузырьков газа над корольком.

Осадок отфильтровывают на фильтр с белой лентой диаметром 7 см, промывая стакан и фильтр 3—4 раза горячей водой. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель № 3, подсушивают на плите и сжигают в муфельной печи

при температуре 550—600°C. После охлаждения в тигель добавляют 3—5 мл царской водки, подогревают и смывают в стакан возможно малым количеством воды и вновь упаривают досуха.

В остывший стакан вводят 0,5 мл свежеприготовленной царской водки, смачивая ею дно и стенки стакана, добавляют из пипетки 9,5 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Раствор готов для проведения анализа.

Проведение анализа

Атомно-абсорбционный спектрометр настраивают согласно инструкции к прибору. Линия поглощения золота 242,8 нм. Пламя пропан-воздух или ацетилен-воздух. В качестве фонового раствора используют 5%-ный раствор царской водки (50 мл свежеприготовленной царской водки разбавляют до 1 л дистиллированной водой). Содержание золота находят по градуировочному графику.

Из стандартного раствора В (10 мкг/мл) готовят рабочие стандартные растворы, содержащие 0,1; 0,3; 0,5; 1; 3 и 5 мкг/мл золота, путем его разведения 5%-ным раствором царской водки. Градуировочный график строят, откладывая на оси абсцисс концентрацию золота в мкг/мл, а на оси ординат — поглощательную способность или абсолютное поглощение. Для каждого стандартного раствора производят не менее двух параллельных измерений.

Результаты анализа подсчитывают по формуле:

$$x = \frac{C \cdot V}{M}, \quad (16)$$

где x — содержание золота в пробе, г/т;

C — концентрация золота в растворе, мкг/мл;

V — объем раствора, полученный после растворения королька, мл;

M — навеска пробы, взятая для пробирного анализа, г.

Содержание золота в пробе определяют из двух параллельных навесок.

В табл. 14 приведены допустимые расхождения результатов параллельных определений золота в рудах.

Таблица 14

Допустимые расхождения результатов параллельных определений золота

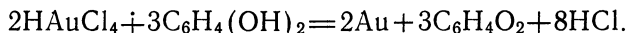
Содержание золота, г/т	Допустимые расхождения результатов параллельных определений, г/т
До 0,1	0,03
0,1—0,3	0,06
0,3—0,5	0,10
0,5—1,0	0,20
1—2	0,30

VII. МЕТОДИКИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Сущность метода

Определение основано на потенциометрическом титровании золота в солянокислом растворе гидрохиноном по реакции восстановления:



Подготовка пробы для анализа заключается в выделении золота из раствора обработкой его серной и азотной кислотами, растворении золота смесью соляной и азотной кислот и последующем потенциометрическом титровании.

Метод рекомендуется для определения золота в растворах в концентрациях более 10 мкг/мл.

Относительное стандартное отклонение единичного определения 0,015.

Аппаратура, материалы и реактивы

РН-метр ЛПМ-60м, рН-340.

Блок автоматического титрования БАТ-12 ЛМ.

Магнитная мешалка.

Магнитный клапан.

Микробюретка на 10 мл с автоматическим нулем.

Электроды: индикаторный—золотая пластинка (l=20 мм, h=5 мм) или проволока (l=20 мм, D=1 мм), сравнения—хлорсеребряный ВЛ-1 М.

Кислота серная концентрированная и 1%-ный раствор.

Кислота азотная концентрированная.

Кислота соляная концентрированная.

Калий фтористый, 10%-ный раствор.

Гидрохинон (парадиоксибензол), 0,05 М и 0,005 М растворы.

Готовят следующим образом: 3 г очищенного реактива помещают в стакан емкостью 500 мл и растворяют в 300 мл 1%-ного раствора серной кислоты. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 1000 мл, доводят до метки тем же раствором кислоты, перемешивают.

Рабочий раствор для титрования (0,005 М) готовят разбавлением основного раствора 1%-ной серной кислотой в 10 раз (100 мл раствора разводят до литра).

