

Оскільки в процесі хімічної діагностики найважливішою є селективність використаних пристроїв, то зрозумілою була необхідність оцінити коефіцієнти селективності ЙСЕ. Коефіцієнти селективності виготовлених ЙСЕ розраховували за методом фіксованого заважаючого йона, який базується на вимірюванні потенціалу ЙСЕ у змішаних розчинах з фіксованою концентрацією заважаючого йона [4]. Як заважаючі використовували полімерну речовину і синтетичні миючі засоби (СМЗ) Лотос та ОМО, до складу яких входять ПАР катіонного типу. Дослідження проводили для серії розчинів  $1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^0$  г/л у 0.09 г/л розчинах заважаючих речовин (ПСПМГ, ПВПД, ПГМГ та СМЗ). СМЗ Лотос та ОМО були обрані як найрозповсюдженіші у стічних водах міст України (таблиця).

**РЕЗЮМЕ.** Проведено йонометричні визначення вмісту полікатіонів у модельних розчинах з використанням виготовлених ЙСЕ. Встановлено, що значення  $S_r$  для ЙСЕ не перевищувало 0.08, що підтверджує можливість використання запропонованих ЙСЕ для хімічної діагностики поліелектролітів у водних розчинах під час екологічного моніторингу.

**SUMMARY.** For diagnostics of the cation polymeric SAS contents with average molecular weight less than 10000 ion-selective electrodes with a film membrane on the basis of polyvinyl chloride are offered. As opposed ion of ion-exchanger both inorganic complex anions and organic dyes are used. The membrane structure and solution ionic force influence on electrode characteristics of the

Електродні характеристики виготовлених ЙСЕ

Склад йонообмінника	Крутизна ЕФ, мВ/дек	Динамічний діапазон	Коефіцієнти селективності
ПСПМГ : СБ	23.9	$10^{-6}$ — $10^{-2}$	$K_{\text{ПСПМГ/СМЗ}} = 1.3 \cdot 10^{-2}$
ПСПМГ : МГ	15.2	$10^{-6}$ — $10^0$	$K_{\text{ПСПМГ/СМЗ}} = 1.8 \cdot 10^{-3}$
ПСПМГ : МФК	15.8	$10^{-6}$ — $10^0$	$K_{\text{ПСПМГ/Лотос}} = 4.0 \cdot 10^{-3}$ $K_{\text{ПСПМГ/ОМО}} = 3.2 \cdot 10^{-2}$
ПСПМГ : $\text{HgI}_4^{2-}$	15.5	$10^{-6}$ — $10^0$	$K_{\text{ПСПМГ/Лотос}} = 2.5 \cdot 10^{-2}$ $K_{\text{ПСПМГ/ОМО}} = 6.3 \cdot 10^{-2}$
ПСПМГ : $\text{BF}_4^-$	21.8	$10^{-6}$ — $10^{-2}$	$K_{\text{ПСПМГ/Лотос}} = 3.9 \cdot 10^{-2}$ $K_{\text{ПСПМГ/ОМО}} = 3.6 \cdot 10^{-2}$
ПГМГ : ФЧ	29.5	$10^{-6}$ — $10^{-4}$	$K_{\text{ПГМГ/ПСПМГ}} = 5.6 \cdot 10^{-2}$
ПГМГ : БФС	28.0	$10^{-6}$ — $10^{-3}$	$K_{\text{ПГМГ/ПСПМГ}} = 1.8 \cdot 10^{-2}$ $K_{\text{ПГМГ/СМЗ}} = 0.7 \cdot 10^{-2}$
ПГМГ : МФК	24.6	$10^{-6}$ — $10^{-1}$	$K_{\text{ПГМГ/СМЗ}} = 3.5 \cdot 10^{-2}$
ПГМГ : $\text{HgI}_4^{2-}$	25.8	$10^{-6}$ — $10^{-2}$	$K_{\text{ПГМГ/СМЗ}} = 3.9 \cdot 10^{-3}$
ПГМГ : $\text{BF}_4^-$	31.8	$10^{-6}$ — $10^{-4}$	$K_{\text{ПГМГ/ПСПМГ}} = 2.5 \cdot 10^{-2}$
ПВПД : БЖ	27.6	$10^{-5}$ — $10^{-1}$	$K_{\text{ПВПД/СМЗ}} = 8.1 \cdot 10^{-4}$
ПВПД : БФС	26.3	$10^{-4}$ — $10^{-1}$	$K_{\text{ПВПД/СМЗ}} = 8.3 \cdot 10^{-3}$

suggested electrodes is investigated. The electrode selectivity factors were defined by fixed preventing ion method.

