

# СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД, РУД И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ПРИ ЛАБОРАТОРНО-АНАЛИТИЧЕСКОМ СОПРОВОЖДЕНИИ ГРР НА БЛАГОРОДНЫЕ И ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

ФГУП «ЦНИГРИ»

Мандругин Алексей Вадимович  
dnms@tsnigri.ru

Седельникова Галина Васильевна  
gsedelnikova@mail.ru

Кузнецов Александр Петрович

Пучкова Татьяна Владимировна

Серебряный Борис Львович

Симакова Людмила Германовна

Гума Владимир Игоревич

*Разработаны современные методики анализа благородных и цветных металлов в минеральном сырье: пробирное определение золота (щелочная тигельная плавка), масс-спектрометрическое и атомно-эмиссионное с индуктивно связанной плазмой с предварительным пробирным концентрированием золота, серебра и платиновых металлов на свинцовый коллектор или никелевый штейн, пробирно-рентгенофлуоресцентное определение золота, прямое рентгенофлуоресцентное определение серебра, атомно-эмиссионное с индуктивно связанной плазмой определение цветных металлов. Изготовлены стандартные образцы состава золотосодержащей руды в диапазоне содержащий 2,3–25,3 г/т золота. Выполнена метрологическая аттестация методик и стандартных образцов.*

*Ключевые слова: анализ, проба, золото, платиновые и цветные металлы, методика, пробирная плавка, масс-спектрометрия и атомная эмиссия с индуктивно связанной плазмой, рентгенофлуоресценция, стандартные образцы.*

## MODERN TECHNIQUES AND METHODS OF THE GEOLOGICAL MATERIALS ANALYSIS FOR PRECIOUS AND BASE METALS

A.V.Mandrugin

G.V.Sedelnikova

A.P.Kuznetsov

T.V.Puchkova

B.L.Serebryany

L.G.Simakova

V.I.Guma

*TsNIGRI developed modern analytical methods oriented at geological materials: Au fire assay (alkaline melting crucible), ICP-MS and ICP-OESA determination of Au, Ag, and PGM with pre-concentration (Pb collector or Ni matte), Au fire assay with XRF ending, direct XRF determination of Ag, and ICP-OESA determination of base metals. Reference samples containing 2,3–25,3 ppm Au are manufactured. Official registration of methods and reference samples is carried out.*

*Key words: analysis, sample, gold, base and platinum group metals, method, ICP-MS, ICP-OESA, XRF, reference sample.*

Получение достоверных данных по определению содержания компонентов в минеральном сырье является основной задачей аналитических исследований при лабораторно-аналитическом сопровождении геологоразведочных работ (ГРР). В отделе аналитических исследований и

действующем на его базе Аналитическом Центре ЦНИГРИ проводятся исследования по определению химического состава минерального сырья (горные породы, руды и технологические продукты их переработки) в процессе лабораторно-аналитического сопровождения ГРР на бла-

городные и цветные металлы. Высокое качество работ Аналитического Центра обеспечивается на основе создания и применения современных методик химического анализа, изготовления и использования в системе внутреннего контроля стандартных образцов, а также регулярного участия в межлабораторных сличительных экспериментах для подтверждения и профессиональной компетентности.

Центр выполняет анализы проб по внутренним заказам института и внешним заявкам. Пробы на разные виды анализа (рядовой, внешний контрольный, арбитражный, сертификационный, аттестация стандартных образцов состава) поступают из разных регионов России: Дальний Восток, Иркутская область, Башкирия, Пермский и Красноярский края, Кавказ и др. Результаты аналитических работ используются при обосновании продолжения ГРП, оценке прогнозных ресурсов, подсчете запасов полезных ископаемых и разработке технологии переработки руд. Большой выбор применяемых методик анализа, опыт и высокая квалификация сотрудников позволяют рекомендовать заказчикам и использовать в аналитической практике методы, в максимальной степени учитывающие индивидуальные особенности химического и минерального состава сырья и продуктов его переработки, и получать достоверные результаты анализа.

*Пробирный анализ.* Классический пробирный анализ с весовым окончанием и комбинированные методы на основе пробирного концентрирования относятся к наиболее востребованным при производстве ГРП на благородные металлы.

