

УДК 546.593:542.61

Н.Д. Долгова*, Ф.Б. Сыдыкова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: natalya_dolgova_@mail.ru

Экстракция золота аламином 336 и алкиланилином из солянокислых растворов

Изучена экстракция золота аламином 336 и алкиланилином из солянокислых растворов. Показано, что аламин количественно экстрагирует золото в области кислотности водной фазы $\text{pH}=3,0$ – $\text{C}_{\text{HCl}}=3,5$ М при использовании в качестве разбавителя керосина и высших карбоновых кислот в смеси с парафином. Установлено время количественной экстракции золота: аламином – 3 минуты, алкиланилином – 5 минут, независимо от выбора разбавителя. Предложен состав экстрагируемого комплекса и схема процесса экстракции золота аламином. Экстракцию золота 5%-аламин-ВКК-парафином можно использовать для разработки комбинированной экстракционно-рентгенофлуоресцентной методики определения золота, так как полученные твердые экстракты отвечают требованиям, предъявляемым к образцам-излучателям в рентгенофлуоресцентном анализе. Градуировочная характеристика линейна в диапазоне содержаний золота в образцах-излучателях 0,006-0,17 % масс.

Ключевые слова: экстракция, золото, аламин 336, алкиланилин, рентгенофлуоресцентный анализ.

N.D. Dolgova, F.B. Sydykova

Extraction of gold with 336 Alamin and Alkylaniline from hydrochloric acid solutions

The extraction of gold with 336 Alamin and Alkylaniline from hydrochloric acid solutions was studied. Shown that Alamin extracts gold quantitatively in the field of acidity of the aqueous phase $\text{pH}=3,0$ – $\text{C}_{\text{HCl}}=3,5$ M when used as diluents of kerosene and higher carboxylic acids in admixture with paraffin. The time of quantitative extraction of gold: with Alamin – 3 minutes, with Alkylaniline – 5 minutes, regardless of the choice of diluent. The composition of the extracted complex and scheme of gold extraction process with Alamin was proposed. Extraction of gold with 5%- Alamin-HCA-paraffin can be used for development of a combined extraction – X-ray fluorescence technique for determination of gold because the resulting solids extracts meet the requirements imposed on emitters samples in X-ray fluorescence analysis. Calibration characteristic is linear in the range of gold content in the samples emitters 0,006-0,17 wt%.

Keywords: extraction, (aurum) gold, 336 Alamin, Alkylaniline, X-ray fluorescence analysis.

Н.Д. Долгова, Ф.Б. Сыдыкова

Тұз қышқылдары ерітінділерінен аламин 336 және алкиланилин арқылы алтынның экстракциясы

Тұз қышқылдары ерітінділерінен аламин 336 және алкиланилин арқылы алтынның экстракциясы зерттелді. Аламиннің су фазасы қышқылдығының $\text{pH}=3,0$ – $\text{C}_{\text{HCl}}=3,5$ М шамасындағы парафин және жоғарғы карбон қышқылдары бар қоспасындағы жер майының сұйылтқыш ретінде қолданылуымен алтынның экстракциясы көрсетілген. Алтынның есептік экстракциясының уақыты анықталған: аламин арқылы – 3 минут, алкиланилин арқылы – 5 минут, сұйылтқышты таңдауынан тәуелсіз. Экстракцияға ұшырайтын комплекстің құрамы және алтынның аламин арқылы экстракция процесінің сұлбасы ұсынылған. Алтынның 5%-аламин-ЖКҚ-парафин қоспасы арқылы экстракциясын экстракциялық-рентгенфлуоресцентті әдістеменің әзірленуіне пайдалануға болады, өйткені алған қатты сығындылар рентгенфлуоресцентті талдаудың талаптарына сай. Сәулетаратқылары үлгілеріндегі алтын мөлшерінің сызықтық сипаттамасы 0,006-0,17% массалардың диапазонында екені анықталды.

Түйін сөздер: экстракция, алтын, аламин 336, алкиланилин, рентгенфлуоресцентті талдау.

