

УДК 543.420.

## УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА СТАДИИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И ПАЛЛАДИЯ

Чмиленко Ф.А., Смитюк Н.М.

*Днепропетровский национальный университет, 49050, г. Днепропетровск, ул Казакова 22*

Последние годы возник промышленный интерес к месторождениям Украины, содержащих благородные металлы, в частности золото и серебро. При развитии и формировании золотодобывающей промышленности Украины актуальным является создание аналитической базы, способной удовлетворять требованиям как к анализу сырья, так и к анализу готовой продукции [1].

Геологические образцы (руды, концентраты, породы) являются сложными объектами анализа. Неоднородный матричный состав, присутствие анализируемых металлов в сравнительно малых количествах (табл. 1.), наличие большого избытка силикатов или серы в образцах влияет на процесс разложения проб и получения аналитического сигнала. Зачастую требуется специальная подготовка проб как перед процессом вскрытия навесок, так и при получении аналитического сигнала. Предварительный длительный отжиг проб позволяет удалить серу из анализируемых образцов, а концентрирование перед определением элементов – усилить аналитический сигнал и устранить мешающее влияние сопутствующих элементов.

**Таблица 1.** Среднее содержание элементов в концентратах при кислотном разложении проб, г/т.

Проба	Au	Ag	Pd	Cr	Ni
K-25/I	103,1	43,3	-	65,5	423,9
2488	20,0	67,7	162,8	14,2	52,6·10 <sup>3</sup>
2487	14,73	72,5	83,3	-	22,6·10 <sup>3</sup>

Проба	Mn	Cu	Fe	Zn
K-25/I	554,95	624,66	48,1·10 <sup>3</sup>	852,03
2488	88,3	56,6·10 <sup>3</sup>	62,3·10 <sup>3</sup>	14,6·10 <sup>3</sup>
2487	30,5	10,4·10 <sup>3</sup>	22,3·10 <sup>3</sup>	8,6·10 <sup>3</sup>

Одним из распространенных методов разложения геологических образцов является кипячение с кислотами. Присутствие в пробе силикатов влечет за собой занижение результатов анализа, так как благородные металлы могут находиться в них в виде вкраплений, разрушение которых действием минеральных кислот не всегда возможно. Поэтому для сульфидно-кварцевых образцов лучше разложение проб проводить в присутствии фтористоводородной кислоты либо при высоких давлениях, что не всегда возможно и приводит к усложнению аналитического процесса. В табл. 1. приведены результаты атомно-абсорбционного определения макро- и микрокомпонентов во всех анализируемых образцах после кислотного разложения с фтористофодородной кислотой.

Использование ультразвука на стадии подготовки геологических объектов известно применительно к анализу свинцовых, медных, сурьмяных и др. руд [2-7]. Для анализа сульфидных и сульфидно-кварцевых руд на содержание благородных металлов такие сведения не найдены.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов анализа были выбраны сульфидные медно-никелевые концентраты (2487 и 2488), а также

сульфидно-кварцевый концентрат (К-25/1). В качестве растворителей использовали смесь соляной и азотной кислот (3:1) («царская водка» - ЦВ) как концентрированные, так и разбавленные водой в соотношении (1:1), (1:2) и (1:3). Ультразвуковую обработку проводили с помощью ультразвуковых диспергаторов УЗДН – 1 и УЗДН-1М, работающих в диапазоне частот 18-45 кГц и интенсивностей 0,09-0,30 Вт/см<sup>3</sup>. Пробы, прошедшие ультразвуковую обработку, упаривали досуха, остаток растворяли в 1,0 М HCl. Результаты определения благородных металлов в сульфидно-кварцевом К 25/1 и сульфидных медно-никелевых концентратах 2488 и 2487 представлены величиной степени извлечения ( $W_{эл}$ ), рассчитанной по формуле

