

УДК 543.422:546.58

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА РЕАГЕНТОМ МВТИ

¹Сербин Р., ^{1,2}Базель Я.Р., ^{2,3}Балог Й.С.

¹*P.J. Šafárik University in Košice, Slovakia*

²*Ужгородський національний університет*

³*College of Nyíregyháza, Hungary*

Золото в больших количествах используют для изготовления ювелирных украшений, как валютную ценность. Кроме того, золото находит широкое применение в электрохимической, фармацевтической, металлургической и химической промышленности, а также в медицине и космических технологиях [1, 2]. Несмотря на довольно большое количество описанных методов анализа, проблемы определения золота в различных образцах остаются. Это объясняется, прежде всего, повышенными требованиями к качеству (метрологическим характеристикам) результатов таких анализов, а также сложностью большинства золотосодержащих образцов. Известно, например, что во многих природных и промышленных образцах золото находится в ультрамалых количествах на фоне больших избытков достаточно близких по химическим свойствам меди, никеля, кобальта, железа, кадмия и др. Поэтому большинство известных методов его определения предусматривает необходимость достаточно сложной процедуры отделения золота от сопутствующих компонентов и (или) его предварительного концентрирования. Для этого используются различные способы, среди которых прежде всего следует отметить сорбцию, соосаждение, экстракцию (жидкостную LLE или твердофазную SPE). Указанные техники могут применяться в сочетании с последующим определением золота спектральными методами: атомно-абсорбционной спектрометрией (ETAAS, FAAS), атомно-эмиссионной или масс-спектрометрией (в том числе с индуктивно-

связанной плазмой (ICP-OES, ICP-MS)), рентгено-флуоресцентной спектрометрией (XRF), а также нейтронно-активационным анализом, дифференциальной вольтамперометрией и др. [3-16].

Не утратила свою роль и спектрофотометрия. Именно в этом методе возможно применение различных органических реагентов, способных объединять в одной стадии (экстракция или сорбция) отделение, концентрирование и определение золота, а в некоторых случаях и различать формы золота (speciation analysis). Пожалуй, наиболее известными для определения золота являются различные серо-содержащие органические реагенты (п-диметиламинобензилиденроданин и его производные, дитизон, диэтилдитиокарбаминат и др.) [1]. Так как в большинстве случаев после пробоподготовки золото находится в растворах в форме анионного хлоридного комплекса $[\text{AuCl}_4]$, удобными реагентами для его отделения, концентрирования и определения являются различные органические основания, способные образовывать с такими формами золота соединения типа ионных ассоциатов (ИА) $[\text{AuCl}_4][\text{R}]^+$. Наиболее часто для экстракционно-фотометрического определения микроколичеств золота рекомендуется использовать трифенилметановые (бриллиантовый зеленый, малахитовый зеленый, метиловый фиолетовый, кристаллический фиолетовый, виктория голубой, фуксин) или родаминовые (родамин С, родамин В, пиронин Ж) красители [1]. Однако в современных условиях они уже не способны обеспечивать требуемых характеристик. Так,

трифенилметановые красители неустойчивы даже в слабых кислотах, поэтому интервал оптимальных значений pH при экстракции золота весьма узкий. Кроме того, экстракция золота такими красителями сильно зависит от времени их пребывания во водных растворах. Родаминовые красители в пределах pH 5-14 находятся в виде бесцветной «лактонной» формы. Существенным недостатком этих реагентов является их полимеризация как в водной, так и в органической фазах. Рекомендуемые для извлечения комплексных соединений золота экстрагенты являются не только токсичными, но и неселективными: кроме золота извлекаются и многие другие элементы, способные образовывать анионные ацидокомплексы. Кроме того, чувствительность определения золота такими методами часто является недостаточной для надежного определения его микроконцентраций. Все это затрудняет применение таких систем для анализа реальных образцов.

Перспективным представляется возможность сочетания экстракции золота основными красителями как метода его отделения и концентрирования с последующим определением золота непосредственно в экстрактах методом спектрофотометрии. Такой способ позволяет значительно увеличить чувствительность и точность определения микроколичеств золота.

