

УДК 543.544:543.42:546.59

СОРБЦИОННО-АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА, ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТА ПСТМ-3Т

**И.Е. Васильева¹, Ю.Н. Пожидаев², Н.Н. Власова³,
М.Г. Воронков³, Ю.А. Филипченко⁴**

¹ Учреждение Российской академии наук Институт геохимии имени А.П. Виноградова
Сибирского отделения РАН
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1а
vasira@iqc.irk.ru

²Иркутский государственный технический университет
664074 Иркутск, ул. Лермонтова, 83

³ Учреждение Российской академии наук Институт химии имени А.Е. Фаворского
Сибирского отделения РАН
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

⁴ ФГУГП «Читагеологоразведка»
672026 Чита, ул. Геологическая, 8

Поступила в редакцию 11 января 2010 г.

Разработаны две методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием фотографической и фотоэлектрической регистрации спектров. Предложены условия проведения сорбции металлов на кремнийорганический сорбент ПСТМ-3Т из растворов, полученных двумя способами кислотного разложения проб. Пределы количественного определения составили для Au, Pd 0,001 г/т и Pt 0,01 г/т.

Ключевые слова: сорбционно-атомно-эмиссионный анализ, золото, платина, палладий, кремнийорганический сорбент ПСТМ-3Т, горные породы, руды.

Васильева Ирина Евгеньевна – заведующая лабораторией оптического спектрального анализа и стандартных образцов Института геохимии имени А.П. Виноградова СО РАН, доктор технических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия, спектральные методы анализа.

Автор более 140 публикаций.

Пожидаев Юрий Николаевич – профессор кафедры химии Иркутского государственного технического университета, доктор химических наук.

Область научных интересов: химия элементоорганических соединений.

Автор более 160 публикаций.

Власова Наталья Николаевна – главный научный сотрудник Института химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН, доктор химических наук, профессор

Область научных интересов: химия кремнийорганических соединений.

Автор более 350 публикаций.

Воронков Михаил Григорьевич – советник РАН, Институт химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН, академик РАН.

Область научных интересов: химия элементоорганических соединений, биоорганических соединений кремния и серы.

Автор более 1500 работ.

Филипченко Юрий Андреевич – главный геофизик ФГУПП «Читагеологоразведка», кандидат геолого-минералогических наук.

Область научных интересов: структурное картирование, геофизические и геохимические методы поисков твёрдых полезных ископаемых.

Автор более 50 публикаций.

Введение

Проведение поисковых геологоразведочных работ на золото и платиновые металлы (ПМ) предусматривает использование аналитических методик, которые имеют пределы обнаружения на уровне или ниже кларка этих металлов при условии выполнения тысяч анализов за короткий срок. Так как рутинные высокопроизводительные инструментальные методы в прямом анализе не способны обеспечить требуемые пределы обнаружения этих металлов, необходимой стадией аналитического процесса является их отделение от макрокомпонентов пробы с применением таких приёмов как соосаждение, экстракция или сорбция из конечных растворов после спекания, сплавления или кислотного разложения горных пород, руд, концентратов и т.д. [1-3]. Традиционно в лабораториях геологических организаций для обеспечения аналитическими данными геохимических методов поисков наряду с пробирным анализом [1-4] и экстракционно-атомно-абсорбционной спектрометрией [1-5], появившейся в арсенале аналитиков значительно позднее, чем дуговой атомно-эмиссионный анализ, используются различные варианты атомно-эмиссионного определения золота с предварительным концентрированием золота на берёзовый активированный уголь (БАУ), так называемая спектрозолотометрия (СЗМ) [6-7].

Основой сорбционно-атомно-эмиссионного анализа геологических образцов на золото является Сафроновский метод [6]. Он предусматривает выполнение следующих аналитических процедур:

1. неполное кислотное разложение царской водкой аналитической навески (8-15 г) твердого образца;
2. сорбция золота на 200-500 мг берёзового активированного угля;
3. атомно-эмиссионный анализ (АЭА) концентратов при дуговом возбуждении спектров способом испарения из канала электрода или вдувания-просьпки с визуальной или инструментальной обработкой спектров.

Предел обнаружения методик с концентрированием золота на БАУ составляет $2\cdot 5\cdot 10^{-7}$ мас. %, несколько превышая кларк золота – $1,8\cdot 10^{-7}$ мас. % [8]. Относительное стандартное отклонение (s_r) $\geq 0,5$ и соответствует полуколичественным результатам или V категории Классификации методик лабораторного анализа по точности результатов [9]. Сравнение результатов методик с концентрированием зо-

лота на БАУ и данных, полученных различными методами анализа, а также сопоставление результатов аттестационных исследований стандартных образцов золотосодержащих руд и продуктов их переработки показали, что эти методики характеризуются большими погрешностями [10].

Неоднократно предпринимались попытки заменить АЭА с визуальной расшифровкой спектров рентгенофлуоресцентным анализом [3], атомно-эмиссионной или масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой [3, 4, 11]. Однако после изменения способа измерения методики при массовом анализе уступают сорбционно-атомно-эмиссионному анализу по производительности и доступности оборудования, но, в первую очередь, по стоимости элементно-определения.