Пробирная лаборатория института – одна из старейших в России с большим опытом работы в области пробирного анализа руд и технологических продуктов на содержание благородных металлов. В практике массового анализа применяются два типа коллекторов: свинцовый сплав и никелевый штейн. Одновременное использование их в одной лаборатории существенно расширяет ее аналитические возможности. Во-первых, это обеспечивает внутренний контроль качества анализов путем получения и сравнения двух независимых результатов из представительных навесок. Такой вариант часто востребован, когда отсутствуют стандартные образцы состава, представляющие данный тип руды или месторождения. Во-вторых, методы дополняют друг друга, появляется возможность выбора оп-

тимального варианта анализа, исходя из типа анализируемого объекта и набора определяемых элементов. Например, при многоэлементном анализе сульфидных руд, в том числе медно-никелевых, целесообразно применение метода с предварительной плавкой на никелевый штейн. А при анализе кварцевых руд на содержание Au эффективно коллектирование в свинцовый сплав с последующим гравиметрическим или атомно-абсорбционным окончанием анализа. В первом случае при анализе сульфидной медно-никелевой руды коллектирование в свинцовый сплав затруднено и может потребовать двух дополнительных операций – предварительного окислительного обжига пробы перед плавкой и шерберной плавки свинцового веркблея (коллектора) для его очистки от примесей Ni и Cu. Отметим, что ЦНИГРИ – практически единственная организация в России, применяющая собственные методики анализа с использованием как свинцового, так и сульфидного никелевого коллекторов, аттестованные в ранге отраслевых.

*Щелочная пробирная плавка на благородные металлы.* Традиционный пробирный метод с плавкой на свинцовый сплав и гравиметрическим окончанием анализа широко распространен и является надежным способом определения содержания Au в рудах разнообразного типа. По результатам такого анализа произведен подсчет запасов большинства золоторудных месторождений. Однако возникают сложности при анализе проб сложного состава, обусловленные неполным их разложением. В целях совершенствования методики пробирного анализа в институте были выполнены исследовательские работы, в частности предложена методика щелочной тигельной плавки и щелочной очистки веркблеев от примесей неблагородных металлов.

Суть щелочной тигельной плавки состоит в использовании щелочи (гидроксида Na или K) в качестве основного компонента шихты (наряду с глетом и восстановителем). Для стабилизации процесса плавки необходимым компонентом шихты служит бура. Низкая температура плавления и высокая реакционная способность щелочи позволяют значительно сократить время плавки или проводить ее при более низкой температуре. Способ щелочной тигельной плавки защищен патентом РФ [16], на его основе разработаны и утверждены две отраслевые методики анализа для определения Au в рудах [1, 2].



Пробирная плавка

Способ щелочной окислительной очистки свинцового веркблея от примесей неблагородных металлов основан на плавке веркблея в тигле из нержавеющей стали со щелочью, к которой добавлено определенное количество селитры (нитрата Na или K). В ходе плавки происходит быстрое окисление части свинца и примесей неблагородных металлов. Данный метод является альтернативой традиционно применяемой шерберной плавки. Он эффективен для очистки свинцового сплава от примесей Ni, Sb, Sn и в меньшей степени Cu. Преимущества предложенного способа щелочной окислительной плавки перед шерберованием состоят в более низкой температуре (650 вместо 950°C) и сокращении времени процесса, а также возможности многократного применения тиглей из нержавеющей стали.

*Комбинированные методы определения благородных металлов на основе пробирного концентрирования.* Известно, что к недостаткам пробирного анализа с гравиметрическим окончанием относятся высокая нижняя граница определяемых содержаний Au (0,2 г/т) и невозможность его проведения в присутствии платиновых металлов. Оба эти недостатка устраняются путем сочетания пробирного концентрирования и последующего анализа коллектора физико-химическими и физическими методами.

В настоящее время комбинированные методы анализа бедных продуктов при определении содержания благородных металлов с предварительным пробирным концентрированием признаны наиболее перспективными. Такие методики

обладают принципиально новыми возможностями, поскольку сочетают достоинства пробирных и инструментальных методов и практически устраняют их недостатки. Пробирная плавка обеспечивает представительность пробы за счет использования навесок 30–50, а при необходимости – до 100 г. В результате существенно уменьшается погрешность результатов, связанная с неоднородностью распределения определяемых элементов в образце, что особенно важно при анализе геологических проб на золото. Пропорционально увеличению массы навески снижается нижняя граница определяемого содержания. После пробирной плавки дальнейший анализ минерального сырья разнообразного химического и минерального составов сводится к анализу однотипного пробирного коллектора – свинцового сплава, серебряного королька или никелевого штейна, матрица которых достаточно постоянна и проста. Это позволяет получить аналитический раствор с минимумом примесей и по существу устранить влияние химического состава проб на результат измерения. Для анализа таких растворов пригодны по своим характеристикам практически все современные методы измерений. Выбор метода зависит от поставленной аналитической задачи, наличия оборудования и методик.

