

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

Н. А. КОЛПАКОВА, А. Г. СТРОМБЕРГ, Н. И. БЕЛОУСОВА

Одной из основных задач, поставленных сегодня перед аналитиками, является разработка простой, быстрой и высокочувствительной методики определения нанограммовых количеств золота в различных объектах.

Целью данной работы было разработать методику определения нанограммовых количеств золота в рудах и природных водах методом пленочной полярографии с накоплением на графитовом электроде (ППН).

До сих пор основным методом для определения золота в этих объектах оставался спектральный метод с предварительной сорбцией золота на каком-либо адсорбенте [1—4]. Чувствительность методик не превышала 0,1 мкг/л. Изучению полярографического поведения золота на графитовом электроде посвящен ряд работ [5—9].

Основное содержание этих работ состоит в выборе наиболее удобного фона для определения низких концентраций золота. В основном авторы предлагают азотнокислые и хлоридные фоны. Однако при полярографировании золота в концентрациях меньше, чем 10^{-7} г-ион/л, в этих растворах нам не удалось получить достаточно воспроизводимых пиков. Зубцы золота в этом случае росли не пропорционально концентрации и со временем исчезали совсем. Выяснить причину такого поведения золота в солянокислых и нитратных растворах нам не удалось.

Хорошо воспроизводимые анодные пики золота были получены на фоне бромистого калия. При этом зависимость тока пика золота от концентрации ионов в растворе линейна в широком интервале концентраций (рис. 1).

Кулонометрически было найдено, что анодный пик золота в бромидных растворах обусловлен ионизацией золота до одновалентного, которое при более положительных потенциалах переходит в трехвалентное. Зафиксировать анодный пик трехвалентного золота в бромидных растворах не удалось, так как он, видимо, маскируется разрядом ионов фона.

При низких концентрациях бром-иона диффузионная ветвь анодного пика золота выражена плохо (рис. 2). Это, вероятно, связано с тем, что переход одновалентного золота в трехвалентное начинается в этом случае при более отрицательных потенциалах.

Было замечено также, что при подкислении фона бромистоводородной кислотой анодный пик золота несколько увеличивается. В результате проведенных исследований наиболее оптимальным оказался фон $1 \text{ M KBr} + 0,03 \text{ HNO}_3$. Электрорастворение золота на этом фоне происходит в интервале потенциалов $+0,5—+0,6$ в от. к. э. Величина

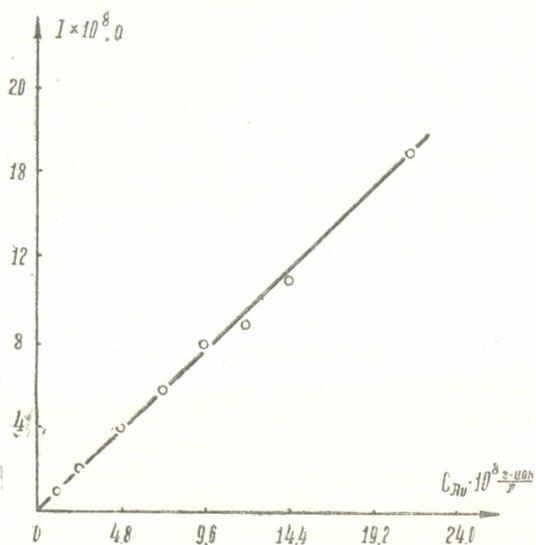


Рис. 1. Зависимость тока электро-растворения золота от концентрации ионов в растворе на фоне 1 М КВг + 0,03 Н НВг. Условия опытов: $\tau = 10$ мин, $W = 200$ мв/мин, $\phi_0 = -0,2$ в.