Необходимо отметить, что суммарная погрешность аналитического результата обусловлена неоднородностью распределения золота или ПМ в природных образцах и вкладами погрешностей трёх необходимых аналитических процедур: разложения пробы, концентрирования ПМ, измерения массовой доли при атомно-эмиссионном или любом другом инструментальном окончании анализа. Поэтому разработка востребованной на этапе поисково-оценочных геологоразведочных работ экспрессной сорбционно-атомно-эмиссионной методики является актуальной задачей.

С этой целью нами были разработаны две методики сорбционно-атомно-эмиссионного анализа геологических проб на золото, платину и палладий с улучшенными метрологическими характеристиками [12, 13]. При разработке методик была поставлена задача улучшения пределов обнаружения и снижения погрешности этапа сорбционного концентрирования золота, платины и палладия за счёт замены активированного угля кремнийорганическим сорбентом ПСТМ-3Т. Уменьшение погрешности атомно-эмиссионного окончания анализа реализовано при переходе с фотографической на фотоэлектрическую регистрацию спектров и их компьютерную обработку.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кремнийорганический сорбент ПСТМ-3Т ($C_7H_{14}N_2O_3SSi_2$)_n – поли бис-(3-силесквиоксанилпропил)тиомочевина [14] – представляет собой гранулы сферической фор-

мы с размером частиц 0,7-0,15 мм белого цвета. Суммарный объем пор (V_{Σ}), характеризующий ёмкость сорбентов, для ПСТМ-3Т составляет 3,53 см³/г, существенно превышая этот показатель для БАУ ($V_{\Sigma} = 1,50$ см³/г) и отечественных активированных углей, для которых эта величина меняется от 1,1 до 2,38 см³/г [15].

Благодаря силсесквиоксановой сшитой структуре сорбент ПСТМ-3Т обладает высокой химической и термической стабильностью. Он нерастворим в концентрированной серной, азотной и хлористоводородной кислотах при температуре около 100 °С. Его применение не требует отгонки азотной кислоты и перевода всех солей в хлориды после разложения порошковых проб смесью кислот. Сорбент не разлагается при нагревании до 270 °С, при прокаливании теряет в массе до 40 %, оставаясь механически прочным, сыпучим и удобным для экспрессного атомно-эмиссионного окончания анализа по способу вдувания-просыпки [3, С. 401-424]. Сорбционная ёмкость ПСТМ-3Т в 3 М составляет по золоту (III) – 450 мг/г, платине (IV) – 120, палладию (II) – 160 мг/г. По этому показателю ПСТМ-3Т не уступает таким известным органическим комплексообразующим сорбентам как ПОЛИОРГС-VI [16], ПОЛИОРГС-X [17], ПОЛИОРГС-XI-н [18], ПОЛИОРГС-17-н [19, 20], SRAFION NMRR [16], сорбентам на основе макропористого сополимера стирола с дивинилбензолом и различных пара-замещенных анилина [21]. На полноту извлечения сорбентом ПСТМ-3Т благородных металлов не влияет присутствие в рас-

творе: меди до 70 г/л; никеля, свинца, кобальта, хрома до 100 г/л; железа до 40 г/л; щелочных и щелочно-земельных элементов до 150 г/л.

Получение концентратов металлов на сорбенте ПСТМ-3Т

Из известных способов химической подготовки проб нами были использованы две схемы (рис. 1): неполное разложение с царской водкой и полное кислотное разложение с доплавлением нерастворимого осадка с пероксидом натрия и углекислым натрием (4:1). Из полученного после разложения пробы фильтрата, разбавленного горячей водой, проводили сорбцию золота и ПМ на кремнийорганический сорбент ПСТМ-3Т в течение 1 часа при температуре 70° С, перемешивании на активаторе с регулируемым электронагревом и поддержании кислотности раствора. Исходная масса добавляемого в фильтрат сорбента составляла ~200 мг, отбор которого проводили мерным совочком. Предварительно сорбент измельчали в фарфоровой ступке до крупности менее 0,03 мм. После проведения сорбции концентраты отфильтровывали из горячих растворов и промывали 0,2 М раствором HCl. Фильтры с сорбентом помещали в фарфоровые тигли № 3 и озоляли в муфельной печи в течение 1,5 часов при температуре 600 °С. Полученные концентраты проб, поступающих на анализ, аттестованных смесей для градуировки (АС) и стандартных образцов (СО) имели массу 100-150 мг.