Введение

Инструментальные методы анализа руд и минералов на низкие содержания элементов

должны обладать достаточной точностью и воспроизводимостью, быть простыми в обращении и относительно свободными от помех. Но зачастую многие методы не

обладают достаточной чувствительностью, или аналитический сигнал определяемого элемента зависит от матрицы, следовательно, это приводит к необходимости проведения химического концентрирования перед анализом.

Экстракция в аналитической химии золота используется достаточно широко как для его концентрирования, так и для отделения от сложной матрицы. В некоторых случаях концентрирование расширило пределы применимости инструментальных методов [1]. Высокая полнота и избирательность извлечения золота объясняют широкое использование экстракции его из хлоридных растворов. В частности экстракция из хлоридных растворов применяется для определения золота в рудах и породах, продуктах обогащения, полупродуктах производств цветных металлов, металлах, полупроводниковых материалах, солях, природных водах и других объектах, а также при определении примесей в металлическом золоте [2-5].

Экстракцию золота азотсодержащими реагентами в легкоплавких органических веществах эффективно использовать в сочетании с рентгеноспектральными методами анализа. Поэтому представляет интерес изучение закономерностей экстракционного извлечения золота аламином 336 и алкиланилином в керосине и высших карбоновых кислотах из растворов соляной кислоты.

Эксперимент

Стандартный раствор золота готовили растворением точной навески металлического золота в царской водке. В работе использовали только свежеприготовленные растворы, полученные путем разбавления до нужной концентрации стандартного раствора.

В качестве экстракционных реагентов использовали азотсодержащие органические вещества – аламин 336 (аламин) и алкиланилин (АА). В качестве экстракционных реагентов использовали авиационный керосин и легкоплавкие органические вещества: высшие карбоновые кислоты технической фракции $C_{17} - C_{20}$ (ВКК) и парафин.

Спектрофотометрическое изучение комплексов золота проводили на спектрофотометре LEKI SS1207 UV (Финляндия). Содержание золота в растворе до и после экстракции определяли атомно-абсорбционным методом на атомно-абсорбционном спектрометре AA-6200 SHIMADZU (Japan).

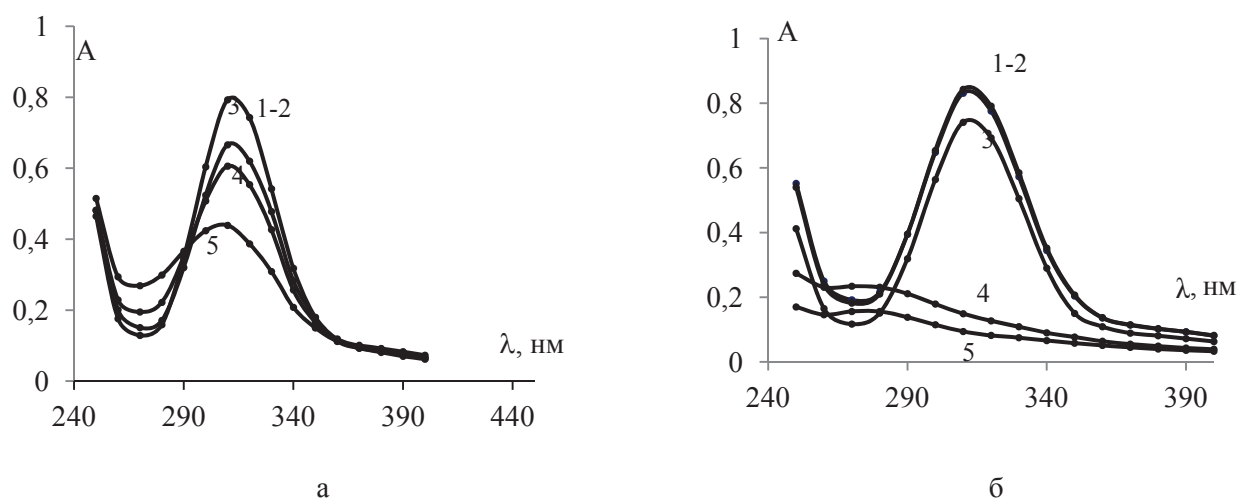
Извлечение золота проводили при непрерывном перемешивании водной и органической фаз в течение 3-5 минут при температуре 70-90°C (разбавитель парафин-ВКК) и при температуре 20°C (разбавитель керосин) без нагревания. Соотношение объемов контактирующих фаз оставалось постоянным $V_0:V_v = 1:10$, концентрация экстракционных реагентов составляла 5%, концентрация золота в исходном растворе – 10 мкг/мл.

