



УДК 543.432:543.33

Микроколичественное определение золота в растворе и на полимерном носителе с помощью азореагента 4-(2-N-метиланабазиназо)-м-фенилдиамина

Сманова З.А., Савичева С.В.

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан

Поступила в редакцию 17.02.2012 г.

Аннотация

Показана возможность использования полиакрилонитрильного волокна, модифицированного гексаметилендиамином, в качестве носителя для иммобилизации золота с 4-(2-N-метиланабазиназо)-м-фенилдиамином (МАФДА). Оптимизированы условия сорбции в виде комплекса с ионами золота. Разработана сорбционно-фотометрическая методика определения золота в модельных смесях ($Sr < 0.045$).

Ключевые слова: иммобилизация, сорбция, золото, полиакрилонитрильное волокно

The possibility of using acrylic fiber-modified hexamethylene diamine, as a carrier for the immobilization of gold with 4 - (2-N-metilanabazinazo)-m-fenildiaminom (MAFDA). Sorption conditions were optimized in the form of complex ions of gold. Developed sorption-photometric method for determination of gold in model mixtures ($Sr < 0.045$).

Keywords: acrylic fiber, immobilization, sorption, gold

Введение

Необходимость изучения распространения платиновых металлов и золота в природе для решения важных геохимических, геологических, технических и народнохозяйственных проблем, а также установления форм их нахождения в основных промышленных источниках требует разработки методов их определения в большом числе разнообразных природных объектов: метеоритах, горных породах и рудах силикатного характера, сульфидных медно-никелевых рудах, минералах, связанных с ультраосновными и основными породами [1-2].

Известно [3-4], что платиновые металлы и золото в природных материалах обычно сопутствуют друг другу. Как правило, они встречаются в металлическом состоянии в виде многочисленных природных сплавов, содержащих также железо, никель, кобальт и другие металлы.

Вместе с самородной платиной встречаются также и металлический палладий и платинистый иридий – природный сплав, состоящий из платины и иридия в различных их соотношениях. В природе платиновые элементы существуют также и в виде соединений с мышьяком, серой и сурьмой. Такие минералы обнаружены, главным образом, в медно-никелевых сульфидных рудах.

Аналізу платинових металів і золота піддаються численні продукти і напівпродукти переробки мідного сировини: мідні і мідно-нікелеві шлами; продукти аффінажу; чисті метали і сплави благородних металів, застосовувані в різних областях техніки, ювелірному, зубопротезному і зуболікарському справі; предмети, покриті платиновими металами, каталізатори, стічні води і інші.

Перераховані об'єкти дослідження показують, що хімікам, працюючим в області аналізу благородних металів, доводиться мати справу з широким діапазоном концентрацій платинових металів і золота в матеріалах з різними співвідношеннями компонентів в них.

Аналіз різних природних об'єктів і промислових матеріалів на визначення благородних металів належить до складніших розділів аналітичної, фізичної і електрохімії і в світлі піднятих в роботі актуальних проблем, стає важливим і необхідним удосконалення існуючих і розробка нових більш ефективних методів визначення платинових металів і золота з покращеними метрологічними характеристиками.

В останнє час, незважаючи на велике розвиток цілого ряду фізико-хімічних методів, відрізняються великою вибірковістю по порівнянню з хімічними методами, не завжди вдається безпосередньо визначати багато елементів в складних сумісях. Розв'язання цієї задачі в багатьох випадках залежить від попереднього розділення і концентрування, які успішно можуть бути проведені екстракцією, заснованою на різному розподілі компонентів в системі неводний розчинник – вода. Розповсюдженню методу екстракції сприяло з'явлення ряду теоретичних робіт, присвячених фізико-хімічному дослідженню цього процесу. Метод дозволяє розділяти речовини, сильно відрізняються по концентрації, тому в даний час він знає широке застосування в практиці робіт аналітичних лабораторій.

В даний час в цьому аспекті особливе місце займають сорбційні методи, які дозволяють селективно визначити вміст золота. В роботі [5] запропоновані сорбенти на основі органічних і неорганічних полімерів. Одним з перспективних методів визначення золота є хемосорбція в вигляді стійких хелатів, отриманих на різних полімерних носіях.