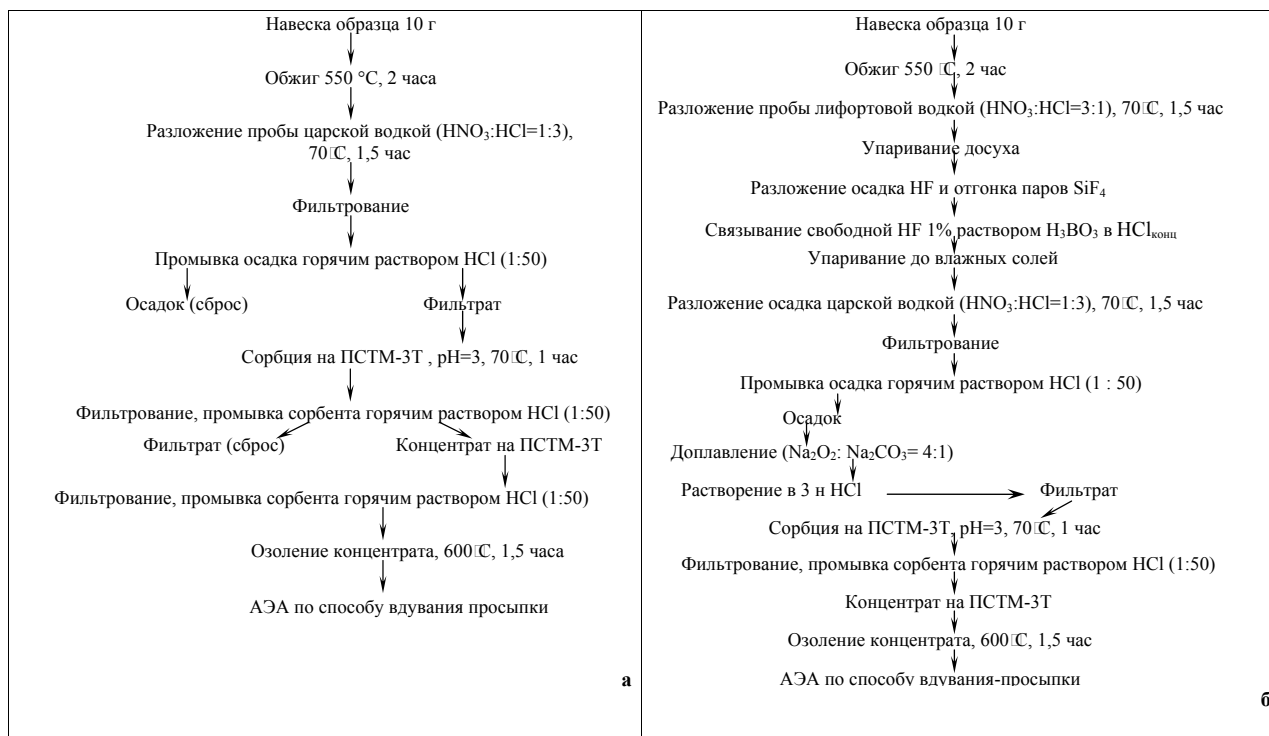


Рис.1. Схемы подготовки концентратов на сорбенте ПСТМ-3Т: а – при неполном разложении проб для определения золота [12]; б – при полном разложении проб для одновременного определения золота, платины и палладия [13]

При выполнении сорбционно-атомно-эмиссионного анализа рядовых геологических проб по методике [12] неоднократно одновременно с золотом были обнаружены платина и палладий. Если потери золота при неполном способе разложения проб и концентрировании на сорбент ПСТМ-3Т не превышала 10 %, то их величина для платины, нередко входящей в каркас породообразующих минералов [22, 23], достигала 70-100 %. Поэтому при одновременном определении золота, платины и палладия необходимо было проводить концентрирование после полного разложения проб [13]. В рекомендуемых условиях сорбции степень извлечения платины из растворов реальных проб составила более 90 %, а палладия – более 95%.

Спектральное оборудование при фотоаграфической (1) и фотоэлектрической (2) регистрации спектра

(1) Полученные после озоления концентраты градуировочных и стандартных образцов, контрольных и исследуемых проб массой (~50-70 мг) делили на две равные части. Спектры концентратов получали в дуге переменного тока 20 А с использованием экспрессного спо-

соба введения проб в дуговой разряд – способ вдувания-просыпки (полуавтомат АИ-3) в течение 20 с и регистрировали на фотопластинки (спектрографические тип I или ЭС) на спектрографе СТЭ-1 (обратная дисперсия 0,37 нм и 0,47 нм/мм) [12].

(2) Фотоэлектрическая регистрация спектров концентратов выполнена также на спектрографе СТЭ-1 с использованием многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС и аппарата для вдувания-просыпки "Поток" с электродуговым генератором "Шаровая молния" [24]. Управление режимами получения спектров выполнялось программой "Просыпка" [24]. Регистрацию и обработку спектров осуществляли в программе АТОМ 3.1. Зарегистрированные участки спектров с линиями Au 267,59 нм и Au 264,14 нм и градуировочные графики $\lg I = \lg(I_{\text{п+ф}} - I_{\text{ф}}) \sim f(\lg C)$ с указанием их статистических параметров показаны на рис. 2.

Аналитические линии и диапазоны определяемых содержаний золота, платины и палладия приведены в табл. 1. Опция расчёта концентраций по группе линий аналита реализована в программе АТОМ и была использована для расширения диапазона определяемых содержаний и учёта влияния возможных спектральных помех на линии золота (табл. 2).

