

XIII_0374

TEHNIČKI FAKULTET — INSTITUT ZA BAKAR

UDR 62 + 5 (05)

YU ISSN 0351-2150

ZBORNIK RADOVA

ČASOPIS ZA RUDARSTVO I METALURGIJU SA PRATEĆIM
DISCIPLINAMA

Br. 2.

1988. — Bor

Vol. 24

T. Stafilov, T. Todorovski

ODREĐIVANJE ZLATA U ARSEN ANTIMONSKOJ RUDI RENDGEN-
SKOM FLUORESCENTNOM SPEKTROMETRIJOM ZR 577



Zbornik radova

Vol. 24, br. 2

str. 140—248

Bor, 1988.

ODREDJIVANJE ZLATA U ARSEN-ANTIMONSKOJ RUDI RENDGENSKOM FLUORESCENTNOM SPEKTROMETRIJOM

T. Stafilov, T. Todorovski,
Institut za rudarstvo i metalurgiju Skoplje
Tehnološko-metalurški fakultet Skoplje
(Primljeno 16 maja 1988.)

Razradjena je metoda za odredjivanje zlata u uzorcima sa kompleksnim sastavom pomoću rendgenske fluorescentne spektrometrije. Nakon rastvaranja uzoraka, zlato se ekstrahira sa metil izobutil ketonom i nanosi se na filter papir ili bakarnu pločicu. Sušenjem, metil izobutil keton se isparava i zlato ostaje na podlozi u obliku HAuCl_4 . Odredjivanje se vrši na $L_{\alpha 1}$ liniji nendgenskog spektra zlata.

U V O D

Rendgenska fluorescentna spektrometrija danas se sve više primenjuje kao tehnika za analizu različitih vidova materijala, kako u sferi materijalne proizvodnje, tako i za naučna istraživanja. Ova tehnika se koristi uglavnom za analizu elemenata koji su u uzorcima zastupljeni sa većom koncentracijom. Za analizu elemenata koji su zastupljeni u niskim koncentracijama postoje ograničenja koja se javljaju najviše kao rezultat uticaja matriksa.

Od dosadašnjih radova na odredjivanju zlata sa rendgenskom fluorescentnom spektrometrijom direktno u kompleksnim po sastavu uzorke, može se videti da je odredjivanje vršeno samo u uzorcima u kojim je koncentracija zlata relativno visoka. Tako, su Šestakov i saradnici vršili odredjivanje zlata u bakar-niklovim rudama i proizvodima od njih, gde je koncentracija zlata iznad 0,1 % /1-3/.

Recenzent: T. Vidojković

T. Stafilov, T. Todorovski

Pankov i saradnici vršili su odredjivanje zlata u uzorcima baskarne rude /4/ a vršena su i odredjivanja zlata sa direktnim analiziranjem uzoraka i drugim vidovima materijala /5-7/. Karakteristično je za sva ova odredjivanja potreba od posvećivanja posebne pažnje na različite uticaje na tačnost i preciznost analiza. To su, pre svega, pripremanje uzorka, matriks efekti, potreba od odredjivanja interelementarnih efekata i drugo /8-10/.

Za smanjenja ovih poteškoća i ograničenja, praktikuje se prethodno izdvajanje zlata i njegovo koncentriranje. Ovim se postiže i takvo koncentriranje da bi se moglo vršiti odredjivanje zlata i u uzorcima sa njegovim malim sadržajem /9,10/. Tako, se za koncentriranje zlata koriste različiti jonski izmenjivači /11,12/, odvajanje zlata na membranske filtre sa mikroporama /13/, filtriranje kroz celulozu /14/. U ovom radu dat je postupak prethodnog odstranjivanja matriksa preko ekstrakcije zlata iz rastvora arsen-antimonske rude i njegovo odredjivanje nakon nanošenja ekstrakta na filter papir ili bakarnu pločicu.

EKSPERIMENTALNI DEO

Sva merenja su vršena na rendgensko fluorescentnom spektrometru tipa ARL 72000 S. Radjeno je sa rendgenskom cevi tipa Machlett OEG 75 sa Rh-anodom pri naponu od 50 kV i snagom od 2 kW. Kompjuter koji opslužuje spektrometar je Digital PDP 11/04. Prikazivanje rezultata se vrši na printeru Digital Decwriter II LA 36 i na ekranu Digital VT 50. Skaner monohromator je snabdeven sa kristalom od LiF. Za snimanje rendgenskih spektara korišćen je rekorder BBC Goerz Servogor 310.