1. Роберт В. Каттралл. Химические сенсоры. -М.: Науч. мир, 2000.
2. Золотов Ю.А. Наука. Время. Люди. -М.: Наука, 1996.
3. Байулеску Г., Кошофреу В. Применение ионселективных мембранных электродов в органическом синтезе. -М.: Мир, 1980.
4. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. -М.: Мир, 1980.
5. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. -М.: Высш. шк., 1966.

Дніпропетровський національний університет

Надійшла 12.05.2005

УДК 543.056; 422

Ф.О. Чмиленко, А.К. Трофимчук, В.О. Воропаєв

## ВИКОРИСТАННЯ МІДНОГО КОЛЕКТОРА ПРИ ВИЛУЧЕННІ ДОРОГОЦІННИХ МЕТАЛІВ З РУД ТА ПРОДУКТІВ ЇХ ПЕРЕРОБКИ

Наведено результати визначення золота, срібла та паладію в рудах та вторинній сировині із застосуванням метода пробірної плавки на мідний колектор. Показано, що використання ультразвукових коливань на стадії пробірної плавки підвищує ступінь вилучення дорогоцінних металів з одночасним зменшенням часу плавки.

© Ф.О. Чмиленко, А.К. Трофимчук, В.О. Воропаєв, 2005

При класичному способі колектування дорогоцінних металів (ДМ) у свинцевий сплав із продуктів з великим вмістом міді остання є шкідливою домішкою, тому що утворюється свинцевий сплав з незадовільними фізичними характеристиками. Для очищення свинцевого сплаву від міді його піддають додатковій окисній плавці — шерберуванню, що збільшує тривалість аналізу. Однак, щоб уникнути втрат ДМ у шлаках, не менше 20 % міді повинно бути відновлено та вилучено у свинцевий сплав.

Останнім часом все частіше для вилучення ДМ методом пробірної плавки використовують мідні сплави [1]. Мідний колектор дозволяє досить повно вилучити метали платинової групи і золото, причому при великому вмісті міді в зразку можлива її утилізація. При мікропробірній плавці отримують сплав масою до 2,5 г, який досить швидко може бути переведений у розчин [2]. Раніше запропоновано проводити пробірну плавку на свинцевий [3—5] і сульфідно-нікелевий сплави з впливом ультразвукових коливань.

У даній роботі приводяться результати визначення ДМ у мідних сплавах, отриманих методом пробірної плавки за загальноприйнятою методикою і при дії ультразвуку (УЗ).

Об'єктом дослідження служили геологічні зразки кварцевих руд родовищ Сауляк і Бобриковське (Україна), промислові проби сировини, яку використовують для одержання ДМ, а також різні модельні суміші, близькі по складу до досліджуваних об'єктів і з введеним у них відомим вмістом золота, срібла і паладію.

Пробірну плавку проводили наступним чином. Наважку проби 5—10 г ретельно перемішували з компонентами шихти: 0,5—1,5 г оксиду міді (II), 5—22 г соди, 0,5—2 г бури, 5—10 г діоксиду кремнію, 0,1—0,5 г графіту. Суміш поміщали у шамотовий тигель, засипали зверху сумішшю соди і бури (1:2). Плавку здійснювали в тигельній печі при 1150—1200 °С протягом 1,5—2,5 год.

При плавці з використанням ультразвуку використовували такий же склад шихти, як при звичайній плавці. Для створення низькочастотних коливань застосовували ультразвуковий генератор УЗДН-1 з частотою коливань 22 кГц. Тигель з пробєю і компонентами шихти опускали в тигельну піч, розігріту до 1150 °С. По досягненні сумішшю температури 1100 °С поміщали в шихту концентратор ультразвукового генератора і вели обробку ультразвуком при ін-

тенсивності 8—9 Вт/см<sup>2</sup> до припинення бурхливої реакції. Зазвичай достатньо обробки протягом 15—20 хв.