Стандартный раствор золота готовят, как описано в методике 1, III.

Подготовка проб к анализу

Для определения золота отбирают аликвотную часть так,

чтобы в отбираемом объеме было не менее 500 мкг золота. Раствор помещают в термостойкий стакан емкостью 200—300 мл, приливают 5—10 мл концентрированной серной кислоты, выпаривают до выделения паров SO_3 . Если анализируется органический раствор, то в момент дымления для разрушения органических веществ по каплям добавляют концентрированную азотную кислоту. После осветления раствора добавление азотной кислоты прекращают и раствор упаривают до обильного выделения паров SO_3 . Стакан охлаждают, смывают внутренние стенки водой, раствор снова упаривают до выделения паров SO_3 . Остаток солей растворяют в 5 мл царской водки, раствор упаривают до влажных солей, приливают 100 мл дистиллированной воды, нагретой до температуры 50—60°C, и 10 мл 10%-ного раствора фторида калия. Раствор готов для потенциметрического титрования.

Проведение анализа

Стакан с раствором помещают на магнитную мешалку, опускают в него электроды, включают тумблер мешалки и дают всей системе прийти в равновесие. Задатчик блока автоматического титрования «заданная точка» устанавливают на 580 мВ, «зону пропорциональности» устанавливают на 4, «время выдержки», равное 10 с, рН-метр и блок автоматического титрования включают последовательно на титрование. Подача раствора осуществляется автоматически. По достижении эквивалентной точки зажигается лампочка «конец титрования» и подача раствора автоматически прекращается.

Расчет результатов анализа

Концентрацию золота рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{V \cdot T \cdot 1000}{V_0}, \text{ мкг/мл}, \quad (17)$$

где V — объем раствора гидрохинона, израсходованный на титрование пробы, мл;

V_0 — аликвотная часть раствора, мл;

T — титр раствора гидрохинона по золоту, г/мл.

Для установления титра раствора гидрохинона по золоту 10 мл стандартного раствора золота помещают в стакан емкостью 250 мл, упаривают до влажных солей, приливают 100 мл горячей воды. Стакан с раствором помещают на магнитную мешалку, и раствор титруют, как рабочую пробу.

Титр раствора гидрохинона по золоту рассчитывают по формуле:

$$T = \frac{m}{V}, \text{ г/мл}, \quad (18)$$

где m — количество золота в титруемом растворе, г;
 V — объем раствора титранта, израсходованного на титрование стандартного раствора золота, мл.

Примечание.

Золотой электрод после каждого титрования промывают водой, помещают в концентрированную серную кислоту и перед титрованием вновь тщательно промывают водой.

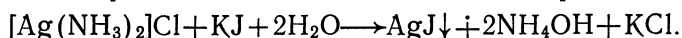
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В МЕДЕЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАХАХ И ЦИНКОВЫХ ОСАДКАХ

Сущность метода

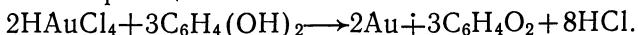
Методика анализа основана на потенциометрическом титровании определяемого элемента, в результате которого измеряется изменение потенциала индикаторного электрода (золотого или серебряного) по отношению к электроду сравнения (каломельному или хлорсеребряному) в зависимости от концентрации определяемого металла в растворе.

Подготовка пробы для анализа заключается в разложении высушенной до постоянного веса навески шлама разбавленной азотной кислотой для извлечения серебра и в последующей обработке нерастворимого остатка смесью соляной и азотной кислот для перевода золота в раствор.

Раствор, содержащий серебро, обрабатывают аммиаком до $pH=7-8$ и определяют серебро в растворе потенциометрическим титрованием с иодистым калием по реакции:



Золото восстанавливают из солянокислого раствора гидробиноном по реакции:



Методика предназначена для определения золота и серебра в медеэлектролитных и цинковых шлахах в концентрациях 0,5—50%. Относительное стандартное отклонение для серебра 0,002—0,004, для золота — 0,003—0,008.