*Пробирно-атомно-абсорбционный анализ на золото.* Для определения содержания Au в процессе поиска и разведки месторождений, при подсчете запасов много лет эффективно применяется методика пробирно-атомно-абсорбционного анализа. Она основана на пробирном концентрировании Au в свинцовый веркблей, полном купелировании веркблея до серебряного королька, растворении королька в небольшом дозированном объеме кислот и определении Au в растворе атомно-абсорбционным методом с пламенной атомизацией. Серебряный королек получают из серебра пробы, при недостатке которого в шихту добавляют примерно 10 мг серебра, как правило, в виде смеси нитрата Ag с кальцинированной содой. В отрасли имеется методика пробирно-атомно-абсорбционного определения Au с концентрированием в серебряный королек [3], однако она не актуализирована и аттестована в узком диапазоне содержания Au 0,1–10 г/т. Усовершенствование данной методики в Аналитическом Центре ЦНИГРИ позволило улучшить ее показатели и снизить нижнюю границу определения Au до 0,01 г/т.

*Пробирное концентрирование платиновых металлов в свинцовый коллектор.* Из литературных данных [9, 10] известно о возможности количественного коллектирования Au, Ag и всех платиновых металлов пробы в свинцовый сплав. Масса коллектора обычно составляет 25–40 г, поэтому его химическая подготовка затруднена. Для уменьшения массы коллектора применяют метод купелирования. Было установлено, что поведение благородных металлов в процессе купелирования различно. Au, Ag, Pt и Pd концентрируются в серебряном корольке вплоть до полного удаления свинца. Os начинает теряться уже на начальном этапе купелирования. Rh, Ir и Ru количественно сохраняются в свинце до тех пор, пока масса свинца превышает 0,05–0,1 г. На заключительной стадии купелирования наблюдаются потери этих металлов, что не позволяет реализовать количественное их определение из серебряного королька. При анализе сокращенных свинцовых сплавов массой 0,1 г значительные сложности вызывает полное переведение в раствор Ir и Ru.

В связи с изложенным на практике нашли применение комбинированные методы с плавкой на свинцовый сплав и концентрированием в серебряный корольек при определении содержания Pt, Pd и Au и в сокращенный свинцовый корольек массой около 0,1 г при определении тех же элементов и Rh. Корольек растворяют в кислотах (азотной и соляной) и измеряют в полученном аналитическом растворе содержание определяемых элементов одним из известных физико-химических методов.

Следует отметить, что распространенный в 60–90-е годы прошлого века метод атомной абсорбции в настоящее время потерял свое значение для определения содержания платиновых металлов из-за недостаточной чувствительности и производительности, а также появления качественно новых средств измерений. Из них можно назвать атомно-эмиссионный и масс-спектрометрический методы с индуктивно связанной плазмой, которые востребованы в крупных аналитических центрах в связи с их уникальными характеристиками: высокими чувствительностью и селективностью, широким диапазоном линейности и возможностью одновременного определения большого спектра элементов.

*Пробирно-масс-спектрометрическое с индуктивно связанной плазмой определение Au и платиновых металлов.* Практическое при-

менение масс-спектрометрического метода с индуктивно связанной плазмой в ЦНИГРИ начато в 2001 г. Это позволило решать ряд важных для геологоразведки и технологических исследований аналитических задач, в том числе определять содержания платиновых металлов в бедных и особо бедных материалах – горных породах и убогих рудах. В процессе разработки методик выбраны состав шихты, условия пробирного концентрирования и масс-спектрометрического измерения. Для определения содержания Au, Pt и Pd производились предварительное пробирное концентрирование с плавкой на свинцовый сплав и его полное купелирование до серебряного королька [4] и неполное купелирование до свинцового королька массой 0,05–0,2 г для определения указанных элементов и Rh [14]. Режим измерения относительный с применением внутренних стандартов, в качестве которого рекомендован индий ( $^{113}\text{In}$ ). Наименьшие определяемые содержания Pt и Pd составляют 0,00n г/т, Au 0,01 г/т и более в зависимости от значения поправки холостого опыта, вызванного, в первую очередь, наличием Au в глете (оксид свинца), используемом для получения коллектора при тигельной плавке.