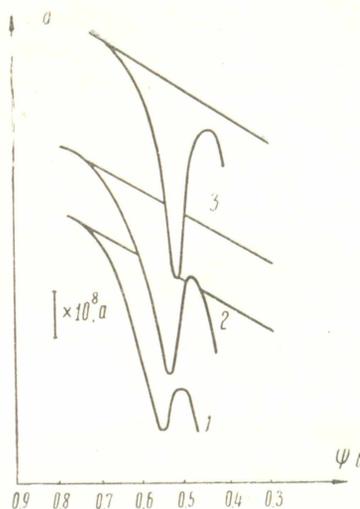


Рис. 2. Анодные поляри-зационные кривые золота при различных кон-центрациях бромистого калия. Условия опытов: 1—0,4 М КВг, 2—0,6 М КВг, 3—1 М КВг, $W = 200$ мв/мин, $\tau = -10$ мин, $C_{Au} = 5 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л.

максимального анодного тока зависит от потенциала электролиза. Сместе-ние потенциала в катодную область до $-0,2$ в от. к. э. сопровождается ростом тока электро-растворения. Дальнейшее увеличение катодной поляризации не влияет на характер анодных полярограмм. Определе-нию золота на фоне 1 М КВг + 0,03 Н НВг не мешает большинство более электроотрицательных элементов: ртуть, серебро, медь, свинец, вис-мут и др.

На основании проведенных исследований разработана следующая методика определения золота в рудах, минералах и природных водах. Аппаратура и методика эксперимента аналогичны описанным в ра-боте [10].

Ход анализа

Навеску тонкоизмельченной руды весом 1—25 г¹ обжигают в муфеле при температуре 500—600° С. При этом полностью выгорает углерод и железо переводится в нерастворимую форму. Затем пробу растворяют в царской водке и фильтруют через фильтр, промывая осадок водой. Полученный фильтрат упаривают до влажных солей. 100 мл анализи-руемой природной воды упаривают до влажных солей при температуре 70—80° С. Осадок, если цвет его имеет желтый или коричневый оттенок из-за наличия органических примесей, прокалывают в муфеле при тем-пературе 500—600° С. Дальнейший анализ руды и природной воды ана-логичны. К горячему осадку по каплям приливают 5—10 мл фона (1 М КВг + 0,03 Н НВг)². Раствор кипятят для лучшего растворения

¹ Если анализируется порода, где золото находится в рассеянном состоянии, следу-ет брать большую навеску (можно 25 г). При анализе минералов достаточно на-вески 1 г.

² Все используемые в работе реактивы очищались электрохимически.

золота, продувают азотом и полярографируют. Электролиз золота ведут при потенциале $-0,2$ в в течение 3—10 мин.

Описанную выше методику определения золота очень удобно сочетать с разработанной нами ранее экстракционно-полярографической методикой определения серебра и ртути [10].

При экстракции серебра и ртути раствором дитизона полностью экстрагируется и золото. Как было выяснено [10], при реэкстракции ртути и серебра золото практически не реэкстрагируется и остается в органической фазе. Органическую фазу разлагают при температуре 200—250° С, добавляют 5—10 мл фона и полярографируют при описанных выше условиях. В табл. 1 и 2 приведены результаты анализа некоторых

Таблица 1

Результаты определения золота методом ППН в некоторых природных водах

Условия опытов: время электролиза 1—20 мин., скорость изменения потенциала 100÷500 мв/мин. Чувствительность прибора $1 \cdot 10^{-10}$ — $1 \cdot 10^{-9}$ а/мм

