

УДК 543.63:546.5:669.21

ВИЗНАЧЕННЯ ЗОЛОТА В РУДАХ МУЖІЇВСЬКОГО ПОЛІМЕТАЛІЧНОГО РОДОВИЩА ЗА ДОПОМОГОЮ ІОНОСЕЛЕКТИВНОГО ЕЛЕКТРОДУ

Базель Я.Р., Кулакова Т.О., Ломага Б.М.

Ужгородський національний університет, 88000, м.Ужгород, вул. Підгірна, 46

На даний час визначення мікрокількостей ауруму залишається складною задачею аналітичної хімії. Більшість відомих методів визначення ауруму передбачають процедуру попереднього концентрування чи розділення через їх недостатню чутливість чи селективність [1,2]. Метод атомно-абсорбційного аналізу дозволяє селективно визначати аурум в розчинах і володіє достатньо високою чутливістю, але потребує складної пробопідготовки та дорогої апаратури. Інші методи вимагають великих затрат ресурсів та часу, а найголовніше - не забезпечують необхідної в сучасних умовах правильності результатів. У випадку аналізу золотомісних зразків ця проблема стає ключовою.

На сьогоднішній день великою популярністю користуються іонометричні методи аналізу, зокрема, з використанням іоноселективних електродів (ІСЕ). ІСЕ дозволяють визначати чимало елементів та сполук в широкому інтервалі концентрацій [3-8]. Проте Аурум-селективні електроди промисловістю не виробляються. Хоча відомо [9-11], що Аурум можна визначати ІСЕ з рідкою мембраною, що містить іонні асоціати (ІА) з основними барвниками. Так, авторами [9] описано ІСЕ на основі 10^{-3} М розчину ІА малахітового зеленого з диціаноауратом в о-дихлорбензолі. Отримано лінійну залежність $E - pC$ в діапазоні $5 \times 10^{-6} - 10^{-1}$ М $KAu(CN)_2$ з нахилом 58 мВ/рС та межею визначення Ауруму $1,2 \times 10^{-4}$ М. В роботі [10] описано методику визначення Ауруму в гальванічних ваннах позолоти

шляхом потенціометричного титрування диціаноаурату водним розчином кристалічного фіалкового (КФ) в двофазній системі вода-хлороформ з рідинним ІСЕ. Мембраною електроду служив 10^{-3} М розчин пікрату КФ в нітробензолі. Мембрана на основі ІА родаміну Б з тетрахлорауратом в дихлоретані є зворотною до $AuCl_4^-$ з крутизною електродної функції 56 мВ/рС [8]. Аналогічні властивості має і мембрана на основі ІА метиленового голубого в о-дихлорбензолі: 56 мВ/рС в межах $10^{-4} - 10^{-1}$ М $AuCl_4^-$ при рН 2. Селективність електродів не висока. Крім того відомо, що конструкція електродів з рідкою мембраною є досить складною та ненадійною [2,7]. Для стабілізації межі розділу фаз використовують пористий диск з нерозчинного матеріалу. В корпусі передбачається порожнина з розчином електроактивної речовини для "підпитки" мембрани. Конструкція вимагає періодичного поновлення мембрани. Зручнішими при виготовленні та експлуатації є електроди з пластифікованими мембранами (найчастіше полівінілхлоридними) [12,13].

Метою даної роботи є створення іоноселективного електроду з пластифікованою мембраною, придатного для контролю вмісту іонів $AuCl_4^-$ в розчинах та розробка нової методики визначення ауруму в зразках руд.

При дослідженнях використовували 10^{-2} М розчин кристалічного фіолетового (КФ), який готували розчиненням точної наважки попередньо очищеного перекристалізацією з метанолу препарату кваліфікації "ч.д.а." у воді. Для кращої

розчинності наважку барвника змочували декількома краплями етанолу. Стандартний розчин ауруму готували з фіксаналу $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кваліфікації „х.ч.” розчиненням точною наважки у 1М розчині HCl . Розчини ауруму меншої концентрації готували розведенням вихідного в день експерименту.

Для створення умов, сприятливих для домінування в розчині однозарядних аніонів AuCl_4^- використовували 0,1 – 1 М розчини KCl та HCl , а відповідної кислотності – ацетатно-аміачний буферний розчин та розчини HCl .

ІА отримували шляхом осадження при змішуванні 0,01 М розчинів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та AuCl_4^- у співвідношенні 1:1. Суміш перемішували і відстоювали протягом однієї години. Тоді осад фільтрували, промивали невеликою кількістю дистилату і висушували на повітрі протягом 1-2 діб при кімнатній температурі.