Аппаратура, материалы и реактивы

Аппаратура и материалы, необходимые для проведения анализа, приведены в методике 1, VII. Дополнительно требуются:

электрод индикаторный — серебряная пластинка длиной 20 мм и толщиной 5 мм или проволока длиной 40 мм и диаметром 1 мм; электрод сравнения — хлорсеребряный ВА-1 М. электрод стеклянный — ЭСЛ-41 Г-0,5;

кислота азотная концентрированная, разбавленная 1:1 и 1%-ный раствор без ионов хлора;

кислота соляная концентрированная;

кислота серная разбавленная 1:1;
аммиак разбавленный 1:1;
калий-натрий виннокислый, 25%-ный раствор;
натрий углекислый 0,1 М раствор.

Калий иодистый 0,006 М раствор, готовят растворением 1 г реактива в воде. К раствору добавляют 10 мл 0,1 М раствора углекислого натрия и доводят водой до литра.

Гидрохинон, 0,01 М и 0,0025 М растворы. Готовят разбавлением 0,05 М раствора всдой.

Способ приготовления 0,05 М раствора приведен в методике 1, VII.

Кислота винная.

Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор золота (1 г/л) готовят, как описано в методике 1, VII.

Стандартный раствор серебра готовят следующим образом.

1 г серебра растворяют в 50 мл азотной кислоты (1:1). Раствор переносят в мерную колбу емкостью 1 л, разбавляют дистиллированной водой до 500 мл, приливают 100 мл раствора аммиака (1:1), доводят до метки водой, перемешивают. 1 мл раствора содержит 1 мг серебра.

Подготовка проб к анализу

Навеску шлама 0,5—1 г (в зависимости от содержания металла) помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и растворяют на холоде в 20 мл раствора азотной кислоты (1:1) в присутствии 2—2,5 г винной кислоты до прекращения реакции. Затем раствор подогревают, добавляют 15—20 мл азотной кислоты (плотн. 1,40) небольшими порциями. По окончании растворения шлама раствор фильтруют через два плотных фильтра (синяя лента) с бумажным адсорбентом в колбу емкостью 500 мл. Осадок тщательно промывают горячим раствором 1%-ной азотной кислоты, а затем горячей водой.

В азотнокислый фильтрат, содержащий серебро, приливают 100 мл раствора аммиака 1:1 (раствор А).

Нерастворимый остаток, содержащий остаточное серебро и золото, переносят вместе с фильтром в фарфоровый тигель № 4. Фильтр осторожно озоляют при температуре 650—700°C до полного удаления органической массы. В тигель добавляют 10 мл царской водки и растворяют остаток при слабом нагревании. Раствор с осадком переносят в колбу, в которой растворяли шлам, и упаривают до влажных солей. Добавляют 2 капли царской водки, разбавляют водой до 50 мл, нагревают и оставляют на 4—6 ч для осаж-

дения остаточного серебра. Осадок отфильтровывают через фильтр (белая лента диаметром 5,5 см) в стакан емкостью 250 мл, промывают 1%-ным раствором азотной кислоты и горячей водой (раствор Б).

Воронку с осадком хлорида серебра помещают на колбу с раствором А. Осадок на фильтре обрабатывают 50 мл горячего раствора аммиака (1:1). Фильтр тщательно промывают горячей водой. Фильтрат охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 250—500 мл, доливают водой до метки, перемешивают. Раствор готов для определения серебра методом потенциометрического титрования.

Раствор Б, содержащий золото, упаривают до влажных солей, приливают 50 мл горячей воды ($\sim 50^\circ\text{C}$). Раствор готов для определения золота методом потенциометрического титрования.

Проведение анализа

Потенциометрическое определение серебра проводится следующим образом.

Часть раствора 10—25 мл (в зависимости от содержания серебра) помещают в стакан для титрования. В раствор добавляют 10 мл 25%-ного раствора калия-натрия виннокислого и воды до объема примерно 60 мл. Стакан с раствором помещают на магнитную мешалку, включают тумблер мешалки. Добавляют каплю соляной кислоты для создания хлоридно-аммиачного комплекса, устанавливают в растворе $\text{pH}=7-8$ добавлением азотной кислоты (1:1) по каплям. pH раствора измеряется потенциометрически.

