

P18-2007-163

Н. Балжинням, Г. Ганболд<sup>1</sup>, Ш. Гэрбиш,  
С. Дэлгэрмаа<sup>2</sup>

**МЕТОД МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО  
ГАММА-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА ДЛЯ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛОТА  
И СЕРЕБРА В КОРОЛЬКАХ ПРОБИРНОГО  
ПЛАВЛЕНИЯ МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА  
ГОК «ЭРДЭНЭТ»**

Направлено в журнал «Заводская лаборатория»

---

<sup>1</sup> Центр ядерных исследований Монгольского государственного университета, Улан-Батор

<sup>2</sup> Горно-обогатительный комбинат «Эрдэнэт», г. Эрдэнэт, Монголия

Балжинням Н. и др.

P18-2007-163

Метод многоэлементного гамма-активационного анализа для определения содержания золота и серебра в корольках пробирного плавления медного концентрата ГОК «Эрдэнэт»

Впервые для определения содержания золота и серебра в корольках пробирного плавления медного концентрата горно-обогатительного комбината (ГОК) г. Эрдэнэт, Монголия, был использован гамма-активационный анализ на тормозном излучении электронов высоких энергий электронного ускорителя микротрона МТ-25 ЛЯР ОИЯИ. Оценено содержание золота и серебра в медных концентратах ГОК г. Эрдэнэт и получены пределы определения 1 мкг/кг для золота и 0,5 мг/кг для серебра в результате комбинированных методов пробирного и инструментального гамма-активационного анализа.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2007

Baljinnyam N. et al.

P18-2007-163

Determination of Gold and Silver in Fire Assaying Regulus of the Copper Concentrate of the Mining «Erdenet» by Multielemental Photon Activation Analysis

Multielemental Photon Activation Analysis (MPhAA) for determination of gold and silver in fire assaying regulus of the copper concentrate of the ore mining and processing enterprise «Erdenet» is described using bremsstrahlung of high energy electrons on the microtron MT-25, FLNR, JINR. The concentrations of gold and silver in the copper concentrate of the ore mining and processing enterprise «Erdenet» are estimated. It has been shown that the detection limit is 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for gold and 0.5 mg/kg for silver when using the combined fire assaying and MPhAA methods.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2007

## ВВЕДЕНИЕ

Пробирный анализ является одним из самых старых аналитических методов, о нем было известно еще за 2000 лет до нашей эры. В 1763 г. М. В. Ломоносов описал пробирный анализ в книге «Первые основания металлургии или рудных дел» [1, 2].

Пробирный анализ, метод количественного определения металлов (главным образом благородных), основанный на сплавлении анализируемой пробы с сухими реагентами и гравметрическом анализе полученного сплава, применяется для исследования руд, продуктов их обогащения, сплавов, различных изделий и т. д.

### 1. ОБЩИЙ ПРИНЦИП МЕТОДИКИ ПРОБИРНОГО АНАЛИЗА

После получения представительной пробы исследуемого материала обычно берут большую навеску (до 100 г), т. к. содержание благородных металлов, как правило, низко. Навеску смешивают с шихтой. В состав последней входят: коллектор (PbO), флюсы (кварц, бура, сода и др.), восстановители (например, древесный уголь, крахмал), иногда окислители (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub> и др.). Состав и соотношение компонентов шихты определяются составом анализируемого материала. Обычно применяют тигельную плавку — восстановительно-растворительное плавление навески материала с шихтой при 1000–1150° С в огнеупорных (шамотных) тиглях объемом от 300 до 800 см<sup>3</sup>. При этом PbO восстанавливается до Pb, происходит шлакование компонентов породы и образование сплава свинца с благородными металлами (веркблей). Жидкий расплав выливают в изложницы и после охлаждения веркблей отделяют от шлака. Одновременно с PbO могут частично восстанавливаться оксиды других металлов (меди, сурьмы, олова, никеля и т. д.), которые мешают дальнейшему анализу.

Такие веркблей очищают с помощью шерберной плавки, которая представляет собой окислительно-растворительное плавление при 900–1050° С в шербере — неглубокой чашечке из огнеупорной глины диаметром 50–75 мм.