Svi reagensi koji su bili korišćeni u istraživanju bili su sa analitičkim stepenom čistoće. Serije rastvora pripremljeni su sa razredjenjem koncentriranih rastvora. Sva razredjenja vrše se sa redestilovanom vodom. Postupak za rastvaranje uzoraka arsen-antimonske rude, tretman pre ekstrakcije i sama ekstrakcija dati su u ranije objavljenom radu /15/.

Ispitivani uzorci su iz arsen-antimonskog rudnika "Alšar", u okolini Kavadaraca, SR Makedonija.

Postupak. 10 g fino samlevene rude stavlja se u staklenu

ODREDJIVANJE ZLATA U ARSEN-ANTIMONSKOJ RUDI

išu od 400 cm^3 i zagreva u mufolnoj peći na 450°C 1 sat zbog eliminisanja sumpora. Nakon zagrevanja, dodaje se 25 cm^3 koncentrirane HCl i zagreva se oko 15 minuta na zagrevnoj ploči. Zatim se dodaje 15 cm^3 koncentrirane HNO_3 i ponovo zagreva oko 20 minuta. Nakon toga dodaju se još 25 cm^3 koncentrirane HCl i zagreva do potpunog odstranjivanja para azotnih oksida. Dodaje se dejonizirana voda, filtrira u tikvici od 100 cm^3 i dopunjuje do oznake. Zima se određeni volumen rastvora (u zavisnosti od koncentracije zlata) i stavlja u levak za odvajanje i dodaje se 10 cm^3 metilizobutilketona. Ekstrahira se 5 minuta i odvaja se vodeni sloj. Organska faza se stavlja u suhu posudu i u malim serijama se nanosi kapljenjem na filter papir ili na bakarnu pločicu. Filter papir je postavljen između dve metalne ploče sa otvorom u redini od oko 30 mm. Pločice sa filter papirom postavljene su iznad zagrevne ploče i ekstrakt se postepeno isparava. Bakarna pločica je od bakarnog tankog lima presovanog tako da ima udubljenje sa prečnikom od 25 mm i dubinom od 1 mm. Ekstrakt se nanosi u udubljenje i isparava postepeno tako što se pločica postavlja iznad zagrevne ploče.

REZULTATI I DISKUSIJA

Imajući u vidu da je zastupljenost zlata u arsen-antimonskoj rudi u ispitivanim uzorcima vrlo mala, njegovo direktno određivanje sa rendgenskom fluorescentnom spektrometrijom je nemogućeno. Zbog toga je korišćena osobina zlata za njegovu selektivnu ekstrakciju u metilizobutilketonu /15/. Ovako izdvojeno zlato iz matriksa (a sa druge strane i koncentrovano) bilo je potrebno da se dovede u pogodni oblik za analizu na rendgenskom fluorescentnom spektrometru. Za ovu svrhu bila je primenjena visoka termička stabilnost HAuCl_4 u kom se obliku i ekstrahira zlato u ketonu /16/ i mogućnost zagrevanjem uzorka da se odstrani keton. Ovo je izvedeno nanošenjem ekstrakta u vrlo malim porcijama na filter papir, odnosno bakarnu pločicu. Organski rastvarač se pri tome isparava a aureat ostaje na adekvatnu podlogu.

Iz literaturnih podataka može da se vidi da se i pri primeni različitih instrumenata određivanje zlata vrši na L lini-

jama rendgenskog spektra zlata. Izbor L linija, a ne K linija koje su intenzivnije, ograničavaju tehničke karakteristike kristala, koji nemaju mogućnosti za izdvajanje linija sa niskim talasnim dužinama kao što je K_{α} linija zlata (K_{α} linija ima talasnu dužinu od $0,182 \text{ nm}$) /17/.

L spektar zlata je bogat sa linijama. Medjutim, kao što se vidi iz literaturnih podataka, ponekad se primenjuje $L_{\beta 1}$ /5,6,18,19/ ili $L_{\alpha 1}$ /1,2,4/. Da bi utvrdili na kojoj liniji spektra treba vršiti odredjivanje, snimljen je spektar zlata pomoću skaner monohromatora sa kristalom od LiF. Spektar obuhvata područje od 7-40 nm. Ovaj spektar prikazan je na sl.1. Vidi se da je najintenzivnija $L_{\alpha 1}$ linija i zbog toga je monohromator bio postavljen na talasnoj dužini ove linije ($0,12764 \text{ nm}$).