Целью данной работы явилось изучение особенностей экстракционного отделения и концентрирования золота в форме $[\text{AuCl}_4]^-$ катионным красителем 2-[2-(4-метоксифениламино)-винил]-1,3,3-триметил-3*H*-индолия хлоридом (МВТИ) для определения его микроколичеств непосредственно в экстрактах методом спектрофотометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный раствор золота с концентрацией 0.1 М Au(III) готовили растворением точной навески (3.578 г $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в 100 мл 1 М раствора HCl. Рабочие растворы золота с концентрацией 1×10^{-4} - 1×10^{-3} М готовили разбавлением исходного непосредственно в день

эксперимента. 1×10^{-3} М водный раствор красителя - 2-[2-(4-метоксифениламино)-винил]-1,3,3-триметил-3*H*-индолий хлорида (МВТИ) готовили растворением в бидистилляте точной навески коммерческого препарата, дважды перекристаллизованного из метанола. Структура, кислотно-основные и спектрофотометрические свойства МВТИ были исследованы ранее [17]. Существенным преимуществом данного реагента перед большинством известных является то, что МВТИ доминирует в реакционноспособной однозарядной катионной форме в широком диапазоне кислотности среды от pH 8 до 5.3 М концентрации H_2SO_4 . Максимум поглощения такой формы красителя находится при 412 нм, а молярный коэффициент поглощения составляет 4.06×10^4 . Кроме того, водные растворы красителя весьма устойчивы во времени.

Необходимую кислотность среды создавали добавлением аммиачно-ацетатных буферных растворов, HCl и H_2SO_4 . Значения pH растворов измеряли потенциометром I-130 со стеклянным электродом.

Экстракцию проводили в делительных воронках, соотношение объемов водной и органической фаз составляло (5 – 250 мл) : 5 мл. В пробирки или мерные колбы вводили определенные количества золота (1.97 - 49.25 мкг), введением 1×10^{-3} М раствора красителя и 1 М раствора HCl создавали концентрации красителя МВТИ и HCl соответственно 8×10^{-5} и 1×10^{-2} М и довели объем водной фазы до 5 - 250 мл. Полученную смесь перемешивали, содержимое переносили в делительную воронку, приливали 5 мл экстрагента и экстрагировали в течение 60 с. После разделения фаз экстракт отделяли, центрифугировали и измеряли оптическую плотность на спектрофотометре при 420 нм в кюветах с толщиной слоя 10 мм. Параллельно проводили контрольный опыт (без золота).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучали влияние различных факторов на эффективность экстракции золота в виде ионного ассоциата (ИА) с красителем МВТИ.

Влияние кислотности среды.

Для обеспечения эффективной экстракции золота в виде ИА необходимо обеспечить условия доминирования в водном растворе основных компонентов образуемого соединения – аниона $[\text{AuCl}_4]^-$ и катиона красителя (R^+). Золото в зависимости от кислотности среды и концентрации галогенид-ионов может образовывать как монолигандные комплексы $[\text{AuCl}_4]^-$, так и смешанные хлоридно-гидроксидные комплексы типа $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_{4-x}]^-$. Известно [1], что только комплексы $[\text{AuCl}_4]^-$ способны образовывать ИА с катионными красителями.

МВТИ в виде реакционноспособной однозарядной катионной формы доминирует в широком диапазоне кислотности среды от pH 8 до 5.3 М концентрации кислоты. Это позволяет рассчитывать на благоприятные условия для образования ИА в водной фазе в широком интервале изменения кислотности.

Эксперименты показали, что оптимальная кислотность среды, необходимая для образования и экстракции ИА золота с МВТИ находится в широком интервале pH 0-3 (рис. 1). При более высокой кислотности среды возможно протонирование красителя с образованием двухзарядной катионной формы RH^{2+} [17]. При $\text{pH} > 5$ золото подвергается гидролизу, что приводит к образованию нереакционноспособных комплексных форм $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_{4-x}]^-$ [1].