Синтезували пластифіковані мембрани згідно рекомендацій [2,7] за наступною методикою. На аналітичних терезах зважували 0,2 г полівінілхлориду (ПВХ), певну кількість електроактивної речовини (ІА), а тоді суміш ретельно гомогенізували шляхом перемішування. Після цього вводили 0,2 мл пластифікатору (дибутилфталат) та 1,5 мл розчинника (циклогексанон) і знову ретельно перемішували до розчинення.

Отриманий розчин обережно виливали у скляне кільце діаметром 3 см, попередньо відшліфоване і приклеєне до чашки Петрі, та висушували при кімнатній температурі протягом 2-3 діб.

З отриманих плівок різцем для гумових пробок вирізали диски діаметром 0,5 – 1 см і щільно приклеювали їх до торця полівінілхлоридної трубки такого ж діаметру. Ступінь гомогенності мембран оцінювали за допомогою мікрофотографій, отриманих на металографічному мікроскопі “МЕТАМ Р 1” (збільшення в 500 разів). Використовували зразки ПВХ різного ступеню полімеризації (від 600 до 1700) виробництва Росії та Франції. Виявилось, що ступінь гомогенності та електрохімічна поведінка мембран, виготовлених на основі ПВХ різного ступеню полімеризації, суттєво різняться. Доцільним вважаємо

використання ПВХ з величиною ступеню полімеризації не більше 800.

Для вимірювання значень електродного потенціалу використовували іоніомір ЭВ-150, електродом порівняння був хлор-срібний електрод ЕВЛ-1МЗ. Внутрішнім розчином ІСЕ служив 10^{-2} М розчин AuCl_4^- на фоні $5 \cdot 10^{-3}$ М розчину KCl . Схема електрохімічної комірки для вимірювання ЕРС мала слідуєчий вигляд:

$\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{нас.}}/\text{досліджуваний розчин}/$
мембрана//внутрішній розчин/ AgCl/Ag

Для отримання стабільних значень електродного потенціалу і покращення метрологічних характеристик електроду проводили попереднє вимочування мембран безпосередньо перед вимірюваннями потенціалу протягом 30 хвилин в 10^{-2} М розчині AuCl_4^- . Вивчення електрохімічних властивостей пластифікованих мембран з вмістом ІА ауруму з катіонним барвником $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в межах 1-10% показало, що всі вони дають відгук на іони AuCl_4^- в інтервалі концентрацій від 10^{-2} до 10^{-5} моль/літр. При цьому кут нахилу електродних характеристик близький до теоретичного для однозарядних іонів, а межа визначення досягає значення $1 \cdot 10^{-4}$ М (табл. 1.).

Вивчали також вплив кислотності середовища на електродний потенціал. Проблема полягала в тому, що використання різних буферних сумішей не дозволяє підтримувати сталою величину рН розчинів з різним вмістом Ауруму внаслідок їх недостатньої буферної ємності. Тому підтримували сталу кислотність введенням 1М розчину HCl . Робоча область рН для мембрани з вмістом ІА 1 - 10% знаходиться в межах рН 1,5 - 2,5. Дрейф потенціалу не перевищує 1-2 мВ за 10 хвилин. Постійне значення електродного потенціалу встановлюється за декілька секунд. Електроди з вмістом ІА 1-5% зберігають кондиційність щонайменше 4 місяці.

Створений електрод залишається селективним по відношенню до іонів AuCl_4^- в присутності багатьох сторонніх речовин. Коефіцієнт селективності електродів щодо іонів AuCl_4^- розраховували згідно з рекомендаціями ІУРАС [2] при сталій концентрації сторонніх іонів та змінній концентрації іонів AuCl_4^- за наступною формулою:

$$a_A / a_B = k_{A,B}$$

Розраховані значення коефіцієнтів селективності досліджуваних мембран подані в таблиці 2.

Особливо цінною є можливість проводити визначення Ауруму в присутності елементів, що супроводжують його в реальних зразках руд. (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Ag^+).

Таким чином ІА, що утворюється в системі AuCl_4^- – катіон барвника КФ, можуть служити електроактивною речовиною Аурум-селективного електроду. За своїми хіміко-аналітичними та метрологічними характеристиками вони щонайменше не поступаються відомим в літературі електродам такого типу. Для оцінки можливості їх практичного використання проводилось визначення вмісту ауруму в стандартних та збагачених зразках поліметалічних руд Мужієвського комбінату.

Методика аналізу.

Наважку руди масою 10 г розчинили в 100 мл суміші концентрованих $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:3) та випарювали майже досуха. До охолодженого залишку додавали 20 мл 0,5 М розчину HCl , осад AgCl промивали декантацією водою 5 разів, збираючи маточний розчин та промивні води в мірну колбу ємністю 50 мл.

