

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕ-СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 543.522; 546.55/.59

МАХКАМОВ МУСЛИМ ЁКУБЖОН УГЛИ

**Разработка методик извлечения и анализа золота и серебра из
производственных отходов АГМК**

Диссертация

На соискание академической степени магистра

по специальности

Научный руководитель:

к.х.н. Садиков И.И.

Ташкент-2016 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Список основных сокращений и обозначений.....	3
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Методы определения и извлечения золота и серебра.....	8
1.1. Методы извлечения и определения золота	8
1.2. Методы извлечения и определения серебра	26
Заключение к главе 1	31
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть.....	32
2.1. Методы исследования, аппаратура, реактивы	32
2.2. Техника экстракционной хроматографии	35
2.3. Методика статистической обработки	41
Глава 3. Нейтронно-активационное определение содержания золота и серебра и методика извлечения из хвостов золотодобывающей промышленности.....	46
3.1. Разработка методики радиохимического нейтронно- активационного определения золота и серебра в хвостах	46
3.2. Методика извлечения золота и серебра из хвостов золотодобывающей промышленности	51
Выводы	54
Список использованной литературы	55
Список публикаций	64
Приложение	65

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

НАА -	нейтронно-активационный анализ
ПАА -	протонно-активационный анализ
РНАА -	радиохимический нейтронно-активационный анализ
ПО -	предел обнаружения
ТБФ -	трибутил фосфат
ЯФМ -	ядерно-физические методы
ИНАА -	инструментальный нейтронно-активационный анализ
СВЧ -	сверхвысокочастотное излучение
АГМК -Алмалыкский горно-металлургический комбинат.
АУ -	активные угли
УФО -	ультрафиолетовое облучение
ДАТМ -	диантипирилтиомочевины
ДБДС -	дибутилдисульфид
АПТМС -	силикагель с ковалентно связанными с поверхностью молекулами
N -	аллилN'- пропилтиомочевины
ТБТС -	Кремнеземы с ковалентно связанными на поверхности N-пропил- N`-[1-(2-тиобензтиазол)-2,2`,2``-трихлорэтил] мочевиными группами
АЭМС -	атомно-эмиссионная спектроскопия
N -	нормальность раствора
M -	молярность раствора
СО	стандартный образец
БМ -	благородные металлы
СХФАР -	сульфохлорфенолазороданин
ФАТАР -	n-фенолазо-3-аминороданин
родазол X -	n-хлорфенолазороданин
СНФ М -	сульфонитрофенол М
ПАНВ -	полиакрилонитрильное волокно

КУ - 2 -	сильнокислотный катионит с SO_3H -группами
АВ-17 -	сильноосновный анионит с $\text{—N}(\text{CH}_3)_3$ -группами
СК –	смесь кислот
ИВА -	инверсионная вольтамперометрия
ИСП-МС -	масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ИСП-АЭМС -	атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно- связанной плазмой
АФЛС -	атомно-флуоресцентная спектрометрия
ААС с ЭТА -	атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией
ПААС -	пламенно атомно-абсорбционная спектрометрия
$A_{\text{хо}}$ -	активность радиоизотопа в исходной (элюат) смеси, Бк
$A_{\text{хк}}$ -	активность радиоизотопа в растворе прошедшем через колонку, Бк
A_i^j -	активность j-го радионуклида в i фракции, Бк
A_0^j -	общая активность j-го радионуклида в системе, Бк
V-	объемэлюата, см^3
m_i^j -	масса j-го элемента в i-ой фракции
C_{ji} -	активность j-го - радионуклида в i-ом слое сорбента колонки, Бк
C_{jo} -	общая активность j-го - радионуклида в колонке. Бк
F -	Фактор очистки
$T_{1/2}$ -	период полураспада радиоактивного изотопа, сек,
E -	энергия гамма квантов, кэВ,
S_r -	относительное стандартное отклонение результатов измерения
f -	поток нейтронов, $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$
t-	коэффициент Стьюдента,
$t_{\text{обл}}$ -	время облучения, сек,
$t_{\text{остыв}}$ -	время остывания, сек.

ВВЕДЕНИЕ.

Актуальность работы. Республика Узбекистан за годы независимости прочно закрепила свои позиции на мировом рынке минерально-сырьевых ресурсов по многим направлениям. Современное состояние минерально-сырьевой базы по стратегически важнейшим видам металлических полезных ископаемых, нефти и газа, минеральных удобрений, подземных вод, строительных материалов в целом оценивается как удовлетворительное.

В республике действуют более 1000 рудников, шахт, карьеров, нефтегазопромыслов. По запасам золота, урана, меди, каменной и калийных солей Узбекистан входит в десятку ведущих стран мира.

Узбекистан, по подтвержденным запасам золота, входит в первую пятерку стран мира, а по уровню добычи - в десятку лидеров. Среди стран СНГ по добыче золота Узбекистан занимает второе место после России а в расчете на душу населения занимает первое место. В 2012 году в Узбекистане добыто 90 тонн, а в 2014 году 102 тонны золота.

При добыче золота в обогатительных и металлургических заводах накапливается огромное количество хвостов золотоносных руд где имеются заметное содержание золота и серебра. В ряде стран, преимущественно в ЮАР, России, в.т.ч. и в Узбекистане необходимо вторично перерабатывать хвосты старых разработок (1 - 3 г/т золота и больше), занимающих огромные площади ценных земель и негативно влияющих на экологическую обстановку. Однако добыча золота из этих хвостов проблематично. Помимо очень низкого содержания, основное количество золота в этих хвостах находится в упорных рудах, имеют частицы размером от сотых до десятых долей микрона, которые связаны с пиритом, арсенопиритом и не извлекается традиционным цианированием. Для извлечения упорного золота необходимо перед цианированием разрушить сульфидную оболочку и обеспечить доступ выщелачивающего раствора к золоту. Для этого часто используют окислительный обжиг, автоклавное выщелачивание,

бактериальное окисление. Эти методы позволяют извлекать до 92 - 97% золота, но требуют значительных капиталозатрат, энергоемки и неэкологичны.

Для оценки целесообразности и рентабельности извлечения необходимо проводить предварительное определение содержания ценных металлов в хвостах. Низкое процентное содержание золота и в то же время относительно высокие содержания ряда других металлов, концентрации которых на несколько порядков выше концентрации золота усложняют определение золота в хвостах. Поэтому, разработка высокочувствительных методов определения, и новых энергосберегающих, экологически безопасных методов извлечения упорного золота, а попутно и серебра, является актуальной задачей.

Цель работы:

- разработка методики высокочувствительного определения содержания золота и серебра в хвостах золотодобывающей промышленности;

- разработка методики обогащения и извлечения золота и серебра из хвостов золотодобывающей промышленности.

Научная новизна. Научная новизна заключается в разработке методики радиохимического нейтронно-активационного определения золота и серебра с их отделением в экстракционно-хроматографической системе ТБФ-НВг. Новизна также заключается в сочетании СВЧ облучения с магнитной сепарацией для обогащения хвостов, интенсификации и увеличения эффективности выщелачивания золота и серебра.

Практическая значимость. Разработанная методика определения золота и серебра позволяет проводить высокочувствительный анализ хвостов золотодобывающей промышленности, а также др.отходов химической и металлургической промышленности, оценить содержание золота и серебра в этих материалах. Разработанные методики обогащения и извлечения золота и

серебра могут быть основой для разработки технологии извлечения золота и серебра из хвостов золотодобывающего производства.

Работа выполнена в институте ядерной физики АН РУз по проекту фундаментальных исследований на 2012-2016 гг. Ф7-ФА-Ф122 «Исследование ядерно-физическими методами комплексообразования благородных и редкоземельных металлов с новыми (фосфор)органическими соединениями».

Апробация. Результаты работы представлены в виде тезисов на Международной конференции «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефтегазовой и пищевой промышленности» (Ташкент, 26-27 мая 2016 г.), принят на участие в Международной конференции «Modern Problems of Nuclear Physics and Nuclear Technologies» (Tashkent, 27-30 September, 2016).

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованной литературы и списка опубликованных работ, содержит 64 страниц машинописного текста, включая 9 таблиц, 6 рисунка и 91 источников использованной литературы.

ГЛАВА 1. Методы определения и извлечения золота и серебра

1.1. Методы извлечения и определения золота.

В настоящее время основным методом извлечения золота является химический метод выщелачивания цианистыми растворами, позволяющими выделять золото из породы в виде цианистого комплекса. Методом цианированием извлекается более 90% всего добываемого в мире золота. Этот процесс применяется в течение ряда лет и хорошо освоен, но имеет ряд недостатков. Присутствующие в растворе вместе с золотом цветные металлы, при цианировании образуют растворимые цианистые комплексы, и попадают вместе с соединениями золота в рабочий раствор. К тому же, наличие в пульпах тонких шламов значительно затрудняет операции сгущения и фильтрации. Но самое главное при фильтрации цианистых пульп, особенно глинистого состава, не достигается полной отмывки растворенного золота, и часть его теряется вместе с цианистыми соединениями некоторых цветных металлов в не отмытых хвостах.

К настоящему времени известно порядка 40 выщелачивающих систем (кроме цианидов и царской водки), способных переводить золото и серебро в растворимое состояние. Однако лишь немногие из них заслуживают серьезного рассмотрения с точки зрения возможности промышленного использования в гидрометаллургии благородных металлов. К таким системам, в частности, относятся тиокарбамид (тиомочевина), тиосульфаты натрия и аммония, галоиды (хлор, бром, йод), а также некоторые органические соединения (например, гуматы и аминокислоты).

Результаты работ в данном направлении подробно изложены в монографических изданиях [1, 2] и многочисленных журнальных статьях. Общим выводом выполненных исследований является то, что при переработке рядовых золотых руд относительно простого вещественного состава (кварцевых, кварцево-сульфидных) ни один из перечисленных выше

растворителей не может конкурировать со щелочными цианидами ни с технологической, ни с экономической, ни с экологической точки зрения[3].

Результаты экспериментов и проведенных экономических расчетов, представленные в таблице 1 не требуют особых комментариев и однозначно свидетельствуют в пользу цианистого процесса.

Таблица 1.

Сравнительные результаты выщелачивания руды различными растворителями [3]

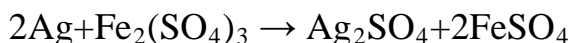
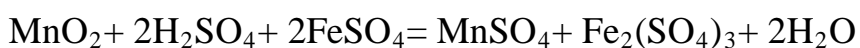
Система выщелачивания	Расход реагентов, кг на 1 т руды	Степень растворения Au, %	Общая сумма затрат на обработку сточных вод, (млн. долл.)
Цианид (рН 10,5-11)	NaCN – 0,15 CaO – 0,55	73	22,0
Гипохлорит (рН 6,4-6,5)	NaOCl – 5,55 HCl – 3,25	68	605
Бром (рН 1,3-2,1)	Br ₂ – 2,85 H ₂ SO ₄ – 6,8	57	208
Тиосульфат (рН 9,4-9,5)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ – 14,5 NH ₃ – 2,0	37	242
Тиомочевина (рН 1,1-1,3)	CS(NH ₂) ₂ – 3,0 Fe ₂ (SO ₄) ₃ – 9,0 H ₂ SO ₄ – 48,0	57	194

Но что касается упорных руд, а также хвостов после цианидного выщелачивания то более рациональной является нецианидное выщелачивание. По результатам Иркутского Государственного института редких металлов (Иргиредмет) по своей активности растворители золота можно расположить в следующей последовательности: бром/хлор/щелочные цианиды, тиокарбамид[4]. Указанное обстоятельство определяет возможные области применения бромного выщелачивания в гидрометаллургии благородных металлов. Перспективными объектами для данного процесса могут явиться руды и концентраты, цианирование которых характеризуется

большой продолжительностью из-за наличия в исходном сырье химических депрессоров золота (главным образом, минералов меди и сурьмы)

В связи с освоением технологии подземного выщелачивания золота в последние годы возрастает интерес к гидрохлорированию. В период 1986-1990 гг. Навоийским филиалом ТашПТИ при участии ПО «Узбекзолото» на Марджанбулакском руднике проведены первые в мировой практике опытно-промышленные испытания подземного выщелачивания золота из руд хлоридными растворами ($\text{Cl}_2 + \text{NaCl} + \text{HCl}$) с последующим сорбционно-цементационным извлечением золота из растворов [5]. Испытания показали, что данная технология технически осуществима и обеспечивает приемлемые экономические показатели при условии соблюдения мер, предотвращающих возможность утечки продуктивных растворов.

Среди прочих вариантов бесцианидной гидрометаллургической технологии извлечения благородных металлов из рудного сырья следует особо отметить процесс сульфатного выщелачивания упорных для цианирования марганцовистых золото-серебряных руд [6]. Способ основан на вскрытии и выщелачивании серебросодержащего пирролюзита в сернокислой среде сульфатом двухвалентного железа с одновременным растворением связанного с MnO_2 серебра, а также (частично) присутствующего в исходном сырье свободного металлического золота. Процесс описывается последовательно протекающими основными реакциями:



На базе сульфатного выщелачивания разработана, апробирована в полупромышленных масштабах и рекомендована к практическому использованию технология извлечения серебра, золота и марганца из руд Хаканджинского месторождения (Хабаровский край, Россия).

Существующие методы определения Au часто трудоемки, малопроизводительны и требуют дорогостоящего оборудования. Кроме того, чувствительность многих прямых инструментальных методов, используемых для определения золота, недостаточна, когда содержание золота, не превышает 10^{-5} %. Для решения таких задач перспективны гибридные и комбинированные методы, включающие стадию концентрирования определяемых элементов.

Для концентрирования используют методы осаждения, экстракции, экстракционную и ионообменную хроматографию и др. В ряде случаев для повышения качества анализа дополнительно проводят предварительную обработку анализируемых материалов. Так руды и горные породы с высоким содержанием кремния, щелочных и щелочноземельных металлов, окиси алюминия обрабатывают для удаления кремния фтористоводородной и серной кислотами или бифторидами аммония и серной кислотой с последующей обработкой соляной кислотой для удаления сернокислого кальция. В некоторых случаях спекают измельченную руду с содой при 700°C , а затем плавь выщелачивают кислотой [7].

Руды и горные породы с высоким содержанием окислов, а также пирита (FeS_2) и других сульфидов подвергают обжигу для удаления серы, а затем обрабатывают раствором серной кислоты с перекисью водорода, чтобы растворить окислы железа и некоторых металлов. Так же эти руды и минералы обогащенные сульфидами, для отделения большей части примесей неблагородных металлов подвергаются сульфатизации [8], т.е. мелкоизмельченная проба подвергается длительному нагреву при $350\text{-}375^{\circ}\text{C}$ с концентрированной серной кислотой и восстановителем (крахмал, древесные опилки и др.). После охлаждения смесь выщелачивается водой.