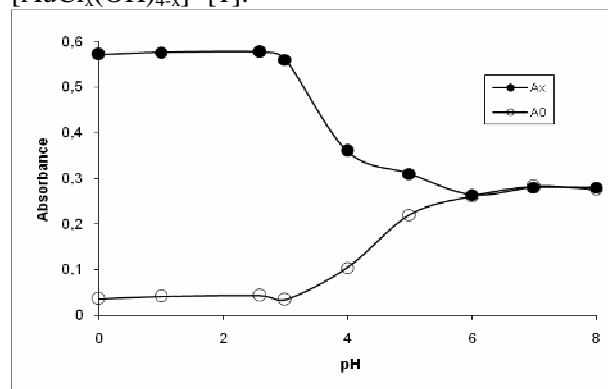


Рис. 1. Влияние кислотности среды на экстракцию Au(III) в виде ИА с красителем МВТИ

2×10^{-5} М Au(III), 8×10^{-5} М R, $l = 10$ мм

Влияние концентрации красителя

Влияние концентрации красителя МВТИ на экстракцию ИА золота изучали в диапазоне изменения концентрации $0,1 \times 10^{-6}$

- 1.6×10^{-4} М. Результаты приведены на рис. 2. Видно, что максимальное извлечение ИА наблюдается при концентрации МВТИ $(0.8-1.6) \times 10^{-4}$ М. Однако при концентрации выше 0.8×10^{-4} М начинает проявляться и экстракция простой соли красителя. Поэтому оптимальной концентрацией красителя следует считать 0.8×10^{-4} М МВТИ.

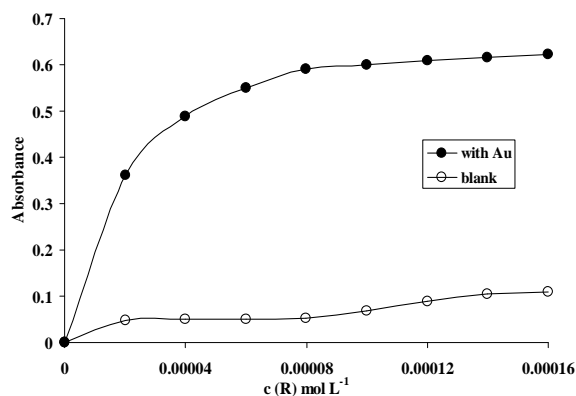
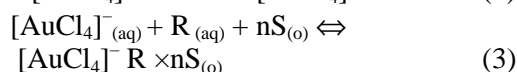
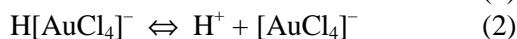


Рис. 2. Влияние концентрации красителя 2-[2-(4-метоксифениламино)-винил]-1,3,3-триметил-3H-индолий хлорида на экстракцию ИА золота толуолом 2×10^{-5} М Au(III), pH 2, $l = 10$ мм

Механизм экстракции

Равновесие экстракции достигается за 45-60 с, оптическая плотность экстрактов не изменяется по крайней мере 6 часов. Молярное соотношение золота и красителя в экстрагируемом ИА было установлено различными спектрофотометрическими методами (изомолярной серии, Асмуса и др.). В оптимальных условиях образуется ИА с соотношением Au(III): R равным 1:1, т.е. состав экстрагируемого ИА можно представить в общем виде как $[\text{AuCl}_4]^- \text{R}^+$. Тогда механизм образования и экстракции ИА можно представить схемой (1-3):



где S - экстрагент, (aq) – водная фаза, (o) – органическая фаза

Влияние природы экстрагента.

В качестве экстрагентов ИА золота использовали растворители различной природы. Лучшими оказались ароматические углеводороды, а также некоторые эфиры уксусной кислоты. Однако при экстракции

ИА ароматическими углеводородами (бензол, толуол) практически не проявляется извлечение простой соли красителя, что весьма важно для экстракционно-фотометрического определения золота. Экстракционная способность ароматических углеводородов уменьшается с увеличением разветвленности их молекул в ряду бензол – толуол – этилбензол – пропилбензол – бутилбензол. Однократной экстракцией различными экстрагентами извлекается в виде ИА 87-99% золота (табл. 1). Несмотря на то, что результаты, достигнутые при использовании толуола кажутся хуже, чем при использовании некоторых других экстрагентов, именно толуол можно считать оптимальным для экстракционно-фотометрического определения золота. При использовании эфиров уксусной кислоты наблюдается достаточно сильное извлечение простой соли красителя (холостая проба), и, что не менее важно, более низкая селективность экстракции ИА золота. Кроме того, толуол считается значительно менее токсичным экстрагентом, чем бензол.

Экстракционное концентрирование золота.