Метою роботи стало сорбційно-фотометричне визначення золота з 4-(2-*N*-метиланабазиназо)-*m*-фенілдіаміном (МАФДА), іммобілізованим на волокнистому полімерному носії.

Експеримент

Розчини, реагенти і сорбенти. Стандартний розчин золота готували розчиненням точної ваги металічного золота в сумі азотної і хлористоводородної кислот з наступним його розбавленням дистильованою водою. Розчини солей металів (0.1 і 0.01 М) готували по відомих в літературі методикам [8]. Робочі ж розчини відповідних металів отримували перед виконанням дослідження розбавленням більш концентрованих. Серію буферних розчинів готували з 1.0 М HCl, NaOH, NH₄Cl, NH₄OH, HAc і NaAc [9].

В якості носія, для іммобілізації, використовували сорбент поліакрилонітрильного типу, модифікований гідроксиламіном (СМА-1). Носій використовували в формі дисків, діаметром 2 см і масою 30 мг. МАФДА-реагент, синтезований на кафедрі неорганічної і аналітичної хімії

НУУз, является наиболее чувствительным и достаточно избирательным реагентом для фотометрического определения золота, палладия, меди, цинка и кобальта. Растворы реагента МАФДА были приготовлены растворением его необходимой навески в этиловом спирте с концентрацией, равной $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Аппаратура. Спектры поглощения реагента и его металлокомплекса с золотом(II) регистрировали на спектрофотометрах СФ-46 и КФК-3, а спектры отражения - на колориметре «Пульсар» производства ОКБА «Химавтоматика» (г. Чирчик, Узбекистан), снимающий за одну вспышку импульсной лампы спектры отражения на 24 фиксируемых длинах волн в видимой области спектра (380-720). Необходимое значение pH устанавливали с помощью pH метра pH/mV/TEMP METER P25 «EcoMet» Корейского производства.

Методика проведения исследования. Работу проводили в статическом и динамическом режимах. В статическом режиме в колбы на 50.0 мл вводили по 10.0 мл 0.05 % раствора реагента (pH 6-7) добавляли определенное количество золота, опускали диск носителя, перемешивали в течение 5-8 мин. Придерживая стеклянной палочкой носитель, сливали оставшийся комплекс, промывали дистиллированной водой и снимали спектры отражения. В динамическом же режиме через диск со скоростью 10 мл/мин пропускали анализируемый раствор золота с МАФДА, а затем приступали к проведению исследования.

Обсуждение результатов

В качестве носителя для иммобилизации комплекса золота с МАФДА опробованы волокнистые материалы, модифицированные различными анионообменными группами. Наилучший аналитический эффект достигнут при сорбции комплекса на волокнистом носителе, модифицированном гидроксиламином (СМА-1). При этом установлено, что на таком носителе комплекс золота с МАФДА достаточно прочно удерживается и поэтому для дальнейших исследований выбрана система СМА-1 – МАФДА-Au. Реагент МАФДА представляет собой порошок красно-коричневого цвета, хорошо растворимый в воде и избирательный по отношению к ионам некоторых металлов. В кислой среде он взаимодействует с ионами кобальта, меди, золота и др.

Количество иммобилизованного комплекса определяли фотометрическим методом по его остаточной концентрации в промывных водах. При изучении степени удерживания МАФДА-Au на СМА-1, в диапазоне pH 1-7, выход его составляет 85-95 %.

Влияние концентрации и времени сорбции комплекса изучено в диапазоне $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М МАФДА и 3-30 мин., соответственно. Эксперименты показали, что реакция золота(II) с МАФДА на твердом сорбенте более контрастна, чем в растворе ($\Delta\lambda=110$ нм).

При пропускании через диски иммобилизованного реагента растворов золота с различными объемами получены близкие по точности результаты (табл.1). Нами показано, что объем анализируемого раствора в определенных количествах не оказывает существенного влияния на степень извлечения металла и коэффициент концентрирования.

