



ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ЗОЛОТА (III) ИНЕРТНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ И АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДАМИ

Вазира Усмонжонова Отакузиева

Кокандский филиал Ташкентского государственного
технического университета

<https://doi.org/10.5281/zenodo.10390895>

ARTICLE INFO

Qabul qilindi: 05-December 2023 yil
Ma'qullandi: 10- December 2023 yil
Nashr qilindi: 15- December 2023 yil

KEY WORDS

исследования является
разработка новых
селективных, чувствительных,
простых и экспрессных
экстракционно-
спектрофотометрических и
атомно-абсорбционных
методов определения золота
(III) непосредственно в
органической фазе.

ABSTRACT

Предпосылки проблемы. Существующие фотометрические и экстракционно-фотометрические методы определения золота (111) с применением органических красителей мало избирательны, так как комплексообразование золота (III) с органическими реагентами происходит в водной фазе, в которой сопутствующие ионы также образуют комплексные соединения и мешают определению золота. В настоящее время поиск и разработка новых избирательных, чувствительных, простых и экспрессных методов определения элементов является актуальной задачей аналитической химии.

Методология. Для повышения селективности методов определения золота (III) исследовали избирательную экстракцию хлоридного комплексного иона золота (III) инертными органическими растворителями и определяли его непосредственно в органической фазе спектрофотометрическим и атомно-абсорбционным методами. Для этого исходный раствор золота (III) готовили из соли хлорида золота (III) марки «хч». Титр раствора установили потенциометрический с помощью соли Мора.

Научная новизна. Разработанные новые методы экстракционно-спектрофотометрического и атомно-абсорбционного определения золота (III), отличающиеся от существующих избирательностью, чувствительностью, простотой и экспрессностью, рекомендуются для анализа производственных растворах, сточных вод, руд, концентратов, пород и других сложных по химическому составу материалов без отделения сопутствующих ионов непосредственно в органической фазе.

Полученные данные. В результате исследования разработаны новые избирательные, чувствительные, простые и экспрессные методы экстракционно-спектрофотометрического и атомноабсорбционного определения золота (III) непосредственного в органического фазе с применением инертных органических

растворителей.

Ключевые слова: экстракция, инертные, комплексные, избирательные, чувствительные, экстракционно-спектрофотометрические, атомно-абсорбционные.

Особенности:

- выявлен гидратно-сольватный механизм избирательной экстракции золота (III) с применением инертных органических растворителей;
- определен состав хлоридного комплекса золота (III) методом сдвига равновесия;
- сделаны выводы о повышении селективности и чувствительности методов определения элементов.

Введение. Высокая чувствительность фотометрических определений с применением трифенилметановых красителей [1] делают их ценным для определения следовых количеств элементов. Обладая высокой чувствительностью, все эти реагенты не избирательны.

В работе [2] изучено комплексообразование золота (III) с азореагентом и установлена зависимость оптической плотности от pH среды, состава буферных растворов, определен состав комплекса Me:R молярный коэффициент светопоглощения комплекса и другие физико-химические характеристики, изучено влияние посторонних ионов и оптимизированы условия селективного определения золота (III) в присутствии сопутствующих элементов. Установлено, что определению золота (III) мешали многие сопутствующие ионы в больших кратных количествах.

Предложен новый высокочувствительный реагент 2-[2-(4-метоксифенилоамино)-винил]-1,3,3-триметил-3Н-индолия для спектрофотометрического и атомно-абсорбционного определения золота [3]. Этот метод обладает высокой чувствительностью, но недостаточно избирателен, так как определению золота мешают многие сопутствующие ионы ртути, серебра, платины, палладия, таллия, железа и алюминия. Мешающие влияния ионов устраняют маскированием.

Для комплексообразования редкоземельных элементов применяют антраноловую кислоту [4]. Обладая высокой чувствительностью, однако этот реагент является не избирательным.