Задатчик блока автоматического титрования «заданная точка» устанавливают на 100 мВ, «зону пропорциональности» на 2—2,5, время выдержки 10 с, pH -метр и блок автоматического титрования включают последовательно на титрование.

Подача раствора осуществляется автоматически. По достижении эквивалентной точки зажигается лампочка «конец титрования» и подача раствора автоматически прекращается. Отсчитывают количество мл раствора иодистого калия, израсходованного на титрование серебра.

Содержание серебра в пробе рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{V \cdot T \cdot V_0 \cdot 100}{M \cdot V_1} \% , \quad (19)$$

где V — объем титранта, израсходованного на титрование пробы, мл;

T — титр раствора иодистого калия по серебру, г/мл;

M — навеска, г;

V_0 — общий объем раствора, мл;

V_1 — часть раствора, взятая для титрования, мл.

Для установления титра иодистого калия отбирают 10 мл

стандартного раствора серебра в стакан емкостью 250 мл, приливают 10 мл раствора аммиака (1:1), 50 мл воды, 10 мл 25%-ного раствора калия-натрия виннокислого, каплю соляной кислоты. Устанавливают рН раствора, равное 7—8, добавлением азотной кислоты (1:1) по каплям. Стандартный раствор серебра титруют, как рабочую пробу.

Титр раствора иодистого калия по серебру рассчитывают по формуле (18).

Потенциометрическое определение золота проводится следующим образом. Стакан с раствором золота помещают на магнитную мешалку, опускают электроды в раствор, включают тумблер мешалки и дают всей системе прийти в равновесие. Задатчик блока автоматического титрования устанавливают на 400 мВ, «зону пропорциональности» устанавливают на 4, время выдержки 10 с, рН-метр и блок автоматического титрования включают последовательно на титрование. По достижении эквивалентной точки зажигается лампочка «конец титрования» и подача раствора автоматически прекращается. Отсчитывают количество раствора гидрохинона, израсходованного на титрование золота.

Содержание золота в пробе рассчитывают по формуле (19)*.

Для установления титра гидрохинона отбирают 5 и 20 мл стандартного раствора золота в стаканы емкостью 250 мл. Аликвоту 20 мл выпаривают до влажных солей. Приливают 100 мл горячей воды. Стакан с раствором помещают на магнитную мешалку и титруют раствор, как рабочую пробу. Стандартный раствор с содержанием золота 5 мг титруют 0,0025 М раствором гидрохинона, раствор с содержанием 20 мг золота — 0,01 М раствором.

Титр раствора гидрохинона рассчитывают по формуле (18).

* В этом случае Т — титр раствора гидрохинона по золоту, г/мл.

VIII. МЕТОДИКИ ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРО- МЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В РУДАХ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В РУДАХ

Сущность метода

Метод основан на электрохимическом концентрировании золота на графитовом электроде и последующем анодном растворении его при линейном изменении потенциала электрода. Определению золота мешают большие количества железа, меди, сурьмы, висмута, свинца, теллура. Для отделения золота применяют экстракцию его раствором дибутилсульфида. Полярографическое определение золота проводят в растворе 0,2 М КВг в 0,5 М HCl после разрушения органической фазы. Определяемые содержания золота более 0,001 г/т. Относительное стандартное отклонение 0,10—0,20.

Аппаратура, материалы и реактивы

Полярограф марки ППТ-1, LP-60, LP-7 и др.

Электромагнитная мешалка.

Секундомер.

Механический перемешиватель типа АП-1.

Шприц медицинский емкостью 5—10 мл.

Электролитическая ячейка: стеклянный химический стакан емкостью 50 мл с крышкой из плексигласа и мостиками, заполненными насыщенным раствором хлористого калия.

Электроды каломельные.

Электроды графитовые, пропитанные смесью парафина и полиэтилена (3:1). Торец электрода полируется до зеркального блеска на матовом стекле и фильтровальной бумаге.