Шерберная плавка применяется и как самостоятельный метод для плавления небольших (1–5 г) навесок материала, богатого золотом и серебром. В состав шихты при этом входят металлический Pb и бура. В ходе плавки примеси окисляются и переходят в шлак. Окислителями служат воздух, поступающий через открытую дверь печи, а также образовавшийся при окислении свинца PbO. Как и при тигельной плавке, веркблей отделяют от шлака и купелируют для выделения благородных металлов, т. е. подвергают окислительному плавлению при 850–900° С в пористых неглубоких чашечках (капельях) диаметром 40–60 мм, изготовленных из костяной муки, магнезита или цемента. При этом свинец окисляется до PbO, большая часть которого (до 98,5 %) всасывается пористой массой капли, а остальная часть испаряется. Оксид свинца окисляет металлы-примеси, растворяет их оксиды и вместе с ними поглощается каплей. Золото и серебро в виде сплава (королька) остаются на капели. Полученный королек взвешивают на пробирных (микроаналитических) весах. Затем серебро растворяется в разбавленном HNO<sub>3</sub>; оставшуюся золотую «корточку» промывают, прокалывают и взвешивают. Количественное разделение происходит при отношении Ag к Au не более 3 : 1, иначе может произойти потеря тонких частиц золота. Массу серебра определяют по разности масс королька и чистого золота. Предел обнаружения 0,1 г/т ограничен чувствительностью пробирных весов (0,01 мг) и навеской материала. Нижние границы определяемых содержаний обычно составляют 1 г/т для золота и 3 г/т для серебра. Если королек содержит платиновые металлы, анализ его химическими методами представляет собой сложный и длительный процесс. Получили распространение комбинированные методы анализа с использованием пробирного концентрирования, т. е. определение благородных металлов (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru) в корольке или свинцовом сплаве (масса 0,1–2 г) методами эмиссионного спектрального, атомно-абсорбционного, активационного, фотометрического анализа и др. Пределы обнаружения Au при этом достигают 0,005 г/т и Ag — 0,1 г/т [1–3].

## **2. ГАММА-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ КОРОЛЬКА ПРОБИРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА**

В восьмидесятих годах прошлого столетия для определения содержания серебра в медном концентрате ГОК «Эрдэнэт» использовался метод пробирного анализа. Для оценки содержания золота в медном концентрате нами были поставлены эксперименты по определению содержания золота в корольках пробирного плавления медного концентрата с использованием гамма-активационного анализа. Принцип гамма-активационного анализа на тормозном излучении циклического электронного ускорителя микротрона и методики проведения эксперимента описаны в работах [4, 5].

Таблица 1. Ядерные данные некоторых радионуклидов для Au и Ag

Радионуклиды и период полураспада, сут	Ядерные реакции	Порог реакции, МэВ	Распространенность, %	Энергия гамма-квантов, кэВ, и их интенсивность, %
Ag-105; 40,0	Ag-107( $\gamma, 2n$ )	-17,55	51,35	X-лучи 280,3 (32,0) 344,2 (35,0)
Ag-106m; 8,5	Ag-107( $\gamma, n$ )	-9,87	51,35	X-лучи 221,0 (6,7) 450,6 (27,59) 615,9 (20,0) 716,2 (28,0) 1045,1 (27,3)
Au-196; 6,183	Au-197( $\gamma, n$ )	-8,09	100	X-лучи 333,0 (24,40) 355,72 (93,60)