Разработаны спектрофотометрические, атомно-абсорбционные, люминесцентные, рентгенофлуоресцентные, кулонометрические нейтронно-активационные методы определения золота в рудах и породах после экстракционного сорбционного концентрирования металла, а также после

концентрирования с использованием возгонки. Перспективно динамическое сорбционное концентрирование, обеспечивающее высокие коэффициенты концентрирования и позволяющее полностью автоматизировать весь цикл определения металла в растворе. Для динамического концентрирования золота, используют комплексообразующие сорбенты с группировками аминопиридинов, тиобензотиазолов, бензимидазолов с диэтиламиноэтильными группами, силикагели C_{16} - C_{18} (золото сорбируется в виде дитиокарбаминатных комплексов), а также полиакрилатные сорбенты ХАD-7, ХАD-8 и МЕТ 802. В связи с тем, что золото извлекается на полиакрилатных сорбентах по гидратно-сольватному механизму, возможна быстрая и количественная десорбция металла полярными растворителями. Высокая селективность этих сорбентов по отношению к хлоридным и цианидным комплексам золота в сочетании с возможностью десорбции металла позволили предложить ряд высокочувствительных методов определения золота в растворах сложного состава.

Хроматографические методы определения золота. Известно, что активные угли (АУ), полученные из природного сырья и синтетических материалов, способны количественно сорбировать из растворов микроколичества платиновых металлов и золота [9]. Время установления сорбционного равновесия достаточно продолжительно и, по данным [10], составляет от 4 до 72 ч в зависимости от концентрации благородных металлов в растворе. Имеется публикация о влиянии на сорбцию СВЧ и ультразвука [11]. В работе [12] предложен метод интенсификация сорбции платины, палладия и золота на АУ при помощи ультрафиолетового облучения (УФО) и изучен механизм и кинетика этого процесса. Золото извлекалось из растворов с концентрацией 0.5-5000 мг/л при включенном и выключенном УФО сорбцией на порошке АУ с зернистостью 200 меш. Возможность селективного извлечения благородных металлов связана с особенностями поведения АУ как сорбционной матрицы, для которой характерны анионный обмен [10]. За счет этого происходит более

предпочтительное поглощение анионов благородных металлов по сравнению с катионами; поверхностное комплексообразование с формированием связей металл-углерод; восстановление ионов благородных металлов за счет электронодонорных свойств АУ. При УФ облучении скорость сорбции Pt, Pd и Au увеличивается, и после 20-25 мин облучения эти металлы сорбируются практически полностью. Сорбция без УФ облучения не обеспечивает полного извлечения за тот же промежуток времени. Это происходит из-за образования атомарного водорода, который является очень сильным восстановителем и восстанавливает на поверхности АУ комплексы благородных металлов, которые на нем адсорбированы. В этой работе приведены значения сорбционной емкости АУ по Pt и Pd и не даны конкретные значения сорбционной емкости по Au.

Экстракционно-хроматографические методы анализа золота. В настоящее время большое внимание уделяется исследованию кинетики массопереноса хлоридных комплексов золота при сорбции на полиакрилатных сорбентах, выбору наиболее эффективного сорбента для концентрирования золота в динамических условиях и разработке автоматизированных методов определения золота в растворах, полученных после кислотного разложения руд. В работе [13] исследована сорбция золота из солянокислых растворов полиакрилатными сорбентами XAD—8, Spheron 1000 и Spheron 100000 с последующей атомно-флуоресцентной регистрацией золота. Лимитирующей стадией сорбции металла на XAD—8 является диффузия в гранулы сорбента, на Spheron 1000 и Spheron 100000 — массоперенос металла в растворе. Для концентрирования золота наиболее эффективным сорбентом является полимер XAD—8. 10^6 - 10^8 кратные превышение количества Fe, Cu и Al не снижают степень извлечения металла из растворов. На основе этих сорбентов разработан метод определения золота в рудах, включающий флуоресцентное определение металла в растворе. При времени концентрирования 2 мин предел обнаружения металла составил $1,2 \cdot 10^{-6} \%$.

Золото(III) сорбировали на микроколонке из 1 М HCl. Скорость пропускания раствора составляла 2,8 мл/мин, время концентрирования 60-120 с. Золото десорбировали 95%-ным этанолом. Для количественной десорбции золота достаточно 17 с пропускания этанола со скоростью 2,4 мл/мин. Пределы обнаружения золота составляли 2,0; 1,0 и 0,5 мкг/л при концентрировании в течение 0,5, 1,0 и 2,0 мин соответственно.

Пороговая концентрация сопутствующих элементов, не выводящая значение аналитического сигнала за пределы доверительного интервала, составила 50 г/л Fe(III), 5 г/л Cu(II), и 0,5 г/л Al. Таким образом, проточное сорбционно-атомно-флуоресцентное определение золота возможно при содержании матричных компонентов в растворах, на 6-8 порядков превышающих концентрацию золота. Недостатком этих сорбентов является размытая зона концентрирования в колонке, а соответственно не высокий коэффициент сорбции.

В аналитической практике определения микроколичеств золота широко используются экстракционно-атомно-абсорбционные методы [14]. Это обусловлено успехами в подборе экстрагентов для эффективного извлечения золота из растворов [15] а также тем, что золото весьма благоприятный элемент, для атомно-абсорбционной спектрометрии, так как имеет низкий предел обнаружения при сравнительно небольшом уровне влияния посторонних элементов.

С точки зрения эффективности и селективности экстракционного концентрирования, доступности и стоимости реагентов наибольший интерес представляют органические сульфиды. Их использование для атомно-абсорбционного анализа микросодержаний золота в растворах золотосодержащих проб освещено в ряде работ, на пример, [16-18]. Существенным недостатком указанных выше методик является высокая токсичность используемых реагентов (алкилсульфиды, аллилсульфиды, сульфиды нефти в бензоле, толуоле и других органических растворителях).

Значительные успехи достигнуты в использовании для избирательного концентрирования золота и металлов платиновой группы различными неорганическими [19] и органическими сорбентами [20-22] Однако при этом сорбенты должны удовлетворять следующим требованиям: селективность извлечения, небольшое время установления равновесия, сорбированный металл должен количественно десорбироваться небольшим объемом элюента, сорбенты должны быть технологичны и легко доступны.

В этом плане значительные преимущества имеют химически модифицированные кремнеземы. Они обладают жестким не деформируемым каркасом и не подвержены набуханию, а их пористость обеспечивает высокую скорость установления сорбционного равновесия. В качестве основы используют силихром С-80 (фракция 0,1-0,2 мм, удельная поверхность —80 м²/г средний диаметр пор 50 нм). Сорбент обрабатывают N-пропил-N`аллилтиомочевинной так, что поверхностная концентрация привитых групп равна 10⁻⁴ ммоль/м². Концентрирование золота в такой системе в динамическом режиме проводят на колонках с внутренним диаметром 3 мм, заполненной сорбентом массой 0,05-0,1 г. Скорость прохождения раствора через сорбент обычно составляет 2 мл/мин. После сорбции сорбент промывают 5 мл 0,5 М HCl, водой и десорбируют золото растворами тиомочевины.

Анализ руды требует довольно сложной предварительной обработки образцов. Обычно образцы рудных пород весом 2-5 г предварительно обжигают в фарфоровой чашке при 450-500°С в течение 1-2 ч для удаления всех биологических и органических примесей, измельчают и переносят в тигель и растворяют при слабом нагревании в смеси кислот, 20 мл HNO₃ (ρ = 1,42 г/см³) и 15 мл HF (40 масс. %) до влажных солей неоднократно. Далее остаток при более сильном нагреве обрабатывают 5 мл HClO₄ (ρ = 1,53 г/см³) и 15 мл HF до окончания густого дымления, но не пересушивают для более полного разложения образца. Добавляют 10 см³ HClO₄ и при сильном нагреве держат до полного отдымления паров. Далее соли растворяют в 20-

30 мл царской водки и переводят соли в хлор форму, и растворяют в 2М соляной кислоте. Такая кислотность и полное удаление азотной кислоты необходимы, если предполагается дальнейшее концентрирование золота экстракцией дибутилдисульфидом (ДБДС). При концентрировании золота на силикагеле с ковалентно связанными с поверхностью молекулами N - аллилN'- пропилтиомочевина (АПТМС) кислотность раствора может быть в пределах 0,1-2 М по HCl или HNO₃. Золото десорбируют 2 мл 4% раствора тиомочевина и определяют [23] его содержание атомно-абсорбционным методом. Как видно из вышеописанного данная методика очень трудоемкая и сложная.

Рассматриваемый сорбент с коэффициентом распределения $D > 10^3$ см³/г количественно извлекает золото в статических условиях в интервале от pH 7 до 3 М хлористоводородной кислоты, либо азотной кислоты. При кислотности более 4 М сорбент необратимо разрушается [24]. Количественное извлечение золота в кислой области позволяет отделить его от десяти кратного превосходящего количества цветных металлов (Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Mn, Cr, Al) и железа [25] за исключением ртути [26] серебра [27] палладия и платины [28] сорбируемых также на АПТМС в кислой и слабокислой области. Но надо отметить, что извлечению золота на АПТМС не мешает высокий солевой фон (до 300 г/л NaCl). Равновесная концентрация золота после сорбции в статическом режиме остается практически постоянной (0,006 мкг/мл) а степень извлечения изменяется 98 – 99,99% при изменении концентрации исходного раствора в пределах от 2 до 50 мкг/мл. В динамическом режиме при изменении содержания золота от 0,004 до 20 мкг/мл равновесная концентрация изменяется в пределах от 10⁻⁴ до 10⁻³ соответственно. При этом степень извлечения изменяется от 97,5 до 99,99% соответственно.

В качестве десорбирующего реагента для силохрома С-80 была использована тиомочевина [23], являющаяся аналогом привитых к поверхности SiO₂ молекул N-пропил-N`аллилтиомочевина. Поэтому

десорбция золота возможна только в присутствии избыточного количества конкурирующего лиганда тиомочевина - резко снижающая сорбцию золота и уже при 8% содержании тиомочевина в растворе, золото с поверхности АПТМС десорбируется полностью.

В динамическом режиме при содержании на сорбенте массой 0,05 г 20 мкг золота его 100 % десорбция обеспечивается двумя миллилитрами 4% раствора тиомочевина в 0,5 М HCl.

Один грамм АПТМС сорбирует количественно около 5 мг золота. Однако, он частично теряет сорбционную емкость в процессе эксплуатации, в силу окисления привитых молекул N-аллил-N'-пропилтиомочевина.

Волокнистый сорбент Тиопан-13 на основе полиакрилонитрила с меркаптобензотиазольными функциональными группами используются при концентрировании микроэлементов из вод с последующим их определением методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) [29]. Сорбент удобен в работе, устойчив в нейтральных, кислых и слабощелочных растворах.

В последнее время в литературе появляются данные по применению данного сорбента для [30] сорбции золота и серебра и разработке методик концентрирования этих элементов с последующим определением методами АЭС и НАА. Эффективной сорбции золота и серебра не мешают концентрации солей в растворах до 60 г/л.

В работе [31] исследована возможность использования Тиопан-13 для сорбции золота, платины и палладия из растворов, полученных после химического разложения проб горных пород, а также из природных вод и определение этих компонентов в полученном концентрате методом АЭС.

Для Au, Pt, Pd степень извлечения на Тиопан-13 максимальна, порядка 95-98%, при pH 0,5—2 и снижается при pH 12 до 30, 15, 70% соответственно. При концентрировании определяемых элементов в статических условиях полная сорбция достигается при перемешивании раствора с 0,1-0,2 г сорбента в течение 1 ч. Раствор декантируют, сорбент извлекают, промывают, сушат, озоняют при температуре 500-550°C и регистрируют атомно-эмиссионные

спектры полученного концентрата. В качестве примера можно привести таблицу 2 [31] в которой даны результаты определения золота, платины и палладия (г/т) в пробах различного состава с использованием волокнистого сорбента Тиопан-13 ($n=3$, $P = 0,95$, $M = 10$ г)

Таблица 2.

Пределы обнаружения Au, Pt, Pd в пробах различного

оставаиспользованиемволокнистого сорбента Тиопан-13

Элемент	Перидотит полевошпатовый с сульфидами		Углеродосодержащая порода (черные сланцы)	
	$C \pm \delta$ г/т	s_r	$C \pm \delta$ г/т	s_r
Золото	$0,012 \pm 0,002$	0,17	$0,84 \pm 0,18$	0,14
Платина	$0,05 \pm 0,014$	0,15	$0,053 \pm 0,01$	0,20
Палладий	$0,057 \pm 0,012$	0,14	$0,074 \pm 0,022$	0,18

Для примера можно привести данные по результатам анализа проб горных пород методом АЭС с использованием активированного угля, при помощи которого удается определить золото при его концентрации в руде до 0,02 г/т. Нижняя граница [31] определяемых содержаний золота, платины и палладия при использовании сорбента Тиопан-13 составляет для природных вод (мкг/л): платина - 0,05; палладий - 0,05; золото - 0,01, для проб горных пород (навеска 10 г): платина, палладий - $5 \cdot 10^{-7}$ мас. % золото - 10^{-7} мас. %.

Экстракционные методы определения золота. Для определения золота в работе [32] был предложен радиохимический метод анализа. Метод заключался в экстракционном концентрировании золота с дальнейшим его инструментальным нейтронно-активационным анализом. Облученный образец растворяли в царской водке и упаривали с азотной кислотой до удаления паров соляной кислоты. Экстрагирование золота проводилось диэтиловым эфиром из 8 N среды по азотной кислоте. Эфирное выделение выпаривали, сухой остаток растворяли в разбавленной HCl (1:1), добавляли

$\text{N}_2\text{H}_4\text{HCl}$ и нагревали до коагуляции золота. Осадок отфильтровывали, растворяли в 5 мл царской водки, экстрагировали золото диэтиловым эфиром из 8 N среды по азотной кислоте. Снимали гамма спектр отфильтрованного золота. ПО золота составляет 10^{-6} г.

Аналогичный метод экстракции Аудиэтиловым эфиром из образцов с повышенным содержанием титана. Образец сплавляли в никелевом тигле вместе с носителем Au, перекисью натрия и гидроокисью натрия при температуре $600-700^\circ\text{C}$ в течение 4 минут. Сплав выщелачивался слабой соляной кислотой. Экстрагирование проводили диэтиловым эфиром из 6 NHCl . Золото из экстракта реэкстрагировали водой и восстанавливали солянокислым гидразином. Снимали гамма спектр металлического Au. Чувствительность метода по золоту составляет 10^{-9} г, но при этом не указан процент выхода и навеска образца.

Золото можно экстрагировать этилацетатом из солянокислого раствора для образцов с повышенным содержанием палладия. Облученные образцы растворяли в царской водке. Химический выход Au составляет 60-90%. Предел обнаружения по золоту не указан.