Баллон с аргоном.

Вода бидистиллированная.

Кислота соляная концентрированная.

Кислота азотная концентрированная.

Калий хлористый, насыщенный раствор и 2%-ный раствор.

Калий бромистый, 0,2 М раствор в 0,5 М растворе соляной кислоты.

Толуол.

Дибутилсульфид, 0,2 М раствор в толуоле.

Стандартный раствор золота в царской водке (10 мкг/мл) готовят, как описано в методике 1, III.

Подготовка проб к анализу

Навеску пробы 2—25 г помещают в фарфоровую лодочку или чашку и обжигают при температуре 600—700°C в течение 1—2 ч при постепенном разогревании муфеля. Обожженную навеску переносят в стакан емкостью 250—500 мл, приливают 30—60 мл царской водки, закрывают крышкой и растворяют золото при слабом нагревании и периодическом перемешивании в течение 1,5—2,5 ч. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100—200 мл и доводят до метки раствором 1 М соляной кислоты. Отфильтровывают нерастворимый остаток и берут часть раствора, содержащего 0,001—1 мкг золота, в коническую колбу емкостью 100—200 мл, прибавляют 5 мл 0,2 М раствора дибутилсульфида в толуоле и экстрагируют золото 30 мин на механическом перемешивателе. Органический слой поднимают в узкую часть колбы раствором 1 М соляной кислоты и отбирают 4 мл его в электролизер. В органический раствор прибавляют 2 капли 2%-ного раствора хлористого калия и выпаривают при слабом нагревании до влажных солей. Прибавляют 2 мл царской водки и снова выпаривают до влажных солей, которые растворяют в 5 мл раствора 0,2 М бромистого калия в 0,5 М растворе соляной кислоты.

Проведение анализа

Золото электролитически концентрируют при потенциале —0,6 В (н. к. э.) в течение 1—10 мин, перемешивая раствор с помощью электромагнитной мешалки. Деаэрируют раствор потоком аргона. После электролиза выключают мешалку и через 15 с регистрируют поляризационную кривую анодного растворения золота от +0,2 В со скоростью поляризации электрода 0,005—0,010 В/с. Потенциал максимума пика растворения золота около +0,6 В. Концентрацию золота определяют методом добавок.

Результаты анализа рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{C \cdot V_0}{M \cdot \bar{V}}, \quad (20)$$

где x — содержание золота в пробе, г/т;
 C — содержание золота в полярографируемом растворе, мкг;
 V_0 — общий объем раствора, полученный после разложения пробы, мл;
 M — навеска пробы, г;
 V — часть раствора, взятая для экстракции, мл.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В РУДАХ

Сущность метода

Метод основан на электрохимическом концентрировании серебра на графитовом электроде и последующем анодном растворении его при линейном изменении потенциала электрода. Определению серебра мешают золото, медь, железо, сурьма, висмут. Для отделения серебра его экстрагируют из азотнокислых растворов дибутилсульфидом. Для реэкстракции и полярографирования серебра применяется раствор 1 М NH_4OH . Определяемые содержания серебра более 0,01 г/т. Относительное стандартное отклонение 0,06—0,10.

Аппаратура, материалы и реактивы

Аппаратура и материалы, необходимые для проведения анализа, приведены в методике 1, III.

Вода бидистиллированная.

Кислота плавиковая концентрированная.

Кислота азотная концентрированная и 3 М раствор, не содержащие ионов хлора.

Кислота серная, разбавленная 1:1.

Толуол.

Дибутилсульфид, 0,2 М раствор в толуоле.

Аммиак концентрированный и 1 М раствор.

Калий азотнокислый, насыщенный раствор.

Стандартный раствор серебра (10 мкг/мл) готовят, как описано в методике 2, III.