Высокая чувствительность и селективность делают атомно-абсорбционный метод одним из перспективных в аналитической химии золота. Для определения используют резонансную линию 242,8 нм. Высокой чувствительности определения достигают подбором режима подачи раствора в пламя горелки и концентрированием золота; селективность повышают отделением золота. Отмечается [5], что на чувствительность и правильность определения влияет температура пламени горелки. Показано [6], что при определении золота в отходящих газах пламени чувствительность увеличивается в 8 раз. Чувствительность определения повышают также использованием ацетилен-воздушного пламени [7].

Для концентрирования золота чаще всего пользуются экстрагированием золота метилизобутилкетона [8]. Значительно реже золото экстрагируют изоамиловым спиртом [9]. Авторы [9] повышали чувствительность определения золота в 10-20 раз экстрагированием золота изоамиловым спиртом из растворов, содержащих

диэтилдитиокарбонат и иодид калия. Метод позволяет определять золотое чувствительностью 0,01 мкг/мл.

Разработан метод избирательного экстракционно-спектрофотометрического определения золота (III) непосредственно в органической фазе [10]. В этом методе в условиях экстракции золота (III) определению не мешали многие посторонние ионы в больших кратных количествах. Частично экстрагируются ионы таллия и сурьмы. Мешающие влияния этих ионов устраняют маскированием.

Для повышения селективности методов определения элементов применяют экстракцию бесцветных комплексов элементов инертными органическими растворителями с последующим добавлением к экстракту органических красителей и комплексообразованием их непосредственно в органической фазе [11-13].

В настоящей работе обсуждается новый селективный, простой метод, основанный на экстракции хлоридного комплекса золота (III) инертными органическими растворителями и определении его непосредственно в органической фазе.

Методы и материалы. Исходный раствор золота (III) готовили из соли хлорида золота (III) марки «хч». Титр раствора устанавливали потенциометрически с помощью соли Мора [1]. Спектры хлоридного комплекса золота снимали на спектрофотометре СФ-26. Оптические плотности комплексов измеряли также на спектрофотометре СФ-26 и на атомно-абсорбционном спектрофотометре PerkinElmer Analyst 600.

Результаты и обсуждение. Исследования показали, что золото (III) из сильноокислых растворов в присутствии хлорид-ионов и диметилформаида (ДМФА) избирательно экстрагируется хлороформом (бензолом). Исследование экстракции золота (III) хлороформом в зависимости от концентрации ионов водорода, хлорид-ионов и ДМФА показало, что оптимальными условиями экстракции золота (III) являются: 0,5-6,0 г-ион/лН⁺- ионов, 0,06-2,5 г-ион/л хлорид-ионов; 0,13-0,26 моль/л ДМФА, время встряхивания фаз 5-10 сек. В указанных оптимальных условиях определен состав экстрагирующегося хлоридного комплекса золота (III) методом сдвига равновесия [14]. Для этого изучена зависимость экстракции золота (III) от концентрации: 1) водород-ионов (0,03-0,96 г-ион/л) при постоянных концентрациях ДМФА (20%), хлорид-ионов (1,0 г-ион/л) и ионной силе ($\mu = 1,3$), создаваемой добавлением необходимого количества раствора NaCl; 2) хлорид-ионов (0,01 - 0,34 г-ион/л), при постоянных концентрациях водород-ионов (1,0 г-ион/л), ДМФА (20%) и ионной силе ($\mu = 1,3$); 3) ДМФА (от 5,0 - 13% (по объёму)), при постоянных концентрациях водород-ионов (1,0 г-ион/л), хлорид-ионов (1,0 г-ион/л) и ионной силе ($\mu = 1,3$).

Концентрацию золота в экстракте определяли спектрофотометрическим методом. Полученные данные приведены в таблицах 1 - 3 и на рисунках 1 - 3 в билогорифмических координатах:

$\Delta D_{\text{ДМФА}} \sim \Delta C_{\text{Н}^+} \rightarrow \Delta D_{\text{ДМФА}} \sim \Delta C_{\text{Cl}^-} \Delta D_{\text{ДМФА}} - \Delta C_{\text{ДМФА}}$ (где, D - коэффициент распределения, C - равновесная концентрация, моль). Наблюдается прямолинейная зависимость с тангенсами угла наклона прямых, равными 1,4,3.