$$W_{эл} = \frac{C_{опр}}{C_{кисл}} \cdot 100 \% ,$$

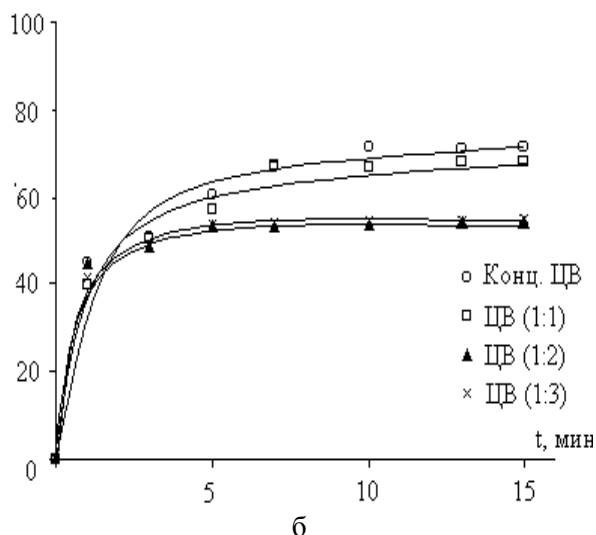
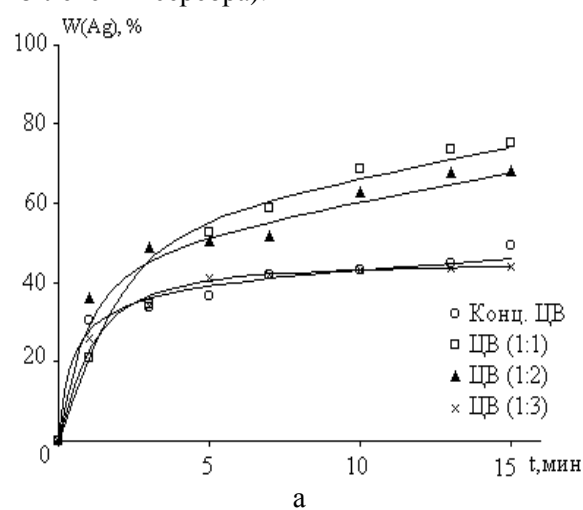
где  $C_{опр}$  – концентрация элемента в анализируемом растворе с учетом начальной концентрации элемента, вычисленная по формуле  $C = C_r - C_0$ , г/т,  $C_t$  – выход элемента в раствор при ультразвуковом разложении пробы,  $C_0$  – начальная концентрация элементов за время предварительной подготовки пробы (смешивание навески образца с растворителем и подготовка ультразвукового диспергатора),  $C_{кисл}$  – выход элемента в раствор при кислотном разложении геологического образца.

### Результаты и их обсуждение

Исследование влияния параметров ультразвука на степень извлечения благородных металлов в различные растворители начали с изучения вклада продолжительности УЗ обработки в общий процесс пробоподготовки. В этом случае стабилизировали частоту (22 кГц) и интенсивность (0,19 Вт/см<sup>3</sup>) при изменении времени УЗ обработки от 1 до 15 мин. Предварительная стадия пробоподготовки при анализе геологических образцов (смешивание пробы с растворителем и настройка ультразвукового генератора) занимала не более 5 мин, при этом за это время в раствор переходит определенное количество металлов ( $W_0$ ).