Изучено также влияние соотношения объемов водной и органической фаз на оптическую плотность экстрактов ИА золота. Эксперименты проводили таким образом, чтобы концентрация всех компонентов (кроме золота) при изменении объемов водной фазы поддерживалась постоянной. Оказалось, что увеличение объема водной фазы от 5 до 100 мл (соотношение $V_v : V_o$ меняется от 1 : 1 до 20 : 1) приводит к уменьшению степени экстракции ИА золота толуолом или амилацетатом менее чем в два раза (соответственно от 95 и 97% до 51 и 59%). При этом абсолютная величина аналитического сигнала (оптическая плотность экстрактов) уменьшается примерно наполовину при том, что концентрация золота в водной фазе уменьшается, соответственно, в 20 раз. Таким образом, регулированием соотношения объемов водной и органической фаз в интервале (1-20):1 можно сочетать экстракционное отделение с концентрированием золота и существенно увеличить чувствительность его определения. Доказательством этого являются

калибровочные графики для определения золота при различном соотношении водной и органической фаз, рис. 3.

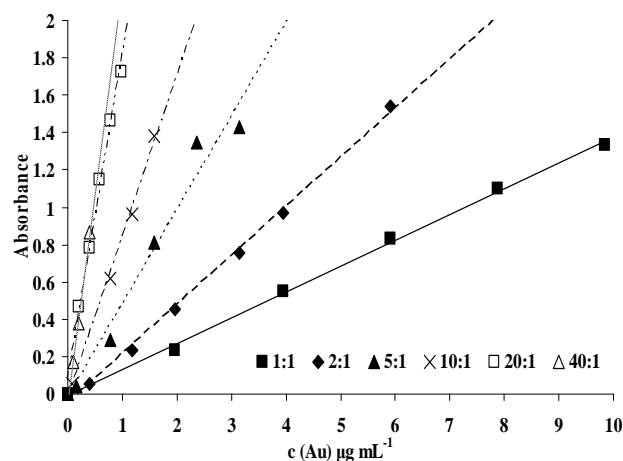


Рис. 3. Калибровочные графики для экстракционно-спектрофотометрического определения золота при различном соотношении водной и органической фаз 8×10^{-5} M R, pH 2, $l = 10$ мм, толуол

Калибровочные зависимости

На основе полученных калибровочных графиков были рассчитаны важнейшие метрологические характеристики методики экстракционно-спектрофотометрического определения золота. Предел обнаружения (LOD) и предел определения (LOQ) золота (III) рассчитывали по уравнению: $LOD = 3S/b$ или $LOQ = 10S/b$, где S - стандартное отклонение сигнала фона, а b - наклон калибровочного графика. Экстракционное концентрирование ИА золота толуолом позволяет существенно снизить предел его обнаружения ($LOD = 0.031$ мкг/мл).

Селективность экстракции.

Влияние посторонних ионов на экстракционно-спектрофотометрическое определение золота МВТИ оценивали фактором селективности, т.е. отношением количества постороннего иона к золоту, при котором погрешность определения золота не превышает 5%. Следует отметить весьма высокую селективность исследуемого метода: определению золота не мешают

многие металлы (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) в молярных соотношениях 1000:1 и выше, а также 800-кратные избытки Zn, 150-кратные - Cu, Cd, 120 - кратные - Pt, 100 - кратные - Hg, Bi, 30 -кратные - Ag, Pb, 5 - кратные - Pd). Определение золота можно проводить в присутствии больших избытков сульфатов (5000), фосфатов и ацетатов (2000), нитратов (500). По селективности определения предлагаемый метод превосходит практически все известные методы спектрофотометрического определения золота. Это позволяет рекомендовать использование данной системы для определения золота в различных, достаточно сложных смесях. Результаты определения золота в некоторых модельных смесях, и образцах руд приводятся в табл. 2,3.

Методика экстракционно-спектрофотометрического определения золота в модельных смесях.

В мерные колбы объемом 100 мл вводили определенные количества золота (0.4, 1.2 или 2.0 мкг) и исследуемого иона металла (Ag, Cu, Cd, Zn, Ni, Co, Pd, Pt), добавляли 8.0 мл 1×10^{-3} М раствора красителя, 1 мл 1 М раствора HCl и доводили объем водной фазы до 100 мл. Полученную смесь перемешивали, содержимое переносили в делительную воронку, приливали 5 мл толуола и экстрагировали в течение 60 с. После разделения фаз экстракт отделяли, центрифугировали и измеряли оптическую плотность на спектрофотометре при 420 нм в кюветках с толщиной слоя 10 мм. Параллельно проводили контрольный опыт (без золота).