В работе Э.Н. Гильберта описана методика определения Au в присутствии Fe, Ga, Sb, Pd. Облученный образец вместе с носителем (10^{-5} г) растворяли в царской водке, переводили раствор в хлор форму (11 N по HCl) и экстрагировали Au $\beta-\beta'$ дихлорэтиловым эфиром 30 секунд. Au из раствора HCl в $\beta-\beta'$ дихлорэтиловый эфир переходит полностью. Химический выход золота составляет 95-98% [33]. Недостатком метода является совместное выделение золота с железом, галием и сурьмой, не указан предел обнаружения.

Е.М.Лобанов предложил метод определения золота в присутствии As, Ga, Te, Cu, Zn, In. Облученные образцы растворяли в смеси HNO_3 и HBr (1:3). Раствор упаривали до полного удаления HNO_3 и объем довели до 20 мл соляной кислотой, нагревали до кипения и отгоняли As^{3+} . Затем раствор упаривали почти досуха с HBr , устанавливали 5 N среду и

экстрагировали Au, In, Ga этиловым эфиром. Te, Cu, Zn оставались в неорганической фазе. Таким образом, снималась значительная часть активности образца. Далее отгоняли эфир. Переводили раствор в 8 Nпо HNO_3 и экстрагировали золота этиловым эфиром. Органическую фазу отделяли, добавляли 20 мл воды и эфир отгоняли. Золото восстанавливали солянокислым гидразином, отфильтровывали, высушивали и измеряли активность. Перечисленные методы используют двойную экстракцию и реэкстракцию, что увеличивает погрешность методов и уменьшает процент выхода золота.

В аналитической практике определения микроколичеств золота широко используются экстракционные методы [34]. Это обусловлено успехами в подборе экстрагентов для эффективного извлечения золота из растворов [35] так как имеет низкий предел обнаружения при сравнительно небольшом уровне влияния посторонних элементов [36-38].

Атомно-эмиссионные методы определения золота. Метрологические характеристики атомно-эмиссионной спектроскопии во многом определяются выбором источника возбуждения спектров, способом подготовки пробы и введения ее в плазму разряда, а также системой регистрации оптической информации. В последнее время все большее внимание аналитиков привлекают методы анализа с использованием плазменных источников возбуждения спектров (дуговых и высокочастотных плазмотронов), характеризующихся высокой стабильностью параметров плазмы, низкими пределами обнаружения и слабым влиянием основы. Особый интерес вызывают установки, позволяющие проводить непосредственный элементный анализ твердой фазы. В этом отношении интересна работа [39] по применению автоматизированной установки на основе двухструйного плазмотрона и дифракционного спектрографа с фотодиодной линейкой МАЭС 10 для регистрации спектра при определении большой группы элементов, в том числе золота, серебра и элементов платиновой группы в различных объектах геологических и геохимических

исследований. Разработана методика определения золота, серебра и элементов платиновой группы в сульфидных породах. Получены пределы обнаружения (ppm или г/т): Ag, Pd, Ru, Rh— $(1-4) \cdot 10^{-1}$, Au и Os— $(7-9) \cdot 10^{-2}$, Pt $5 \cdot 10^{-1}$. Методика дает возможность определять одновременно с золотом, серебром и платиноидами большую группу сопутствующих элементов. Недостатком этого метода является значительный дрейф нулевого сигнала, т.е. кратковременная сходимость результатов находится в пределах 0,01-0,03 %, но долговременный дрейф (на протяжении 3 часов) различен для разных элементов и может колебаться от 10-50% [40, 41]. Что может привести к снижению точности измерений.

Активационные методы определения золота. Потребность в эффективных методиках определения золота, серебра и платиновых металлов, не уменьшается. Кроме известных методов анализа все большее распространение получают ядерно-физические методы. Среди них такие, как нейтронно-активационный (НАА) и, в меньшей мере, протонно-активационный анализ (ПАА). В последнее время в литературе появились данные по применению протонного излучения высоких (50 МэВ) энергий в активационном определении благородных металлов (БМ), причем с использованием протонов, получаемых на линейных ускорителях и(или) циклотронах [42] т.е. источниках, альтернативных ядерным реакторам. В работе [43] описывается метод ПАА благородных металлов, в том числе Au, Ag. Образцы облучали в выведенном пучке протонов циклотрона ИФВЭ (г. Серпухов) при токе 90 мкА, длительности импульса 57 мкс и частоте его следования 0,25 Гц. Необходимые энергии пучка протонов, отличающиеся от опорных, получали с помощью стопок фольг из чистого алюминия. В таблице 3 приведен список аналитических радионуклидов, по которым проводилось определение Au, Ag.

Погрешность определения — от 10 до 30%; уровень определяемых содержаний $n \cdot 10^{-9}$ г/г. Тем не менее, по пределу обнаружения элементов,

протонно-активационный метод уступает нейтронно-активационному методу на 1-2 порядка [44].

Таблица 3.

Характеристики радионуклидов, предпочтительных для использования в протонно-активационном определении Au, Ag.

Элемент	Радионуклид	E кэВ
Ag	^{107}Cd	93
	^{104}Ag	559
	$^{106\text{m}}\text{Ag}$	709
Au	$^{195\text{m}}\text{Hg}$	262, 451, 616
	^{196}Au	333, 356

Атомно-абсорбционный метод определения золота. В работе [45] приведен сорбционно-атомно-абсорбционный метод определения золота с использованием силикагеля с ковалентно связанными с поверхностью молекулами N-алил-N'-пропилтиомочевина (АПТМС). Содержание золота в водной фазе определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре WA—8500 фирмы “НиллонДжареллFI”. Аналитический сигнал золота измеряли по линии 242,8 нм. Золото в пламени определяли при концентрации выше 0,01 мкг/мл, при более низких — использовали в качестве атомизатора графитовые кюветы с пиропокрытием. Предел обнаружения золота составляет 0,01 мкг/мл для пламенного варианта и 0,0001 мкг/мл для графитовой кюветы.

Постепенное истощение сульфидных руд являющихся традиционными источниками сырья для Au, Ag и платиновых металлов стимулирует расширение сырьевой базы производства Au, Ag и металлов платиновой группы. Перспективное сырье для извлечения золота и платиновых металлов — углеродистые породы, содержащие наряду с золотом, ураном, молибденом, редкоземельными элементами также и платиновые металлы [46-49]. Методы определения золота и платиновых металлов в углеродистых породах в полной мере не отработаны, из-за чего эти металлы не всегда

находят (их “пропускают”). Трудность анализа углеродистых пород связана со своеобразием форм существования в них золота и платиновых элементов — от металлоорганических соединений до графитизированных образований, где элементы платиновой группы, возможно, находятся в межплоскостных промежутках графита и связаны непосредственно с несколькими атомами углерода. Проблема заключается в способе вскрытия углеродистой породы, исключающем потери золота и платиновых металлов, как из-за образования летучих соединений, так и в результате неполного перевода определяемых элементов в раствор, в том числе за счет сорбции на углистых частицах. Чтобы избежать потери золота и платиновых металлов, необходимо полностью окислить углеродистую матрицу до CO_2 при относительно низкой (до 150°C) температуре.

В работе [50] предложен метод анализа углеродистой породы в которой навеску 1 г углеродистого материала растворяли в смеси 20% H_2SO_4 и 3% CrO_3 (по массе), при нагревании $120\text{—}150^\circ\text{C}$ до образования изумрудно-зеленого раствора. Нерастворимый осадок отфильтровывали, раствор выпаривали и платиновые металлы и золото, в полученном растворе, определяли атомно-абсорбционным методом без отделения хрома.

Конец деструкции углеродистого материала определяется появлением изумрудно-зеленой окраски раствора. При нагревании раствора до 100°C углеродистая порода практически не разлагается. Выше 160°C выпадает осадок, который может сорбировать платиновые металлы. При температуре $120\text{—}150^\circ\text{C}$ образуется раствор изумрудно-зеленого цвета, содержащий максимальную концентрацию металлов платиновой группы.

Платиновые металлы теряются, если они присутствуют в виде хлоридных комплексов. Уменьшение сигнала и, следовательно, возрастание потерь происходит в ряду: палладий, золото (0—5%), платина (50%), родий, иридий (70—90%).

Сорбционно-фотометрические методы определения золота. Среди сорбционно-фотометрических методов определения благородных и тяжелых

металлов особое место занимают методы, в которых органический реагент используют одновременно как для разделения и концентрирования, так и для определения. Это, например, хроматографические и электрофоретические методы [51,52], ВЭЖХ [53] хемифльтрация [54], методы, основанные на использовании модифицированных органическим реагентом сорбентов (твердофазная спектрофотометрия) [55] и иммобилизованных реагентов — чувствительных элементов [56] (оптроды, фото метрические детекторы).

Иммобилизованные на полимерных матрицах азороданины и сульфонитрофенол М применяется в качестве новых чувствительных элементов для концентрирования, тестирования и количественного определения благородных и тяжелых металлов и разработки сорбционно-фотометрических методов определения золота и серебра с использованием нового реагента родазола X по схеме сорбент—металл—реагент. В качестве реагентов для иммобилизации используют азосоединения на основе роданина, в том числе сульфохлорфенолазороданина (СХФАР, I), п-фенолазо-3-аминороданина (ФАТАР, II), сульфо-производных роданина (III), п-хлорфенолазороданина (родазол X, IV), сульфохлорфенолазотиопропиороданина (тиродин, Y) и бисазосоединения на основе хромотроповой кислоты сульфонитрофенола М (СНФ М, YI).

В качестве носителей используются различные по природе матрицы — капроновая мембрана, представляющая собой микропористый полимерный материал, содержащий амидную группу, с размером пор 0,45—0,2 нм, полиакрилонитриальное волокно (ПАНВ), наполненное тонкодисперсными ионообменниками (КУ-2 — сильнокислотный катионит с SO_3H -группами, АВ-17 — сильноосновный анионит с $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ -группами), ткани с фосфорнокислыми (катионит) и винилпиридиновыми (анионит) группами, слабоосновный анионит с амидоксимными группами — АН-31, ватман (WAt, PS, IPS). Носители используют в виде дисков диаметром 2,0; 1,0 и 0,8 см и массой 2-10 мг.

Иммобилизацию реагентов осуществляют погружением диска носителя на 15-30 мин в 10^{-5} - 10^{-6} М водные, ацетоновые или этанольные растворы реагентов в 0,001 М HNO_3 . Затем диски промывают бидистиллятом и сушат.

Иммобилизованные реагенты используют в статическом и динамическом режимах. Изменение окраски на дисках оценивают визуально или по изменению коэффициентов диффузного отражения или поглощения.

Для аналитических целей интерес представляют, прежде всего, реагенты азороданины, тиродин и СНФ М, иммобилизованные на катионообменниках или капроновой мембране.

Азороданины и СНФ М сорбируются на носителе из кислых, нейтральных и слабощелочных растворов (1 М HCl - pH 9). Сорбция протекает за 10-20 мин. При нагревании водной фазы до 40-50° скорость сорбции увеличивается, количество сорбируемого реагента составляет 1-5% от массы носителя. Аналогичная картина наблюдается и при выдерживании окрашенных дисков в кислых растворах. В то же время в щелочных растворах (pH 8-9) степень удерживания реагентов на мембране уменьшается тем больше, чем выше pH.

Как и в растворе, реагенты в твердой фазе дают чувствительные и контрастные цветные реакции с ионами Hg, Cu, Pt, Au, Rh, Ru (азороданины) и с Cu и Pd (СНФ М). Для азороданинов в фазе носителя, как и в растворе, отмечаются две области взаимодействия — кислая (pH 0-5) и щелочная (pH 5-10). В щелочных растворах комплексы, как и реагенты, удерживаются на капроновой матрице довольно слабо.

Заметное ускорение цветных реакций с иммобилизованными реагентами практически для всех элементов наблюдалось при нагревании водной фазы. Однако использование этого приема ограничено неустойчивостью полимерной матрицы при повышении температуры (более 50°С) [57]. С помощью чувствительных элементов на основе иммобилизованных на капроновой мембране реагентов — родазола Х, ФАТАР и СИФ М в статических условиях можно определять Hg, Cu, Ag, Au,

Pd, Pt. при этом определению не мешают 10-кратные количества Fe, Ni, Co, Zn, Cd, Be, Al, PЗЭ. Определяемый интервал концентраций для отдельных элементов составляет 0,02—10 мкг/мл (таблица 4).

Таблица 4. Тест-реакции на Au, Ag, Pt с применением иммобилизованного реагента Родазол X (носитель - капроновая мембрана, статические условия, V = 25 мл)

Элемент	Изменение цвета	Время отклика, мин	Кислотность	Определяемый интервал, мкг/25 мл
Ag	Желтый-красный	2-10	0,01 М HNO_3	0,1-5
Au	Желтый-красный	2-10	0,1 М HCl	0,02-1
Pt	Желтый-красный	5-20	0,1 М HCl	0,1-2

Азороданины сорбируются на катионообменниках — волокнистых материалах, наполненных тонкодисперсным КУ-2, и тканях с фосфорнокислыми группами без изменения окраски. Цветные реакции в фазе катионообменника можно использовать для идентификации ионов Hg, Cu, Au, Ag, Pd, при этом они имеют высокую скорость отклика. Однако сорбционная емкость катионообменников невысока. Количество сорбируемого реагента в 5—10 раз меньше, чем в случае сорбции азороданинов на капроновой мембране, причем закрепляются реагенты довольно слабо. Так, при использовании таких окрашенных носителей в работе с большими объемами растворов в динамическом или статическом режимах наблюдается частичное вымывание как самих реагентов, так и их комплексов. Поэтому использование иммобилизованных на катионообменниках азороданинов в качестве чувствительных элементов для концентрирования и определения элементов из разбавленных растворов сопряжено с определенными трудностями.

1.2. Методы извлечения и определения серебра.

Экстракционно-хроматографические методы выделения и анализа серебра. Кремнеземы с ковалентно связанными на поверхности N-пропил-N-[1-(2-тиобензтиазол)-2,2',2''-трихлорэтил] мочевиными группами (ТБТС) можно использовать как сорбент на благородные металлы [58-60]. Поэтому в последнее время в литературе появляются статьи посвященные возможности применения сорбента ТБТС для селективного извлечения микроколичеств серебра. В работе [61] определена зависимость сорбции Ag(I) на сорбенте ТБТС от кислотности водной фазы. При этом серебро извлекается на 84% при pH 5. Сорбция Ag на ТБТС в присутствии 1,10-фенантролина составляет 95% при pH раствора от 1 до 6. Это все при том, что сорбция Ag исходным кремнеземом достигает максимума 24 % при pH 8.