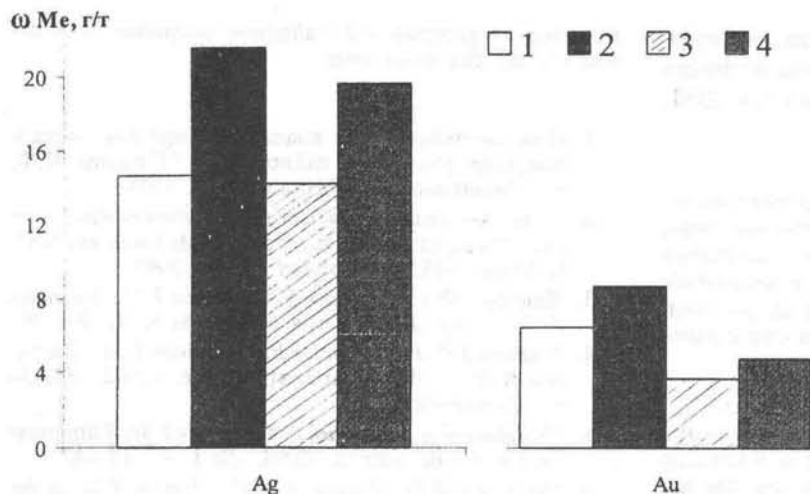
Для обробки розплавів використовували концентратори, виготовлені з жаростійкої сталі, циліндричної форми з діаметром 10 мм (тип 1), форми зрізаного конусу з діаметром робочої поверхні від 5 до 10 мм (тип 2), та грибовидної форми з діаметром "шляпки" від 5 до 15 мм (тип 3). Дія концентраторів типу 1 та 2 відрізняється меншою інтенсивністю механічного перемішування у порівнянні з класичною формою типу 3. Але експеримент показав, що використання концентратору типу 3 вигідне лише при плавці зразків, що містять багато тугоплавких компонентів, або при плавці в'язких флюсів. При плавці простих зразків доцільно використовувати концентратор типу 1 як більш дешевий у виготовленні.

Встановлено, що максимальну ефективність при плавці наважок масою 5 г концентратор типу 1 розвиває при зануренні у розплав на відстань 5—7 мм від дна тигля (3—5 мм від верхні колектора), а концентратор типу 3 — на 5—15 мм (3—13 мм від верхні колектора). При зменшенні відстані занурення можливе сильне диспергування колектора у розплаві, і для його остаточного збирання в одну краплю потрібно витримувати розплав при температурі плавки після обробки ультразвуком не менше 20 хв. Таким чином, загальний час пробірної плавки при використанні ультразвуку складає 40—50 хв.

По закінченні плавки розплав виливали в металеву ізложницю, де він охолоджувався протягом 20—30 хв. Потім мідний сплав відокремлювали від шлаку.

Отримані сплави масою до 2,5 г розчиняли в розведеній нітратній кислоті (1:4), відфільтровували нерозчинний залишок, і використовували розчини для визначення срібла і паладію. Залишок на фільтрі розчиняли в суміші хлоридної та нітратної кислот (1:3) і після видалення нітратної кислоти в розчині визначали золото і паладій.

В отриманих розчинах визначення вмісту ДМ проводили атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі С115-ПКС у полум'ї ацетилен—повітря і Сатурн-3П-1 з комплексом для електротермічної атомізації Графіт-2 з дейтерієвим коректором фону. Елементи визначали за резонансними лініями: золото — 242,8, паладій — 247,6, срібло — 328,1 нм у діапазоні концентрацій, що відповідають лінійності градуваль-



Результати пробірно-атомно-абсорбційного визначення золота і срібла в рудах з попереднім пробірним концентруванням у мідний колектор у родовищі Сауляк (1, 2) та Бобриківське (3, 4): 1, 3 — за загальноприйнятою методикою; 2, 4 — із застосуванням ультразвуку.

ного графіка. Правильність визначень перевірили також на модельних розчинах.

Дослідження модельних сумішей показало, що при плавлі на мідний колектор за загальноприйнятою методикою в шлаках втрачається 5—10 % золота і паладію, а втрати срібла досягають 30—40 %. Повторне переплавлення шлаків з новою порцією колектора дозволяє додатково вилучити 4—9 % золота і паладію і 20—30 % срібла. Загальний час одержання мідного сплаву

ДМ складає 5—6 год. Застосування ультразвуку дозволяє знизити загальний час плавлі до 40 хв. Втрати ДМ при цьому не перевищують 2 %.

