

Литература

Панасюк А.Л., Кузьмина Е.И., Свиридов Д.А., Ганин М.Ю. Индивидуальный комплексный подход к идентификации меда с использованием инструментальных методов анализа // Пищевые системы. 2023. Т. 6. № 2. С. 211–223.

Рыбакова А.Д., Окунева Т.Г., Киселева Д.В., Шагалов Е.С. Особенности пробоподготовки для ИСП-МС определения микроэлементного и изотопного состава стронция в российских винах // Материалы XIII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2023. С. 241–243.

Baroni M.V., Podio N.S., Badini R.G. et al. Linking soil, water, and honey composition to assess the geographical origin of Argentinean honey by multielemental and isotopic analyses // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2015. Vol. 63(18). P. 4638–4645.

Ligor M., Kowalkowski T., Buszewski B. Comparative study of the potentially toxic elements and essential microelements in honey depending on the geographic origin // Molecules. 2022. Vol. 27. 5474.

Magdas D.A., Guyon F., Puscas R. et al. Applications of emerging stable isotopes and elemental markers for geographical and varietal recognition of Romanian and French honeys // Food Chemistry. 2021. Vol. 334. 127599.

Murphy D.T., Allen C.M., Ghidan O. et al. Analysing Sr isotopes in low-Sr samples such as single insects with inductively coupled plasma tandem mass spectrometry using N₂O as a reaction gas for in-line Rb separation // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2020. Vol. 34. e8604.

Smith K.E., Weis D. Evaluating spatiotemporal resolution of trace element concentrations and Pb isotopic compositions of honeybees and hive products as biomonitors for urban metal distribution // GeoHealth. 2020. Vol. 4. Iss. 7. e2020GH000264.

Smith K.E., Weis D., Scott S.R. et al. Regional and global perspectives of honey as a record of lead in the environment // Environmental Research. 2021. Vol. 195. 110800.

Zhou X., Taylor M.P., Salouros H., Prasad S. Authenticity and geographic origin of global honeys determined using carbon isotope ratios and trace elements // Scientific Reports. 2018. Vol. 8. 14639.

В.С. Игошева^{1,2}, Д.В. Киселева^{1,2}, Н.С. Угорова¹, Н.Г. Солошенко¹

¹ – Институт геологии и геохимии
им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия,
igosheva.v.s@ua.ru

² – Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

Методика определения благородных металлов в углеродсодержащих породах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТААС)

V.S. Igosheva^{1,2}, D.V. Kiseleva^{1,2}, N.S. Ugorova¹, N.G. Soloshenko¹

¹ – Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

² – Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Analysis of noble metals in carbon-bearing rocks using electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS)

Abstract. The contents of Ag, Au and platinum group elements (PGE) of rocks typically measures portions of gram per ton, which requires using highly sensitive analytical methods and pre-concentration steps. In this work, a method for analysis of noble metals “from one sample” is developed. The optimal temperature and duration of firing and the parameters of autoclave sample decomposition are selected. A method of

selective gold extraction (with methyl isobutyl ketone, MIBK) is elaborated and operating parameters of atomic absorption spectrometer for the analysis of Au from a MIBK organic phase and Ag and PGE from the nitric acid solution are optimized.

Существуют многочисленные методики определения благородных металлов в породах [Balcerzak, 2002]. Главными особенностями пород, содержащих благородные металлы, являются сложная матрица и низкие содержания аналитов. Углерод- и сульфидсодержащие породы считаются одними из самых сложных объектов для анализа содержаний Au, Ag и элементов платиновой группы (ЭПГ). Это связано, в первую очередь, с сорбционными свойствами углерода и серы, образующихся в свободной форме при кислотном выщелачивании благородных металлов. Методы отделения включают кислотное озоление, которое традиционно реализуется в смеси азотной кислоты и перекиси водорода (10:1), или обжиг образцов при доступе кислорода.

Нами был выбран второй метод, параметры которого были установлены в настоящей работе. Для исследования термохимических превращений использован метод термического анализа. Все измерения выполнены с помощью термического анализатора Netzsch STA 449F5 (Jupiter). В качестве «пробы» был выбран контрольный образец ОК-498/2021 (программа МСИ ВИМС, 2021 г.) с содержаниями Au 9.47 ± 1.15 г/т, Ag 1.14 ± 0.11 г/т, сульфидной серы до 20000 г/т и углерода до 50000 г/т. Установлено, что процесс окисления сульфидов при обжиге происходит в диапазоне 300–600 °С, а выгорание углерода – 650–700 °С, что согласуется с данными в работе [Саргсян и др., 2014]. Потери при прокаливании 1.5 г образца (стандартная навеска) при температуре 700 °С становятся постоянными при 3 ч обжига. С использованием этого же образца по результатам факторного эксперимента установлены оптимальные параметры автоклавного разложения в смеси кислот HF : HCl : HNO₃ = 1 : 3 : 1 (T = 200 °С, время = 120 мин, V_{смеси} = 7.5 см³). Плавиновая кислота необходима для отгонки кремния в виде тетрафторида и предотвращения образования осадка кремниевой кислоты.