Таблица 1

Аналитические линии и диапазоны определяемых содержаний золота, платины, палладия при фотоаграфической и фотоэлектрической регистрации спектров

Длина волны, нм	Диапазон определяемых содержаний, г/т		Длины волн линий мешающих элементов, нм
	фотоаграфическая регистрация	фотоэлектрическая регистрация	
Au 267,595	< 0,001 – 0,03	0,001 – 8	W 267,586 U 267,591 Nb 267,594 Co 267,598
Au 242,795	< 0,001– 0,3		Молекулярная полоса SiO
Au 312,278		0,015 – 10	
Au 274,826	0,05 – 1	0,1 – 10	Cr 274,83 W 274,80
Au 264,149	0,3 – 5	0,3 – 10	
Au 238,775	1 – 60		
Au 268,871	5 – 100		V 268,872
Pt 265,9454	0,01 – 1	0,01 – 3	Fe 265,924 Ru 265,962
Pt 306,471	0,01 – 1	0,01 – 5	Ru 306,484 Ni 306,462 Ti 264,663
Pt 265,085	0,15 – 7	0,1 – 10	Pb 265,04
Pt 262,803	0,2 – 10		Bi 262,791
Pd 324,270	0,001 – 0,07	0,001 – 0,2	Ni 324,306 Ti 324,199
Pd 302,791	0,015 – 5	0,01 – 10	Zr 302,804
Pd 325,164	0,02 – 7	0,02 – 10	Cr 325,158 Mo 325,164

Таблица 2

Результаты определения золота в стандартных образцах ($n = 3 \div 10$)

Стандартный образец	Содержание Au, г/т		Использованные при расчёте содержания аналитические линии, нм
	аттестованное	найденное	
ГСО № 2738-83 (СЗР-2) Золотосодержащая руда	4,6 ± 0,2	5,0 ± 0,3	238,775; 235,265
ГСО № 2739-83 (СЗК-3) Флотоконцентрат золотосодержащей руды	34 ± 1	34 ± 1	238,775; 235,265
ГСО № 2740-83 (СЗХ-3) Хвосты флотации золотосодержащей руды	0,9 ± 0,1	0,84 ± 0,02	264,149
СТ СЭВ 2028-79 (РУС-1) Золотосодержащая полиметаллическая руда	1,6 ± 0,2	1,45 ± 0,2	267,595; 264,149
ОСО № 63-86 Почва	0,023 ± 0,003	0,022 ± 0,003	267,595
ОСО № 64-86 Почва	0,0076 ± 0,0008	0,0093 ± 0,0027	267,595
ОСО № 65-86 Почва	0,0067 ± 0,0011	0,0055 ± 0,0010	267,595
ГСО № 5941-91 (ПИЭН 673) Золотосульфидная руда	0,95 ± 0,06	1,07 ± 0,17	267,595; 242,79; 312,28
ГСО № 5363-90 (ООКО 203) Алюмосиликатные осадочные отложения	0,016 ± 0,008	0,017 ± 0,001	267,595; 242,79; 312,28
ГСО № 4333-88 (РЗК-3) Золотая кварцевая руда	8,4 ± 0,3	9,8 ± 0,5	312,28; 274,83; 264,148; 235,265
* ГСО № 8550-04 (СЛГ-1) Руда Сухого Лога	2,5 ± 0,3	1,3 ± 0,6	267,595; 242,79; 312,28; 274,83; 264,148; 235,265

Примечание: * - стандартный образец состава черных сланцев месторождения Сухой Лог