Не меньший интерес представляет вопрос селективного выделения серебра на ТБТС в присутствии таких элементов как Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(II, III), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Pt(IV), Pd(II). Установлено [61], что в присутствии 1,10-фенантролина, переходные металлы сорбируются при pH > 6, Pt(IV) — при pH > 5, а Pd - при pH > 3,7. Различие в условиях сорбции Ag и ионов данных металлов позволяет сорбировать серебро в присутствии 1000-кратных количеств Cu, Co, Fe(II, III), Ni, Zn, Cd, Pb, 100-кратных количеств Pt(IV) и 50-кратных количеств Pd(II).

Серебро, сорбированное из 0,5 М HNO₃ (H₂SO₄) на сорбенте ТБТС, можно количественно десорбировать 4%-ным раствором тиомочевины в 1 М HNO₃. Однако в работе не указывается емкость сорбента.

С точки зрения комплексного анализа благородных металлов (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Au и Ag) интерес представляет их сорбция диантипирилтиомочевинной. Наиболее перспективные экстракционные системы [62] - ацетатная и окислительная (с использованием смеси концентрированных кислот HNO₃ : HCl = 1 : 3 (СК)). Последняя важна для анализа природных и технологических продуктов. Указанные элементы количественно извлекаются в хлороформ из растворов СК после предварительной двукратной температурной обработки водной фазы в присутствии

диантипирилтиомочевины (ДАТМ). Предложена методика [62] группового химико-атомно-эмиссионного определения благородных металлов.

Границы определяемых содержаний элементов (мкг) по данной методике составляют: Pt - 0,06-2,7; Rh – 3,0-300; Ru – 4,0-300; Ag - 0,001-0,35; Pd - 0,1-3,0; Ir - 3,0-70; Au – 0,01-0,39. Как видно в этой методике довольно высокие пределы обнаружения

Спектрофотометрические методы исследования комплексов серебра. Азосоединения - реагенты, обычно применяемые для определения меди и серебра [63,64]. Новый реагент, о-метилбензолдиазаминобензол-п-азо бензол (о-МДАБ), был синтезирован группой китайских химиков из института химии и химической технологии Китайской Народной Республики [65]. Найдено, что он чувствителен к комплексообразованию с медью(II) и серебром(I) при pH 12. Светопоглощение комплексов максимально при 510 нм. Реагент взаимодействует с медью и серебром в сильнощелочной среде с образованием устойчивых комплексов. В работе [66] определены характеристики комплексов меди и серебра с о-МДАБ: соотношение компонентов в комплексе, истинный молярный коэффициент поглощения, ступенчатые и общие константы устойчивости методом спектрофотометрии с бета-коррекцией, широко применяемые для определения следов металлов и их комплексов в растворах.

Чувствительность метода ограничивается пределом 5 мкг по меди и 20 мкг по серебру, к тому же данный метод не обеспечивает отдельного определения серебра и меди.

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА) для обнаружения субмикроконцентраций ионов серебра в растворах. Проблемы снижения предела обнаружения и расширения диапазона определяемых субмикроконцентраций ионов серебра в растворах методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) обсуждались неоднократно [67-69]. В работе [70] даются пределы обнаружения серебра в 0,05 М растворе H₂SO₄ на платиновом электроде с поверхностью S = 1 см². Наблюдается линейная

зависимость тока пика серебра от концентрации его ионов в растворе в интервале $1,2 \cdot 10^{-10} - 1,2 \cdot 10^{-3}$ М ($\tau_n > 30$ мин). Менее чувствительны измерения на угольном пастовом электроде ($S=0,283$ см²), на котором градуировочная зависимость для ионов серебра в 0,1 М растворе HNO₃ линейна в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-9} - 2,5 \cdot 10^{-7}$ М ($\tau_n = 15$ мин) [71]. При определении серебра методом ИВА в природных осадках на электроде из пиролитического графита в уксусноаммонийном фоновом растворе достигается ПО $3 \cdot 10^{-9}$ - М ($\tau_n = 15$ мин) [72]. Более низкие концентрации ионов серебра в пробах снега определяли после концентрирования с помощью катионообменных смол. Подобный предел обнаружения Ag⁺ ($1 \cdot 10^{-9}$ М) получен на вращающемся дисковом стеклоуглеродном электроде ($S=0,196$ см²) за время накопления 15 мин в 0,01 М растворе H₂SO₄ [73], а также в 0,2 М растворе KNO₃ при времени накопления 20 мин ($S = 0,28$ см²) [74]. В [75] разработан метод контроля серебра непосредственно в речной и озерной воде на сенсоре с погружным зондом, позволивший определять его на углеграфитовом электроде на уровне $3 \cdot 10^{-9}$ М. Автоматизированным методом определения ультрамалых концентраций ионов серебра в морской воде получена линейная градуировочная зависимость в диапазоне 0,1-1,0 мМ ($\tau_n = 30$ мин), а предел обнаружения его составил $5 \cdot 10^{-11}$ М [76]. Существенное снижение предела обнаружения ионов серебра до величины $2,5 \cdot 10^{-12}$ М ($\tau_n = 15$ мин) достигнуто в методе адсорбционной ИВА [69]. В этом случае поверхность угольно-пастового электрода активировали путем наложения потенциала —1,0 В в течение 1 мин в растворе натриевой соли гептилсульфоновой кислоты.

Новые возможности ИВА открываются при использовании высоковольтных (от 10 до 1000 В) режимов накопления (ВВН) металлов на твердых механически обновляемых электродах. В работах [76-79] на примере ряда металлов, в частности Ag, Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, показано, что такие режимы в сотни и тысячи раз ускоряют процесс электронакопления, сохраняя

при этом воспроизводимость и правильность результатов ИВА, свойственных обычным низковольтным режимам накопления. К недостатку данного метода относится необходимость обновления поверхности электрода, поскольку в процессе работы существенно изменяются свойства поверхности электрода и аналитический сигнал пропадает. Именно таким методом в работе [80] определяется серебро в подкисленном уксусной кислотой 0,2 % растворе борной кислоты. Электронакопление серебра проводили при напряжениях (100-600 В). Величина относительного стандартного отклонения ($V_n=400$ В. $\tau_n = 5$ мин), соответствующего концентрации ионов серебра $1 \cdot 10^{-11}$ М, при $n = 10$ и $P = 0,95$ составила $S_r=0,25$.

Сорбционно-фотометрическое определение серебра. Можно использовать катионообменник ПАНВ-КУ-2 для определения серебра в фазе сорбента по его цветной реакции с родазолом Х. Это простой, экспрессный сорбционно-фотометрический метод определения серебра. Определяемый интервал концентраций 0,2-2 мкг/мл, минимальная определяемая концентрация серебра 5 мкг/л. Этот метод можно использовать в качестве индикаторного экспресс анализа поскольку он не дает возможность определять серебро на уровне низких и следовых концентраций.

Методы определения Ag основанные на применении спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) за относительно короткий промежуток времени превратился в новый и очень важный метод определения следовых количеств элементов, основанный на извлечении однозарядных ионов, образующихся в плазме, в вакуумную камеру и проведение анализа на квадрупольном масс-спектрометре. Причиной популярности масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой является ее несомненные аналитические достоинства, поскольку это многоэлементный, высокочувствительный и высокопроизводительный метод анализа.

ПО (нг/мл) в масс-спектрометрии с ИСП значительно ниже, чем в атомно-эмиссионной спектрометрии с ИСП 0,01-0,1 для Au, Ag. Однако в присутствии сложной матрицы при одновременном определении многих элементов предел обнаружения может ухудшиться на порядок. ИСП-МС позволяет проводить изотопный анализ, имеет более низкие пределы обнаружения, хотя матричное влияние выше, чем в атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭМС). Для примера в таблице 54 [81] даны пределы обнаружения некоторых элементов для различных методов на индуктивно связанной плазме: ИСП-МС, ИСП-АЭМС, атомно-флуоресцентная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АФЛС с ИСП), атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ААС с ЭТА), пламенно атомно-абсорбционная спектрометрия (ПААС)

Таблица 5.

Пределы обнаружения некоторых элементов для различных методов на индукционно связанной плазме

Метод анализа	Предел обнаружения нг/мл				
	Zn	Os	Ag	Au	Pt
ИСП-МС	0,1		0,05	0,05	0,1
ИСП-АЭМС	1	0,36	4	9	22
АФЛС с ИСП	0,8			20	10
ААС с ЭТА	0,001		0,005	0,08	0,2
ПААС	1		1	1	1

Заключение к главе 1

Анализ литературных данных показал, что для определения золота и серебра в различных материалах в основном применяются химические и химико-спектральные методы анализа, в то время как нейтронно-активационный анализ (НАА) используется довольно редко, а в варианте радиохимического НАА практически не применяется. Среди методов выщелачивания бесспорным лидером является цианирование. Однако для

выщелачивания золота и серебра из упорных сульфидных руд и хвостов золотодобывающего производства в ряде случаев более перспективными являются бесцианидные методы.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методы исследования, реактивы, аппаратура.

Методы исследования - нейтронно-активационный анализ, экстракционная хроматография, гамма спектрометрия, СВЧ облучение, магнитная сепарация, карбамидное выщелачивание.

Реактивы: трибутилфосфат (ТБФ) квалификации «ч.д.а.», тефлоновый порошок, хлористоводородная (соляная) и азотная кислоты квалификации «х.ч.». При изготовлении образцов сравнения (эталонов) использовали кислоты квалификации О.С.Ч. – 4-12.

Аппаратура:

- ядерный реактор ВВР-СМ ИЯФ АН РУ, мощностью 10 МВт, с плотностью потока нейтронов $5 \cdot 10^{13}$ нейтрон/см².с;

- СВЧ генератор, мощностью 5 кВт;

- Гамма спектрометр. Измерения активности радионуклидов проводили на гамма-спектрометре состоящем из полупроводникового коаксиального детектор из высокочистого германия (фирмы Canberra, США, энергетическое разрешение 1,7 кэВ по линии 1332,5 кэВ, относительная эффективность регистрации для линии 1332,5 кэВ 15 %, отношение пик: комптон 44:1) и многоканального анализатора DSA-1000 (Canberra, США).

Измерение активности жидких проб проводили в стандартных полиэтиленовых флаконах. Объемы проб при относительных измерениях были одинаковыми для обеспечения однотипной геометрии измерения.

Обработку спектрометрической информации проводили с помощью программы Genie-2000, который входит в комплект спектрометра. При

измерении программа осуществляет счет гамма импульсов, проводит их разрешение по энергии и выдает гамма спектр образца. Типичный гамма спектр стандартного образца ST-1 приведен на рисунке 1.

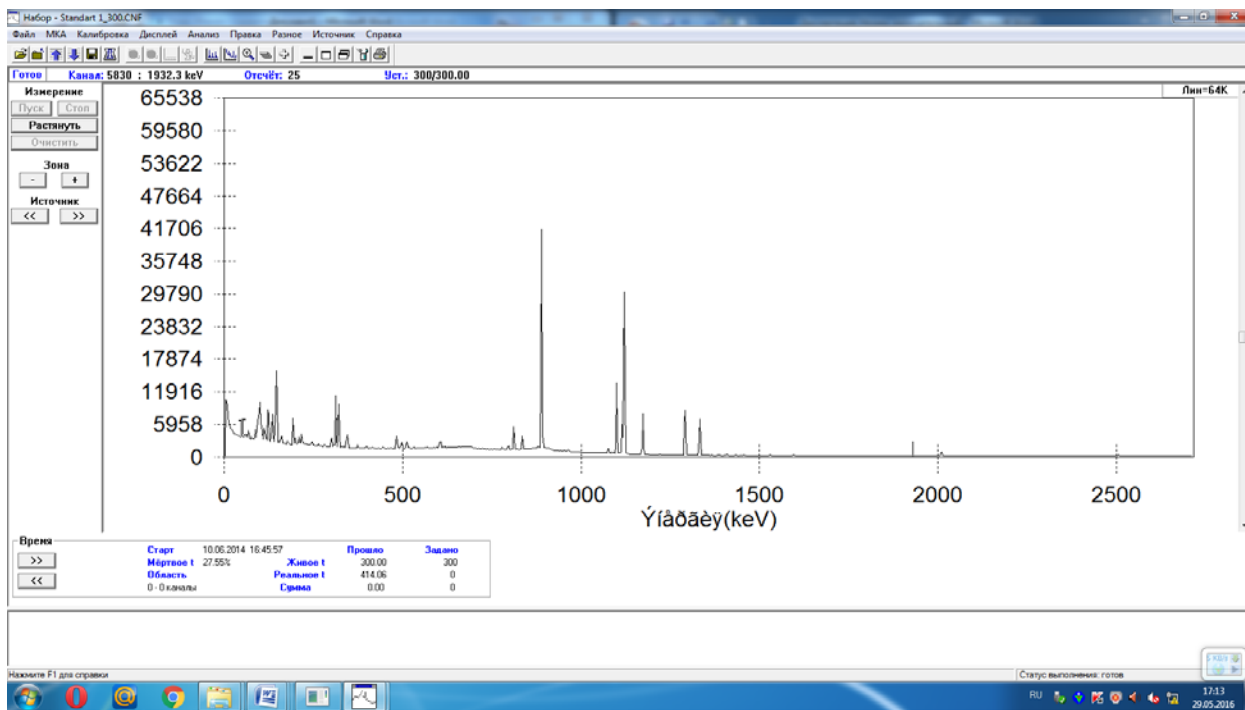


Рисунок 1. Гамма спектр стандартного образца ST-1, измеренного в течение 300 сек.

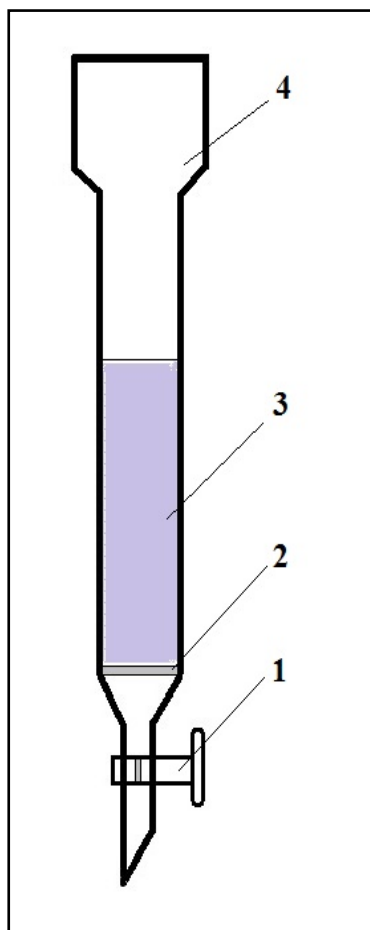
Genie-2000 позволяет проводить как ручную так и автоматическую расшифровку спектра, обрабатывает спектр и выдает отчет спектра в табличном виде, где указываются все пики идентифицированные программой автоматически и зоны интереса выделенные в ручную, их энергия, энергетическое разрешение для данного пика или зоны интереса, площадь данного пика, площадь фона под этим пиком, и погрешность измерения для каждого пика и зоны интереса. Отчет спектра приведенного на рисунке 1 указан в рисунке 2.