Стоит отметить, что в царской водке происходит пассивация Ag. Для его растворения необходимо создать либо избыточно солянокислую (для образования хлоридных комплексов), либо азотнокислую (для образования нитратов) среду. Для «удержания» Au и ЭПГ в растворенной форме целесообразно использовать соляную кислоту.

Растворы, полученные после автоклавного разложения, были отогнаны до влажных солей и обработаны соляной кислотой 1 : 1 с последующим продолжительным (в течение 1 ч) нагревом проб. Далее полученный раствор был отфильтрован через фильтр «синяя лента» с промывкой осадка тем же раствором 1 : 1 соляной кислоты в мерные колбы объемом 50 см³. Полученные солянокислые растворы были готовы для определения благородных металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТААС) с помощью атомно-абсорбционного спектрометра ContrAA 700 фирмы Analytik Jena. Содержание Au определялось после концентрирования в метилизобутилкетоне (МИБК) (отношение водной фазы к органической составляло 10 : 1), ЭПГ – из солянокислых растворов.

Нами экспериментально подобраны температурно-временные программы для определения содержания Au в органической фазе, одиночного (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir) и парного определения ЭПГ (Ir и Pd, Rh и Ru). Одновременное определение нескольких элементов за одну стадию атомизации возможно ввиду конструктивных особенностей спектрометра серии ContrAA и наличия аналитических линий, находящихся в узком спектральном диапазоне, пар ЭПГ. Однако использование метода парного определения существенно ухудшает чувствительность [Филатова и др., 2020].

Предел обнаружения Au после концентрирования в МИБК составляет 1 мкг/т, а пределы обнаружения ЭПГ при одноэлементном определении не превышают 0.5 г/т, при парном – 1 г/т. Для их снижения необходимо использовать методы концентрирования и селективного

Результаты контрольных определений Au и Ag

Элемент	Результат измерений, мг/т	Приписанное значение, мг/т	Неопределенность приписанного значения
Образец ОК574/2021			
Au	2.70	2.64	0.26
Образец ОК575/2021			
Au	3.30	3.41	0.40
Образец ОК576/2021			
Au	2.95	3.34	0.26
Образец ОК495/2021			
Ag	0.34	0.23	0.03
Образец ОК496/2021			
Ag	0.25	0.31	0.05
Образец ОК497/2021			
Ag	0.37	0.50	0.07

Примечание. Заключение по всем результатам – удовлетворительно.

выделения (например, сорбционные методы), что является задачей дальнейшей работы.

Содержания Ag определялись в стандартной азотнокислой среде (1 %), для чего была отобрана аликвота солянокислого раствора, перенесена во фторопластовый бюкс и трижды обработана азотной кислотой с отгонкой до сухих солей, а полученный остаток был растворен в 1 см³ HNO₃ и переведен в мерную колбу объемом 50 см³ раствором 1-% азотной кислоты. Ожидаемые концентрации 1–100 мкг/дм³ Ag в пробе согласовались с линейной областью градуировочного графика. Отметим, что полученный азотнокислый раствор можно использовать для масс-спектрального определения Ag и микроэлементов, если присутствует такая необходимость.

В качестве примера определения Au и Ag по описанной методике приводим результаты программы ВИМС, МСИ, 2021–2022 гг. (табл.).

Для установления параметров определения ЭПГ методом ЭТААС использовались модельные растворы. Анализ содержаний ЭПГ производился на реальных пробах.

Таким образом, нами разработана методика определения благородных металлов в породах с сульфидно-углеродной матрицей и описаны условия, при которых возможно их количественное определение методом ЭТААС. Основные положения данной методики могут быть полезны для аналитиков, занимающихся определением благородных металлов из образцов различного состава ввиду общих особенностей их поведения и спектрального определения.

Литература

Balcerzak M. Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques // Analytical sciences. 2002. Т. 18. №. 7. С. 737–750.

Саргсян Л.Е., Оганесян А.М., Франгулян А.А. Изучение механизма обжига пиритовых и пирит-халькопиритовых концентратов методом дифференциально-термического анализа // Вестник Государственного инженерного университета Армении. Серия: Металлургия, материаловедение, недропользование. 2014. №. 2. С. 31–39.

Филатова Д.Г., Еськина В.В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Современные возможности электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с непрерывным источником спектра // Журнал аналитической химии. 2020. Т. 75. №. 5. С. 387–393.