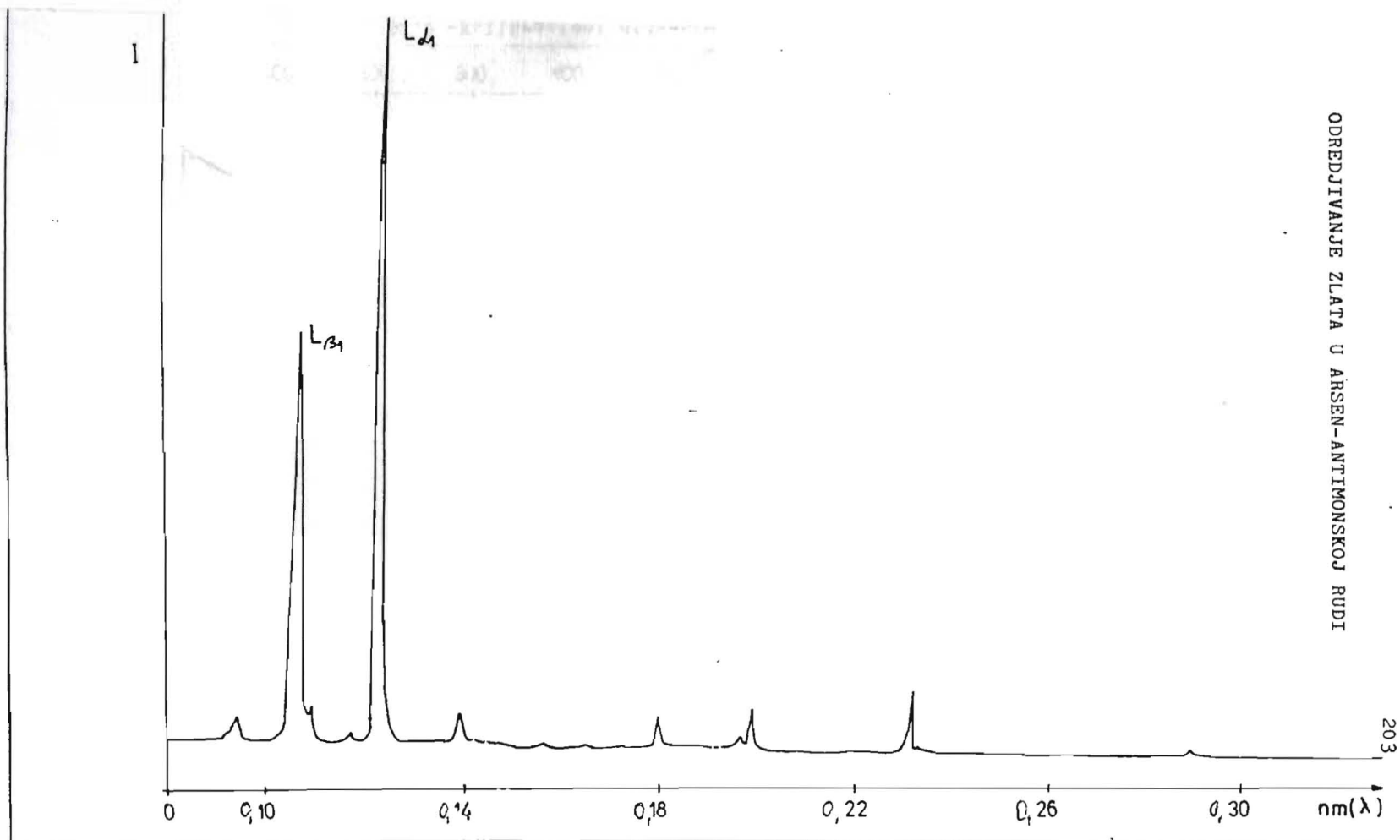
Izvršeno je pripremanje standardnih rastvora u kojima se masa zlata konstantno povećava. Ovi rastvori su bili ekstrahirani i nanošeni na filter papir, a paralelna serija i na bakarnim pločicama. Zatim su uzorci bili analizirani na rendgensko-fluorescentnom spektrometru. Dobiveni kalibracioni dijagrami prikazani su na sl. 2 (za uzorke na filter papiru) i na sl. 3. (za uzorke na bakarnoj pločici).

Iz ovih dijagrama može se videti da je zavisnost intenziteta i mase zlata linearna. Medjutim, ova linearnost se gubi za uzorke sa masom iznad $1000 \mu\text{g}$. Razlog za ovo je stvaranje sloja aureata pri čemu se određena količina zlata ne ozračava rendgenskim zracima i na taj način se smanjuje intenzitet fluorescencije zlata.