На рисунку представлені результати визначення золота і срібла в рудах попереднім пробірним концентруванням у мідний колектор за загальноприйнятою методикою і при плавлі з застосуванням ультразвуку.

У таблиці подані результати визначення Au, Ag і Pd в промислових зразках вторинної сировини (з відомим вмістом ДМ), яка використовується для видобутку цих металів. Зразки містять до 30 % Cu, 5—10 % Al, 1—5 % Sn, 2—5 % Ni, 10—20 % Fe.

Таким чином, застосування міді при пробірному концентруванні дозволяє досить повно вилучити в мідний сплав золото та паладій, однак ступінь вилучення срібла недостатній для аналітичних цілей. Застосування ультразвуку при пробірній плавлі дозволяє збільшити ступінь витягу ДМ у колектор (до 99 %) при значно менших витратах часу і праці. При цьому підвищується відтворюваність результатів визначення ( $S_r$  не перевищує 0.14, на відміну від загальноприйнятої методики, де  $S_r$

Результати визначення золота, срібла і паладію в промислових зразках при плавлі на мідний колектор

Зразок	Встановлений вміст металу, %			Визначено металу пробірно-атомно-абсорбційним методом ( $n=5$ , $P=0.95$ ), %					
				з двократним переплавленням шлаку			ультразвуковою обробкою розплаву		
	Ag	Au	Pd	Ag	Au	Pd	Ag	Au	Pd
1	0.447	0.015	0.003	0.380 ±	0.020 ±	0.0032 ±	0.445 ±	0.015 ±	0.0030 ±
				0.100	0.001	0.0002	0.004	0.004	0.0003
2	0.395	0.005	0.003	0.290 ±	0.0045 ±	0.0041 ±	0.390 ±	0.0051 ±	0.0031 ±
				0.055	0.0007	0.0005	0.007	0.0006	0.0006
3	0.517	0.017	0.007	0.410 ±	0.020 ±	0.0060 ±	0.520 ±	0.018 ±	0.0070 ±
				0.040	0.005	0.0009	0.003	0.002	0.0005
4	0.312	0.024	0.009	0.320 ±	0.026 ±	0.0087 ±	0.317 ±	0.024 ±	0.0088 ±
				0.060	0.011	0.0003	0.005	0.003	0.0001
5	0.578	0.004	0.003	0.340 ±	0.0033 ±	0.0032 ±	0.580 ±	0.0039 ±	0.0030 ±
				0.040	0.0009	0.0011	0.003	0.0004	0.0003

може досягати 0.30). Отримані дані можуть бути використані при розробці технологічних схем переробки сировини, що містить ДМ, плавкою з мідним колектором.

**РЕЗЮМЕ.** Приведены результаты определения золота, серебра и палладия в рудах и во вторичном сырье с использованием метода пробирной плавки на медный коллектор. Показано, что использование ультразвуковых колебаний на стадии пробирной плавки увеличивает степень извлечения драгоценных металлов с одновременным уменьшением времени плавки.

**SUMMARY.** The results of aurum, argentum and palladium determination in ores and salvage with the help of fire assay on copper header. It is shown that the use of ultrasonic at the stage of fire assay increases the degree

of aurum, argentums and palladium extraction with decreasing the fire assay time.

1. *Пробироотбирание и анализ благородных металлов: Спр. рук-во для лабораторий / Под ред. И.Ф. Барышникова.* -М.: Металлургия, 1978.
2. *Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшал, В.М. Иванова.* -М.: Едиториал УРСС, 2003.
3. *Чмиленко Ф.А., Воропаев В.А., Деркач Т.М., Бакланов А.Н. // Вісн. ДНУ. Хімія.* -2001. -№ 6. -С. 34—39.
4. *Чмиленко Ф.А., Воропаев В.А., Деркач Т.М., Бакланов А.Н. // Журн. аналит. химии.* -2002. -57, № 9. -С. 929—932.
5. *Чмиленко Ф.А., Воропаев В.А., Деркач Т.М. // Вопросы химии и хим. технол.* -2004. -№ 1. -С. 19—22.
6. *Чмиленко Ф.О., Воропаев В.О., Деркач Т.М. и др. // Там же.* -2002. -№ 1. -С. 7—10.

Дніпропетровський національний університет  
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 13.05.2005