При сравнении результатов анализа, полученных в растворе и на иммобилизованном сорбенте показано, что при иммобилизации pH комплексобразования сдвигается в более кислую область и предел обнаружения увеличивается на порядок (табл.2).

Таблица 1. Результаты определения комплекса МАФДА-Аи из различных объемов (С_{ме} =21 мкг, n=5, P=0,95)

V, мл	МАФДА-СМА-1-Аи		
	Найдено, мкг	Коэффициент концентрирования, %	F(ΔR) (коэффициент отражения)
25	20.96	99.0	1.213
50	20.94	96.5	1.178
75	20.86	93.5	1.164
100	20.87	91.75	1.153
150	20.86	90.0	1.147
200	20.75	85.8	1.134
500	20.70	85.00	1.128

Таблица 2. Свойства комплекса МАФДА-Аи в растворе и на носителе

Соотношение МАФДА : Аи, мл		λ _{мах} , нм				ε	
В растворе	На носителе	МАФДА		Комплекса		В раств.	На носит.
		В раств.	На носит.	В раств.	На носит.		
1:1	1:1	440	440	400	400	4.9·10 ⁵	4.9·10 ⁵

Методика определения золота в модельных смесях. В мерную колбу на 50 мл вводят раствор пробы, содержащей 2-50 мкг металла, добавляют буферную смесь с рН равным 5,2, 5 мл маскирующей смеси и раствор реагента пропускают через носитель со скоростью 10 мл/мин. Содержание золота определяют по градуировочному графику, построенному в координатах F=f(C). Относительное стандартное отклонение (Sr) не превышает 0.045 (табл.3).

Таблица 3. Определение золота в модельных смесях (n=5, P=0,95)

№	Состав смеси, мкг	Найдено золота, (мкг)	S	Sr
1	Au(5,00)+ Pd(5,00)	4.92	0.16	0.032
2	Au(5,00)+ Pd(5,00)+Cu(4,00)	4.87	0.22	0.045
3	Au(5,00)+ Pd(5,00)+Cu(8,00)+Co(10,00)	4.97	0.17	0.034

В результате проведенного исследования предложена система СМА-1 - МАФДА в качестве чувствительного слоя сенсорного датчика на ионы золота. Она применима для определения золота в образцах некоторых промышленных зон.

Список литературы

1. Мясоедова Г.В., Большакова Л.И., Савин С.Б. Хелатные сорбенты на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом. // Журн. аналит. химии, 1988, т.43, №12, С.17-21.
2. Билиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. М.: Мир, 1969. ч.1 С 267-272.

3. Шмидт В.С. Экстракция аминами. М.: Атомиздат, 1980. с 311-314.
4. Ковалёв И.А., Цизин Г.И., Формановский А.А. и др. Динамическое сорбционное концентрирование микроэлементов в неорганическом анализе. //Журн. неорг. химии. 1995. Т.40. №5. С.828-832.
5. Золотов Ю.А., Иванов В.М. Химические тест-методы анализа. Москва. Едиториал УФСС, 2002. 304 с.
6. Мясоедова Г.В., Никашина В.А., Молочникова Н.П. Свойства новых типов волокнистых сорбентов с амидоксимными и гидразиновыми группами // Журн. аналит. химии, 2000. Т.55. №6. С.611-615.
7. Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б. Тест-метод определения ртути(II), кадмия, свинца из одной пробы на волокнистом сорбенте ПАНВ-АВ-17. //Журн. аналит. химии, 2006. Т.61. №8. С.880-885.
8. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Химия. 1962. С. 213-214.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1979. 480 с.

Сманова З.А. – доцент кафедры неорганической и аналитической химии химического факультета Национального университета Узбекистана

Савичева С.В. – аспирант кафедры неорганической и аналитической химии химического факультета Национального университета Узбекистана, Ташкент

Smanova Z.A. – Associate Professor, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Department of Chemistry, National University of Uzbekistan, Tashkent, e-mail: zulayho1970@mail.ru

Savicheva S.V – graduate Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Department of Chemistry, National University of Uzbekistan, Tashkent