| Солевой состав пробы | Сухой остаток | Минерализация | Найдено золота | | Относительная ошибка ППН |
|---|---------------|---------------|-----------------|-------|--------------------------|
| | | | химико-спектр., | ППН | |
| | мг/л | г/л | мкг/л | мкг/л | % |
| $\frac{\text{HCO}_{93}^3 \text{Cl}_{15}^1 \text{SO}_2^4}{\text{Ca}_{40} \text{Na}_{40} \text{Mg}_{20}}$ | 0,8 | 0,5 | 0,1 | 0,009 | 14,1 |
| $\frac{\text{HCO}_{96}^3 \text{Cl}_3^1 \text{SO}_4^4}{\text{Na}_{60} \text{Ca}_{30} \text{Mg}_{10}}$ | 1,8 | 0,6 | 0,1 | 0,003 | 18,7 |
| $\frac{\text{SO}_{45}^4 \text{Cl}_{30}^1 \text{HCO}_{25}^3}{(\text{Na}+\text{K})_{95}}$ | 36,0 | 60,0 | 2,3 | 2,7 | 16,5 |
| $\frac{\text{Cl}_{51}^1 \text{SO}_{47}^4}{(\text{Na}+\text{K})_{95}}$ | 183,0 | 100 | 0,1 | 0,003 | 17,3 |
| $\frac{\text{Cl}_{62}^1 \text{SO}_{35}^4}{(\text{Na}+\text{K})_{93}}$ | 2,4 | 20 | — | 0,008 | 12,0 |
| $\frac{\text{SO}_{71}^4 \text{Cl}_{15}^1 \text{HCO}_{14}^3}{\text{Ca}_{12} (\text{Na}+\text{K})_{75} \text{Mg}_{13}}$ | 0,700 | 2,4 | — | 0,007 | 15,2 |
| $\frac{\text{SO}_{49}^4 \text{Cl}_{28}^1 \text{HCO}_{23}^3}{(\text{Na}+\text{K})_{92}}$ | 0,002 | 0,2 | 0,2 | 0,010 | 8,7 |
| $\frac{\text{SO}_{56}^4 \text{Cl}_{30}^1 \text{HCO}_{14}^3}{\text{Ca}_{40} \text{Mg}_{20} (\text{Na}+\text{K})_4}$ | 2,0 | 80 | 46 | 53 | 10,6 |

Таблица 2

Результаты определения золота методом ППН в рудах

Условия опытов: навеска 1—25 г, время электролиза 1—10 мин., чувствительность прибора $1 \cdot 10^{-10}$ — 10^{-9} а/мм, W = 100—500 мв/мин.

| Тип исследуемой руды | Найдено | | Относит. ошибка ППН |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | химико-спектр. | ППН | |
| | % · 10 ⁶ | % · 10 ⁶ | % |
| Свинцовый глет | 2,6 | 3,0 | 11,1 |
| Цинковая обманка | 0,15 | 0,28 | 12,0 |
| Пиритово-кварцевая | 7,8 | 8,0 | 7,5 |
| Зола растений | 12,0 | 12,0 | 8,0 |

в рудах составляет 10^{-7} — $10^{-8}\%$, в водах 0,01—0,002 мкг/л. Относительная ошибка определения не превышает 20%. Полученные нами результаты анализа удовлетворительно согласуются с данными химико-спектрального метода по методике авторов [1].

Выводы

Разработана методика определения золота в горных породах и природных водах методом ППН. Чувствительность методики составляет 0,01—0,002 мкг/л (10^{-7} — $10^{-8}\%$). По разработанной методике можно одновременно анализировать ртуть, серебро и золото.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Бродская, И. П. Вычужанина, А. Д. Миллер. Ж. прикл. химии, 40, 4, 1967.
2. А. Д. Миллер, А. П. Каравайкова. ВИТР, серия «Обмен опытом», 41, Л., 1961.
3. И. Ю. Соколов, М. М. Копылова, Э. И. Галицина, Т. С. Корчагина. В сб.: «Новые методы анализа химического состава подземных вод», М., 1967.
4. Х. Архипова, П. А. Приходько. Узбек. геологич. журнал, АН СССР, 4, 1965.
5. E. Jacobs. *Analyt. Chem.*, 35, 13, 1963.
6. Takayashi Yashimori, Masao Arakawa, Tsudio Takeuchi. *Talanta*, 12, 2, 1965.
7. M. Tanaka. *Japan. Analyst*, 12, 897, 1963.
8. I. E. Haggag, F. V. Stephens. *J. Elect. Chem.*, 3, 112, 1962.
9. В. Б. Белявская. Пленочная вольтамперометрия металлов. Диссертация, Донецк, 1967.
10. М. А. Колпакова, А. А. Каплин, А. Г. Стромберг, ЖАХ, 23, № 5, стр. 665, 1968.