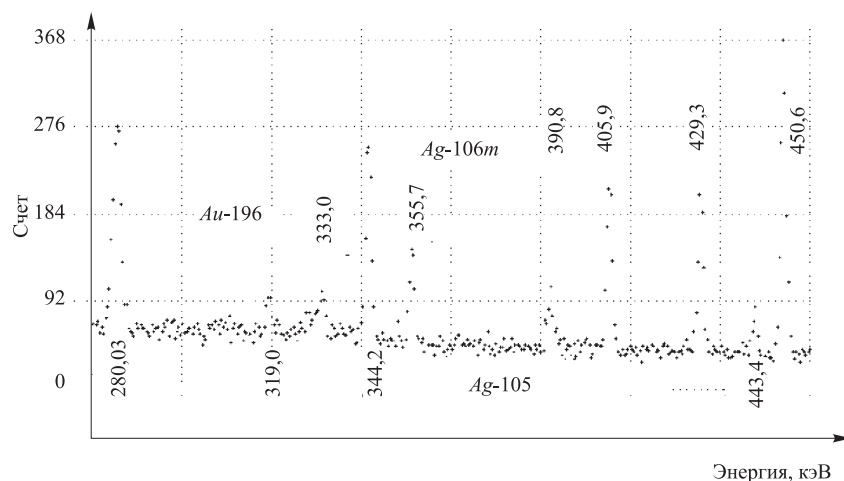


Рис. 1. Часть гамма-спектра королька пробирного плавления медного концентрата (три королька с навеской 10,2 мг, время облучения — 1 ч, время охлаждения — 21 ч, время измерения — 10 мин при облучении тормозным излучением микротрона с максимальной энергией электронов 23,5 МэВ и током 15 мкА)

**Таблица 2. Активность радионуклидов в образцах королька и фольги (Au и Ag)**

Радионуклиды, период полураспада, сут	Энергия, кэВ	Активность радионуклидов, Бк				
		3 королька, 9,4 мг	3 королька, 10,2 мг	3 королька, 9,1 мг	Au- фольга, 3,6 мг	Ag- фольга, 3,6 мг
Au-196; 6,18	355,7	1.11E+04	1.28E+04	2.01E+04	4.54E+06	–
Ag-105; 40,0	280,3	6.13E+05	8.64E+05	8.79E+05	–	3.11E+05
	344,2	6.55E+05	8.04E+05	8.67E+05	–	3.69E+05
Ag-106m; 8,5	221,0	4.03E+05	4.90E+05	4.84E+05	–	2.16E+05
	450,6	4.25E+05	4.77E+05	4.42E+05	–	2.09E+05
	615,9	4.46E+05	5.06E+05	4.95E+05	–	2.41E+05
	716,2	4.25E+05	5.06E+05	4.50E+05	–	2.31E+05
	1045,1	4.54E+05	5.52E+05	5.28E+05	–	2.37E+05

**Таблица 3. Активность радионуклидов в образцах королька и фольги (Au и Ag)**

Радионуклиды, периоды полураспада, сут	Энергия, кэВ	Активность радионуклидов, Бк		
		3 королька, 8,8 мг	Au- фольга, 3,2 мг	Ag- фольга, 7,2 мг
Au-196; 6,183	355,7	3.30E+04	3.56E+06	–
Ag-105; 40,0	280,3	4.48E+05	–	4.97E+05
	344,2	4.50E+05	–	5.02E+05
Ag-106m; 8,5	221,0	3.13E+05	–	3.80E+05
	450,6	3.13E+05	–	3.66E+05
	615,9	3.12E+05	–	4.04E+05
	716,2	3.22E+05	–	4.01E+05
	1045,1	3.22E+05	–	3.99E+05

Три королька, каждый из которых получен при пробирном плавении 50 г медного концентрата, с навеской 8,8 мг; 9,4 мг; 10,2 мг и 9,1 мг облучались тормозными излучениями циклического электронного ускорителя микротрона МТ-25 ЛЯР ОИЯИ в течение 1–4 ч вместе со стандартными образцами Au и Ag. В качестве стандартных образцов были взяты чистые (99,99 %) фольги Au и Ag с навеской 3,2–7,2 мг. В табл. 1 приведены ядерные данные для некоторых радионуклидов Au и Ag, используемых в гамма-активационном анализе пробирного плавения.