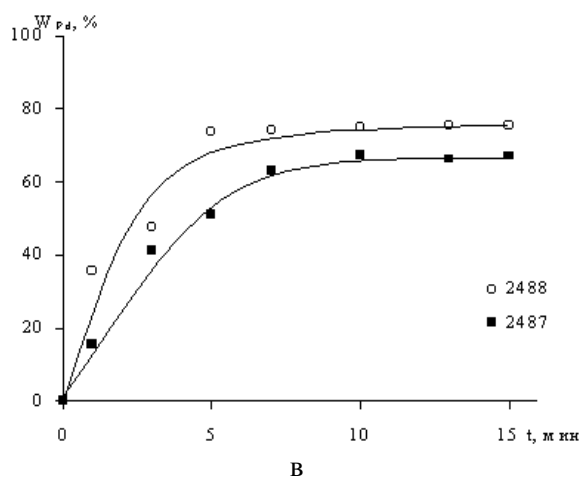
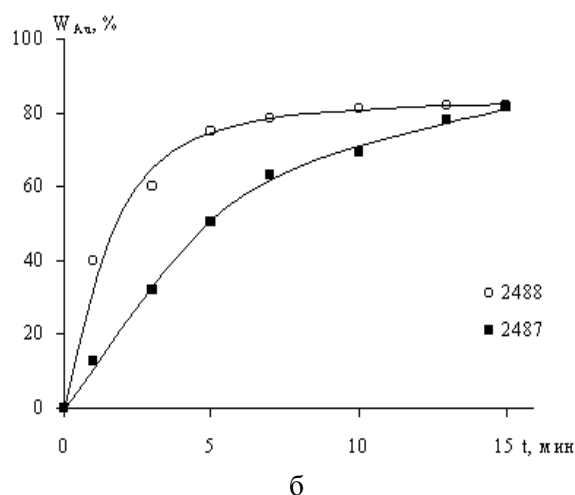
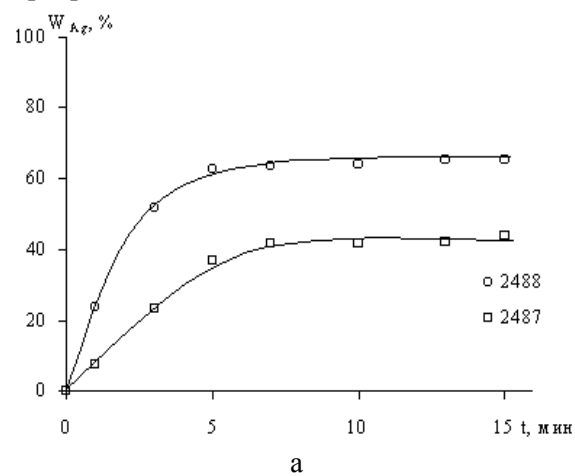
Результаты определения золота, серебра и палладия в различных растворах, полученных при ультразвуковом воздействии с варьированием времени обработки ультразвуком представлены на рис. 1. и 2. Графические зависимости на рисунках представлены в координатах  $W$ , % от  $t$ , мин, при этом  $W$  и  $t$  рассчитывали по формулам:  $W = W_{y3} - W_0$ ,  $t = t_{y3} - t_{предв}$

При ультразвуковом разложении концентрата 2488 удалось более полно разложить навеску образца (не растворившийся остаток составил <2,0%, следствием чего явилось увеличение степени извлечения серебра).



**Рис. 1.** Изменение содержания благородных металлов в анализируемых растворах, полученных ультразвуковой обработкой проб сульфидно-кварцевого концентрата, от времени обработки ( $I=0,19$  Вт/см<sup>3</sup> и  $f=22$  кГц)

и изменении состава растворителя: а – серебро, б – золото.



**Рис. 2.** Изменение степени извлечения благородных металлов из сульфидных медно-никелевых концентратов от времени воздействия УЗ ( $I=0,19 \text{ Вт/см}^3$ ,  $f=22 \text{ кГц}$ ) в присутствии раствора ЦВ: а – серебро, б – золото, в – палладий.

Из рис. 1. и 2. следует, что на процесс извлечения элементов в раствор влияет как продолжительность УЗ обработки, так и природа используемого растворителя и самого определяемого элемента. Вероятно, каждый элемент в данном растворителе может растворяться до определенной степени. Поэтому было целесообразно определить максимальную степень выхода элементов в данные растворители.

Вид кривых позволил предположить, что скорость растворения элементов будет определяться уравнением  $\frac{dW}{dt} = k_s(W_s - W_t)$ ,

где  $k_s$  – константа скорости растворения элементов в данном растворителе;  $W_s$  – максимально возможная степень извлечения элемента в этот растворитель;  $W_t$  – степень извлечения элемента при обработке ультразвуком в присутствии выбранного растворителя в течение  $t$  мин. Были рассчитаны значения  $k_s$  и  $W_s$  для Ag, Au и Pd во всех использованных растворителях (табл. 2. и 3.).

**Таблица 2.** Максимальная степень извлечения элементов из концентрата К-25/1 в растворы при обработке ультразвуком ( $t=1-15 \text{ мин}$ ,  $f=22 \text{ кГц}$ ,  $I=0.19 \text{ Вт/см}^3$ ) и условные константы растворения  $k_s$

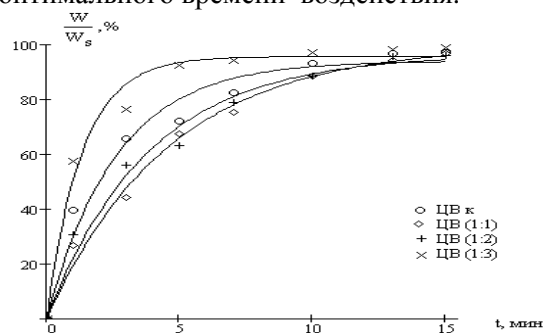
Растворитель	Ag		Au	
	$W_s, \%$	$k_s$	$W_s, \%$	$k_s$
ЦВ к	43,98	0,84	67,43	0,84
ЦВ (1:1)	78,18	0,21	65,62	0,70
ЦВ (1:2)	61,20	0,64	53,07	1,84
ЦВ (1:3)	42,60	0,76	53,84	1,41