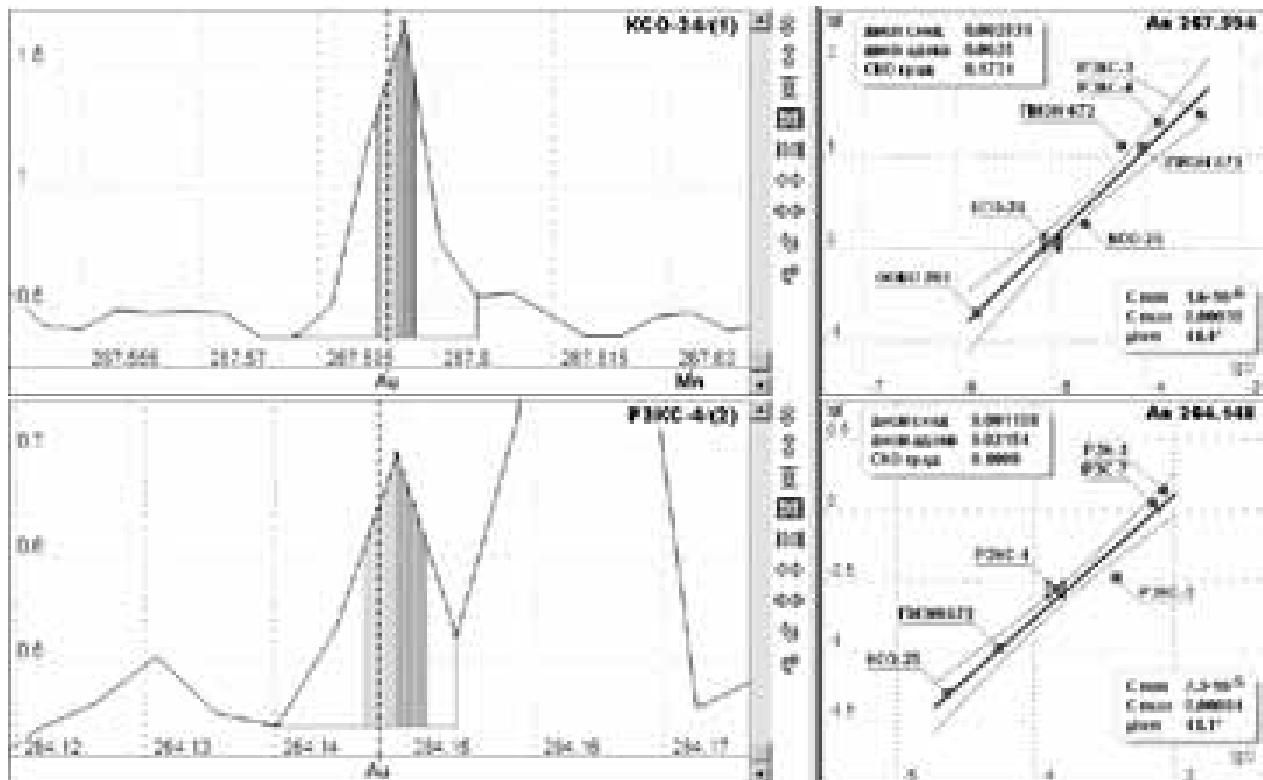


Рис. 2 Спектры СО при фотоэлектрической регистрации и градуировочные графики по линиям Au 267,59 нм (0,001-8 г/т) и Au 264,14 нм (0,3 - 10 г/т)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Градуировка методик

При использовании аналитической навески 10 г градуировка методик по стандартным образцам состава и аттестованным смесям на их основе требует наличия большого количества дорогостоящих сертифицированных образцов. Для уменьшения расхода вещества СО и снижения затрат на анализ были опробованы три способа приготовления комплекта градуировочных образцов и выбран наиболее оптимальный по соотношению цена – качество.

Способ 1 – из металлического золота были приготовлены растворы с концентрацией 0,1 мкг/мл – 1 мг/мл, соответствующие содержанию от 0,01 до 10 г/т Au в твердых пробах.

Способ 2 – дубликаты приготовленных из металлического золота растворов, были введены в навески «пустой» породы для приготовления комплекта градуировочных образцов от 0,01 до 10 г/т Au. В качестве «пустой» породы использована проба силикатного состава, в которой золото не было обнаружено (менее 0,001 г/т). Смеси тщательно перетирали со спиртом в течение двух часов, высушивали и дополнительно усредняли.

Способ 3 – комплект градуировочных образцов был приготовлен последовательным разбавлением «пустой» породой государственного стандартного образца (ГСО № 1121-77) с содержанием Au 0,0020 мас. %.

Из комплектов градуировочных образцов, приготовленных по способам 2 и 3, были отобраны навески по 10 г, выполнено неполное разложение проб и приготовлены фильтраты (рис.1, схема а). Сорбцию золота на ПСТМ-ЗТ из растворов градуировочных образцов, приготовленных по способам 1-3, проводили в одинаковых условиях, описанных выше.

Сорбция золота на ПСТМ-ЗТ из растворов комплекта образцов, приготовленных по способам 2 и 3, проходит в присутствии ионов порообразующих и рудных элементов, испытывая значительную конкуренцию. При использовании комплектов градуировочных образцов, приготовленных по способам 2 и 3, в результатах определения золота в государственных стандартных образцах систематические погрешности не были выявлены, в то время как применение комплекта образцов сравнения, полученных по способу 1 из одноэлементных растворов, привело к ~100 %-му систематическому занижению результатов, так как сорбция из одноэлементных растворов золота (способ 1) проходит в идеальных условиях, значительно отличающихся по солево-составу от растворов реальных проб. Градуировка по комплекту образцов выполняется 1-2 раза в месяц. Поэтому использование способа 3 для приготовления комплекта градуировочных образцов на основе

ГСО приводит к существенному удорожанию анализа. Применение комплекта градуировочных образцов, приготовленных по способу 2, экономически наиболее оправдано.

Такой комплект образцов с содержанием золота от 0,001 до 10 г/т был приготовлен и использован для сравнения сорбционных возможностей БАУ в условиях методики [7] и ПСТМ-ЗТ в описанных условиях. Аналитические сигналы на линиях золота, наблюдаемые для одних и тех же образцов, в спектрах концентратов на ПСТМ-ЗТ оказались примерно в два раза больше, чем для концентратов на БАУ. При выполнении повторной сорбции из фильтратов АС и СО было установлено, что потери золота для ПСТМ-ЗТ и БАУ составили 10 и 50 % соответственно.