Концентрацию ионов водорода контролировали с помощью иономера И-160 со стеклянным электродом ЭСК 10603, стандартизованным по буферным растворам.

Результаты и их обсуждение

Кислотность и солевой состав водной фазы оказывают влияние на форму нахождения золота в растворе и, соответственно, могут влиять на степень его извлечения. В зависимости от кислотности водной фазы и концентрации хлорид-ионов золото находится в водной фазе в виде различных комплексов. Спектрофотометрическое исследование исходных свежеприготовленных водных растворов золота показало, что в кислой среде в интервале $C_{HCl}=3M$, $pH=3,0$ максимум поглощения находится при $\lambda = 310$ нм, который имеет комплекс $AuCl_4^-$ [6] (рисунок 1а). При постоянном содержании золота во всех растворах наблюдается уменьшение оптической плотности с понижением кислотности водной фазы. Константы скорости реакции гидролиза достаточно высоки [6], в данном случае примерно 50 % золота при $pH=3,0$ находится в форме анионного комплекса $AuCl_3OH^-$.

На рисунке 1б представлены спектры поглощения хлоридных комплексов золота в водных растворах через 8 дней после их приготовления.



$C_{Au}=30$ мкг/мл; 1 – $C_{HCl}=3$ М; 2 – $C_{HCl}=1$ М; 3 – $pH=1,0$; 4 – $pH=2,0$; 5 – $pH=3,0$
а – свежеприготовленные, б – 8 дней после приготовления

Рисунок 1 – Электронные спектры поглощения хлоридных комплексов золота в водных растворах

В растворах с концентрацией соляной кислоты 3М и 1М изменения максимума поглощения не наблюдается. Это свидетельствует о сохранении в растворе золота в той же форме, что и в свежеприготовленных, т.е. $[AuCl_4]^-$. Для растворов с $pH=1$ золото также находится в форме $[AuCl_4]^-$ с максимумом при $\lambda = 310$ нм, причем равновесие гидролиза смещено в сторону образования тетрахлораурата. В растворах с $pH=2$ и $pH=3$ наблюдается сдвиг максимумов поглощения в коротковолновую область (275 нм). Таким образом, в этих растворах комплекс $[AuCl_4]^-$ полностью гидролизуются, и золото находится, вероятно, в виде смешанных гидроксохлоридных комплексов. Поэтому все эксперименты по экстракции золота проводили только со свежеприготовленными растворами.

Изучение влияния кислотности водной фазы на извлечение золота экстрагентами аламин-ВКК-парафин, аламин-керосин, АА-ВКК-парафин и АА-керосин проводили при варьировании концентрации соляной кислоты от 0,5 до 3,5 М и значений pH от 0,5 до 3,0. На рисунке 2а представлены зависимости степени извлечения золота аламин-керосин (кривая 1) и АА-керосин (кривая 2) от

равновесных значений pH водной фазы. Оба реагента количественно переводят золото в органическую фазу. Время разделения фаз составляет 15-20 минут, причем водная фаза после извлечения золота АА представляет собой достаточно мутный раствор, требующий стадии фильтрования.