Энерг. кэВ	ПШПВ, кэВ	Площ. .	Погр. %	Подл. :	Энерг. кэВ	ПШПВ, кэВ	Площ.	Погр. %	Подл.
41.2	1.4	11386	5.0	104760	487.1	1.3	48581	0.5	43762
69.6	1.0	14669	1.6	99849	496.3	1.4	1438	21.8	36642
72.8	1.0	5566	3.8	98748	511.0	2.6	151659	0.4	58214
75.0	1.0	12161	1.9	106117	554.4	1.4	7684	2.0	36295
84.8	1.6	7679	3.3	118602	559.2	1.4	35763	0.6	35699
87.3	1.6	3584	6.8	179117	563.9	1.4	3811	3.6	32865
90.8	1.6	1281	18.4	191420	619.1	1.3	4051	7.8	31787
98.6	1.6	7455	3.7	190469	629.9	0.6	304	58.3	15409
103.2	1.0	146818	0.3	98787	657.2	1.5	4338	7.1	29716
106.1	1.1	3740	5.7	111237	685.8	0.7	477	55.4	25198
113.5	1.1	1386	14.7	104442	698.5	1.5	2640	18.5	50777
117.4	1.1	1429	14.5	100833	751.8	1.5	2615	9.3	23316
121.7	1.3	3310	6.6	99891	776.7	1.5	6077	4.9	29857
123.8	1.3	3529	6.4	122826	811.0	1.5	2569	4.7	24593
131.1	1.2	1954	10.7	92509	816.0	1.5	15092	1.1	27958
133.2	1.2	2335	9.2	107759	828.0	1.6	1350	16.7	21516
145.4	1.2	6481	12.0	144249	834.7	1.4	2226	11.3	24528
159.4	1.1	4324	13.6	101571	857.9	2.3	2247	11.5	25674
177.4	1.0	1523	51.6	141707	868.1	1.6	3459	9.0	32043
192.3	1.2	3053	17.4	88052	889.5	1.6	28280	1.3	33824
198.0	1.4	2104	28.2	99703	919.8	1.6	1265	9.4	30161
208.4	1.4	3710	14.1	84454	925.5	1.6	3850	3.6	30056
216.2	1.6	3023	7.1	96418	1044.3	1.4	1574	16.4	27156
218.9	1.6	1472	14.3	128358	1099.6	1.6	9701	4.0	45744
221.7	1.6	1508	14.2	128070	1116.0	1.7	3494	4.4	46564
228.2	1.1	3507	13.7	75472	1121.0	1.7	23110	0.9	47535
241.9	1.0	827	37.9	48297	1173.7	1.7	5316	5.7	29751
266.4	0.8	1561	24.5	60556	1216.7	1.3	807	13.5	16184
277.6	1.2	2708	16.9	74885	1228.4	1.3	367	24.5	13949
282.6	0.5	907	38.5	53384	1292.1	1.8	6054	5.4	22240
293.4	1.1	871	39.4	51779	1318.2	1.5	1518	24.7	26772
300.0	1.4	2063	24.0	80984	1333.2	2.0	4961	8.2	29412
312.0	1.2	5751	3.4	49754	1369.3	1.9	589094	0.1	17602
320.1	1.2	4534	4.1	72776	1461.5	1.5	287	38.7	5240
328.8	1.3	33514	1.5	75476	1475.5	2.2	679	18.2	5796
344.2	1.3	950	17.1	65786	1525.6	1.9	5253	3.2	8335
346.7	1.3	3873	4.7	64564	1597.2	2.0	32732	0.7	9172
396.4	1.3	2975	14.9	61401	1733.1	2.1	64296	0.5	11454
411.9	0.9	1243	44.9	79998	2245.0	3.2	51838	0.6	16913
432.6	1.2	3744	10.8	52763	2523.7	0.5	984	26.7	22988
479.5	1.33	458	30.4						

Рисунок 2. Распечатка отчета спектра γ -излучения стандартного образца ST-1, приведенного на рисунке 1.

2.2. Техника экстракционной хроматографии.

Подготовка сорбента для хроматографических исследований. На 50 г. тефлонового порошка, постоянно перемешивая, по каплям добавляли 25 мл ТБФ потом заливали 100 мл 0,1 М HCl и 400 мл воды, переносили в круглодонную колбу и для удаления адсорбированного воздуха кипятили на водяной бане под разрежением водоструйного насоса (60-70⁰C). Кипячение проводили до полного оседания всех частиц на дно колбы (3-5мин). Готовый сорбент охлаждали до комнатной температуры и оставляли на хранение под слоем жидкости.



Подготовка хроматографических колонок. В качестве хроматографических колонок использовали стеклянные трубки внутренним диаметром 0,6-1,2 см, в нижнюю часть которых впаивался стеклянный фильтр и двухходовой кран (рисунок 3). Готовый охлажденный сорбент вносили небольшими порциями и тщательно перемешивали для предупреждения образования крупных комков. Слегка утрамбовывали и промывали 20 мл 1 М HCl. Высота слоя сорбента в колонках с ТБФ составляла 6-7 см.

Рисунок 3. Схема хроматографической колонки. 1 – притертый кран, 2 – фильтр из пористого стекла, 3 – слой сорбента, 4 – уширение для заливки элюата.

Измерение коэффициентов распределения элементов. Измерение коэффициентов распределения (D_i) для экстракционно-хроматографического разделения проводили при 20 - 25⁰C в стеклянных пробирках с притертой пробкой. Для этого в пробирки вносили 5 мл раствора

бромистоводородной кислоты соответствующей концентрации, содержащего радионуклиды исследуемых элементов (10^{-3} - 10^{-4} М), добавляли 5 мл ТБФ и проводили экстракцию в течении 5 мин. После разделения фаз отбирали их аликвоты, проводили измерение гамма-активности и рассчитывали D_i по следующей формуле.

$$D_i = A_{\text{орг}}/A_{\text{водн}}; \quad (2.1)$$

где $A_{\text{орг}}$ и $A_{\text{водн}}$ активность радионуклида в органической и водной фазах соответственно.

Методика измерения химических выходов. Химические выходы определяемых элементов измеряли методом «введено-найдено» с использованием радиоактивных индикаторов. Смесь из 6-7 определяемых элементов с содержанием 0,01-0,001 мг с добавлением радиоактивных индикаторов соответствующих радионуклидов (площадь основных γ -пигов 5-6 тыс. имп за 100 сек) и 0,1 г неактивной матрицы переводили в соответствующую среду, измеряли их активность и вносили в хроматографическую колонку. Элюировали соответствующей кислотой, элюат упаривали до 5-7 мл и измеряли γ -активность радионуклидов. Химический выход элементов рассчитывали по следующему отношению.

$$X.v.=A_{\text{исх}}/A_{\text{эл}} \quad (2.2.)$$

где $A_{\text{исх}}$ и $A_{\text{эл}}$ γ -активность радионуклидов до и после разделения на колонке соответственно.

Техника измерения кривых элюирования и профилей распределения. Для оптимизации объема элюента измеряли кривые элюирования примесных элементов. Для этого в колонку вносили разделяемую смесь радионуклидов исследуемых элементов (10^{-3} - 10^{-4} М), а также при необходимости, 50 или 100 мг неактивного макрокомпонента. Объем вводимой в хроматографическую колонку пробы составлял 5-10 мл. Скорость элюирования 0,7-1 мл/мин. Элюат отбирали порциями по 0,7-1 мл. Активность каждой фракции измеряли и строили зависимости $C_{ji}/C_{j0}=f(V)$ где C_{ji} - активность j - радионуклида v_i -

фракции, C_{jo} - общая активность j - радионуклида в системе, V - объем элюата.

Для оптимизации размеров хроматографической колонки измеряли профили распределения макрокомпонентов по длине хроматографической колонки. Для этого в колонку вносили 50-100 мг макрокомпонента меченого соответствующим радионуклидом. По окончании элюирования на Ge детекторе окруженном защитой из стандартных свинцовых кирпичей толщиной 5 см в которой имелась щель шириной 0,5 см последовательно измеряли гаммаактивности узких слоев сорбента (шагом 0,5 см) . Затем строили зависимости $C_{ji}/C_{jo}=f(L)$. Где C_{ji} - активность j - радионуклида в i слое, C_{jo} - общая активность j - радионуклида в колонке. L - длина колонки

Свободный объем колонки определялся с помощью радионуклида ^{24}Na , которая не сорбируется на колонке, по методике описанной в [82].

Фактор очистки от матричных элементов, величиной которого определяется требуемая эффективность хроматографического разделения рассчитывали отношением исходной активности мешающего или матричного элемента A_{m0} к его активности, попадающей в конечную фракцию A_m , определяемого элемента после разделения [83]:

$$F = \frac{A_{m0}}{A_m} \quad (2.3)$$

Для количественного расчета концентраций химических элементов в анализируемых образцах в относительном методе нейтронно активационного анализа можно использовать стандартные образцы состава (СТС) различных производителей таких как МАГАТЭ, «BUREAU OF ANALYSED SAMPLES LTD.» (BAS), «MBH Analytical Ltd.», Англия, «Brammer Standard Company, Inc.», США, «Analytical Reference Materials International Corp.», «National Institute of Standards and Technology » (NIST), США, «National Analysis Center

for Iron and Steel» (NACIS), Китай, «Alcan TeChnology&Mamagement Ltd.», Швейцария, «FLUXANA Gmbh& Co», Германия и многих других. Однако эти стандартные материалы сделаны для почвы, воды, донных отложений, различных руд и др. Для хвостов золотодобывающего производства стандартные материалы состава производит лишь BASLTD. Но данная компания не экспортирует свои стандартные материалы в Узбекистан. Поэтому, в связи с тем, что состав почвы и хвостов более или менее близкие мы использовали стандартные образцы МАГАТЕ ST-1 и SoilSample 971002 с известным содержанием золота и серебра. Однако в этих стандартных материалах сертифицируются лишь 7-8 элементов, и еще порядка 15-18 элементов, в том числе серебро и золото, даются как информационные данные без особых гарантий на точность. К тому же эти образцы предназначены к другим менее чувствительным спектральным методам и содержание элементов в этих образцах очень высокие и не очень удобны для применения в НАА. Поэтому ввиду отсутствия стандартных образцов состава в НАА обычно применяют синтетические образцы сравнения (эталон), приготовляемые путем закрепления известного количества определяемого элемента на каком-либо малоактивирующемся носителе - фильтровальной бумаге, полиэтиленовой пленке, фенолформальдегидной смоле. Т.к в НАА не требуется адекватность макро- и микрокомпонентного состава исследуемого образца и образца сравнения, такой подход считается приемлемым.

В качестве образцов сравнения нами использовались полоски фильтровальной бумаги, на которые с помощью полуавтоматической пипетки Р-20 (Gilson, Франция) наносили аликвоты (10 мкл) разбавленных (0,5-1,0 М) растворов солянокислых и/или азотнокислых растворов элементов. Концентрацию элементов выбирали таким образом, чтобы содержание элемента в об-

разце сравнения превышало его содержание в бумаге на 1,5-2 порядка. Кроме того, содержание эталона в образце должно обеспечивать невысокую (<5%) погрешность при измерении активности. Желательно также, чтобы регистрируемая активность аналитического фотопика не превышала $4 \cdot 10^2 - 6 \cdot 10^2$ имп/с, что исключает перегрузку спектрометрического тракта и позволяет провести измерение активности образцов сравнения без дополнительного разбавления.

После нанесения раствора на фильтровальную бумагу и высушивания под ИК-лампой, образцы сравнения помещали в полиэтиленовый пакетик и заворачивали в алюминиевую фольгу. В табл.6 приведены содержания элементов в использованных образцах сравнения. Таблица содержит также список образующихся радионуклидов, использованные нами в качестве аналитических и соответствующие энергии гамма-квантов, а также относительные среднеквадратические отклонения результатов измерения активности радионуклидов введенных элементов, рассчитанные на основе выборки из 125 измерений (по 5 параллельных измерений 25 образцов сравнения из 150-200 приготовленных).

Таблица 6.
Характеристики образцов сравнения

Элемент	Радио- нуклид	Период полураспада	E кэВ	Содержание в образце сравнения (в г)	S _r
1	2	3	4	5	6
Натрий	²⁴ Na	15,0 ч	1368,6	3.10 ⁻⁷	0,04
Калий	⁴² K	12,4 ч	1524,7	1.10 ⁻⁵	0,06
Скандий	⁴⁶ Sc	83,8 д	889,3	1.10 ⁻⁷	0,03
Хром	⁵¹ Cr	27,7 д	320,1	5.10 ⁻⁶	0,03
Марганец	⁵⁶ Mn	2,58 ч	846,7	1.10 ⁻⁵	0,03
Железо	⁵⁹ Fe	44,5 д	1099,2	1.10 ⁻⁴	0,02
Кобальт	⁶⁰ Co	5,27 л	1332,5	2.10 ⁻⁶	0,01
Никель	⁵⁸ Co	70,8 д	810,8	5.10 ⁻⁵	0,02
Медь	⁶⁴ Cu	12,7 ч	511,0	5.10 ⁻⁷	0,03
Цынк	⁶⁵ Zn	244 д	1115,5	5.10 ⁻⁵	0,02
Галлий	⁷² Ga	14,1 ч	834,2	1.10 ⁻⁶	0,04
Мышьяк	⁷⁶ As	1,1 д	559,1	2.10 ⁻⁷	0,02
Селен	⁷⁵ Se	120,4 д	264,6	2.10 ⁻⁶	0,01
Рубидий	⁸⁶ Rb	18,7 д	1076,6	5.10 ⁻⁶	0,03
Стронций	⁸⁵ Sr	64,8 д	514,0	1.10 ⁻⁵	0,02
Молибден	⁹⁹ Mo	2,75 д	140,5	1.10 ⁻⁶	0,03
Серебро	^{110m} Ag	255,0 д	657,7	1.10 ⁻⁵	0,03
Кадмий	^{115m} Cd	2,23 д	527,9	1.10 ⁻⁶	0,03
Индий	^{114m} In	49,5 д	190,0	5.10 ⁻⁶	0,06
Олово	^{117m} Sn	13,4 д	158,6	5.10 ⁻⁶	0,04
Сурьма	¹²² Sb	2,7 д	564,0	5.10 ⁻⁷	0,02
Теллур	^{123m} Te	120 д	159,0	5.10 ⁻⁶	0,04
Цезий	¹³⁴ Cs	2,06 г	604,7	1.10 ⁻⁶	0,02
Барий	¹³⁹ Ba	11,8 д	123,8	1.10 ⁻⁵	0,01
Церий	¹⁴¹ Ce	32,5 д	145,4	2.10 ⁻⁶	0,02
Лантан	¹⁴⁰ La	26,8 ч	487,0	1.10 ⁻⁷	0,03
Самарий	¹⁵³ Sm	1,9 д	103,2	2.10 ⁻⁸	0,03
Европий	¹⁵² Eu	13,6 г	121,8	2.10 ⁻⁸	0,02
Гольмий	¹⁶⁶ Ho	1,11 д	1379,8	1.10 ⁻⁶	0,02
Тербий	¹⁶⁰ Tb	72,1 д	298,6	1.10 ⁻⁶	0,02
Иттербий	¹⁷⁵ Yb	4,1 д	396,1	5.10 ⁻⁷	0,02
Тантал	¹⁸² Ta	115 д	100,1	3.10 ⁻⁶	0,02
Вольфрам	¹⁸⁷ W	23,9 ч	479,6	2.10 ⁻⁷	0,01
Рений	¹⁸⁶ Re	3,78 д	137,2	1.10 ⁻⁷	0,02
Золото	¹⁹⁸ Au	2,3 д	411,8	1.10 ⁻⁷	0,02
Торий	²³³ Pa	27,0 д	311,9	7.10 ⁻⁷	0,03
Уран	²³⁹ Np	2,36 д	228,1	7.10 ⁻⁷	0,02

2.3. Методика статистической обработки.