Таблица 1. Определение числа ТГ-ионов, участвующих в экстракции золота

хлороформом. $A_{np}=0.57$; $C_{Au}=0.9TШ^5M$

C_{H^+}, M	A	$D = \frac{A}{A_{np} - A}$	lgD	lgC_{H^+}
0.015	0.340	1.100	0.040	1.820
0.030	0.400	2.350	0.372	1.580
0.60	0.470	4.700	0.671	1.320
0.119	0.510	8.500	0.930	0.919
0.340	0.540	18.000	1.360	0.630
0.260	0.550	27.500	1.440	0.440

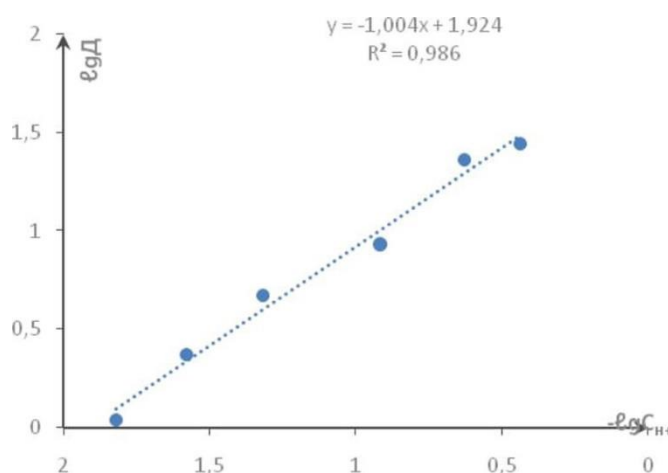


Рис.1. Определение молярных соотношений $A_{и}$: ТГ-ионовметодом сдвига равновесия при экстракции хлороформом, $V_0=10$ мл б =1см

Таблица 2. Определение числа хлорид-ионов, участвующих в экстракции золота хлороформом. $A_p=0.57$; $C_{Au}=0.9T10^5M$

C_{Cl^-}, M	A	$D = \frac{A}{A_{np} - A}$	lgD	lgC_{Cl^-}
0.015	0.080	0.160	0.790	1.819
0.019	0.180	0.450	0.350	1.690
0.035	0.260	0.810	0.090	1.600
0.030	0.360	1.630	0.310	1.530
0.035	0.419	2.630	0.419	1.450
0.040	0.500	6.250	0.790	1.390
0.045	0.540	13.500	1.130	1.340
0.050	0.560	38.000	1.440	1.260

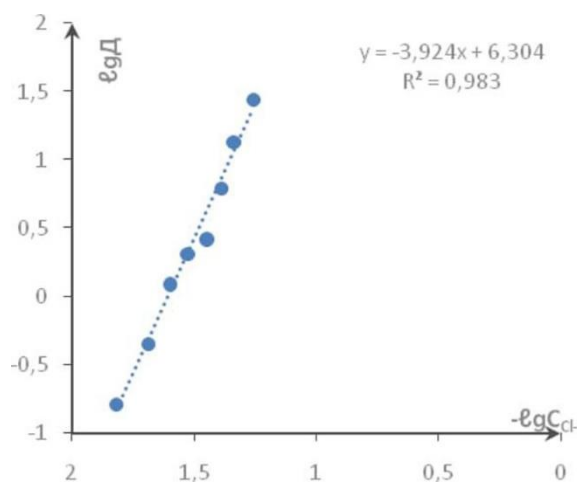


Рис. 2. Определение молярных соотношений Ли: СГ методом сдвига равновесия при экстракции хлороформом, $V_0=10$ мл $C=1$ см