*Пробирно-атомно-эмиссионное с индуктивно связанной плазмой определение Au, Pt и Pd.* Атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой отличается от масс-спектрометрического более высокой точностью измерений и линейностью градуировочных характеристик в области высоких концентраций, но более низкой чувствительностью. Исследовано влияние на результаты измерений кислотности растворов, концентрации в них Ag. Выбраны аналитические линии и способы учета фона. Рекомендован режим измерений с использованием внутренних стандартов. Разработанная методика с пробирным концентрированием в серебряный корольек и атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой определением в растворе аттестована для анализа руд и технологических продуктов, содержащих Pt, Pd и Au в диапазоне 0,02–500 г/т [5].

*Пробирно-рентгенофлуоресцентное определение Au, Pt и Pd.* Все известные инструментальные методы анализа в основном предусматривают измерение содержания благородных металлов в растворах. В 50–90-е годы прошлого века для анализа серебряных корольков без их растворения на содержание Pt, Pd, Au и (полуколичественно) Rh широко применялся спектральный эмиссионный



Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

(дуговой, искровой) метод с фотографической, затем при переходе на квантометры фотоэлектрической регистрацией спектров. В настоящее время метод практически не используется. Но очевидно, что анализ корольков без их растворения имеет определенные преимущества, реализованные в разработанном ЦНИГРИ методе рентгенофлуоресцентного серебряного анализа королька.

При создании методики пробирно-рентгенофлуоресцентного анализа нами выполнен комплекс исследований по выбору условий пробирного концентрирования с получением корольков оптимального для рентгенофлуоресцентного анализа состава по определяемым и «мешающим» элементам. Изучено их распределение в серебряной матрице, подобраны режимы регистрации рентгеновских спектров и способ обработки результатов измерения. Показано, что полученный только из благородных металлов пробы корольков может оказаться маленьким, хрупким и неоднородным, и дальнейшая работа с ним будет затруднена. Поэтому в шихту добавляли серебро при его недостатке в пробе для получения королька массой от 5 до 10 мг. При типичной для бедных проб навеске 50 г коэффициент

концентрирования благородных металлов при тигельной плавке и купелировании достигал  $10^4$ .

Максимальное содержание определяемых элементов в корольке ограничивали из-за физико-химических свойств образующегося сплава. С золотом, а также палладием серебро образует непрерывный ряд твердых растворов. Эти элементы имеют не только одинаковый тип, но и близкие параметры кристаллической решетки. Поэтому, с точки зрения однородности сплава, содержание Au и Pd в корольке не критично. С платиной серебро образует ограниченные твердые растворы с содержанием Pt до 20% (по массе) [17]. Наличие в рудах Rh, плохо растворимого в серебре, повышает температуру плавления королька и приводит к его неоднородности и хрупкости. В этом случае для получения однородного сплава содержание Pt ограничили 2–8% от массы королька (в зависимости от ожидаемого соотношения Pt и Rh). При необходимости определения более высоких содержаний требуется увеличить добавки серебра. Полученные после купелирования серебряные корольки расплющивали на полированной наковальне, придавая им форму диска, диаметром 3–5 мм. Большие по массе корольки расплющивали, примерно соблюдая указанный диаметр.

Измерения проводились на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре ЭРА с Si(Li)-детектором и рентгеновской трубкой БС-1 с молибденовым анодом и системой коллиматоров первичного и вторичного излучений, обеспечивающих для рассматриваемой задачи достаточную контрастность.

Совместные с ФГУП «ВИМС» исследования обеспечили возможность определения содержания Au, Pt и Pd непосредственно из серебряного королька с точностью, удовлетворяющей требованиям III категории точности с нижней границей количественных определений 0,02 г/т [8, 18].