Для приготовления комплекта градуировочных образцов при одновременном определении золота, платины и палладия с полным разложением проб (рис. 1, схема б) также применили способ 2. Градуировочные образцы с содержанием Pt от 0,01 и Pd от 0,001 до 10 г/т были приготовлены путем введения растворов расчетной концентрации металлов в навески «пустой» породы. Концентрации металлов в растворах проверяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии.

Разложение градуировочных и стандартных образцов и концентрирование Au, Pt и Pd проводили в одинаковых с анализируемыми пробами условиях. Так как реактивы могут содержать незначительные количества определяемых металлов, вместе с каждой партией проб выполняли контрольный опыт, по которому проводили корректировку градуировочных графиков и содержаний аналитов в пробах. Такая опция предусмотрена в программе АТОМ [24]. Так, например, наблюдаемая величина аналитического сигнала контрольного опыта не превышала предел обнаружения золота 0,0005 г/т. Среднеквадратичное отклонение градуировок для всех линий аналитов, построенных по спектрам стандартных образцов разнообразного состава, зарегистрированных МАЭС, составило менее 20 % (рис. 2).

Метрологические характеристики методик

Предел обнаружения золота составил 0,0005 г/т для проб с сульфидной, кварцевой и кварц-сульфидной минерализацией. Предел количественного определения, рассчитанный по 3σ -критерию, совпадает с нижней границей определяемых содержаний – 0,001 г/т. Относительное стандартное отклонение по результатам повторных анализов стандартных образцов и рядовых проб для содержаний 0,001–0,0049 г/т $s_r \geq 0,40$; для содержаний 0,005–0,01 г/т $s_r \approx 0,30$; для содержаний больше 0,01 г/т $s_r = 0,25-0,17$.

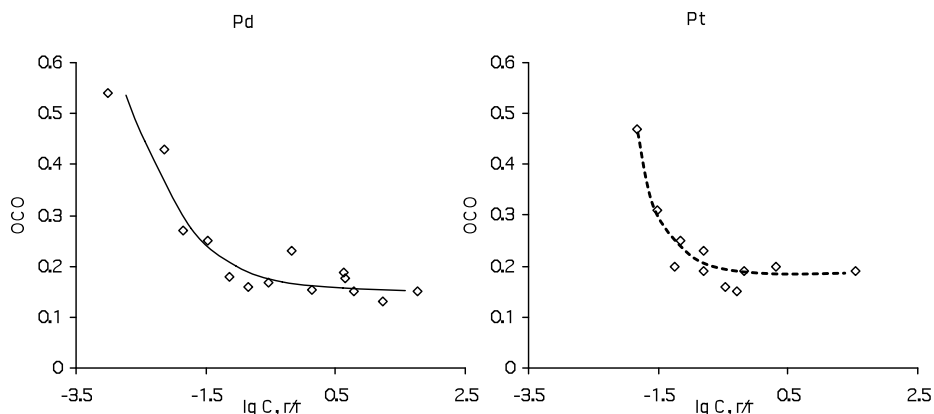


Рис. 3. Повторяемость результатов сорбционно-атомно-эмиссионного определения Pt и Pd [13]

Пределы количественного определения платины и палладия оценены как 0,01 и 0,001 г/т соответственно и приближаются к кларкам этих элементов ($n \times 10^{-7}$ и 5×10^{-8} % [8]). Зависимости повторяемости результатов определений платины и палладия в диапазонах определяемых содержаний показаны на рис. 3. Повторяемость результатов определения платины в интервале содержаний 0,01–25 г/т и палладия в интервале 0,001–33 г/т изменяется от 0,4 до 0,17.

Оценка правильности результатов определения золота по группе линий, выполненная по результатам анализа зашифрованных стандартных образцов состава, подтвердила отсутствие значимых систематических погрешностей (табл. 2). Контроль правильности результатов определения золота также не выявил статистически значимых систематических погрешностей при сравнении определений, полученных разработанной методикой, с результатами экстракционно-атомно-абсорбционного и пробирного анализов (навески 10 г). Результаты экстракционно-атомно-абсорбционных определений [5] из навески пробы 1 г и разработанной сорбционно-атомно-эмиссионной методики с использованием ПСТМ-3Т (навеска пробы 10 г) отличаются не более чем в 3 раза.

Следует отметить, что проблемы, связанные с разложением проб горных пород с высоким содержанием углерода, не рассма-

тривались в данном исследовании. Известно, что прокаливание и кислотная обработка проб черносланцевых пород нередко приводят к потерям золота и ПМ за счёт термической деструкции природных органических соединений, содержащих золото и металлы платиновой группы, и занижению результатов анализа [25, 26]. При использовании способа разложения 1 при анализе стандартного образца руды месторождения Сухой Лог СЛг-1 (ГСО № 8550-2004) результат определения золота оказался вдвое ниже аттестованного содержания (табл. 2).

Результаты оценки правильности определения платины и палладия с использованием нескольких аналитических линий, выполненные по стандартным образцам состава и приготовленным аттестованным смесям, приведены в табл. 3. Сравнение результатов по *t*-критерию указывает на отсутствие значимых систематических расхождений.

Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного определения золота, платины и палладия с использованием разработанных методик соответствуют требованиям, предъявляемым к количественным анализам [9]. Это обусловлено использованием в разработанных методиках:

- достаточно представительной для золота и ПМ навески пробы – 10 г,
- переводением всех минеральных форм золота и ПМ в единую форму,

Таблица 3

Результаты определения платины и палладия в стандартных образцах РП-2, РП-3 и аттестованных смесях АС 1÷4, приготовленных из СО пирротиновой руды РП-1, РП-4 и «пустой» породы ($n = 4$)

Образец	Содержание Pt, г/т		Содержание Pd, г/т	
	аттестованное	найденное	аттестованное	найденное
АС-1	0,056 ± 0,011	0,073 ± 0,016	0,30 ± 0,05	0,31 ± 0,06
АС-2	0,13 ± 0,01	0,15 ± 0,04	0,71 ± 0,15	0,68 ± 0,29
АС-3	0,30 ± 0,02	0,37 ± 0,04	1,53 ± 0,22	1,35 ± 0,20
АС-4	0,64 ± 0,11	0,64 ± 0,14	2,92 ± 0,40	2,83 ± 0,28
РП-2 (руда пирротиновая)	0,92 ± 0,07	0,82 ± 0,16	4,9 ± 0,2	4,3 ± 0,1
РП-3 (руда пирротиновая)	1,26 ± 0,07	1,50 ± 0,23	6,3 ± 0,2	6,2 ± 1,7

- минимизацией влияния макросостава образцов за счёт отделения основы перед концентрированием аналитов на кремнийорганический сорбент ПСТМ-3Т,
- введением порошков в дуговой разряд по способу вдувания-просыпки, который является оптимальным для концентратов на сорбенте ПСТМ-3Т,
- использованием фотоэлектрической регистрации спектров многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС с программным обеспечением АТОМ и стабильного электродугового генератора "Шаровая молния", встроеного в установку "Поток".

При выполнении атомно-эмиссионного окончания анализа использовали только половину массы полученного концентрата. Анализ второй части концентрата применяли для оперативного контроля качества результатов в следующих ситуациях:

- при необходимости повторного анализа последующих проб из-за наблюдения «эффекта памяти» (заражение спектров последующих проб золотом, платиной или палладием от предыдущей пробы), характерного для введения порошков в дуговой разряд по способу вдувания-просыпки;
- при низком качестве фотоматериалов;
- при отказах спектральной аппаратуры.

Оставшийся после анализа материал концентратов анализируемых проб и образцов сравнения сортировали по интервалам содержания аналитов для изготовления контрольных образцов (КО). После дополнительного усреднения накопленного вещества содержание металлов в материале КО оценивали по результатам АЭА, а также другими аналитическими методами (атомно-абсорбционным, рентгенофлуоресцентным и т.д.). Регистрация спектров контрольных образцов с каждой партией новых проб обеспечила улучшение точности результатов анализа без снижения производительности, которая лимитируется скоростью процедур химической подготовки концентратов.

Выводы

Таким образом, разработанные методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения золота, платины и палладия, основанные на использовании кремнийорганического сорбента ПСТМ-3, позволили улучшить пределы обнаружения и точность результатов по сравнению с традиционными вариантами методик, использующих для сорбции БАУ. Переведение разработанных методик с фотографической на фотоэлектрическую регистрацию спектров с компьютерной обработкой данных обеспечило повышение экспрессности аналитических исследований на этапе проведения поисково-оценочных

геологоразведочных работ. Разработанные методики постоянно используются в лабораториях Байкальского филиала «Сосновгеология» ФГУПП «Урангео» и ФГУПП «Читагеологоразведка».

Литература

1. Blok H., Morse R.D., Twaites B.L. Comparison of analysis techniques for gold // J. Geochem. Explor. 1986. V. 25, № 1-2. P. 243-244.
2. Hall G.E.M., Bonham C.G.F. Review of methods to determine gold, platinum and palladium in production oriented geochemical laboratories with application of a statistical procedure to test for bias // J. Geochem. Explor. 1988. V. 30, № 3. P. 255-289.
3. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. М.: Едиториал УРСС, 2003. 592 с.
4. Торгов В.Г., Корда Т.М., Демидова М.Г., Гуськова Е.А., Бухбиндер Г.Л. Экстракционно-реэкстракционное концентрирование в системе на основе *n*-алкиланилина и сульфидов нефти для определения платиновых металлов и золота методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Ж. аналит. химии. 2009. Т. 64, № 9. С. 901-909.
5. Торгов В. Г., Хлебникова А. А. Атомно-абсорбционное определение золота в пламени и беспламенном графитовом анализаторе с предварительным выделением экстракцией сульфидами нефти // Ж. аналит. химии. 1977. Т. 32, № 5. С. 960-964.
6. Сафронов Н.И. Комплексный химико-адсорбционный спектральный анализ рудных проб на золото // Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР. Магадан: Изд-во «Советская Колыма», 1955. Вып. 9. С. 139-150.
7. Химико-спектральное определение золота в горных породах и рудах. Инструкция НСАМ № 140-С. М.: ВИМС, 1976. 24 с.
8. Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: её состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 381 с.
9. ОСТ 41-08-212-2004. УКАР. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. Министерство природных ресурсов РФ.
10. Коротаева И.Я., Емец Е.Г., Фадеев А.Г. Сопоставление метрологических характеристик методик определения золота и серебра в рудах и продуктах их переработки // Заводская лаборатория. 1981. Т. 47, № 8, С. 35-37.
11. МВИ № 001-ХМС-2007 Методика выполнения измерений массовых долей элементов в горных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. ФР. 1.31.2007.04107 / Методика предприятия ООО «Химико-аналитический центр «Плазма», Томск.