Аламин-ВКК-парафин проявляет лучшую экстракционную способность по сравнению с и АА-ВКК-парафин, в области значений pH 0,5-3,0 извлекает золото на 99,9 % (рисунок 2 б). Данные результаты подтверждены проведением анализа водной фазы после извлечения золота двумя независимыми методами анализа: атомно-абсорбционным и фотометрическим методом. В отличие от третичного амина ароматический амин – алкиланилин – не экстрагирует золото количественно. Наблюдается рост степени извлечения золота с увеличением значений pH . При $pH=0,5$ золото извлекается на 55%, при $pH=1,5-2,2$ извлекается на 70 %, а при $pH=3,0$ степень извлечения составляет 93%. Вероятно это связано с процессами сольватации АА полярными молекулами карбоновых кислот и, как следствие, уменьшением экстракционной способности экстрагента АА-ВКК-парафин по сравнению с АА-керосин.

вручную в течение 3 минут. По окончании экстракции смесь охлаждали до комнатной температуры, а твердый экстракт отделяли. Из полученного экстракта готовили образцы-излучатели. Экстракт расплавляли и заливали в

металлическую ячейку определенного размера и формы, лежащую на гладкой стеклянной поверхности. Приготовленный таким образом образец является твёрдым, компактным, гомогенным, имеющим гладкую поверхность.

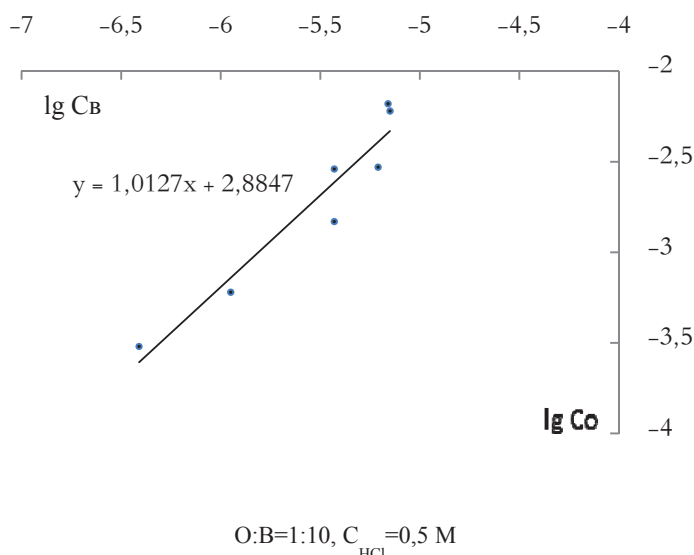


Рисунок 5 – Изотерма экстракции золота 5% аламин-ВКК-парафин

Предварительной стадией определения золота на рентгенофлуоресцентном спектрометре является выбор режимов измерений аналитического сигнала. Для этого проводили качественный анализ подготовленных градуировочных образцов с максимальным и минимальным содержанием золота с минимальной экспозицией (0 сек), получая спектр во всем рабочем диапа-

зоне прибора. Анализ на отдельных участках проводили в соответствии со справочными значениями длин волн, увеличивая экспозицию. Установлено, что элементы, способные оказывать влияние на аналитический сигнал золота, отсутствуют. На рисунке 6 приведена градуировочная зависимость интенсивности аналитического сигнала золота от содержания металла в ГО (%).

I_N

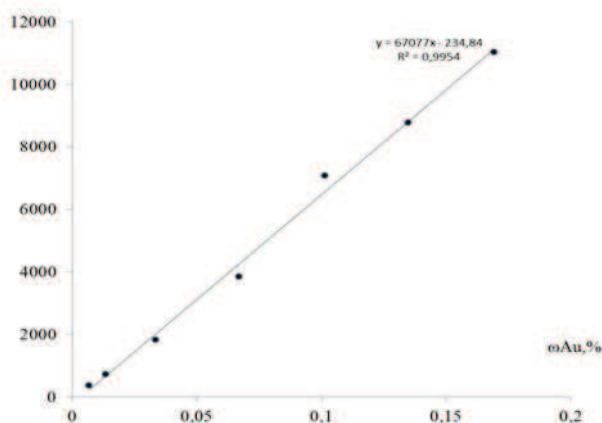


Рисунок 6 – Зависимость интенсивности аналитического сигнала золота от содержания металла в градуировочном образце при его рентгенофлуоресцентном определении