*Пробирно-масс-спектрометрическое с индуктивно связанной плазмой определение благородных металлов с концентрированием в никелевый штейн.* В настоящее время наиболее универсальным методом анализа горных пород, руд и технологических продуктов на содержание всех платиновых металлов и Au является пробирно-химико-масс-спектрометрический метод с предварительным пробирным коллектированием в никелевый штейн, позволяющий одновременно определять в штейне Ag методом атомной абсорбции. Метод основан на плавке при  $1100^\circ\text{C}$

навески пробы с шихтой, в ходе которой происходят образование двух фаз – сульфидной (никелевый штейн) и оксидной (шлак), их ликвационное разделение с концентрированием всех благородных металлов в штейне.

Первоначально пробирная плавка на никелевый штейн в комбинации с методами атомной абсорбции и спектрального эмиссионного в варианте «просыпка» и «глобульная дуга» предлагалась для сульфидных медно-никелевых руд и бедных продуктов их переработки [11, 12, 13]. Позднее в ЦНИГРИ был выполнен комплекс работ по дальнейшему исследованию и усовершенствованию метода пробирно-химического концентрирования в сочетании с масс-спектрометрическим окончанием, определению его метрологических характеристик при анализе широкого круга образцов различных месторождений.

Основное отличие этого метода от плавки на свинцовый сплав состоит в использовании для коллектирования благородных металлов сульфидов Ni и Cu, источником которых может быть проба или никель- и серосодержащие компоненты, вводимые в шихту. При исследовании способов получения коллектора путем введения готового порошка сульфида никеля или сульфидирования никеля или оксида никеля элементной серой или сульфидами железа пробы найдены соотношения серы к никелю в шихте, оптимальные для полного извлечения всех благородных металлов в штейн и его отделения от шлака. Показано, что низкая воспроизводимость результатов определения Au и Ag, отмеченная на ранних этапах исследований, обусловлена повышенной растворимостью этих элементов в шлаках, содержащих сульфиды натрия и железа. Образования этих сульфидов и, соответственно, потерь Au и Ag в натриевых боросиликатных шлаках не наблюдалось при плавке на металлизированный никелевый штейн. Такой коллектор образуется при недостатке в шихте серы по сравнению с количеством, необходимым для образования сульфида никеля состава  $Ni_3S_2$ . Такой коллектор и использовался в дальнейшей работе. Он представляет собой сплав сульфидов, преобладающим компонентом которого является сульфид никеля, и металлической фазы, в которой концентрируется основная часть благородных металлов. Определены оптимальные режимы плавки (температура, время, выход коллектора и др.), что позволило улучшить аналитические и технико-экономические характеристики метода.

Полученный штейн очищался от шлака, взвешивался и измельчался в течение 10–15 сек в вибрационной мельнице типа RS 200 производства фирмы Retsch, что существенно ускоряло его последующее растворение. Равномерное распределение благородных металлов по объему коллектора позволяет использовать для анализа лишь его часть.

Навеска штейна растворялась в соляной кислоте, при этом Ni и Cu штейна практически полностью переходили в раствор. Платиновые металлы и Au оставались в нерастворимом остатке, который растворяли в смеси соляной и азотной кислот, и в растворе определяли масс-спектрометрическим методом массовую концентрацию Pt, Pd, Rh, Ru, Ir и Au. В качестве внутренних стандартов использовали индий ( $^{115}In$ ) для легких платиновых металлов, диспрозий ( $^{164}Dy$ ) для остальных элементов, цезий ( $^{133}Cs$ ) для контроля. Выбор внутренних стандартов осуществлялся по ряду критериев, в том числе по коэффициенту линейной корреляции между интенсивностями ионных потоков внутреннего стандарта и определяемого элемента при многократном измерении одного и того же раствора. Ag определялось атомно-абсорбционным методом из отдельной навески штейна после ее растворения в соляной и азотной кислотах непосредственно или с дополнительным концентрированием путем отделения основы штейна растворением в разбавленной серной кислоте. Методика аттестована в диапазоне содержания элементов, г/т: Pt 0,005–50, Pd 0,005–200, Rh 0,002–10, Ru 0,002–2, Ir 0,002–1, Au 0,002–10, Ag 0,5–200 [6].