12. Химико-атомно-эмиссионное определение золота в горных породах и рудах. Методика предприятия / Отв. исп. И.Е. Васильева, М.С. Малюгин. Иркутск: ПГО «Сосновгеология», 1986. 14 с.
13. Химико-атомно-эмиссионное определение платины и палладия в горных породах и рудах. Методика предприятия / Отв. исп. И.Е. Васильева, М.С. Малюгин. Иркутск: ПГО «Сосновгеология», 1987. 13 с.
14. Воронков М.Г., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н. и др. Высокоэффективный комплексит и амфолит – поли[N,N'-бис(3-силсескиоксанилпропил)тиокарбамид] // Доклады АН СССР. 1991. Т. 320, № 3. С. 658-662.
15. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. С. 10.
16. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. С. 98, 105.
17. Мясоедова Г.В., Антокольская И.И., Большакова Л.И. и др. // Тез. докл. XII Всесоюз. Черняевского совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. М.: Наука, 1982. С. 148.
18. Мясоедова Г.В., Антокольская И.И., Кубракова И.В. и др. Концентрирование металлов платиновой группы и золота сорбцией на сорбенте ПОЛИОРГС-IX и атомно-абсорбционное их определение в суспензии сорбента // Ж. аналит. химии. 1986. Т. 51, № 10. С. 1816-1819.
19. Мясоедова Г.В., Антокольская И.И. Комплексообразующие сорбенты ПОЛИОРГС для концентрирования благородных металлов // Ж. аналит. химии. 1991. Т. 46, № 6. С. 1068-1076.
20. Мясоедова Г.В., Антокольская И.И., Крылова И.Л. и др. Комплексообразующий сорбент с группами 1,3(5)-диметилпиразола для концентрирования благородных металлов // Ж. аналит. химии. 1991. Т. 46, № 6. С. 1077-1087.
21. Басаргин Н.Н., Зуева М.В., Розовский Ю.Г. Сорбционно-спектроскопическое определение золота (III) с применением новых полимерных комплексообразующих сорбентов в анализе природных минеральных объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 79, № 5. С. 13-16.
22. Иванов О.К. Рассеянное золото в концентрически-зональных ультрамафических массивах платиноносного пояса Урала // Доклады АН СССР. 1986. Т. 288, № 3. С. 709-712.
23. Рудашевский Н.С., Симаков С.К. О мобилизации платины в платиноносных породах (на примере дунитов массивов центрального типа Алданского щита) // Доклады АН СССР. 1986. Т. 288, № 4. С. 973-976.
24. Аналитика и контроль. ВМК-Оптоэлектроника. Специальный выпуск. 2005. Т. 9, № 2. С. 99-134.
25. Шварцман С.И., Фалькова О.Б., Курский Н.А., Попова Н.Е. Химико-спектральное определение золота в углеродсодержащих породах и рудах // Ж. аналит. химии. 1984. Т. 39, № 7. С. 1213-1216.
26. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я. и др. О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород // Геохимия. 1994. № 6. С. 814-823.

SORPTION-ATOMIC-EMISSION DETERMINATION OF GOLD, PLATINUM AND PALLADIUM IN ROCKS AND ORES USING SORBENT PSTM-3T

I.E. Vasilyeva¹, Yu.N. Pozhidaev², N.N. Vlasova³, M.G. Voronkov³, Yu.A. Philipchenko⁴

¹ Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS
1a Favorsky Str., Irkutsk, 664033, Russia; vasira@igc.irk.ru

² Irkutsk State Technical University
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russia

³ Favorsky Institute of Chemistry SB RAS
1 Favorsky Str., Irkutsk, 664033, Russia

⁴ FSUGM "Chitageologorazvedka"
8 Geological Str., Chita, 672026, Russia

Two techniques of sorption-atomic-emission determination of gold, platinum and palladium in rocks and ores were developed using the photographic and photoelectric recording of spectra. The conditions were offered for the preconcentration of these metals on the silcaorganic sorbent PSTM-3T from solutions prepared by two variants of acid decomposition. The limits of quantitative detection were 0,001 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for Au, Pd and 0,01 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for Pt.

Key words: sorption-atomic-emission analysis, gold, platinum, palladium, silcaorganic sorbent PSTM-3T, rocks and ores.