Таблица 3. Определение числа молекул ДМФЛ, участвующих в экстракции золота хлороформом. $A_{пр}=0,57$; $CAЧ=0,91 \cdot 10^{15}M$

C_{DMFL}, M	A	$D = \frac{A}{A_{пр} - A}$	lgD	$-lgC_{DMFL}$
0.519	0.135	0.310	-0.508	0.285
0.789	0.280	0.960	-0.0177	0.103
0.909	0.340	1.480	0.170	0.040
1.039	0.390	3.160	0.499	-0.016
1.169	0.440	3.380	0.530	-0.067
1.300	0.480	5.300	0.724	-0.113

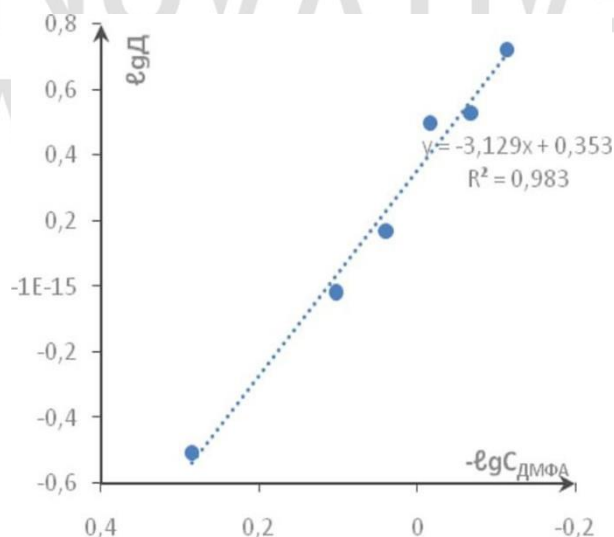
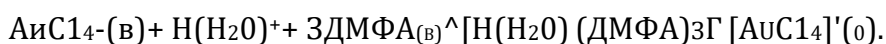


Рис. 3. Определение молярных соотношений A_{DMFL} методом сдвига равновесия при экстракции хлороформом

Следовательно, золото (III) извлекается хлороформом в виде НАиСЦ; сольватное число НАиСЦ в экстракте равно 3.

Число молекулы воды, связанное с НАиСЦ в хлороформе, определённое методом К.Фишера [15], равно 1.

Следовательно, при экстракции золота (III) хлороформом гидратируется 1 молекула воды. Учитывая это, механизм экстракции золота (III) можно представить уравнением:



Таким образом установлено, что хлоридный комплекс золота (III) в присутствии ДМФА экстрагируется хлороформом по гидратно-сольватному механизму [16].

Изучена устойчивость экстракта хлоридного комплекса золота (III) во времени. Найдено, что хлороформный экстракт золота (III) устойчив более 3 суток. Максимум светопоглощения хлоридного комплекса золота (III) находится при 3Юнм. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса при этом составляет $6,58 \cdot 10^3$. Хлоридный комплекс золота (III) в экстракте подчиняется закону Бера в широком интервале концентраций 10 - 1000 мкг золота в 10 мл экстракта. Построены три градуированных графика в интервалах 10 - 100, 100 - 500, 500 - 1000 мкг золота. Оптическую плотность комплексов измеряли в кюветах 20,10,5 мм. Воспроизводимость определений находится в пределах 2-5 %.

При равных объёмах водной и органической фаз извлечение золота (III) при однократной экстракции составляет 99,9% и не изменяется до соотношения объёмов фаз 50:1.

Регулированием соотношения объёмов фаз в интервалах (1 - 50): 1 можно сочетать экстракционное отделение с концентрированием золота и снизить предел его обнаружения до 0,02 мг/л (экстракционно-спектрофотометрический вариант определения) и 0,06 мкг/л (определение непосредственно в экстрактах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии).

Методика определения золота в чистых растворах.

