

СОРБЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА  
МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯН.В. Даниленко, С.Г. Кухто, Е.А. Плотникова, О.Н. Кононова,  
С.В. Качин, А.Г. Холмогоров\*

*Исследованы условия протекания цветных реакций ионов золота с различными реагентами на селективных комплексообразующих сорбентах. Разработана методика количественного определения ионов золота в твердой фазе.*

Для определения золота существует ряд спектрофотометрических методик, основанных на измерении светопоглощения коллоидных растворов золота, либо окрашенных продуктов окисления органического реагента, либо органических экстрактов. При этом проведение анализа затрудняет необходимость применения экстракции, маскирования, различных способов разделения [1].

Во избежание некоторых из перечисленных недостатков целесообразно применять метод спектроскопии диффузного отражения (СДО)[2]. Достоинства метода связаны с увеличением кинетической устойчивости соединений в фазе сорбента по сравнению с их устойчивостью в растворе; с повышением селективности действия реагента, обусловленным увеличением жесткости его молекулы, благодаря закреплению на полимерной матрице; с возможностью использовать нерастворимые в воде органические реагенты, предварительно закрепленные на ионообменнике. Кроме того, для метода СДО характерны высокая чувствительность определения и экспрессность, основанные на использовании быстропротекающих твердофазных цветных реакций в сочетании с измерением аналитического сигнала непосредственно в фазе сорбента визуально или по спектрам диффузного отражения.

Следует отметить, что методик сорбционно-спектроскопического определения ионов металлов немного, причем большинство исследований относится к определению тяжелых металлов. Так, в ряде работ для определения платиновых и тяжелых металлов предложены твердофазные цветные реакции с такими органическими реагентами, как азороданины, сульфонитрофенол, 1,10-фенантролин, 1-нитрозо-2-нафтол, дитизон и некоторые другие. В качестве сорбентов в этих исследованиях использовали полиакрилонитрильное волокно, наполненное тонкодисперсными ионообменниками (КУ-2, АВ-17), поликапроамидную и ацетилцеллюлозную мембраны, кремнеземы, бумажные носители [3-5].

Однако в тех случаях, когда равновесие определяемых элементов с реагентами, иммобилизованными на поверхности таких носителей, как полиакрилонитрильное волокно, наполненное ионообменником, или полиакриламидная мембрана, устанавливается медленно, для ускорения развития цветной реакции необходимо нагревание или использование активирующих добавок, что ограничено из-за неустойчивости полимерной матрицы.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют сведения по твердофазному определению золота непосредственно в фазе селективных органических ионитов, хотя последние хорошо зарекомендовали себя при извлечении ионов золота из различных сред ввиду их высокой обменной емкости и комплексообразующей способности [6].

В связи с этим целью настоящего исследования явился подбор подходящей сорбционно-аналитической системы на основе органических комплексообразующих анионообменников для определения ионов золота и разработка методики сорбционно-спектроскопического определения золота.

**Экспериментальная часть**

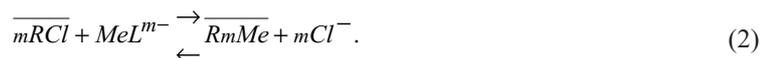
Для проведения твердофазных реакций при определении золота в качестве реагентов были выбраны дитизон, малахитовый зеленый, хлорид олова (II), родамин 6Ж, которые, за исключением последнего, применяются в спектрофотометрических методах [1].

Известно, что для получения аналитического сигнала в фазе сорбента реагенты используют в трех вариантах [7].

Первый способ основан на образовании комплексного соединения определяемого металла с органическим реагентом в растворе, которое извлекается затем из раствора сорбентом в виде окрашенного концентрата, пригодного для детектирования аналитического сигнала:



\* © Н.В.Даниленко, С.Г.Кухто, Е.А.Плотникова, О.Н.Кононова, С.В.Качин, Красноярский государственный университет; А.Г.Холмогоров, Институт химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск), 2003.



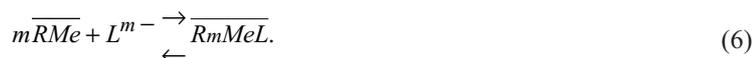
Однако этот способ не лишен недостатков: часто чувствительность реакции в водной фазе невысока, проявляется мешающее влияние посторонних электролитов.