**Таблица 3.** Максимальная степень извлечения элементов из концентратов 2487 и 2488 в раствор «царской водки» при обработке ультразвуком ( $t=1-15 \text{ мин}$ ,  $f=22 \text{ кГц}$ ,  $I=0.19 \text{ Вт/см}^3$ ) и условные константы скорости растворения  $k_s$

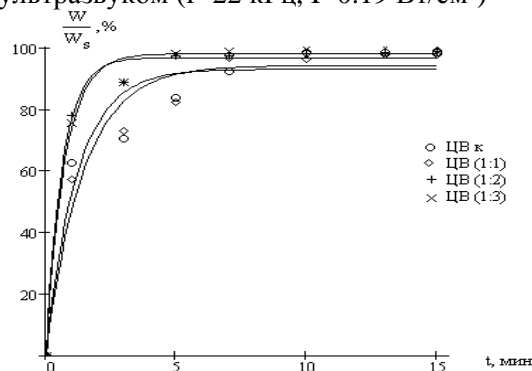
Проба	Ag		Au		Pd	
	$W_s, \%$	$k_s$	$W_s, \%$	$k_s$	$W_s, \%$	$k_s$
2487	45,11	0,28	89,11	0,16	60,92	0,29
2488	60,92	0,67	80,78	0,55	75,75	0,48

Анализ результатов показал, что при использовании ультразвука на стадии пробоподготовки константа скорости

растворения металлов  $k_s$  зависит от природы анализируемого образца: константы скорости растворения серебра и золота для образца К-25/1 выше, чем аналогичные для образцов 2487 и 2488. Максимальная степень извлечения элементов зависит от концентрации выбранного растворителя (табл. 2.). Рис. 3. и 4. показывают, что для достижения максимальной степени извлечения элемента в растворы ЦВ различного разбавления необходимо различное время УЗ воздействия, и результаты практически не изменяются и близки к  $W_s$  при 15 мин обработке УЗ. В дальнейшем изучение влияния остальных параметров УЗ проводилось с учетом выбранного оптимального времени воздействия.



**Рис. 3.** Степень извлечения серебра в растворы ЦВ различного разбавления, отнесенная к максимально возможному выходу элементов в данный растворитель, в зависимости от времени обработки ультразвуком ( $f=22$  кГц,  $I=0.19$  Вт/см<sup>3</sup>)



**Рис. 4.** Степень извлечения золота в растворы ЦВ различного разбавления, отнесенная к максимально возможному выходу элементов в данный растворитель, в зависимости от времени обработки ультразвуком ( $f=22$  кГц,  $I=0.19$  Вт/см<sup>3</sup>)

Для концентрата 2487 рассмотрено влияние интенсивности ультразвука на

изменение содержания элементов в анализируемых растворах (табл. 4.).

**Таблица 4.** Влияние интенсивности и времени ультразвуковой обработки на степень извлечения благородных металлов из сульфидного медно-никелевого концентрата 2487 при кислотном разложении с УЗ обработкой.

$I, \text{Вт/см}^3$ ( $t=5$ мин, $f=22$ кГц)	$W_{\text{Ag}}, \%$	$W_{\text{Au}}, \%$	$W_{\text{Pd}}, \%$
0,09	41,52	71,28	71,67
0,12	43,59	76,04	74,07
0,16	45,79	81,47	91,84
0,19	47,59	94,37	97,36
0,23	47,59	90,29	96,76

Анализ результатов, представленных в табл. 4. показал, что диапазоном интенсивности, при котором прослеживается максимальный аналитический сигнал, является 0,16-0,19 Вт/см<sup>3</sup>.