Подготовка проб к анализу

Навеску пробы 2—10 г помещают в платиновую чашку, прибавляют 20—40 мл плавиковой кислоты и выпаривают до влажных солей при слабом нагревании. Затем прибавляют 20 мл азотной и 5 мл серной кислот, перемешивают, выпаривают до влажных солей и растворяют в 3 М азотной кислоте. Раствор пробы с осадком переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки раствором 3 М азотной кислоты и перемешивают. Часть раствора, содержащего 0,01—1,0 мкг серебра, отфильтровывают, отбирают 5—20 мл его в делительную воронку, прибавляют 5 мл 0,2 М

раствора дибутилсульфида и экстрагируют в течение 3 мин. Органическую фазу промывают два раза 3 М азотной кислотой. Затем серебро реэкстрагируют 5 мл 1 М раствора аммиака 3 мин. Водную фазу переносят в электролизер.

Проведение анализа

Серебро электролитически концентрируют при потенциале $-0,4$ В в течение 2—10 мин, перемешивая раствор с помощью электромагнитной мешалки. Деаэрируют раствор потоком аргона. После электролиза серебра выключают мешалку и через 15 с регистрируют поляризационную кривую анодного растворения со скоростью поляризации электрода 0,005; 0,010 В/с. Потенциал максимума пика растворения примерно $-0,05$ В. Концентрацию серебра определяют методом добавок. Стандартный раствор, содержащий 10 мкг/мл серебра, проводят через стадии экстракции и реэкстракции.

Содержание серебра в пробе рассчитывают по формуле (20).

IX. МЕТОДИКА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА В РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Сущность метода

Метод основан на отделении золота от мешающих элементов осаждением его на теллуре, активированном угле или экстракцией раствором дибутилсульфида в толуоле и последующем фотометрировании окрашенного комплекса золота с кристаллическим фиолетовым. Максимум светопоглощения комплекса находится в области 540 нм. Для стабилизации окрашенного комплекса золота с кристаллическим фиолетовым применяют ацетон.

Метод позволяет определять золото в рудах и продуктах их переработки при содержаниях более 0,1 г/т. Относительное стандартное отклонение единичного определения 0,1—0,2.

Аппаратура, материалы и реактивы

Колориметр фотоэлектрический (ФЭК-56, ФЭК М-56, ФЭКН-57, ФЭК-60 и др.).

Цилиндры или пробирки с притертыми пробками емкостью 50 мл.

Пробирки с притертыми пробками емкостью 10 мл.

Кислота соляная концентрированная, разбавленная 1:9, 1:1 и 1 М, 2 М растворы.

Кислота азотная концентрированная.

Кислота винная.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Гидразин солянокислый, 10%-ный раствор.

Олово двухлористое, 10%-ный раствор в соляной кислоте (1:9).

Железо хлорное, 2,5%-ный раствор в соляной кислоте (1:1).

Раствор теллура, 0,1%-ный. 0,1 г металлического теллура растворяют в 10 мл концентрированной соляной кислоты с

5—6 каплями азотной кислоты при слабом нагревании. После растворения доводят объем до 100 мл.

Толуол.

Дибутилсульфид, 0,2 М раствор в толуоле.

Ацетон.

Активированный уголь (карболен) измельченный.

Стандартный раствор золота (5,0 мкг/мл) готовят, как описано в методике 1, III.

Проведение анализа

В зависимости от состава анализируемых продуктов анализ проводится одним из описанных ниже способов.

Способ 1. Руды и продукты их переработки.