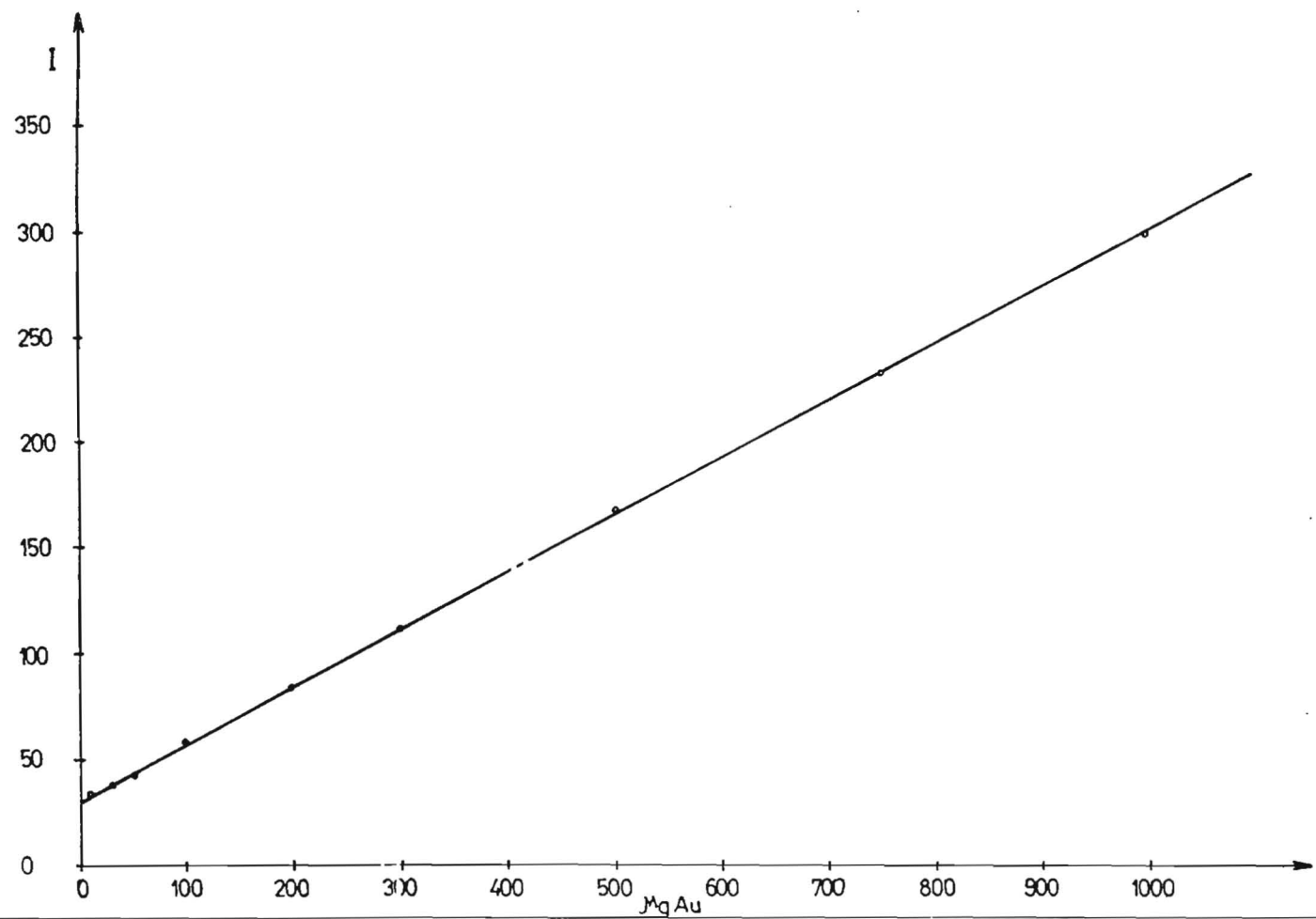
Provera ovog postupka za odredjivanje zlata izvršena je metodom adicije. Nakon analiziranja zlata u uzorcima arsen-antimonske rude, isti uzorci su analizirani sa dodavanjem određenih masa zlata (iz standardnih rastvora). Dobivena je dobra podudarnost eksperimentalnih i računskih rezultata. Rezultati su prikazani u tabeli I.