*Химико-масс-спектрометрическое с индуктивно связанной плазмой определение Au и платиновых металлов.* При использовании большинства физико-химических методов анализа работают с растворами проб. Причем для благородных металлов, кроме атомно-абсорбционного определения Ag, требуется отделение определяемых элементов от макроосновы пробы. Даже масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой позволяет надежно определять платиновые металлы только после предварительного концентрирования. Атомно-абсорбционные методики определения Au и Ag хорошо известны и широко применяются, поэтому не будем на них останавливаться.

Методика химико-масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой определения



Микроволновое разложение проб

Au и платиновых металлов основана на растворении навески пробы массой 5 г в царской водке, концентрировании благородных металлов путем соосаждения с теллуром и масс-спектрометрическом определении Au, Pt, Pd и Rh в растворе концентрата. Показано, что соосаждение с теллуром является эффективным методом концентрирования определяемых элементов даже при высокой концентрации макроэлементов в растворе и по простоте выполнения имеет преимущество перед сорбционными, ионообменными и другими методами концентрирования. Количественное определение Ir и Ru оказывается невозможным из-за сложности перевода этих металлов в раствор и недостаточно высокого извлечения их из него путем соосаждения.

Измерение элементов в растворе производится с внутренним стандартом для компенсации влияния теллура и остаточной концентрации макроэлементов в растворе. В качестве внутреннего стандарта используется индий ( $^{113}\text{In}$ ). Методика химико-масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой определения Au и платиновых металлов разработана и аттестована в области определяемых содержаний Au 0,005–10, Pt 0,005–10, Pd 0,005–20, Rh 0,002–2 г/т и утверждена в качестве стандарта предприятия [15].

*Масс-спектрометрическое с индуктивно связанной плазмой приближенно-количественное определение элементного состава.* Данная ме-

тодика предусматривает переводение в раствор навески пробы 0,1 г с применением системы микроволнового растворения проб (растворение пробы в автоклаве в микроволновой печи при повышенной температуре и давлении) и последующее измерение в полученном растворе всего спектра элементов в полуколичественном режиме. Устранение влияния состава проб (солевого эффекта) на результат измерения осуществляется за счет разбавления раствора пробы.

Предлагаемая методика позволяет определять в пробе до 70 элементов с чувствительностью на уровне  $n$  г/т. Ее недостаток – отсутствие контроля молекулярных наложений, что может быть существенно для золота и платиновых металлов в связи с их низкой распространенностью в природе.

Методика является серьезной альтернативой спектральному полуколичественному анализу, поскольку дает возможность определять значительно более широкий круг элементов с высокой чувствительностью. Она широко используется геологами института при геохимических и поисково-оценочных работах на объектах благородных и цветных металлов в качестве инструмента выявления элементов-спутников.

*Химико-рентгенофлуоресцентное определение Au.* С 2012 г. в ЦНИГРИ ведутся работы по нормативно-методическому обеспечению аналитического сопровождения ГРП на золото в условиях полевой лаборатории. Необходимость проведения таких работ связана с тем, что более ранние соответствующие методики определения Au устарели из-за снятия с производства волновых спектрометров, на применение которых они были рассчитаны.

Новая методика рентгенофлуоресцентного определения Au основана на использовании современного малогабаритного энергодисперсионного спектрометра РЛП-3 (производства ВНИИТФА) и не уступает по характеристикам методу пробирного анализа с весовым окончанием. За счет оптимизации режимов кислотного вскрытия пробы и экстракции Au из раствора твердым экстрагентом масса анализируемой пробы увеличена до 50 г. Растворение проб осуществляется с применением ультразвуковой активации, сокращающей продолжительность процесса растворения. Нижний предел количественного определения Au снижается до 0,1 г/т, что полностью удовлетворяет требованиям оперативного анализа при ГРП на золото. Разработанная методика

аттестована по III категории точности в интервале содержания Au 0,1–50 г/т и утверждена в качестве отраслевой [7].

*Прямое рентгенофлуоресцентное определение Ag в дисперсных пробах.* Анализ геологических проб золоторудных месторождений, как правило, наряду с Au, сопровождается определением Ag. В связи с этим в ЦНИГРИ разработана методика прямого рентгенофлуоресцентного определения содержания Ag в истертых пробах без какой-либо химической подготовки. Показано, что она соответствует III категории точности в диапазоне содержания Ag 5–200 г/т. В настоящее время методика принята в качестве стандарта предприятия для внутреннего пользования. Дополнительно определены элементы для последующей разработки методики одновременного количественного определения – Fe, Cu, Zn, Pb, As, Sb, Ba.