Второй способ получения аналитического сигнала на поверхности сорбента предполагает предварительное концентрирование органического реагента и дальнейшее взаимодействие последнего с ионами определяемого металла:



Достоинства этого способа связаны с повышением селективности действия реагента, обусловленным увеличением жесткости его молекулы, благодаря закреплению на полимерной матрице сорбента, а также возможностью использования для иммобилизации на полимерной матрице сорбента органические реагенты, не растворимые в воде.

Третий способ основан на предварительном отделении ионов определяемого металла с помощью подходящего сорбента. Получение комплексного соединения в фазе сорбента осуществляется добавлением органического реагента к концентрату металла:



Этот способ позволяет достичь большей селективности за счет предварительного отделения определяемого металла.

Ионы Au(III) в растворе реагируют с дитизоном с образованием золотисто-желтой (или желто-коричневой) однозамещенной комплексной соли Au(HDz)<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>Dz-дитизон) или двузамещенной комплексной соли Au<sub>2</sub>Dz<sub>3</sub> красно-коричневого цвета. Максимум светопоглощения дитизоната золота расположен при 450 нм [8].

Малахитовый зеленый и родамин 6 Ж образуют с золотом ионные ассоциаты. При малых концентрациях ассоциат золота с малахитовым зеленым имеет максимум поглощения при 600-610 нм [9].

При восстановлении золота (III) хлоридом олова (II) образуются гидратированный оксид олова (IV) и золото, дающие смешанный коллоид, оттенок окраски которого зависит от концентрации кислоты и меняется от желтого до красно-коричневого. Максимум светопоглощения расположен при 500 нм [4].

Сорбцию золота (III) осуществляли из солянокислых растворов с концентрацией по металлу от 5 до 50 мг/л. Растворы реагентов готовили согласно методикам [4, 8] из реактивов марки «чда». Спектры диффузного отражения были сняты на колориметре «Пульсар». Полученные значения коэффициентов диффузного отражения преобразовывали в функцию Гуревича-Кубелки-Мунка [2]. Ионы золота определяли фотометрически со SnCl<sub>2</sub> на фотоэлектроколориметре КФК-3.

Из сорбентов использовали макропористый органический ионообменник АВ-17-10П и его гелевый аналог – АВ-17-8. Эти сорбенты имеют одинаковые функциональные группы – четвертичное аммониевое основание и полимерную матрицу на основе стирола и дивинилбензола, отличаясь физической структурой. Перед работой иониты были кондиционированы согласно стандартным методикам [10].

Окрашенные соединения золота со всеми реагентами получали тремя вышеописанными способами. Сорбцию проводили в статических условиях, выбирая условия цветных реакций таким образом, чтобы они обеспечивали максимальный выход комплексов в сочетании с высокой скоростью комплексообразования при комнатной температуре.

### Обсуждение результатов

Исследуемые иониты были ранее успешно применены нами для извлечения золота из тиоцианатных, тиосульфатных и хлоридных растворов [11, 12]. Изотермы сорбции при этом представляют собой выпуклые кривые, что указывает на селективные свойства этих сорбентов. Поэтому эти аниониты были выбраны нами в качестве главной составляющей изучаемых сорбционно-аналитических систем.

Предварительно нами было установлено, что максимальная степень извлечения золотохлоридных комплексов сорбентами наблюдается при  $pH=3$ , поэтому дальнейшие исследования проводили при этом значении кислотности среды. Представляло интерес исследовать влияние способа получения окрашенного соединения в фазе ионита на аналитический сигнал. Нами было установлено, что в случае, когда окрашенное соединение Au (III) с реагентом получено в растворе с последующим концентрированием его на поверхности сорбента (1 способ), в электронных спектрах диффузного отражения наблюдается максимум функции Гуревича-Кубелки-Мунка. На рис. 1 в качестве примера представлены спектры диффузного отражения соединения Au(III) с разными реагентами на ионите АВ-17-8. Из этого рисунка также видно, что в электронных спектрах диффузного отражения комплексное соединение золота с родамином 6Ж характеризуется максимальной величиной функции ( $\Delta F$ ). Поэтому для дальнейших исследований был выбран этот реагент.