Одним из методов теории ошибок для оценки неизвестных величин по результатам измерений содержащих случайные ошибки является метод наименьших квадратов. Если случайные ошибки измерений независимы и подчиняются нормальному распределению, то метод наименьших квадратов дает оценки неизвестных (измеряемых) величин с наименьшей дисперсией, то есть эти оценки являются наиболее эффективными.

При обосновании метода наименьших квадратов полагают, что погрешность от замены значения некоторой определяемой величины μ ее приближенным значением X , вычисленным по результатам измерений, пропорционален квадрату ошибки $(X - \mu)^2$. Оптимальной считается такая, лишенная систематической ошибки величина X для которой среднее значение погрешности минимально. Именно в этом и заключается метод наименьших квадратов. В общем случае определение оптимальной оценки величины X задача очень сложная и по этому эту задачу сужают и в качестве X выбирают линейную функцию от результатов измерений, лишенную систематической ошибки, и такую для которой ошибка от замены μ на X минимальна в классе всех линейных функций. Если случайные ошибки подчиняются случайному распределению, и оцениваемая величина μ зависит от средних значений результатов измерений линейно, то решение этой задачи будет одновременно являться и решением общей задачи. При этом оптимальная оценка X также подчиняется нормальному распределению со средним значением μ и, следовательно плотность вероятности случайной величины X

$$p(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

достигает максимума в точке $X=\mu$. Согласно метода наименьших квадратов в качестве оценки величины μ применяется такое X , для которого будет наименьшей сумма квадратов

$$S(X) = \sum_{i=1}^n p_i (X - Y_i)^2$$

где

$$p_i = \frac{k}{\sigma_i^2}$$

(коэффициент $k>0$ можно выбрать произвольно). Величину p_i называют весом, а σ_i - квадратичным отклонением измерения с номером i ,

$$\sigma = \sqrt{DX}$$

Y_i – результат измерения величины μ , X – значение которое присваивается μ после проведения измерений. В частности если все измерения равноточные, то $\sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_n$, и в этом случае можно положить $p_1 = p_2 = \dots = p_n = 1$. Если каждое Y_i – арифметическое среднее из n_i равноточных измерений, то полагают, что $p_i = n_i$.

Сумма $S(X)$ будет минимальной, если, если в качестве X выбрать взвешенное среднее:

$$X = \bar{Y} = \frac{1}{P} \sum p_i Y_i$$

где

$$P = \sum p_i$$

Оценка \bar{Y} величины μ лишена систематической ошибки, имеет вес P и дисперсию $\frac{k}{P}$. В частности если все измерения равноточные, то \bar{Y} – арифметическое среднее результатов измерений:

$$\bar{Y} = \frac{1}{n} \sum Y_i$$

Дисперсией DX случайной величины X определяется как математическое ожидание $E(X-\mu)^2$ квадрата отклонения X от ее математического ожидания

$m=EX$. Для случайной величины X с дискретным распределением $p_k = P\{X = x_k\}$. Дисперсия определяется формулой:

$$DX = \sum_{k=1}^{\infty} (x_k - m)^2 p_k$$

где m математическое ожидание величины X , определяемое по формуле:

$$EX = \sum_{k=1}^{\infty} x_k p_k$$

в которой x_k -значение случайной величины X , а p_k - вероятность в котором величина X принимает значение x_k . В общем понимании математическое ожидание случайной величины равное среднему значению. Таким образом для дисперсии случайной величины X можно записать

$$DX = \sum_{k=1}^{\infty} (x_k - \bar{X})^2 p_k$$

где p_k - вероятность в котором величина X принимает значение x_k .

Тогда из вышеизложенного для квадратичного отклонения можно записать выражение:

$$\sigma = \sqrt{DX} = \sqrt{\sum_{k=1}^{\infty} (x_k - \bar{X})^2 p_k}$$

где p_k - вероятность с которой величина X принимает значение x_k . Или другими словами квадратичное отклонение измеряемой величины X при проведении n параллельных измерений можно записать формулой:

$$\sigma = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{X})^2 + (x_2 - \bar{X})^2 + \dots + (x_n - \bar{X})^2}{n}}$$

или через понятие взвешенного значения измеряемой величины

$$\sigma = \sqrt{\frac{p_1(x_1 - \bar{X})^2 + p_2(x_2 - \bar{X})^2 + \dots + p_n(x_n - \bar{X})^2}{p_1 + p_2 + \dots + p_n}}$$

Если количество параллельных измерений достаточно велико то распределение оценки \bar{Y} мало отличается от нормального с математическим ожиданием μ и дисперсией k/P . В этом случае абсолютная погрешность

приближенного равенства $\mu \approx \bar{Y}$ меньше $t = \sqrt{\frac{k}{P}}$ с вероятностью близкой к значению интеграла

$$I(t) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t e^{-\frac{u^2}{2}} du$$

Если веса измерений p_i заданы, а множитель k до проведения замеров остается не определенным, то этот множитель и дисперсию оценки \bar{Y} можно оценить по формулам:

$$k \approx \frac{S(\bar{Y})}{n-1}$$

и

$$D\bar{Y} = \frac{k}{P} \approx s^2 = \frac{S(Y)}{(n-1)P}$$

На основе вышеизложенных формул были просчитаны среднеквадратичные отклонения и доверительные интервалы измерений.

p_i – число случаев когда в которых наблюдается измерение c_i . Поскольку все измерения равнозначны то $p_i = p_i$ в качестве оценки для неизвестной концентрации c выбрать величину

$$\bar{c} = \frac{\sum n_i c_i}{\sum n_i}$$

. Таким образом дисперсия величины \bar{c} рассчитывается по формуле

$$D\bar{c} = \frac{S(\bar{c})}{(n-1)P} = \frac{\sum_{i=1}^n p_i (c_i - \bar{c})^2}{(n-1) \sum_{i=1}^n p_i}$$

Тогда доверительный интервал для определения величины концентрации c с вероятностью 0,95 из 5 параллельных измерений (с $n-1$ степенью свободы) и коэффициентом Стьюдента $t=2,23$ определяется выражением:

$$t_s = t \sqrt{D\bar{c}}$$

Или иначе тоже самое можно получить через относительное стандартное отклонение по результатам 5 измерений по формуле

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}} \cdot \bar{Y}$$

Где Y_i - результат i -го измерения, \bar{Y} - среднее значение из n параллельных измерений. Доверительный интервал был просчитан по выражению:

$$\mu = \frac{t_{P,n} S}{\sqrt{n}}$$

где $t_{p,n} = 2.23$ t – распределение для вероятности $P=0.95$ из $n=5$ (4 степеней свободы) параллельных измерений и S абсолютное стандартное отклонение рассчитанное по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}}$$

ГЛАВА 3. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА И МЕТОДИКА ИХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ХВОСТОВ ЗОЛОТОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

3.1. Разработка методики радиохимического нейтронно-активационного определения золота и серебра в хвостах

Нейтронный активационный анализ широко применяется для определения содержания золота, серебра и других редких и благородных металлов в золотоносных рудах, где их содержание составляет от нескольких граммов до нескольких десятых грамма на тонну [84-86]. Для определения золота применяется в основном инструментальный вариант НАА. Однако эксперименты показали, что в хвостах Чадакского и Алмалыкского ГОК, где содержание золота порядка 0,07-0,1 г/т, а содержание таких элементов как Na, S, Fe, Cu, As, Sb, и некоторых других составляет от нескольких сот г/т до 3-4% проведение инструментального НАА оказывается не возможным.

Поэтому была разработана методика определения золота и серебра в хвостах с их радиохимическим выделением. Экспериментально установили, что при кипячении образца в царской водке удается практически полностью вымывать Au, Ag, As, Sb, Fe, а также Na, K, Cu, Sc и другие элементы. Измерение не растворенного остатка показало, что химический выход золота и серебра на стадии растворения почти 100%.

Золото хорошо отделяется в экстракционных системах ТБФ-НСl, H_3PO_4 , ТОА-НСl, HNO_3 [82], ионообменных системах Dowex-1x8-НСl, H_3PO_4 , АВ-17 – HNO_3 [87] и некоторых др. Однако практически во всех этих системах серебро не отделяется. К тому же кроме системы АВ-17 – HNO_3 все остальные системы мало селективны. В то же время немногочисленные данные по экстракции [88, 89] и экстракционной хроматографии [82, 88] элементов в системе ТБФ-НВr позволяют предположить, что использование этой системы удобна для отделения золота и серебра. Данная система в отличии от приведенных выше позволяет с высокой эффективностью

одновременно отделять и золото и серебро, к тому же более селективна. Измерение коэффициентов распределения большого числа элементов в данной системе показало, что наиболее селективное отделение золота и серебра проходит из 1 М HBr (рисунок 4.).

По результатам полученных данных можно сказать, что коэффициент распределения золота в этой системе составляет 3000, а серебра 100, в то время как коэффициент распределения As, Fe, Sb и ряда других элементов меньше единицы и практически не сорбируются колонкой. Только In, Cd, Sn и Zn имеют коэффициенты распределения порядка 100 и более, однако их содержание было очень низким и не мешало определению Au и Ag.

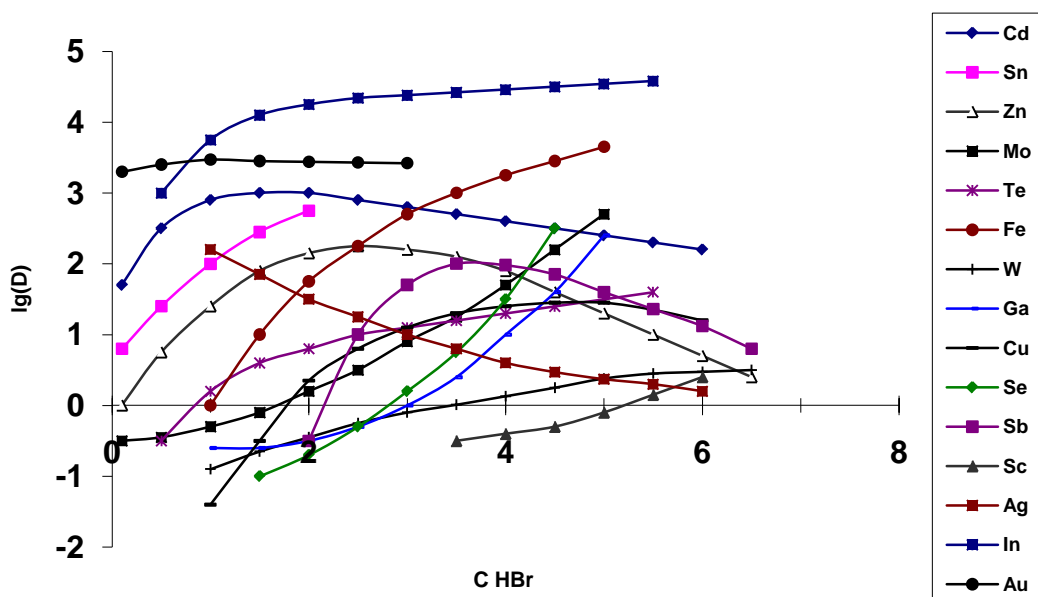


Рисунок 4. Коэффициенты распределения элементов в системе ТБФ – HBr в зависимости от концентрации HBr.

Для оценки эффективности разделения а также для оптимизации объема элюата и размеров хроматографической колонки измеряли кривые элюирования мешающих элементов и профили распределения золота и серебра по длине колонки (рис. 5, 6).

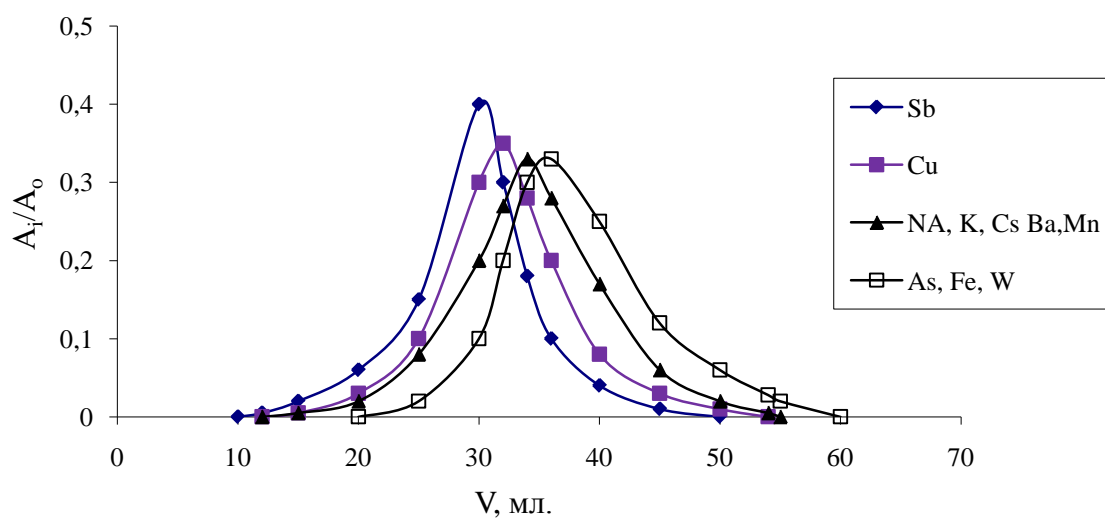


Рисунок 5. Кривые элюирования в системе ТБФ – 1 М НВr

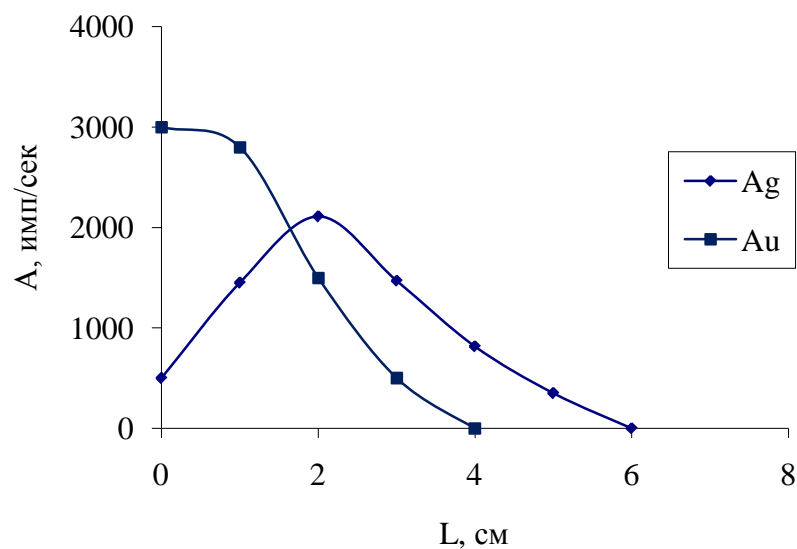


Рисунок 6. Профили распределения Au и Ag в системе ТБФ – 1 М НВr.