В мерные цилиндры ёмкостью 25 мл с притёртой пробкой вносят анализируемый раствор, содержащий 10-1000 мкг золота (III), разбавляют до 7 мл дистиллированной водой, приливают 1 мл HCl ($d = 1,19$), 2 мл ДМФА, 10 мл хлороформа и встряхивают 5-10 сек. Затем смесь переливают в делительную воронку, экстракт фильтруют в кювету через фильтровальную бумагу и измеряют оптическую плотность экстрактов на спектрофотометре СФ-26 при 3Юнм относительно холостого опыта. При измерениях методом атомно-абсорбционной спектрометрии 20 мкл деленного экстракта помещали в графитовую кювету и далее измеряли величину абсорбции при 242,8 нм на атомноабсорбционном спектрофотометре АAnalyst 600 при оптимизированных параметрах и температурновременной программе нагревания атомизатора (табл.4).

Таблица 4. Температурно-временная программа нагрева атомизатора

Шаг программы	Температура, DC	Время достижения	Время выдержки, сек	Расход внутреннего
1	ПО	1	25	250
2	130	5	10	250
3	800	10	10	250
4	1800	0	2	0
5	2415	1	3	250

В промышленных образцах и минеральном сырье золото встречается в смесях со многими элементами. Для выявления возможности определения золота из сложных по химическому составу образцов было изучено влияние посторонних ионов. Методика определения золота в присутствии посторонних ионов такая же, что и при определении его в чистых растворах с той лишь разницей, что в определяемый раствор предварительно добавляли определённые количества посторонних ионов или соединений и в отдельных случаях, по необходимости, добавляли маскирующие агенты и однократно промывали экстракт промывочным раствором, состоящим из 1 МНС1 и 20% ДМФА. В условиях экстракции золота (III) частично экстрагируются ионы таллия (III) и сурьмы (V), однако небольшие количества этих ионов не мешают определению золота. Мешающие влияния таллия (III) и сурьмы (V) в больших кратных количествах устраняют добавлением в экстракционную смесь тионалида и винной кислоты соответственно. Результаты определения золота (III) в присутствии посторонних ионов, где ошибка определения не превышает 2 - 5 % приведены в таблице 5.

Для выяснения возможности определения золота в различных объектах нами проведен анализ производственных растворов, концентратов и пород Алмалыкского горно-металлургического комбината без отделения сопутствующих элементов непосредственно в органической фазе.

При определении золота в производственных растворах (табл. 6) отбирали аликвотную часть раствора (1-2мл) и дальнейший анализ проводили как при анализе чистых растворов золота, включая однократное промывание промывочным раствором, содержащим 1М НС1 и 0,2 МДМФА.

Таблица 5. Определение золота (III) в присутствии посторонних ионов (взято 100 мкг золота)

м	M/Au	м	M/Au	M	M/Au	M	M/Au
Ag (I)	200	Mn (II)	10000	Cr (III)	2000	W(VI)	2000 ²
Ag (I)		Cd (II)	8000	Ti (IV)	1500	Mo(VI)	1500
Pb(II)	200	Hк (II)	1000	Sn (IV)	5000	Te(VI)	3000
Pb(II)	2000 ³	Bi (III)	2000	Pt(IV)	200	Os(VIII)	5000
Zn (II)	50000	Fe (III)	3000	Se(IV)	300	NaF	5000
Ca (II)	20000	Iu(III)	1500	Zr(IV)	1500	NO ₃ -	6000
Ba (II)	20000	Al (III)	1500	Sb(V)	150	PO ₄ ³⁻	2000
Си (II)	2000	Ga (III)	1000	Sb(V)	3000 ²	винная кислота	10000
Ni(II)	3000	La(III)	2000	As(V)	2000	Лимонная кислота	10000
Co (II)	3500	Tl (III)	100	U(VI)	1000	тионалид	10000
Pd (II)	200	Tl (III)	1000 ¹	W(VI)	150		
Be(II)	200	Th(IV)	2000	Mn (VII)	100		

где, М - ион или соединение; М/Аи - допустимое отношение к золоту по массе; 1 - в присутствии 100 мг тионалида; 2 - в присутствии 0,2 г винной кислоты; 3 - после нагревания раствора с осадком на водяной бане в течение 2-3 мин.