При использовании ультразвука для разложения концентрата 2487 с последующим кипячением в царской водке результаты определения были ниже, чем при кислотном разложении. Поэтому рассмотрены схемы вскрытия геологических образцов ультразвуковым воздействием с последующим неоднократным кипячением как с «царской водкой», так и со смесью плавиковой и азотной кислот (табл.5.). На первой стадии разложения анализируемую навеску заливали 10 мл ЦВк и кипятили до полного выпаривания растворителя, далее добавляли новую порцию растворителя (10 мл ЦВк) и смесь обрабатывали ультразвуком 5 мин с интенсивностью 0,19 Вт/см<sup>3</sup> и частотой 22 кГц, после чего раствор отфильтровывали в мерную колбу. При фильтровании следили за тем, чтобы остатки неразложившейся навески образца не попадали на фильтр. После этого к пробе приливали очередную новую порцию растворителя (10 мл ЦВк) и повторяли обработку ультразвуком и фильтрование раствора. В некоторых схемах предусматривалась трехкратная УЗ обработка анализируемой навески. После УЗ стадии разложения остаток геологического образца

заливали 10 мл фтористоводородной кислоты или раствором ЦВк и кипятили до полного испарения растворителя. Некоторые схемы предусматривали двукратное повторение этой операции, после чего к не растворившемуся остатку навески добавляли порцию (10 мл) 1,0 М раствора соляной кислоты. Смесь кипятили в течение 5 мин, и раствор фильтровали в ту же колбу, что и ранее. В полученном растворе определяли методом атомной абсорбции содержание благородных металлов (табл. 6.).

В табл. 5. знак «+» показывает, что данная операция в процессе разложения присутствовала, а знак «-» говорит об обратном. Основной задачей при разработке схем являлось создание условий (с учетом экспериментально подобранных оптимальных параметров УЗ), способствующих максимальному растворению анализируемой пробы.

Максимальные концентрации элементов зафиксированы при двукратной ультразвуковой обработке проб и двукратном кипячении со смесью плавиковой и азотной кислот.

**Таблица 5.** Комбинированные схемы разложения геологического концентрата 2487, включающие ультразвуковую обработку проб и кипячение с кислотами.

№ схе мы	Выпа- рива- ние досуха V <sub>ЦВ</sub> = 10мл	Неоднократн ая обработка ультразвуком			Кипячение					
		t, мин			V <sub>ЦВ</sub> , мл			V <sub>HF</sub> , мл		
		5	5	5	10	10	10	10	10	
		V <sub>ЦВ</sub> , мл								
1.	1	-	-	-	-	-	-	-	+	+
2.	1	+	-	-	+	+	-	-	-	-
3.	1	-	+	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	+	+	+	-	-	-	-	-
4.	1	-	+	-	-	+	+	-	-	-
	2	-	+	-	-	+	+	-	-	-
5.	1	-	+	-	-	+	+	+	-	-
	2	-	+	+	-	+	+	+	-	-
6.	1	-	+	-	-	-	-	+	+	-
	2	-	+	+	-	-	-	+	+	-
7.	1	-	+	-	-	-	-	+	+	+
	2	-	+	+	-	-	-	+	+	+

**Таблица 6.** Результаты определения благородных металлов в сульфидном медно-никелевом концентратах, подготовленных по комбинированным схемам ( $n=3, P=0.95$ ).

№ схе мы		Степень извлечения элементов W, %		
		Ag	Au	Pd
1.	1	91,45	65,85	94,24
2.	1	76,69	32,04	96,52
3.	1	59,03	75,36	95,20
	2	45,79	80,11	66,87
	3	54,62	75,36	75,03
4.	1	60,41	80,11	91,72
	2	63,17	94,37	100,0
5.	1	66,07	85,54	91,72
	2	70,62	96,40	96,76
6.	1	57,52	83,50	75,03
	2	69,79	95,04	100,0
7.	1	74,34	93,01	99,40
	2	88,69	98,44	100,0

Разработана методика разложения геологических образцов перед атомно-абсорбционным определением золота, серебра и палладия, предусматривающая ультразвуковое воздействие на пробу и кислотное кипячение со смесью плавиковой и азотной кислот, апробированная при анализе сульфидного медно-никелевого концентрата 2487. Метрологические характеристики атомно-абсорбционного определения результатов представлены в табл. 7.