Наведенная активность королька и стандартные чистые (Au и Ag) фольги измерялись в течение 10 мин на гамма-спектрометре со сверхчистым германиевым детектором. Энергетическое разрешение спектрометра составляло 2 кэВ для гамма-перехода с энергией 1332 кэВ Co-60. В измерениях расстояние ( $d$ ) между радиоактивным образцом и детектором менялось в диапазоне от 2,5 до 12,5 см для набора оптимальной статистики в одних и тех же загрузках. Гамма-спектр одного из образцов королька показан на рисунке.

Энергия и площади пиков гамма-лучей королька и стандартные чистые (Au и Ag) фольги определяются с помощью программы [6], которая работает в автоматическом или интерактивном режимах (оператор задает приблизительные значения положения максимума линий и границы фона). Также были найдены значения активности радионуклидов Au-196, Ag-105 и Ag-106m. Экспериментальные данные показаны в табл. 2 и 3.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью полученных значений активности радионуклидов, которые показаны в табл. 2 и 3, рассчитано содержание золота и серебра в образцах корольков пробирного плавления с использованием стандартных фольг Au и Ag. В табл. 4 даны значения содержания золота и серебра, найденные по гамма-активационному анализу в образцах корольков пробирного плавления.

**Таблица 4. Содержание Au и Ag в образцах корольков пробирного плавления медного концентрата ГОК «Эрдэнэт»**

Элементы	Активность радионуклидов, Бк			
	3 королька, 8,8 мг	3 королька, 9,4 мг	3 королька, 10,2 мг	3 королька, 9,1 мг
Ag	7,52 мг (50,1 г/т)	6,82 мг (45,47 г/т)	8,43 мг (56,2 г/т)	8,50 мг (56,7 г/т)
Au	3,37 г/кг (0,2 г/т)	0,936 г/кг (0,06 г/т)	0,99 г/кг (0,067 г/т)	1,7 г/кг (0,1 г/т)

Расчеты предела обнаружения ( $L_D$ ) и предела определения ( $L_Q$ ) золота и серебра в пробе королька производились по формулам, полученным Кюри [7] для полупроводниковых детекторов. Значения  $L_D$  и  $L_Q$  для золота составляли в корольках пробирного плавления 13 и 50 нг/г, а для серебра 6 и 21 мкг/г соответственно в режиме проведения эксперимента, показанного на рис. 1. Для определения  $L_D$  и  $L_Q$  для золота и серебра в корольках пробирного плавления использовались данные гамма-линии 355,7 и 344,2 кэВ радионуклидов Au-196 и Ag-105 соответственно. Предел обнаружения и определе-

ния для золота достигает в корольках пробирного плавнения 1,2 и 3,8 нг/г, а для серебра — 0,53 и 1,64 мкг/г соответственно в режиме времени измерения 20 ч в тех же пробах корольков примерно после 70-часового охлаждения.

Результаты данного эксперимента показывают, что гамма-активационный анализ с успехом может применяться для определения содержания золота и серебра в комбинированной методике пробирного плавнения продуктов обогащения руд цветных металлов. Найдено среднее содержание серебра 52 г/т и золота 0,1 г/т для медного концентрата ГОК «Эрдэнэт».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Плаксин И. Н.* Опробование и пробирный анализ. М., 1947.
2. *Плаксин И. Н.* Пробоотбирание и анализ благородных металлов, 2-е изд. М., 1978.
3. *Haffty J., Riley L. B., Goss W. D.* A Manual on Fire Assaying and Determination of the Noble Metals in Geological Materials. Washington, 1977.
4. *Гэрбиш Ш. и др.* Сообщение ОИЯИ Р6-91-123. Дубна, 1991.
5. *Содном Н. и др.* // Химия твердого топлива. 1988. № 6. С. 29–35.
6. *Ostrovnaya T. M. et al.* Software for INAA on the Basis of Relative and Absolute Methods Using Nuclear Data Base // Proceedings «Activation Analysis in Environment Protection». JINR, D14-93-325. Dubna, 1993. P. 319–325.
7. *Currie L. A.* // Anal. Chem. 1968. V. 40. P. 586–596.

Получено 10 октября 2007 г.



Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 19.12.2007.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,56. Уч.-изд. л. 0,69. Тираж 260 экз. Заказ № 56003.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)