*Атомно-эмиссионное с индуктивно связанной плазмой определение цветных металлов и других компонентов.* В настоящее время основной объем определения цветных металлов в рудах производится с применением атомно-абсорбционного (после перевода пробы в раствор) и рентгенофлуоресцентного (непосредственно из порошковой пробы) методов. Преимуществом атомно-абсорбционного метода являются его весьма высокие чувствительность и селективность, недостатком – возможность одновременно измерять в растворе только один элемент. Переход на следующий элемент требует замены спектральной лампы и перенастройки прибора. Несмотря на то что разработаны атомно-абсорбционные приборы, использующие спектральные лампы непрерывного спектра, позволяющие производить перенастройку прибора за несколько секунд и последовательно измерять содержание в растворе многих элементов, они пока не получили широкого применения. Преимущества рентгенофлуоресцентного метода выражаются в возможности одновременно определять достаточно большое число элементов и в высокой чувствительности для элементов средней части периодической системы. К недостаткам метода следует отнести необходимость достаточно сложного учета зависимости результата измерения от матричного состава пробы и весьма большую стоимость аппаратуры высокого класса.

Этих недостатков лишен метод атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой. Стоимость



Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой соизмерима со стоимостью атомно-абсорбционного спектрометра. Этим методом можно одновременно измерять в растворе пробы любых металлов и некоторых неметаллов с высокой чувствительностью и в широком диапазоне. Это ставит метод вне конкуренции по сравнению с методом атомной абсорбции.

Метод атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой развивается в ЦНИГРИ с 2008 г. Разработана и метрологически аттестована методика атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения Cu, Ni, Co, Pb, Zn в горных породах, рудах и технологических продуктах с нижней границей определяемых содержаний 0,01%. Методика предусматривает растворение проб в соляной и азотной кислотах и измерение содержания элементов с компенсацией матричного влияния методом внутреннего стандарта. Кроме этого, метод успешно применяется в институте для определения содержаний Fe, As, Sb и многих других элементов.

Все разработанные институтом в последние десять лет вышеперечисленные современные методики анализа минерального сырья относятся к III категории точности. Большинство из них аттестованы как отраслевые и широко используются при лабораторно-аналитическом сопровождении ГРП на благородные и цветные металлы.



*Изготовление стандартных образцов.* В 2014 г. в отделе аналитических исследований ЦНИГРИ проведена работа по изготовлению и метрологической аттестации комплекта из четырех стандартных образцов (СО) состава на основе золотосодержащей руды месторождения Албазино.

Актуальность данных исследований обусловлена высокой потребностью в стандартных образцах для целей внутреннего контроля качества аналитических работ (10–50 г СО включается в каждую партию из 20–30 анализируемых проб), их большой стоимостью и востребованностью на рынке. В настоящее время в аналитических лабораториях применяются стандартные образцы на основе природных золотосодержащих руд и искусственные (пустая порода с искусственно введенным природным золотом) производства фирмы ROCKLABS. При этом использование для контроля результатов анализа стандартных образцов на основе природных руд наиболее информативно, однако номенклатура таких образцов часто недостаточна, а стоимость высока. Для химических лабораторий организаций МПР РФ использование СО состава руд приобретает особое значение, так как гарантирует правильность результатов оценки прогнозных ресурсов золота на разведываемых объектах России. Помимо этого, применение собственных СО выгодно с экономической точки зрения.

Работа по изготовлению СО включала отбор проб с последующей подготовкой материала: дробление, измельчение, гомогенизация. После исследования однородности проводился межлабораторный эксперимент, в котором участвовали четыре научно-исследовательские организации России. При аттестации использовались семь различных методик определения Au. Выполнена статистическая обработка результатов аттестационных анализов. Аттестованное содержание Au в стандартных образцах составило:  $2,30 \pm 0,32$ ,  $4,77 \pm 0,67$ ,  $10,78 \pm 0,69$ ,  $25,26 \pm 1,06$  г/т.