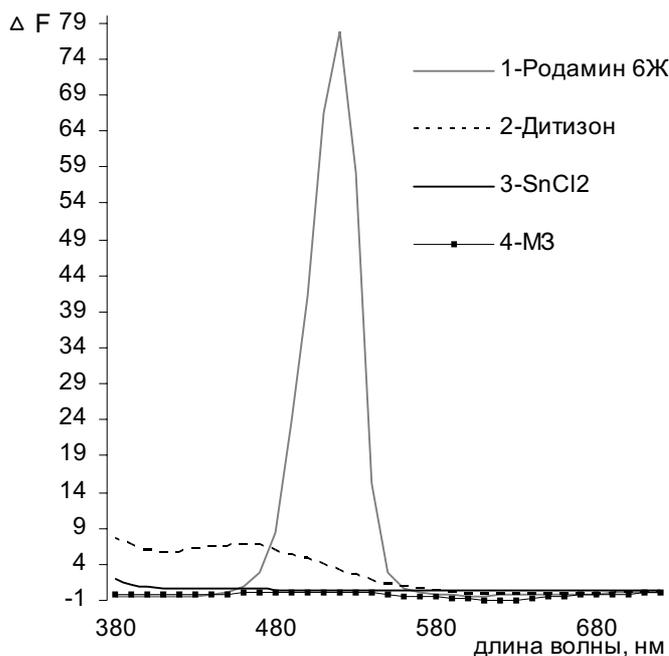


Рис. 1. Нормированные спектры диффузного отражения комплексов золота на ионите АВ-17-8 с реагентами: 1 - родамин 6 Ж, 2 – дитизон, 3 –  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , 4 – малахитовый зеленый

Кроме того, было проведено сравнение сорбционных свойств ионитов АВ-17-8 и АВ-17-10П по отношению к извлечению комплексов золота. Как видно из рис. 2, максимум функции наблюдается в случае использования гелевого ионита, а не его пористого аналога.

Следует отметить, что максимум светопоглощения комплекса золота с родамином 6Ж расположен при 520-530 нм. Поскольку лучшими спектральными и сорбционными характеристиками обладают аналитические системы на основе родамина 6 Ж, дальнейшие исследования для установления количественной зависимости между значением функции Гуревича-Кубелки-Мунка и концентрацией ионов золота в твердой фазе проводились нами с использованием этого реагента.

Как показали эксперименты, время установления сорбционного равновесия при извлечении соединения золота и родамина 6Ж из раствора составляет 25-30 мин (рис. 3). Градуировочный график в координатах концентрация золота – функция Гуревича-Кубелки-Мунка линеен в диапазоне от 0,5 до 7 мг/мл. Правильность данной методики была установлена методом «введено-найдено» (табл. 1). Изучено мешающее влияние ионов некоторых

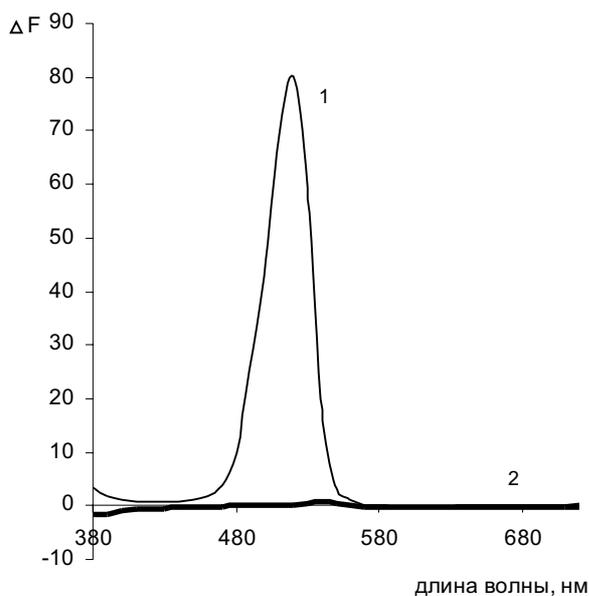


Рис. 2. Спектры диффузного отражения комплексного соединения золота с родамином 6 Ж в фазе сорбентов: 1-АВ-17-8, 2- АВ-17-8П