Из рисунков видно, что для вымывания всех мешающих элементов достаточно 60 мл 1 М НВr, при этом практически все золото компактно сконцентрировано в первых трех сантиметрах колонки. Что касается серебра то, оно так же хорошо сорбируется на колонке, хотя проходит через максимум и имеет несколько более широкий профиль распределения.

Полный химический выход Au и Ag по стадиям растворения и разделения составляет 92-95%.

Анализ образцов по разработанной методике проводили при использовании стандартного образца (SoilSample 971002) с известным содержанием соответствующих анализируемых элементов и элементов примесей, облучаемых одновременно в кварцевой ампуле нейтронами ядерного реактора ВВР-СМ.

В качестве аналитических радионуклидов золота и серебра использовали радионуклиды ^{198}Au с периодом полураспада 2,7 дня и гамма линией 411,8 кэВ, образующегося по ядерной реакции $^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$, а также $^{110\text{m}}\text{Ag}$ с периодом полураспада 255 дней и гамма линиям 884,6 и 657,7 кэВ, образующегося по ядерной реакции $^{109}\text{Ag}(n,\gamma)^{110\text{m}}\text{Ag}$.

Методика анализа состоит в следующем: 0,05-0,07 г. образца вместе с эталонами определяемых элементов облучали в вертикальном канале ВВР-СМ в потоке нейтронов $10^{14} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ в течении 1-2 часов. Через день после облучения образец распаковывали, кипятили три раза в царской водке, каждый раз отделяя раствор декантацией. Полученные растворы объединяли, фильтровали и фильтрат упаривали. Остаток растворяли в 5 мл 1 М HBr и переносили в колонку с ТБФ (диаметр колонки 0,7 см, высота слоя сорбента 8-9 см) и элюировали 70-75 мл 1 М HBr. Золото и серебро вместе с ТБФ смывали из колонки 25-30 мл ацетона. Ацетон удаляли потоком воздуха и остаток измеряли на гамма спектрометре. Предел обнаружения золота составляет 0,001 г/г, а серебра 0,5 г/г.

По разработанной методике были проведены анализы более 50 образцов для контроля содержания Au и Ag на различных стадиях при разработке технологии увеличения извлекаемости золота и серебра из хвостов Чадакского ГОК с использованием облучения в СВЧ поле. В таблицах 7 и 8 приведены результаты анализа некоторых образцов:

Таблица 7.

Результаты анализа хвостов золотодобывающей промышленности на содержание золота и серебра (Алмалык).

Образец	Au г/т			Ag г/т		
	Исходный	Крупный	Магн.	Исходный	Крупный	Магн.
7Б обожен.	0,08±0,01	0,09±0,01	0,33±0,05	1,4±0,16	1,3±0,14	7,1±2,1
7Ж необож.	0,12±0,01	0,14±0,02	0,5±0,07	1,5±0,16	1,4±0,16	<8,2
7К СМС	0,15±0,02	0,16±0,02	0,6±0,09	1,5±0,4	1,4±0,16	1,21±0,36

Таблица 8.

Результаты анализа хвостов золотодобывающей промышленности на содержание золота и серебра (Чадак).

	Au г/т				Ag г/т			
	Исходн.	Средн.	Крупн.	Магн.	Исходн.	Средн.	Крупн.	Магн.
5А	1,25±0,2	0,4±0,06	0,16±0,02	3,2±0,5	27,7±8,0	9,4±2,8	1,5±0,45	33,6±10
5Б	0,7±0,1	0,8±0,1	0,4±0,06	2,4±0,36	17,4±5,2	5,1±1,5	11,3±3,4	32,5±9,7
5В	0,13±0,02	0,13±0,02	0,06±0,01	0,23±0,03	6,4±2,0	3,9±1,2	0,65±0,2	5,6±1,7
6А	0,3±0,04	0,3±0,04	0,2±0,03	0,74±0,1	4,3±1,3	2,1±0,6	0,57±0,2	15±4,5
7А	0,21±0,03	0,21±0,03	0,25±0,04	1,8±0,27	8,9±2,7	0,8±0,2	20,3±6,1	20,5±6,1
7В	0,7±0,1	1,5±0,2	0,08±0,01	1,8±0,3	8,5±2,5	6,9±2,1	7,7±2,3	34,4±10,3
7Е	0,16±0,02	0,2±0,03	0,13±0,02	0,6±0,1	7,0±2,1	4,4±1,3	3,9±1,2	9,7±2,9

Как видно из результатов, приведенных в таблицах, размер частиц не влияет на содержание металла в хвостах, т.е. концентрация золота и серебра в крупной или средней фракции изменяется без особой закономерности. Но в магнитной фракции, после электромагнитной сепарации во всех образцах наблюдается увеличение концентрации как золота так и серебра от 1,5 до 8 раз. Этот факт хоть и косвенно, но подтверждает, что полезный металл в хвостах находится в пирите. Пирит ферромагнетик и притягивается к магниту, и золото и серебро переходит в магнитную фракцию вместе с пиритом.

3.2. Методика извлечения золота и серебра из хвостов золотодобывающей промышленности

Как известно выщелачивание золота и серебра из упорных пиритовых руд щелочными цианидами мало эффективен [90]. При цианидном выщелачивании в отличие от обычного, упорное золото в пиритах не переходит в раствор и остается в хвостах. Поэтому основная часть золота и серебра в хвостах является упорным. Для растворения упорного золота необходимо разрушить сульфидную оболочку пирита и открыть доступ выщелачивающему раствору. Для этого как указано в литературном обзоре используют окислительный обжиг, автоклавное выщелачивание или выщелачивание микроорганизмами (бактерии, грибы). Все эти методы требуют больших капиталовложений, трудоемки и загрязняют окружающую среду. Более удобным, дешевым и экологически чистым в этом смысле является предварительное облучение упорных руд сверхвысокочастотным (СВЧ) излучением.

Суть технологии состоит в том, что на поверхность породы направляют короткий (в десятки тысячные доли секунды) импульс мощного СВЧ поля, который мгновенно нагревает поверхность раздела «руда – порода» до температуры в несколько сотен градусов. При нагревании руда и пустая порода расширяются по разному, на границе этих материалов возникает сильное механическое напряжение. В результате совокупности происходящих в руде микроволнового воздействия процессов появляются микротрещины, и горная порода расслаивается. В связи с этим, значительно упрощается последующее отделение металлических включений от пустой породы, открывается доступ к более глубокому проникновению выщелачивающего раствора и увеличивается производительность [91]. Использование СВЧ облучения уменьшает энергозатраты на измельчение, так как после СВЧ обработки нет необходимости более тонкого помола, а достаточно измельчать руду до 0,5-2 мм. Кроме того, если из необработанных

ных карбонатных руд методом цианирования извлекается только 5% металла, то из обработанных СВЧ полевых выходов повышается до 83%. Из мексиканской золотоносной руды (гетит, кальцит, кварц, ярозит) методом цианидного выщелачивания извлекается 50% золота, а после СВЧ обработки золото извлекается почти на 100% [91].

В связи с отсутствием реагентов для цианидного выщелачивания, извлечение золота и серебра проводили бром-бромидным раствором. Состав раствора Br_2 - 1% (объемный), NaBr - 1% и NaOH - 0,6% (массовый к объему раствора). При этом pH раствора составлял $\approx 7,5$. Соотношение твердое : жидкость равно 1 : 50. Время выщелачивания от 1 до 8 часов с шагом 1 час. Эксперименты показали, что максимальное извлечение металла достигается в течение 5 часов и далее практически не меняется.

Для интенсификации выщелачивания и увеличения производительности извлечения полезных металлов мы тоже применяли СВЧ облучение хвостов. Для этого использовали СВЧ генератор с одним магнетроном мощностью 1 кВт. Облучение проводили в течение 1, 5, 10, 15 и 20 мин. При облучении в течение 1 и 5 минут, заметных внешних изменений не наблюдалось, только сероватый и коричневый цвет хвостов стал темно бурый. При 10 минутном облучении наблюдалось желтоватый дым с характерным запахом двуокиси серы. В 15 и 20 минутных облучения выделение дыма было более интенсивным, а образец стал более рыхлым и рассыпывался прямо на руках. Степень извлечения золота и серебра бром-бромидным раствором до и после облучения приведены в таблице 8.

Таблица 9.

Извлечение золота и серебра из образца 5А (Чадак) до и после СВЧ обработки(в % от общего количества).

Эле- мент	До облучения	Облучение в СВЧ поле				
		1 мин	5 мин	10 мин	15 мин	20 мин
Au	7,2%	23%	36,4%	62,4%	86,0%	87,1%
Ag	11%	17,6%	38,0%	58,2%	88,5%	88,7%

Как видно из результатов приведенных в таблице 8, преимущество СВЧ обработки очевидна. Однако после облучения в течение 15 и 20 минут рост извлекаемости не существенна или в пределах погрешности измерения концентрации можно сказать одинаково. При этом энергозатраты при 20 минут облучения существенно выше. В связи с этим по нашему мнению оптимальное время облучения является 15 минут.

Производительность СВЧ генератора составляет 200 кг за смену, энергопотребление – 4 кВт.ч/т.

На основании проведенных исследований разработана методика извлечения золота и серебра из хвостов золотодобывающего производства с содержанием золота 0,1-1,5 г/т и серебра 1,5-28 г/т, с использованием бром-бромидного выщелачивающего раствора и интенсификацией и увеличением производительности с помощью СВЧ обработки, схема которой представлена на рисунке 5. Методика позволяет извлекать до 87 % золота и 89 % серебра.

Выводы

- Разработана методика радиохимического нейтронно-активационного определения золота и серебра в хвостах золотодобывающей промышленности с экстракционно-хроматографическим отделением определяемых элементов от мешающих в системе ТБФ-НВr. Пределы обнаружения золота и серебра составляют 0,001 г/т и 0,1 г/т соответственно. Методика позволяет проводить до 3 анализов за рабочий день.

- Проведено фракционирование хвостов по размеру частиц просеиванием и парамагнитности с помощью электромагнитной сепарации. Показано, что содержание золота и серебра в хвостах не зависит от размера частиц. Вместе с тем, в магнитной фракции после электромагнитной сепарации концентрация золота и серебра увеличивается до 9 раз. Этот факт хоть и косвенно, но подтверждает, что золото и серебро в хвостах находится в пирите. Пирит ферромагнетик и притягивается к магниту, и золото и серебро переходят в магнитную фракцию вместе с пиритом.

- Исследована возможность интенсификации и увеличения эффективности выщелачивания золота и серебра из хвостов с использованием СВЧ обработки. Показано, что после 15 минутного облучения в СВЧ поле с магнетроном 1 КВт извлекаемость золота и серебра увеличивается от 7-11 % до 87-89 %, а время выщелачивания от традиционного 24-28 часов сокращается до 5 часов.

- Для извлечения золота и серебра из хвостов использован бром-бромидный выщелачивающий раствор, который позволяет извлекать более 85 % золота и серебра из хвостов после 15 минутной СВЧ обработки.

Список использованной литературы

1. Минеев Г.Г., Панченко А.Ф. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. - М.: Metallurgy, 1994.
2. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. В 2-х томах. - Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999.
3. Terry McNulty. Cyanide substitutes // Mining Magazine.-Vol. 184, № 5.- May 2001.
4. Панченко А.Ф., Лодейщиков В.В., Хмельницкая О.Д. Изучение нецианистых растворителей золота и серебра // Цветные металлы. 2001. № 5, с 38-43.
5. Подземное выщелачивание золота / А.Ф.Панченко, В.В.Лодейщиков, О.Д.Хмельницкая, Т.Э.Видусов // Горный журнал. 2001. № 5.
6. Пат. России по заявке 5060142 , С 22 В 47/00, С 22 В 3/06. Способ переработки марганцовистых руд, содержащих серебро / В.В.Лодейщиков, А.Ф.Панченко, О.Д.Хмельницкая, В.К.Чернов; АООТ «Иргиредмет». Заявл. 26.08.92; Опубл. 15.03.94; Бюл. № 5.
7. H.Zachariassen, F.E.Beamish. Talanta. 4. 44. 1960.
8. Мартынов С.М., Никитина Е.И. Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра. Москва: Metallurgizdat. 1960.- 151с.
9. Кубракова И.В., Кудинова Т.Ф., Абузвейда М. и др. // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26.
10. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Яценко В.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67 № 11. С. 2328.
11. Кузьмин Н.М и др. СВЧ-излучение как фактор интенсификации концентрирования. Сорбция Pt(IV) и Rh(III) на сорбенте полиоргсXI-Н. // Журн. аналит. химии. 1990. № 1 (45). с. 46-50.

12. Л.Д. Агеева и др. Оценка механизма и кинетики сорбции Pt, Pd, Au активным углем из хлорных сред, облученных ультрафиолетовым облучением. // Журн.аналит. химии. 2001. № 2 (56). с. 157.
13. Л.В. Богачева, И.А. Ковалев, Г.И. Цизин, Ю.А. Золотов. Сорбционно-атомно-флуоресцентное определение золота в рудах. // Журн. аналит. химии. 1998. № 7 (53). с. 764.
14. Юделева И.Г., Старцева Е.А. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов. Новосибирск: Наука. 1981.- 159 с.
15. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. Москва: Наука. 1973.- 264 с.
16. Галанова А.П. и др. Экстракционно-атомно-абсорбционный метод определения золота в рудах и продуктах их переработки. // Заводск. лаборатория. 1972. № 6 (38). С. 646-649.
17. Торгов В.Г., Хлебникова А.А. Атомно-абсорбционное определение золота в пламени и беспламенном графитовом атомизаторе с предварительным выделением экстракцией сульфидами нефти. // Журн. аналит. химии. 1977. №5. (32) С. 960-965.
18. Гильберт Э.Н. и др. беспламенное экстракционно-атомно-абсорбционное определение золота и палладия в молибденитах. // Журн. аналит. химии, 1979. №.6 (34). С. 1150-1152.
19. Лисичкина Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. Москва: Наука. 1986.- 248 с.
20. Солдадзе К.М., Копылова—Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). Москва: Химия. 1980. 336 с.
21. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. Москва: Мир. 1971. 280 с.
22. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. Москва: Наука. 1984. 174 с.
23. В. Н. Лосев и др. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота с использованием силикагеля с привитой N-аллил-N'-пропилтиомочевинной. // Журн. анал. химии. 1997. № 1 (52). с. 11.