Аналитический Центр ЦНИГРИ регулярно участвует в межлабораторных сличительных экспериментах по аттестации стандартных образцов состава руд золота, цветных металлов, проводимых сторонними организациями. В период 2008–2014 гг. с участием института было аттестовано 26 стандартных образцов руд и продуктов их переработки на содержание благородных и цветных металлов. Высокая оценка

результатов анализа стандартных образцов служит подтверждением качественной работы Центра.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Инструкция* НСАМ № 504-Х. Определение золота в горных породах, рудах и продуктах их технологической переработки пробирным методом с применением низкотемпературной тигельной плавки. – М.: ВИМС, 2010.
2. *Инструкция* НСАМ № 524-Х. Определение золота в горных породах, рудах и продуктах их первичной переработки пробирным методом с применением ускоренной тигельной плавки. – М.: ВИМС, 2012.
3. *Инструкция* НСАМ № 457-Х. Пробирно-атомно-абсорбционное определение малых содержаний золота в минеральном сырье. – М.: ВИМС, 2000.
4. *Инструкция* НСАМ № 513-МС. Определение содержания золота, платины и палладия в горных породах, рудах и технологических продуктах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с предварительным пробирным концентрированием в серебряный королек. – М.: ВИМС, 2011.
5. *Инструкция* НСАМ № 523-АЭС. Определение золота, платины и палладия в горных породах, рудах и продуктах их первичной переработки методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с предварительным пробирным концентрированием в серебряный королек. – М.: ВИМС, 2012.
6. *Инструкция* НСАМ № 540-МС/ААС. Определение содержания платины, палладия, родия, рутения, иридия и золота методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и серебра методом атомной абсорбции в горных породах, рудах и технологических продуктах с предварительным пробирным коллектированием в никелевый штейн. – М.: ВИМС, 2015.
7. *Инструкция* НСАМ № 534-РС. Определение золота в горных породах, рудах и продуктах их первичной переработки рентгенофлуоресцентным методом с предварительным кислотным вскрытием пробы и селективным концентрированием на гранулированном экстрагенте. – М.: ВИМС, 2014.
8. *Инструкция* НСАМ № 507-РС. Определение золота, платины и палладия в горных породах, рудах и технологических продуктах пробирно-рентгенофлуоресцентным методом. – М.: ВИМС, 2010.

9. Колосова Л.П., Аладышкина А.Е., Ушинская Л.А., Копылова Т.Н. Одновременное атомно-эмиссионное определение Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os, Au в пробирно-вакуумном концентрате // Журнал аналитической химии. 1991. Т. 46. № 7. С. 1386–1390.
10. Колосова Л.П., Аладышкина А.Е., Ушинская Л.А. Пробирно-вакуумное концентрирование микро- и наногаммовых количеств осмия // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 43. № 4. С. 689–694.
11. Кузнецов А.П., Кукушкин Ю.Н., Макаров Д.Ф. // Тез. докл. IX Всесоюзного совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Красноярск, 1973.
12. Кузнецов А.П., Кукушкин Ю.Н., Макаров Д.Ф. Использование никелевого штейна в качестве коллектора благородных металлов в анализе бедных продуктов // Журнал аналитической химии. 1974. Т. 29. № 11. С. 2156–2160.
13. Кузнецов А.П., Кукушкин Ю.Н., Макаров Д.Ф. // Тез. докл. X Всесоюзного совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1976.
14. Методика выполнения измерений золота, платины, палладия и родия в горных породах, рудах и продуктах их первичной переработки методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой после предварительного пробирного концентрирования (СТП ЦНИГРИ 2-ПМС-08). – М.: ЦНИГРИ, 2008.
15. Методика выполнения измерений золота, платины, палладия и родия в горных породах, рудах разнообразного состава и продуктах их первичной переработки методом масс-спектрометрии и индуктивно связанной плазмой после химического концентрирования путем соосаждения с теллуром (СТП ЦНИГРИ 1-ХМС-08). – М.: ЦНИГРИ, 2008.
16. Патент РФ № 2288288. Способ пробирного определения золота в рудах и продуктах их переработки. 25.05.2005.
17. Пробоотбирание и анализ благородных металлов / И.Ф.Барышников, Н.Н.Попова, В.А.Оробинская и др. – М.: Металлургия, 1978.
18. Симаков В.А., Исаев В.Е., Кузнецов А.П. Рентгенофлуоресцентное определение золота, платины и палладия в корольках пробирного концентрирования геологических проб // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 5. С. 13–17.