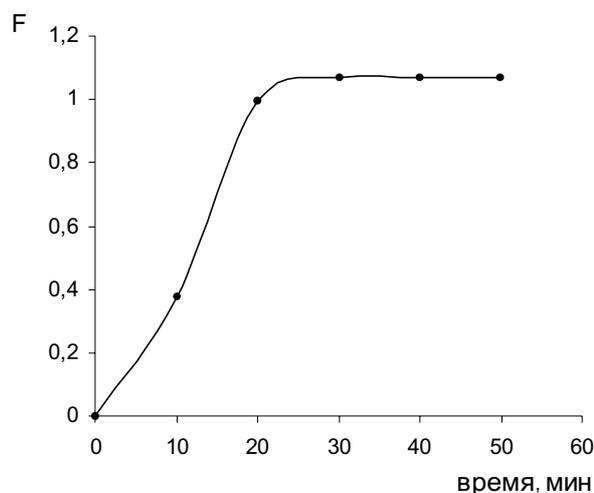


Рис. 3. Влияние времени развития окраски на аналитический сигнал на анионите АВ-17-8

Проверка правильности методики твердофазного определения золота методом «введено-найдено»

Введено Au, мг/л	Найдено Au $\pm D$ , мг/л	Относительное стандартное отклонение, $S_r$
0,5	0,5 $\pm$ 0,02	0,021
1,0	1,04 $\pm$ 0,08	0,044
5,0	5,0 $\pm$ 0,06	0,006
7,0	6,7 $\pm$ 0,27	0,025

\*  $\Delta = x_{ср} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$  где  $t$  – Коэффициент Стьюдента;  $S$  – стандартное отклонение;  $n$  – число опытов

цветных металлов на величину аналитического сигнала на поверхности сорбента. Твердофазному обнаружению и определению золота не мешают: 5-кратный избыток  $Ni^{2+}$ , 10-кратные избытки  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ . Методика опробована на модельных и реальных золотосодержащих растворах,  $S_r=0,006-0,044$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бусев А.И. Аналитическая химия золота / А.И.Бусев, В.М.Иванов.– М.: Наука, 1973.– 264 с.
2. Kubelka P. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche / P. Kubelka, F. Munk // Z. Tech. Phys. - 1931. - Bd. 12. - S. 593-601.
3. Гурьева Р.Ф. Спектрофотометрические методы определения благородных металлов / Р.Ф.Гурьева, С.Б.Савин // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57. - №11. – С. 1158-1175.
4. Гурьева Р.Ф. Концентрирование благородных металлов в виде комплексов с органическими реагентами на полимерном носителе и последующее определение их в твердой фазе / Р.Ф.Гурьева, С.Б.Савин // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55. - №3. – С. 280-285.
5. Яновская Э.С. Комплексообразование ионов палладия, платины, золота и меди, сорбированных на поверхности химически модифицированных кремнезёмов с дитизином / Э.С.Яновская, А.К.Трофимчук, Е.Н.Арендариук, Е.А.Циганович // Журн. неорг. химии. – 2002. – Т. 47. - №3. – С. 404-408.
6. Салдадзе К.М. Комплексообразующие иониты / К.М.Салдадзе, В.Д.Копылова-Валова.– М.: Химия, 1980. - 344 с.
7. Качин С.В. Твердофазная колориметрия / С.В.Качин, О.Н.Кононова, О.П.Калякина, Н.А.Приходько, А.Г.Холмогоров; Краснояр. гос. ун-т.– Красноярск, 1998. – 103 с.
8. Иванчев Г. Дитизон и его применение / Г.Иванчев.– М.: Изд-во ин. лит., 1961. – 450 с.
9. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов / Ф.Бимиш.– М.: Мир, 1969. – 456 с.
10. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Ч. 1 / М.Мархол.– М.: Мир, 1985. – 264 с.
11. Холмогоров А.Г. Нецианидные растворители для извлечения золота из золотосодержащих продуктов / А.Г.Холмогоров, Г.Л.Пашков, О.Н.Кононова, Ю.С.Кононов, В.П.Плеханов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – №9. – С. 293-298.
12. Kononova O.N. Sorption recovery of gold from thiosulphate solutions after leaching of products of chemical preparation of hard concentrates / O.N.Kononova, A.G.Kholmogorov, Y.S.Kononov, G.L.Pashkov, S.V.Kachin, S.V.Zotova. – Hydrometallurgy. – 2001. - № 59 – P. 115-123.

### ANALYTICAL SORPTION SYSTEMS FOR DETERMINATION OF GOLD BY SPECTROSCOPY DIFFUSION REFLECTION METHOD

**N.V. Danilenko, S.G. Kuhto, E.A. Plotnikova,  
O.N. Kononova, S.V. Kachin, A.G. Holmogorov**

*The condition of colored reactions of gold ions with different reagents on selective complex-forming sorbents where investigated. The quantitative determination method for gold ions in the solid phase was worked out.*