Tabela I Odredjivanje zlata u arsen-antimonskim rudama rentgenskom fluorescentnom spektrometrijom

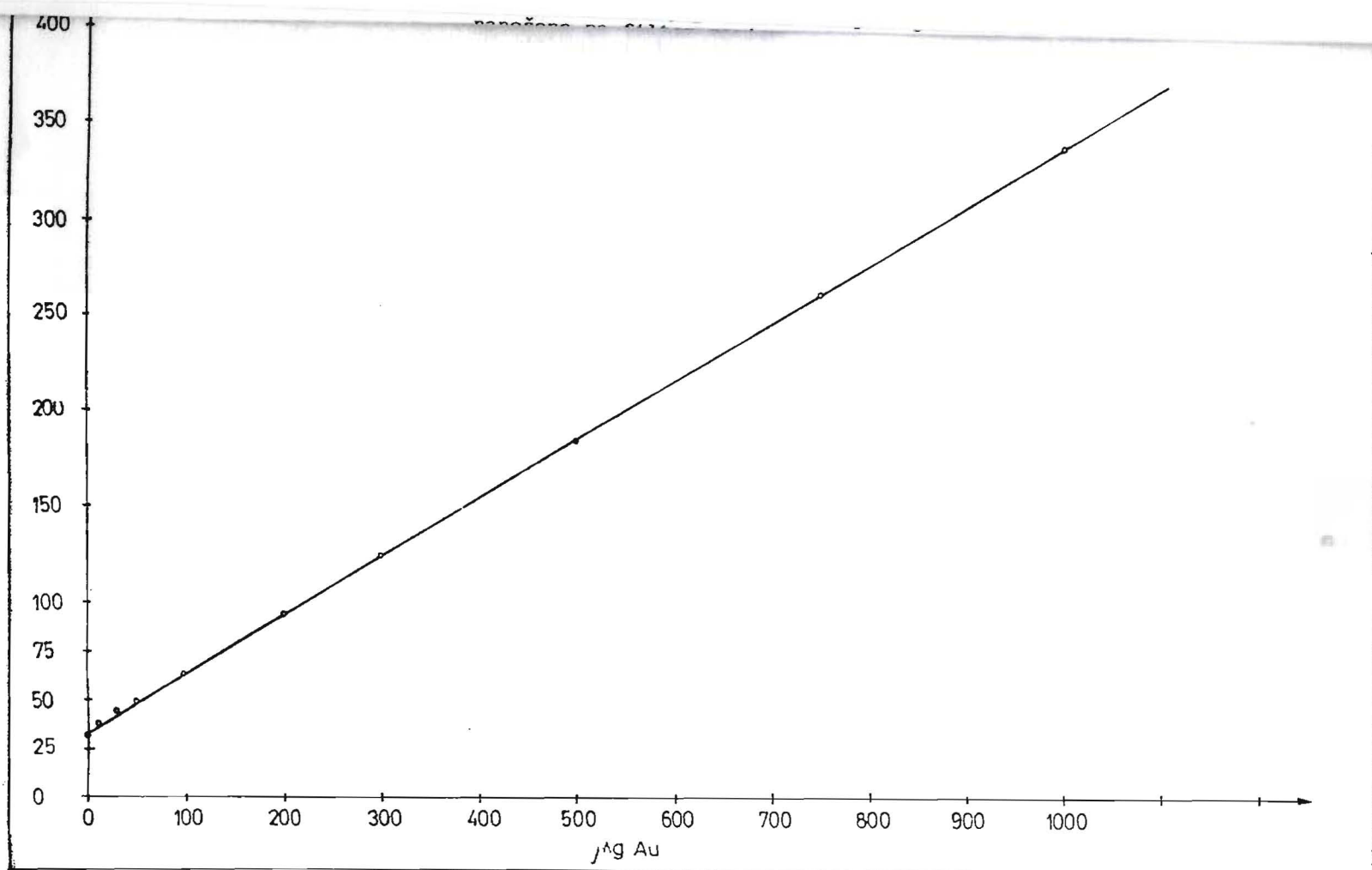
Broj uzorka	Odredj.konc. $\mu\text{g/g}$	Au	Dodato Au μg	Ukupno Au Eksperim.	(μg) Računski
Al 3	2,15		10	30,7	31,5
Al 28	7,30		10	82,1	83,0
Al 43	11,20		10	120,5	122,0



Sl.1.-Rentgenski spektar zlata snimljen sa skaner monohromatorom za LiF kristalom