**Таблица 7.** Метрологические характеристики результатов атомно-абсорбционного определения благородных металлов с применением кислотной и ультразвуковой методик разложения геологического сульфидного медно-никелевого концентрата 2487 ( $n=3, P=0,95$ )

Элемент	Содержание элементов, г/г			
	Кислотное кипячение		Обработка ультразвуком и кипячение с HF	
	$C_{cp} \pm \Delta$	$S_r$	$C_{cp} \pm \Delta$	$S_r$
Ag	65.5±10.1	0,06	64.3±2.9	0,02
Au	9.1±3.1	0,14	14.2±3.8	0,11
Pd	78.5±15.2	0,08	83.1±8.9	0,04

**Методика комбінованого розкладання сульфидного мідно-нікелевого концентрата.** Навеску (1,0000 г) образца, просеянной через сито с диаметром отверстий 0,35 мм, залить 10 мл ЦВ конц. и обработать ультразвуком в течение 5 мин при интенсивности  $0,19 \text{ Вт/см}^3$  с частотой 22 кГц, раствор отфильтровать в мерную колбу без переноса пробы на фильтр. Обработку остатка пробы УЗ с добавлением новой порции растворителя повторить. После фильтрования к остатку образца добавить 10 мл смеси фтористоводородной и азотной кислот (3:1) и кипятить до получения влажных солей, повторить операцию еще раз, затем добавить 10 мл 1,0 М раствора  $\text{HCl}$ , довести до кипения и фильтровать в мерную колбу. Содержание Au, Ag и Pd рекомендуется определять атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен-воздух.

#### Выводы

Таким образом, определены константы скорости растворения и максимальная степень растворения благородных металлов в растворах ЦВ различного разбавления, подобран оптимальный растворитель (ЦВ конц) для извлечения благородных металлов в раствор при проведении анализа с ультразвуковой обработкой геологических образцов. Установлено, что при определении содержания элементов в геологических концентратах оптимальной схемой вскрытия можно считать двукратную обработку навески образца ультразвуком ( $f=22 \text{ кГц}$ ,  $I=0,19 \text{ Вт/см}^3$ ,  $t=5 \text{ мин}$ ) и последующее кипячение дважды в плавиковой кислоте. На основе оптимальной схемы вскрытия геологических

образцов разработана ускоренная методика разложения геологических проб с использованием ультразвукового воздействия на стадии пробоподготовки перед атомно-абсорбционным определением золота, серебра и палладия.

#### Литература

1. Квасниця В.М., Латиш І.К. Самородне золото України.- К., 1996.- 152с
2. Шалы Р. Использование ультразвука при диспергировании почвенных образцов // Почвоведение.- 1967.- №11.-С. 129-137.
3. Плескач Л.И., Зими́на С.Н., Екимова И.В. Экспрессный метод определения окисленных и сульфидных форм свинца и меди // Журн. аналит. химии. –1988.- Т.43, №1- С.80-83.
4. Васильев В.В., Гедоенова В.И., Муратова Н.Е. Применение ультразвука в фазовом анализе свинцовых руд // Вестник ЛГУ. Сер. Физ.хим.; -1959, № 22. – С. 146-148.
5. Исследование влияния ультразвука на процесс сернокислого выщелачивания фосфоритов / Преображенский Н.А., Хавский Н.А., Якубович И.А., Кириллов О.Д., Уланов В.И. // В сб.: «Применение ультразвука в металлургических процессах».-М., 1972.- С.72-74.
6. Лебедева Л.И., Зими́на С.Н. Влияние ультразвука на растворение минералов свинца и цинка при химическом фазовом анализе // Вестник ЛГУ. Сер. физ.хим.; -1990.- вып. 2, № 11. – С. 66-70.
7. Плескач Л.И., Ежова Е.П., Чиркова Г.Д. Экспрессное низкотемпературное сплавление проб под воздействием ультразвука // Журн.аналит.химии. –1990.- Т.45, №6.-С.1092-1095.

## ULTRASONIC EFFECT AT THE STAGE OF SAMPLE PREPARATION OF GEOLOGIC OBJECTS AT DETERMINATION OF GOLD, ARGENTUM AND PALLADIUM

F. A. Chmilenko, N. M. Smityuk

*Dnepropetrovsk State University, Nauchnyi per. 13, Dnepropetrovsk, 49050 Ukraine*

Regularities of change of precious metals withdrawal degree from sulfide-quartz copper-nickel concentrates from ultrasonic parameters, composition and concentration of solvents have been exposed and assumed as basis of atomic-absorption techniques of gold, silver and palladium definition in geological concentrates with intensification of sample preparation stage by ultrasonic.