Навеску материала 2—25 г (в зависимости от содержания золота и представительности навески) помещают в фарфоровую чашку или лодочку и обжигают в муфельной печи в течение 1—2 ч при температуре 650—700°C. Затем навеску переносят в термостойкий стакан емкостью 250—500 мл и растворяют в 30—60 мл царской водки в течение 1,5—2 ч при слабом нагревании и периодическом перемешивании пробы. Раствор выпаривают до влажных солей, растворяют соли при нагревании в соляной кислоте (1:9). Замеряют на объем 100—250 мл, доводя до метки этой же кислотой. Берут аликвоту 10—100 мл (в зависимости от содержания золота), прибавляют 2 мл раствора теллура, немного фильтробумажной массы, 15 мл солянокислого гидразина, нагревают до кипения и осаждают золото на теллуре хлоридом олова. Хлористое олово прибавляют для восстановления железа, а также дополнительно примерно 5 мл — для восстановления золота. Выдерживают на бане 30—40 мин, отфильтровывают через плотный фильтр, промывают 5—6 раз горячей соляной кислотой (1:9). Осадок золота и теллура растворяют на фильтре 3—4 мл царской водки, фильтр промывают 4—5 раз горячей водой. Фильтрат собирают в стакан емкостью 50 мл и упаривают на водяной бане досуха. Остаток смачивают 4 каплями царской водки, разбавленной водой (1:1), добавляют 1 мл хлорного железа, 1 каплю пергидроля. Раствор упаривают на плитке до половины объема, добавляют 1,25 мл соляной кислоты (1:1) и три капли пергидроля, охлаждают, переводят в цилиндр для колориметрирования, доводят водой до 20 мл. К раствору прибавляют 1 мл кристаллического фиолетового, 10 мл толуола и экстрагируют в течение минуты. Отбирают с помощью шприца 7 мл толуольного экстракта в пробирки с притертой пробкой, куда предварительно налито 3 мл ацетона, хорошо перемешивают. Измеряют светопоглощение полученного раствора на фотоколориметре с зеленым светофильтром (максимум — 680 нм).

симум светопропускания 584 нм). Содержание золота в мкг находят по калибровочной кривой.

Калибровочную кривую строят по результатам фотометрирования толуольных вытяжек, содержащих от 0 до 10 мкг золота. Для построения калибровочного графика отбирают 0,2; 0,4; 0,6; 1; 1,4; 2 мл стандартного раствора (5 мкг/мл) в стаканчики емкостью 50 мл, добавляют 1,25 мл соляной кислоты (1:1) и далее, как описано выше. Раствором сравнения служит толуольная вытяжка с нулевым содержанием золота.

Способ 2. Сурьмяные руды и продукты их переработки.

Навеску материала 2—10 г в фарфоровой чашке или лодочке помещают в холодную муфельную печь и обжигают при постепенном повышении температуры до 650—700°C. Навеску периодически перемешивают. Обожженную навеску помещают в колбу или стакан емкостью 250 мл, приливают 25—30 мл царской водки и растворяют золото при слабом нагревании и перемешивании раствора с осадком. В раствор добавляют 5 г винной кислоты для связывания сурьмы и разбавляют водой. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки водой, выливают в стакан, где растворялась проба, и фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу. Из фильтрата отбирают аликвоту 5—50 мл (в зависимости от содержания золота), помещают в делительную воронку емкостью 100 мл, прибавляют 5 мл 0,2 М раствора дибутилсульфида в толуоле и перемешивают в течение 3 мин. Органический слой трижды промывают 10 мл 2 М раствора соляной кислоты в течение 2 мин. Часть экстракта помещают в стакан емкостью 50 мл и выпаривают досуха на водяной бане. Приливают 2 мл царской водки и повторяют выпаривание. Остаток смачивают 4 каплями царской водки (1:1) и далее, как описано в способе 1.

Способ 3. Пробы, содержащие большие количества сурьмы и углистых веществ.

Навеску пробы 2—10 г помещают в стакан емкостью 250 мл и растворяют в 25—30 мл царской водки при нагревании в течение 1,5—2 ч. В раствор прибавляют 5 г винной кислоты, разбавляют горячей водой до 100 мл, добавляют 0,5 г измельченного активированного угля. Золото на угле сорбируют при слабом нагревании и перемешивании раствора с осадком в течение 30 мин. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, с добавлением бумажной массы, промывают горячим раствором 1 М соляной кислоты 2—3 раза, затем горячей водой. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель № 4 и сжигают в муфельной печи при посте-

пенном повышении температуры до 650—700°C. Осадок из тигля переносят в стакан емкостью 250 мл, приливают 30 мл царской водки и растворяют золото при слабом нагревании в течение 30 мин. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят водой до метки, выливают в стакан, где растворялось золото, фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу. Аликвоту 5—50 мл помещают в делительную воронку, проводят экстракцию и дальнейшую подготовку пробы, как описано выше в способе 2.