Методика определения золота в рудах.

0.1-1.0 г образца руды растворяли в 100 мл царской водки при умеренном нагревании. Раствор упаривали до влажных солей и к остатку добавляли 5 мл 1 М раствора HCl. Процедуру повторяли несколько раз для удаления избытка азотной кислоты. В случае образования нерастворимого осадка AgCl его отделяли фильтрованием, фильтраты собирали в мерную колбу объемом 100 мл. Тогда добавляли 8.0 мл 1×10^{-3} М раствора красителя, 1 мл 1 М раствора HCl и доводили

объем водной фазы до 100 мл. Полученную смесь перемешивали, содержимое переносили в делительную воронку, приливали 5 мл толуола и экстрагировали в течение 60 с. Дальнейшее определение проводили, как описано выше.

Таблица 1. Спектрофотометрические характеристики экстрактов ИА золота с МВТИ

Экстрагент	λ_{max} , нм	$\epsilon \times 10^{-4}$	R, %	K_D
бензол	415	2.72	98	49
толуол	420	3.10	95	19
этилацетат	415	3.64	99	99
амилацетат	425	3.19	97	32

Таблица 2. Результаты определения золота в модельных смесях (n=5; P=0.95)

Состав смеси, мкг	Найдено Au, мкг	Найдено Au, % от введенного
0.4 Au	0.41±0.04	102.5
1.2 Au	1.25±0.08	104.0
2.0 Au, 105 Pt	2.06±0.18	103.0
2.0 Au, 10.6 Pd	2.11±0.19	105.5
2.0 Au, 200 Cu	1.97±0.11	98.5
2.0 Au, 11.0 Ag	2.04±0.13	102.0
2.0 Au, 500 Ni, 500 Co, 200 Cu, 200 Zn	2.02±0.12	101.0
0.4 Au, 100 Ni, 100 Co, 20 Cu, 20 Cd	0.42±0.09	105.0

Таблица 3. Определение золота в образцах полиметаллических руд (n = 5, P=0.95)

Образец руды	Найдено золота(III), г/т	
	Спектрофотометрически	Методом ААС
N 1	6.8±0.8	6.6±0.6
N 2	8.2±0.6	8.1±0.6
N 3	8.8±0.9	8.9±0.5

Изучены особенности экстракционного отделения, концентрирования и последующего определения золота непосредственно в экстрактах методом спектрофотометрии. Установлены оптимальные условия извлечение ионного ассоциата (ИА) золота основным красителем 2-[2-(4-метоксифениламино)-винил]-1,3,3-триметил-3Н-индолия хлоридом (МВТИ) ароматическими углеводородами и эфирами уксусной кислоты. Определены основные химико-аналитические характеристики окрашенных экстрактов ИА. Переведение золота в ИА обеспечивает его экстракционное отделение от многих элементов, в том числе Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Cd, Pt, Hg, Bi, Ag, Pb, Pd. Изучено также влияние соотношения объемов водной и органической фаз на эффективность экстракции ИА золота. Регулированием соотношения объемов водной и органической фаз в интервале (1-20) : 1 можно сочетать экстракционное отделение с концентрированием золота и снизить предел обнаружения до 0.031 мкг/мл. Разработана новая методика определения микроколичеств золота. Проведена валидация методики, рассчитаны важнейшие метрологические характеристики.

Література

1. Бусев А. И., Иванов В. М. Аналитическая химия элементов. Золото. – М., Наука, 1973.
2. Greenwood N. N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. – Oxford, Pergamon Press, 1984.
3. Chunsheng Li, Chifang Chai, Xuefeng Yang, Xiaolin Hou, Xueying Mao. A new preconcentration

method for platinum and gold based on a macropore anion resin HHY-10A. *Talanta*. - 1997. V. 144. - P. 1313-1317.