Режимы измерений ГО для установления градуировочной характеристики: кристалл-анализатор – LiF200; сила тока – 0,5 мА; время экспозиции – 30 секунд; аналитическая линия – Au L α 1, порядок 1; длина волны – 1276,5 мÅ; учет дрейфа – Fe K α 1, порядок 1; учет фона – по двум точкам. Измерение интенсивности аналитического сигнала (количество импульсов в секунду) проводили 3 раза для каждого образца. Коэффициент корреляции, представленной на рисунке градуировочной характеристики, составляет 0,9954, что свидетельствует о корреляции между значениями ω_{AuN} (содержание золота) и \bar{I}_N (интенсивность сигнала).

Градуировочная характеристика линейна в диапазоне содержаний золота в образцах-излучателях $6,0 \cdot 10^{-3}$ –0,17 % масс. Для расчета предела обнаружения провели серию анализов фоновых образцов (не содержащего в своем составе золота) и рассчитали среднее значение интенсивности аналитического сигнала, а также стандартное отклонение результатов анализа ($n=15$).

Предел обнаружения золота $C_{\min P}$, рассчитан по формуле: $C_{\min P} = \frac{3S_{\text{уфон}}}{S}$,

где $S_{\text{уфон}}$ – стандартное отклонение аналитического сигнала фона (холостого опыта); S – коэффициент чувствительности.

Значение предела обнаружения составляет $1,2 \cdot 10^{-4}$ % масс.

Для нахождения нижней границы определяемых содержаний рассчитаны относительные стандартные отклонения концентраций $S_r(c)$ от содержания c по формуле.

$$S_r(c) = \frac{S(I)}{Sc}$$

где $S_r(c)$ – относительное стандартное отклонение концентрации; $S(I)$ – стандартное отклонение интенсивности; S – коэффициент чувствительности; c – содержание золота, % масс.

На рисунке 7 представлена зависимость относительного стандартного отклонения концентрации золота от содержания золота в градуировочных образцах.

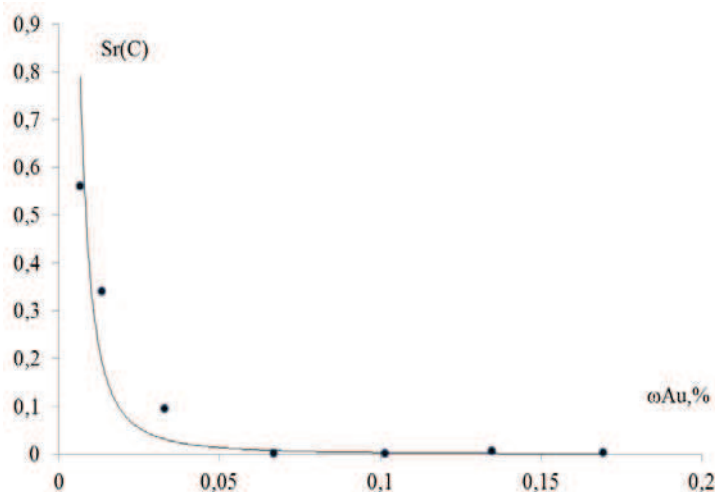


Рисунок 7 – Зависимость относительного стандартного отклонения концентрации от содержания золота в образцах излучателях

Предел определения соответствует той минимальной концентрации золота, которую можно определить с относительным стандартным отклонением

$S_r \leq 0,33$. В данном случае предел определения золота находится в области значений металла в градуировочных образцах $1,4 \cdot 10^{-3}$ % масс.

Заключение

Экстракция золота аламином и алкиланилином в керосине и смеси ВКК-парафин из солянокислых растворов протекает быстро и количественно, за исключением области $pH=0,5-3,0$ для реагента АА-ВКК-парафин. Показана возможность практического использования экстракции золота 5

% аламином-ВКК-парафин как стадии пробоподготовки пробы при рентгенофлуоресцентном определении золота в различных объектах. Градуировочная характеристика линейна в диапазоне содержаний золота в образцах-излучателях $6,0 \cdot 10^{-3} - 0,17$ % масс. Предел определения золота в градуировочных образцах $-1,4 \cdot 10^{-3}$ % масс.