Таблица 6. Определение золота в производственных растворах
($n = 4; p = 0,95$)

Содержание золота в производственном растворе, мг/л	Найдено Q,") золота, мг/л	Сг		-100x
1.60	1.55	0.0160	± 0.039	± 2.50
15.20	15.30	0.0094	± 0.220	± 1.50
45.00	45.50	0.0056	± 0.410	± 0.990
101.00	101.60	0.0075	± 1.220	± 1.20
142.50	142.30	0.0094	± 2.134	± 1.50

При анализе концентратов и пород (табл.7) прокалённую при 600-650 °С в течение 1,5 часа - веску (5-10 г) помещают в коническую колбу на 250 мл, приливают 30-60 мл смеси соляной (пл. 1.19) и азотной (пл. 1.4) кислот (3:1) и выпаривают до влажных солей. Затем добавляют 10-20 мл этой же смеси кислот и снова выпаривают до влажных солей, затем наливают 20-30 мл 1 М HCl и кипятят 5 - 10 мин. Раствор охлаждают и отфильтровывают в мерную колбу на 50 или 100 мл, затем фильтрат разбавляют 1 М HNO₃ до метки и из аликвоты раствора определяют содержание золота (111) по методике определения золота в чистых растворах.

Таблица 7. Результаты определения золота (III) в концентратах и породах при экстракции хлороформом ($n = 4; p = 0.95$)

Образец	Содержание Аи, г/т	Найдено Au, г/т	Сг	x	
Концентрат	50.00	51.20	0.034	± 2.780	± 5.42
Концентрат	37.50	96.50	0.022	± 1.277	± 3.50
Концентрат	22.00	21.60	0.028	± 0.972	± 4.50
Порода	8.30	7.60	0.036	± 0.441	± 4.80
Порода	5.60	5.15	0.041	± 0.334	± 6.50

Таким образом, проведённое нами исследование позволяет заключить, что малая избирательность определений металлоионов с применением основных красителей, также как и при применении других органических реагентов, при комплексообразовании в водной фазе является основным недостатком существующих методов.

В наших исследованиях большое внимание было уделено способам повышения избирательности и чувствительности определений, так как эти аналитические характеристики играют важную роль в практике аналитической химии. Нами исследованы условия избирательной экстракции хлоридного комплекса золота в присутствии ДМФА инертными органическими растворителями и определения его непосредственно в органической фазе без отделения сопутствующих элементов.

Исследования показали, что золото (III) из сильнокислой среды в присутствии хлорид-ионов и ДМФА избирательно экстрагируется хлороформом. При 5-10

секундном встряхивании фаз золото (III) извлекается на 99,9% без изменений до соотношения объёмов фаз 50:1.

В этих оптимальных условиях совместно с золотом частично экстрагируются таллий (III), сурьма (V) и мешают определению. Однако, мешающие влияния таллия и сурьмы устраняют добавлением в экстракционную смесь маскирующих агентов.

Изучение состава экстрагирующегося хлоридного комплекса золота (III) показало, что хлоридный комплекс золота (III) экстрагируется по гидратно-сольватному механизму. Хлоридные комплексы золота (III) в экстракте устойчивы в течении длительного времени и подчиняются закону Вера в широком интервале егоконцентраций. Методы ценны ещё и тем, что после извлечения золота в органической фазе появляется возможность образования комплексов с более чувствительными органическими реагентами, которые из-за низкой избирательности не получили широкого применения.