Подсчет результатов анализа

Содержание золота в анализируемой пробе (x) находят по формуле:

$$x = \frac{C \cdot V_0}{M \cdot V}, \text{ г/т,} \quad (21)$$

где C — содержание золота, найденное по калибровочному графику, мкг;

M — навеска, г;

V_0 — общий объем раствора, мл;

V — объем раствора, взятый для анализа, мл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Под ред. И. Ф. Барышникова. М., «Металлургия», 1968.
2. Руководство по аналитической химии. М., «Мир», 1975.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., «Химия», 1971.
4. Бусев А. И., Иванов В. М. Аналитическая химия золота. М., «Наука», 1973.
5. Пятницкий И. В., Сухан В. В. Аналитическая химия серебра, М., «Наука», 1975.
6. Блюм И. А., Ульянова И. А. Сб. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 7, М., Госгеолтехиздат, 1963.
7. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., «Наука», 1966.
8. Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Л., «Химия», 1971.
9. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия, М., «Мир», 1976.
10. Нормы допустимых расхождений между результатами анализов продуктов золотодобывающей промышленности на содержание золота и серебра, М., «Циницветмет», 1976.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Предисловие	3
I. Общие требования к методам анализа	4
II. Методики пробирного определения золота в рудах и некоторых продуктах металлургического производства	5
1. Определение золота в рудах и продуктах переработки руд	5
2. Определение золота в сурьмяных продуктах	10
3. Определение золота и серебра в железном скрапе	13
4. Определение пробы самородного золота	15
III. Методики атомно-абсорбционного определения золота и серебра в рудах, продуктах обогащения и некоторых продуктах металлургической переработки	18
1. Определение золота в рудах, концентратах и хвостах обогащения	18
2. Определение серебра в рудах, концентратах и хвостах обогатительных фабрик	24
3. Определение золота и серебра в черновой меди	26
4. Определение серебра в продуктах с высоким содержанием сурьмы и железа	29
IV. Методики атомно-абсорбционного определения золота, серебра и сопутствующих им металлов в технологических растворах	32
1. Определение золота и серебра в рабочих цианистых растворах	32
2. Определение золота в сбросных и оборотных цианистых растворах	35
3. Определение золота в растворах сложного химического состава	37
4. Определение золота в биологических растворах бактериального выщелачивания	39
5. Определение золота и серебра в сульфидно-щелочных сурьмяных растворах	41
6. Определение малых содержаний золота в растворах с применением атомизатора ХГА-72 или ХГА-74	43
7. Определение железа, меди, цинка, никеля и кобальта в золотосодержащих растворах	46
V. Методики атомно-абсорбционного определения золота и серебра в нагруженных сорбентах	49
1. Определение золота, серебра, меди, цинка, железа, никеля и кобальта в ионообменных смолах	49
2. Определение золота и серебра в активированных углях	51
VI. Методика пробирно-атомно-абсорбционного определения золота в рудах и продуктах переработки	54
VII. Методики потенциометрического определения золота и серебра	56
1. Определение золота в технологических растворах	56

2. Определение золота и серебра в медьэлектролитных шлаках и цинковых осадках	58
VIII. Методики инверсионно-вольтамперометрического определения золота и серебра в рудах	62
1. Определение золота в рудах	62
2. Определение серебра в рудах	64
IX. Методика фотоколориметрического определения золота в рудах и продуктах их переработки	66
Литература	70

Редактор Р. Л. Тимощенко

Сдано в набор и подписано в печать 11 декабря 1978 г.
 Формат 60×90^{1/16}. Уч.-изд. л. 4,6. Бумага тип. № 2. Тираж 500. Зак. 1502.
 НЕ 12719. Цена 45 коп.

Типография «Восточно-Сибирская правда», Иркутск, 1 Советская, № 109.

Цена 45 коп.

Сканирование - Беспалов
DjVu-кодирование - Беспалов