4. Chunming Wang, Haoli Zhang, Yi Sun, Hulin Li. Electrochemical behavior and determination of gold at chemically modified carbon paste electrode by the ethylenediamine fixed humic acid preparation. *Analytica Chimica Acta* - 1998. V. 361. - P. 133-139.
5. Xiongxin Dai, Christian Koeberl, Heinz Fröschl. Determination of platinum group elements in impact breccias using neutron activation analysis and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after anion exchange preconcentration. *Analytica Chimica Acta*. -2001. V. 436. - P. 79–85.
6. Chakrapani G., Mahanta P.L., Murty D.S.R., Gomathy B.. Preconcentration of traces of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by flame AAS after wet ashing. *Talanta*. -2001. V. 153. - P. 1139–1147.
7. Shaoming Zhang, Qiaosheng Pu, Peng Liu, Qiaoyu Sun, Zhixing Su. Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation. *Analytica Chimica Acta*. -2002. V. 452. - P. 223–230.
8. Juvonen R., Lakomaa T., Soikkeli L.. Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: difficulties encountered with different types of geological samples. *Talanta* - 2002. V. 58. - P.595-603.
9. Muqing Yu, Daowei Sun, Rui Huang, Wei Tian, Wanbin Shen, Hucheng Zhang, Ning Xu. Determination of ultra-trace gold in natural water by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry after in situ enrichment with thiol cotton fiber. *Analytica Chimica Acta* - 2003. V. 479. - P. 225–231.
10. Bagheri M., Mohammad Hossein Mashhadizadeh, Saeid Razei. Solid phase extraction of gold by sorption on octadecyl silica membrane disks modified with pentathia-15-crown-5 and determination by AAS. *Talanta* - 2003. V. 60. - P. 839-844.
11. Komárek J., Houserová P. Determination of gold by electrothermal atomic absorption spectrometry after electrodeposition on a graphite tube. *Spectrochimica Acta Part B* - 2003. V. 58. - P. 1525–1530.
12. Bo Tang, Hui Zhang, Yan Wang. On-line separation, preconcentration and determination of trace amounts of gold in mineral sample by flow injection catalytic kinetic spectrofluorimetry. *Analytica Chimica Acta*. - 2004. V. 525. - P. 305–311.

13. Yiwei Wu, Zucheng Jiang, Bin Hu, Jiankun Duan. Electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry determination of gold, palladium, and platinum using chelating resin YPA₄ as both extractant and chemical modifier. *Talanta* -2004. V. 63. - P. 585–592.
14. Qiufen Hu, Xiangjun Yang, Zhangjie Huang, Jing Chen, Guangyu Yang. Simultaneous determination of palladium, platinum, rhodium and gold by on-line solid phase extraction and high performance liquid chromatography with 5-(2-hydroxy-5-nitrophenylazo)thiorhodanine as pre-column derivatization reagents. *Journal of Chromatography A* -2005. V. 1094. - P. 77–82.
15. El-Shahawi M.S., Bashammakh A.S., Bahaffi S.O.. Chemical speciation and recovery of gold(I, III) from wastewater and silver by liquid–liquid extraction with the ion-pair reagent amiloride mono hydrochloride and AAS determination. *Talanta* -2007. V. 172. - P.1494–1499.
16. Konečná M., Komárek J.. Utilization of electrodeposition for electrothermal atomic absorption spectrometry determination of gold. *Spectrochimica Acta Part B* -2007. V. 62. - P. 283–287.
17. Andruch V., Balogh I. S., Bazel Ya. R., Billes Ferenc, Kádár Mihály, Karosi Roland, Parlagh Gyula, Posta József, Simon András, Serbin Rastislav, Torok Marcel. Investigation of the Acid-base Properties of 2-[2-(4-Methoxy-phenylamino)-vinyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium reagent. *Acta Chem. Slov.* - 2007. V. 54. - P. 551-557.

EXTRACTION SEPARATION, PRECONCENTRATION AND SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF GOLD WITH MVTI REAGENT

Serbin R., Bazel Y.R., Balogh J.S.

A new, simple, sensitive, efficient spectrophotometric procedure for the determination of gold was developed. The method is based on the reaction of $[\text{AuCl}_4]^-$ with 2-[2-(4-methoxyphenylamino)-vinyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium reagent to form colored ion associate extractable by various organic solvents. The established method was applied to the determination of gold in model samples and enriched polymetallic ores.