Заключение. В результате исследования разработаны новые высокоизбирательные, ускоренные простые методы экстракционно-спектрофотометрического и атомно-абсорбционного определения золота непосредственно в органической фазе. Установлено, что золото (III) экстрагируется хлороформом из сильноокислой среды в присутствии хлорид-ионов и ДМФА по гидратно-сольватному механизму. Изучено влияние посторонних ионов, которые не мешают определению золота в больших кратных количествах. Разработанные методы применены к анализу производственных растворов, концентратов и пород без отделения сопутствующих элементов. Методы отличаются простотой выполнения, высокой избирательностью, чувствительностью и экспрессностью.

Таким образом, разработанные методы экстракционно-спектрофотометрического и атомноабсорбционного определения золота рекомендуются для анализа производственных растворов, сточных вод, концентратов, руд, пород и других сложных по химическому составу материалов без отделения сопутствующих элементов непосредственно в органической фазе.

Список литературы:

1. Бусев А.И., Иванов В.М. Analiticheskayakhimiyazolota. М.: Наука, 1973.-С.122, 263с.
2. Махмодалиев С.Б., Сманова З.А., Яхшиева З.З., Жураев И.И. Установление состава комплекса по методу изомолярных серий при определении золота //Журн. Химия. «Молодой учёный»-2017. - № 29(163). С.3-5.
3. Сербин Р., Базель Я.Р., Андрух В. Балог И.С. Экстракционное отделение, концентрирование и определение золота в виде ионного ассоциата с хлоридом 2-[2(4-метоксифенилоамино) винил] -1,3,3-триметил- 3Н- индолия спектрофотометрическим и атомно-абсорбционным методами. Журнал анал. Химии -2011. Том 66, №9.- С.916-922.
4. Турбанов А.И., Юсуфова С. С. Исследование коомплексообразования редкоземельных элементов с антраноловой кислотой. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, г. Баку, Азербайджанский государственный

- педагогический университет. 2015. -№ 10.
5. Lockyer R., Hames G.E. Analyst, 84, 385 (1959).
 6. Зелюкова Ю.В, Полуэктов И.С. Ж. аналит.химии, 18, 435 (1963).
 7. Skewes H.R. Proc. Australas Inst. Mining and Metallurgy, No. 211,217 (1964); РЖХим, 1965, 19Г142.
 8. Law S.L., Green T.E. Analyt. Chem., 41, 2008 (1969).
 9. Михайлова Г.П., Баранов С.В., Александров В.В., Резепина В.А. Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 121.
 10. Турабджанов С.М., Рахимова Л.С., Отакузиева В.У., Каюмова И.К., Понамарёва Т.В., Гиясов Ш.А. Избирательное экстракционно-спектрофотометрическое определение золота (III) непосредственно в органической фазе. Москва, Изд-во: Химия и биология, 2019, Вып.: 8(62). С.22-29. К. Рахматуллаев, А.Ш.Гиясов. Экстракция таллия (III) в присутствии хлорид-ионов иди- метилформамида и его комплексообразование с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в органической фазе//Известия вузов. Химияи хим. технология.-1984.-Т.27.-Высш.9.-С. 1028-1031.
 11. Турабджанов С.М., Гиясов Ш.А., Рахимова Л.С., Бекназарова И.К. Современный экоаналитический экстракционно-спектрофотометрический метод определения меди с 1 - (2- пиридилазо) - 2-нафталом (ПАН) // Журнал Химическая технология. Москва 2018.Т.19. №11 .С.523-530. (WebofScience)
 12. Турабджанов С.М., Отакузиева В.У., Гиясов Ш.А., Рахматуллаева Н.Т., Рахимова Л.С., Экстракционно-фотометрическое определение висмута (III) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. -Ташкент 2019. №2 (С.66-72).
 13. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим методам анализа.-Л.:Химия, 1986. -С.244-251.
 14. Денеш И. Очистка растворителей//Титрование в неводных средах.-М.:Мир. 1971.-С. 131.
 15. Ю.А.Золотов, Б.З. Иофа, Л.К.Чучалин. Экстракция галогенидных комплексов металлов.-М.:Наука.-1979.-С.29,59,153-158.