24. Золотова Г.А. и др. Изучение свойств химически модифицированных сорбентов каталитическим методом. // Журн. аналит. химии, 1992, № 5, (47), С. 783-785.
25. Бахвалова И.П., Лосев В.Н., Мищенко Д.С., Трофимчук А.К. Сборник информационных материалов Международной конференции “Благородные и редкие металлы. БРМ-94”. Донецк, 1994. Ч. II. С.61.
26. Симонова Л.Н. и др. Сорбционно-фотометрическое определение различных форм ртути с помощью силикагеля с привитой N-бензоил-N'-пропилтиомочевинной // Журн. аналит. химии. 1989. № 4 (44). С.661-665.
27. Алимарин И.П., Жукова Л.Н. и др. Молекулярно-спектрометрические методы анализа. Определение серебра с применением кремнеземов, химически модифицированных азосеросодержащих реагентов и дитизона. // Журн. аналит. химии, 1991. № 4 (46). С. 695-697.
28. Скопенко В.В., Трофимчук А.К., Брускина И.М., Симонова Л.Н., Тряшин А.С. А.с. 1590096 СССР // Б.И., 1990. № 3.
29. Скопенко В.В., Трофимчук А.К. А.с. 1590096 СССР // Б.И., 1990. № 3.
30. В.Н. Лосев, А. К. Трофимчук. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота с использованием силикагеля с привитой N-аллил-N'-пропилтиомочевинной. // Журн. анал. химии. 1997. № 1 (52). с. 11.-16
31. Татьянкина Э.М. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение микроэлементов в природных водах с использованием волокнистого сорбента тиопан-13. // Журн. аналит. химии. 1993. № 10 (48). С. 1664.
32. Штань А.С. Активационный анализ чистых материалов. Ташкент: ФАН. 1968. 69 с.
33. Гильберт Э.Н. и др. Беспламенное экстракционно-атомно-абсорбционное определение золота и палладия в молибденитах. // Журн. аналит. химии, 1979. №.6 (34). С. 1150-1152.
34. Юделева И.Г., Старцева Е.А. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов. Новосибирск: Наука. 1981.- 159 с.

35. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. Москва: Наука. 1973.- 264 с.
36. Галанова А.П., Пронин В.А. Экстракционно-атомно-абсорбционный метод определения золота и серебра в рудах и продуктах их переработки // Заводск. лаборатория. 1972. № 6 (38). С. 646.
37. Меньшиков В.И. и др. Атомно-абсорбционное определение микроколичеств золота в геохимических образцах с использованием импульсных атомизаторов. // Журн. аналит. химии. 1977. № 5. (32) С. 954-960.
38. Завякина С.Б. и др. Автоматизированная установка для атомно-эмиссионного определения золота, серебра и платиновых металлов // Журн. аналит. химии 1999. № 8 (54). с. 877-884.
39. Pickford C.J., Brown R.M. Comparison of ICP-ES: detection power and interference effects experienced with complex matrices. // Spectrochim. acta. B.2001. 41. № 1-2. p. 183-187.
40. John W. Analyte excitation in the inductively coupled plasma studied by power modulation. // Spectrochim. acta. 1987. № 1-2 (42B). p. 377-392.
41. Воробьев В.И. и др. Экспериментальная база для моделирования излучений, воздействующих в космических полетах. // Атомная энергия. 2001. № 6 (47), С. 418-420.
42. Г.М. Колесов, В.Г. Семенов. Активационное определение благородных металлов с использованием протонов высоких энергий. // Журн. аналит. химии. 1998. № 5 (53). с. 485-490.
43. Колесов Т.М. Состояние и перспективы развития ядерно-физических методов анализа. // Журн. аналит. химии. 1996. № 1 (51). С. 78-87.
44. В. Н. Лосев. и др. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота с использованием силикагеля с привитой N-аллил-N'-пропилтиомочевинной. // Журн. анал. химии. 1997. № 1 (52). с. 11.-16

45. Новые вещественные типы руд благородных и редких элементов в углеродистых сланцах. / Н.П.Ермолаев, Н.А.Созинов и др.; М.: Наука, 1992.-188 с.
46. Полуарашнов Г.Н. и др. Минеральные ресурсы России. 1994. С. 20—23.
47. Чернышев М.Г. Перспективы платиноносности Воронежского кристаллического массива // Геология и генезис месторождений платиновых металлов / Под ред. Лаверова Н.П. и Дистлера В.В. М.:Наука. 1994.- 252 с.
48. Варшал Г.М. и др. Комплексообразование как причина концентрирования платиновых металлов углеродистым веществом пород и потерь этих металлов в аналитических операциях // Геология и генезис месторождений платиновых металлов / Под ред. Лаверова Н.П. и Дистлера В.В. М.: Наука. 1994. -277 с.
49. Бельский Н.К.,Небольсина Л.А. Разложение проб при анализе платиновых металлов в углеродистых породах. // Журнал аналит. химии 1997. № 2 (52), с.150-153.
50. Акимова Т.Г. и др. Электрофоретическое разложение элементов платиновой группы, золота, серебра и меди в виде окрашенных соединений с азозамещенными мироданинами и хромотроповой кислоты. // Журн. аналит. химии. 1973. № 10 (28). С. 2005-2011.
51. Волынец М.П. и др. Возможности экспрессных визуальных методов на тонких слоях сорбентов при определении токсичных тяжелых металлов в растительных объектах с применением азорадопинов. // Журн. аналит. химии. 1991. № 8 (46). С. 1595-1597.
52. Иванов БМ. Перспективные аспекты применения гетероциклических азосоединений в аналитической химии. //Журн. аналит. химии. 1991. № 4 (46). С. 645-647.
53. Sanvin S.B., MikhailovaA.V. // 7-th Japan-Russian Joint Symposium in analytical Chemistry August 23-26, 1994, p. 135.

54. Брыкина Г.Д. и др. Сорбционно-фотометрическое определение палладия в промышленных объектах. // Журн. аналит. химии. 1982. № 10 (37). С. 1841-1845.
55. Швоева О.П., Трутнева Л.М. и др. Имобилизованный п-нитрозодиэтиланилин как чувствительный элемент для определения палладия(II). // Журн. аналит. химии. 1991. № 7 (46). С. 1301-1303.
56. Гурьева Р.Ф., Саввив С.Б. Сорбционно-фотометрическое определение благородных и тяжелых металлов с иммобилизованными азороданинами и сульфонитрофенолом М. // Журн.аналит. химии. 1997. № 3 (52). с. 247-252.
57. Дьяченко Н.А., Трофимчук А.К. и др. Сорбция благородных металлов на силикагеле с применением N-пропил-N'-[1-(2 тиобензтиазол)-2,2',2'' трихлорэтил] мочевиными группами // Укр. хим. журн. 1992. Т. 58. № 11. С. 962-964.
58. Дьяченко Н.А. и др. Сорбция золота силикагелем с применением N-пропил-N'-[1-(2 тиобензтиазол)-2,2',2'' трихлорэтил] мочевиными группами и ее аналитическое использование. // Журн. аналит. химии. 1995. № 8 (50). С. 842-844.
59. Дьяченко Н.А. и др. Сорбционно-фотометрическое определение палладия с помощью кремнеземного сорбента с привитыми N-пропил-N'-[1-(2-тиобензтиазол)-2,2',2''-трихлорэтил]мочевиными группами. // Журн. аналит. химии. 1999. № 2 (54). С.159-161.
60. Дьяченко Н.А. и др. Сорбция серебра силикагелем N-пропил-N'-[1-(2-тиобензтиазол)-2,2',2''-трихлорэтил]мочевиными группами и ее использование в анализе. // Журн. аналит. химии. 2000. № 9 (55). С. 947-949.
61. Торопов Л.И., Попова С.А. Экстракционное концентрирование благородных металлов с использованием диантипирилтиомочевины для атомно-эмиссионного определения. // Журн. аналит. химии. 1998. № 3 (53). С. 281-286.

62. Castillo G.M., Thibert R.J. // *Microchem. J.* 1998. V 37. P. 99.
63. M.P. Bratzel etc. Determination of Au and Ag in parts-per-billion or lower levels in geological and metallurgical samples by atomic absorption spectrometry with a carbon rod atomizer. // *Chem. Anal.* 1972. №7 (44). P. 372-376.
64. Гао Х. В., Жанг П. Ф. Спектрофотометрическое определение комплексов меди и серебра с новым хромогенным лигандом о-метилбензолдиазоаминобензол-п-азобензолом // *Журн. аналит. химии.* 2000. № 8 (55). С. 821-824.
65. Gao H.W. // *Anal. Proc.* 1994. V. 31. P. 85.
66. Вяселев М.Р. О пределе обнаружения вольтамперметрических методов анализа // *Заводск. лаборатория.* 1993. № 1 (59). С. 13.
67. Шпигун Л.К., Копытова Н.Е. // *Заводск. лаборатория.* 1997. Т. 63. № 3. С. 65. Svancara I., Kalcher K., // *Electroanalysis.* 1996. V. 6. № 2. P. 108.
68. Svancara I., Kalcher K., // *Electroanalysis.* 1996. V. 8. № 4. P. 336.
69. J.E. McCracken etc. Coulometric microdetermination of neodymium using feed-back-controlled electrolysis current // *Anal. Chem.* 1972. № 2 (44). P. 305- 309.
70. Jacobs E.S. Anodic stripping voltammetry of Au and Ag with carbon paste electrodes. // *Anal. Chem.* 1963. № 13 (35). P. 2112.
71. Eisner V.; Marc H.B. // *Electroanalyt Chem.* 1970. V. 24. P. 345.
72. Kopanica M., Vydra F. // *J. Electroanalyt Chem.* 1971. V. 31. № 1. P. 175.
73. Temmerman E.T., Verbeek F.V. New computerized informed substance identification system // *Anal. chem. acta.* 2002. № 2 (58). P. 263.
74. Vang J.Lu., Farias P. // *Anal. chem. acta* 2003. V. 82. № 2. P. 151.
75. Клетеник Ю.Б. и др. “Жесткие ” режимы накопления в инверсионной вольтамперметрии. Свидетельства возможности их использования. // *Журн. аналит. химии.* 1999. № 1 (54). С. 51-55.
76. Клетеник Ю.Б. и др. “Жесткие ” режимы накопления в инверсионной вольтамперметрии. Свидетельства доминирования

- электромиграционных явлений в эффекте ускорения накопления металлов. // Журн. аналит. химии. 1999. № 1 (54). С. 56-60.
77. Скворцова Л.И., Тарасова В.А. и др. Жесткие режимы накопления в инверсионной вольтамперметрии. Влияние перемешивания на скорость накопления металлов. // Журн. аналит. химии. 1999. № 4 (54). С. 424-426.
78. Александрова Т.П. и др. Возможности использования “Жестких ” режимов накопления в инверсионной вольтамперметрии хрома. // Журн. аналит. химии. 1999. № 8 (54). С. 851-855.
79. Скворцова Л.И., Кирюшов В.Н. Использование высоковольтного электронакопления для снижения предела обнаружения серебра в инверсионной вольтамперметрии. // Журн. аналит. химии. 2000. № 5 (55). С. 512-517.
80. Итоги науки и техники. Аналитическая химия. Том 2. Москва 1990. с 30.
81. А.Мицуике. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. Москва.: Химия 1986. 276 с.
82. Экстракционная хроматография. / Под ред. Браун Т., Герсини Г. М.: Мир. 1978.- 625 с.
83. В.Г. Веревкин, Э.Н. Гильберт. Экстракционные разделения в нейтронно-активационном анализе чистых материалов: Сб. : Химия экстракции. Новосибирск: Наука. 1987. -215-225 с.
84. Гинзбург С.И. Аналитическая химия платиновых элементов. Наука: Москва, 1972.- 611с.
85. Элементный анализ на нейтронных источниках в условиях геологических экспедиций. / С.А. Бакиев, Ж. Рахмонов и др. В кн. Активационный анализ. Методология и применение. Ташкент: Фан. 1990. 71-78.
86. А.Ю. Метелев и др. Нейтронно-активационное определение группы сопутствующих элементов в объектах золоторудных месторождений. В кн. Активационный анализ. Методология и применение. Ташкент: Фан. 2001. 82-85.

87. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии М. : Мир. 1985 г. т.2. 308 с.
88. V.K.Karandashev, S.S.Grashulene, I.I.Sadikov./ Use of the extraction-chromotographic system tributylphosphate - HBr solutions in analysis of high-purity materials // Micro-chim. Acta. 1993, Vol. 112, P.77-86.
89. Карандашев В.К., Кузнецов Р.А., Гражулене С.С.//Ж.аналит. химии. 1989. Т.44. С.624.
90. Кананаев А.Т., Кананаева З.К., Мырзаханова И.А. и др. / Глубокое извлечение золота из хвостов обогащения месторождения Акбакай культурой *AcidithiobacillusFerrooxidans*// Успехи современного естествознания. 2006, №6, стр. 115-120.
91. Д. Л. Рахманкулов, С. Ю. Шавшукова, И. Н. Вихарева, Р. Р. Чанышев. Применение микроволнового излучения для извлечения металлов из промышленных отходов // Башкирский химический журнал. 2008. Том 15, № 2, стр. 53-56.

Список публикаций

1. Садыков И.И., Махкамов М. Определение содержания золота и серебра в хвостах золотодобывающей промышленности. // Тез. межд. конф. «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефтегазовой и пищевой промышленности» – Ташкент, 26-27 апрель, 2016г.
2. I.I.Sadikov, M.I.Salimov, Z.O.Sadykova, M.Makhkamov / GoldandSilverConcentrationDeterminedinGoldMiningTailingsbyNeutronActivationAnalysis // AmericanJournalofScienceandTechnologies, 2016. No 1,
3. I.I.Sadikov, M.Makhkamov,Z.O.Sadykova.Radiochemical NeutronActivationDetermination of Gold and Silver in Gold Mining Tailing/ Abst. Inter. Conf. «Modern Problems of Nuclear Physics and Nuclear Technologies», Tashkent, 27-30 September, 2016.