Sl.2 -Kalibracioni dijagram za odredjivanje zlata za uzorke



Sl.3.-Kalibracioni dijagram za određivanje zlata za uzorke nanošene na bakarnoj pločici

Z A K L J U Č A K

Razradena je metoda za određivanje zlata u geološkim uzorcima sa kompleksnim sastavom pomoću rentgenske fluorescentne spektrometrije. Nakon rastvaranja uzorka pomoću smeša kiselina, vrši se ekstrakcija zlata pomoću metilizobutilketona i ekstrakt se nanosi na filter papir ili bakarnu pločicu. Sušenjem, metil izobutil keton se isparava i zlato ostaje na podlozi u obliku HAuCl_4 . Nakon toga moguće je izvršiti analizu na rentgensko-fluorescentnom spektrometru. Utvrđeno je da je najpogodnije da se određivanje vrši na $L_{\alpha 1}$ liniji rentgenskog spektra zlata. (na 12, 764 nm). Određivanje se vrši pomoću skaner monohromatora sa LiF kristalom.

S U M M A R Y

DETERMINATION OF GOLD IN ARSENIC-ANTIMONY ORE BY X-RAY
FLUORESCENCE SPECTROMETRY

T. Stafilov¹ and T. Todorovski²

¹Institute of Mining and Metallurgy, Mines and Ironworks
"Skopje", 91000 Skopje, ²Faculty of Technology and Metallurgy,
University "Kiril and Metodij", 91000 Skopje

A method for determination of gold in geological samples with complex content by X-ray fluorescence spectrometry was suggested. After dissolution of samples, gold was extracted with methyl isobutyl ketone. Extract was deposited on a filter paper or copper disc. Methyl isobutyl ketone was evaporated by drying and gold was remained in form of HAuCl_4 . After that, the determination of gold on X-Ray fluorescence spectrometer was possible. For this determination a scanner monochromator with LiF crystal was used. A $L_{\alpha 1}$ line from X-Ray spectrum of gold was applied for analysis.

ODREDJIVANJE ZLATA U ARSEN-ANTIMONSKOJ RUDI

L I T E R A T U R A

1. B. Shestakov, N. Arkhipov, N. Kukushkin, Zh. Prikl. Khim. 47, 1006 (1974).
2. B. Shestakov, N. Arkhipov, D. Makarov, N. Kukushkin, Zh. Anal. Khim. 29, 2176 (1974).
3. B. Shestakov, N. Arkhipov, N. Kukushkin, D. Makarov, Zh. Anal. Khim. 49, 937 (1976).
4. S.D. Pankov, A.N. Smagunova, L.G. Violenko, V.A. Kuzmenko, Zavod. Lab. 46, 516 (1980).
5. V. Verhovodov, N.E. Molodetskaya, A.V. Konev, Zh. Anal. Khim. 30, 472 (1975).
6. V.L. Markov, R.R. Shvangiradze, Zh. Anal. Khim. 33, 107 (1978).
7. F.T. Wybenga, R.L. Butler, Anal. Chim. Acta, 97, 275 (1978).
8. R. Jenkins, An Introduction to X-Ray Spectrometry, Hyden and Son, Ltd, London, 1980.
9. L.S. Birks, X-Ray Spectrochemical Analysis, Interscience Publishers, New York, 1969.
10. B.D. Wheeler, Accuracy in X-Ray Spectro-chemical Analysis as Related to Sample preparation, E. G. Orteck, Internal publication.
11. J.T. Purdham, O.P. Strausz, Anal. Chem. 47, 2030 (1975).
12. C.W. Blount, D.E. Leyden, T.L. Thomas, M. Cuili, Anal. Chem. 45, 1045 (1973).
13. P.N. Gerrard, N. Westwood, J.S. Afr. Chem. Inst. 25, 284 (1972).
14. P. Muenchow, H.G. Schrader, Metall (Berlin), 31, 987 (1977).
15. T. Stafilov, T. Todorovski, At. Spectrosc. 8, 12 (1987).
16. R. Mahirouch, A.D. Thi Kim, Anal. Chem. 86, 35 (1976).
17. E.W. White, G.G. Jonson, Jr., X-Ray and Absorption Wavelengths and Two-theta Tables, ASTM Data Series DS 37a, Philadelphia, 1970.
18. T.A. Kupriyanova, S.A. Ditsman, Zavod. Lab. 36, 1340 (1970).
19. V.R. Drashkevich, B.A. Malokov, Zavod. Lab. 46, 512 (1980).