Кількість ауруму в руді визначали методом стандартних добавок, суть якого

полягає в тому, що електродний потенціал вимірюють як до, так і після добавлення відомої кількості потенціал-визначуваних іонів (AuCl_4^-). Якщо в пробі об'ємом V_x потрібно визначити концентрацію C_x визначуваного іона, то спочатку вимірюють ЕРС E_{x0} електрохімічної комірки з іон-селективним електродом. Після цього до проби добавляють V мл стандартного розчину визначуваного іона концентрацією C_s і вимірюють потенціал E_{x1} . Концентрацію Ауруму вираховували з формули:

$$C_x = \frac{C_s}{\left[10^{\frac{\Delta E_1}{S}} \left(1 + \frac{V_x}{V_s} \right) - \frac{V_x}{V_s} \right]},$$

$$\Delta E_1 = E_{x1} - E_{x0}$$

За результатами аналізу у стандартному зразку руди (проба №358007), що містила крім 22,6 г/т ауруму також 19,4 г/т Ag , 0,53% Pb , 0,24% Zn , 0,20% Cu знайдено $23,4 \pm 2,2$ г/т ауруму ($n=5$; $P=0,95$). Визначення ауруму проводилось також у зразках збагачених руд. Вміст ауруму коливався в межах 80-370 г/т. Відносне стандартне відхилення в залежності від вмісту Ауруму становить 0,04-0,12.

Автори вдячні за сприяння у виконанні даного дослідження доц. Студеняку Я.І., доц. Бузашу В.М. та к.х.н. Сабову М.Ю.

Таблиця 1

Хіміко-аналітичні властивості ІСЕ

Вміст ЕАР, %	Лінійність електродної функції, моль/л розчину AuCl_4^-	$C_{\text{мін}}$, моль/л	Кут нахилу S , мВ/рС	Час відгуку, с
1%	$10^{-2} - 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	56	30
5%	$10^{-2} - 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	57	40
9%	$10^{-2} - 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	50	60

Таблиця 2

Селективність створеного AuCl_4^- -електрода

Сторонні іони	Коефіцієнт селективності $K_{\text{AuCl}_4^-}$
$\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{Br}^-$	$10^{-3}, 3 \cdot 10^{-4}, 5 \cdot 10^{-4}, 10^{-3}$
$\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+},$ $\text{Hg}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Ir}^{3+},$ $\text{Rh}^{3+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Ag}^+$	$10^{-3}, 4 \cdot 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-3},$ $10^{-2}, 4 \cdot 10^{-3}, 10^{-3}, 2 \cdot 10^{-2},$ $2 \cdot 10^{-2}, 10^{-3}, 4 \cdot 10^{-3}, 10^{-3}, 10^{-2}$

Література

1. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота.-М.: Наука, 1973.-150 с.
2. Маслей Н.Н., Набиванец Б.И., Задорожная Е.М. Экстракционно-фотометрическое определение золота в рудах //Заводск лабор.-1976.-Т.42, №10.-С.1165-1166.
3. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. - М.: Мир, 1980.- 283 с.
4. Ионоселективные электроды / Под ред. Р.Дарста. - М.: Мир, 1972. -252 с.
5. Лакшминаранайах Н. Мембранные электроды. - Л.: Химия, 1979.- 430 с.
6. Корыга И., Штулик К. Ионоселективные электроды. -М.: Мир, 1989. - 267 с.
7. Петрухин О.М. Ионо-селективные электроды. - М.: Знание, 1986. - 32 с.
8. Байулеску Г., Кошофрець В. Применение ион-селективных мембранных электродов в органическом анализе. - М.: Мир, 1980. - 230 с.
9. Голубев В.Н., Тимофеева С.К. Жидкостные ионоселективные электроды на основе ионных ассоциатов красителей с комплексными анионами золота //Журн.аналит.химии. - 1983. - Т.38, N11. - С.1998-2001.
10. Гадашевич М.З., Гурьев И.А., Гущина Е.А., Калугин А.А., Селиванов В.Д. Определение золота в электролитах гальванических ванн с ионоселективным электродом // Заводск.лабор. - 1981. - Т.47, N8. - С.11-13.
11. Qin T., Dan D. Aurum-selective PVC membrane electrodes //Fenxi Huaxue. 1989. - V.14, N4. - P.328-330.
12. Базель Я.Р. Электродноактивные вещества на основе ионных ассоциатов с катионными красителями в ионометрии // Журн.аналит.химии.-2002.-Т.57, №12.-С.1252-1256.
13. Базель Я.Р. Аналітичне застосування реакцій хлорату з основними поліметинними барвниками // Укр.хім.журн.- 1988.-Т.64, N1. - С.62-66.

DETERMINATION OF GOLD IN MUZIEVO POLYMETAL DEPOSIT SAMPLES BY THE ION-SELECTIVE ELECTRODES

Bazel Ya.R., Kulakova T.O., Lomaga V.M.

Ion-selective electrode with plasticized membrane, sensitive for ions AuCl_4^- in solutions, was created. It's chemical-analytical characteristics were determined. Method of determination of gold in ores was developed.