Литература

- 1 Золотов Ю.А. Разделение и концентрирование веществ: место в химическом анализе // Зав. Лаб. Диагностика материалов. – 2012. – Т.78. – №1. – ч.1. – С.5-6.
- 2 Торгов В.Г., Корда Т.М., Демидова М.Г., Гуськова Е.А., Бухбинер Л.Г. Экстракционно-реэкстракционное концентрирование в системе на основе n-алкиланилина и сульфидов нефти для определения платиновых металлов и золота методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Журн. аналит. химии, 2009. – Т.64, № 9. – С.901-909.
- 3 Elci L., Sahan D., Basaran A., Soylak M. Solid phase extraction of gold (III) on Amberlite XAD-2000 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination // Environ. Monit. And Assess.- 2007. – Vol.132, № 1-3. – P. 331-338.
- 4 Крюков С. В., Гарифзянов А. Р. Экстракционно-РФСА определение микроколичеств золота, палладия и платины в геологических образцах после вскрытия проб методом пробирной плавки с сульфидно-никелевым коллектором // XVII Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов, Москва, 17-19 апр., 2001 : Тезисы докладов. – М., 2001. – С. 56.
- 5 Meeravali Noorbasha N., Jiang Shiuh-Jen Microwave assisted mixed-micelle cloud point extraction of Au and Tl from environmental samples without using a chelating agent prior to ICP-MS determination // JAAS: J. Anal. Atom. Spectrom. – 2008. – 23.- № 10. – С. 1365-1371.
- 6 Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. – М: Наука, 1973. – 264 с.

References

- 1 Zolotov Yu.A. Separation and concentration of substances in the chemical analysis [*Razdelenie i kontsentririrovanie veshchestv: mesto v khimicheskom analize*]. Fact. Lab. Diagnost. materials. 2012, 78(1), Part 1. P. 5-6.
- 2 Torgov V.G., Korda T.M., Demidova M.G., Gus'kova E.A., Buhbiner L.G. Extraction re-extraction concentration in the system based on n-alkylaniline and sulfides oil for determination of platinum metals and gold by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma [*Ekstrakcionno-reekstrakcionnoe kontsentririrovanie v sisteme na osnove n-alkilanilina i sulfidov nefi dlya opredeleniya platinovyh metallov i zolota metodom atomno-emissionnoj spektrometrii s induktivno svyazannoj plazmoj*]. Zh. Analyte. Chemistry, 2009, 64(9). P. 901-909.
- 3 Elci L., Sahan D., Basaran A., Soylak M. Solid phase extraction of gold (III) on Amberlite XAD-2000 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. Environ. Monit. And Assess, 2007, 132(1-3). P. 331-338.
- 4 Kryukov S.V., Garifzyanov A.R. Extraction-X-ray fluorescence determination of trace gold, palladium and platinum in geological samples after assay fusion with sulphide-nickel collector [*Ekstrakcionno-RFA opredelenie mikrokolichestv zolota, palladiya i platiny v geologicheskikh obrazcah posle vsrkrytiya prob metodom probirnoi plavki s sulfidno-nikelevym kollektorom*] XVII the international Chernyaev meeting on chemistry, analysis and technology of platinum metals. Moscow, Apr. 17-19,2001, Abstracts report, P.56.
- 5 Meeravali Noorbasha N., Jiang Shiuh-Jen Microwave assisted mixed-micelle cloud point extraction of Au and Tl from environmental samples without using a chelating agent prior to ICP-MS determination. JAAS: J. Anal. Atom. Spectrom, 2008, 23(10). P. 1365-1371.
- 6 Busev A.I., Ivanov V.M. Analytical chemistry of gold [*Analiticheskaja himija zolota*].-Moscow: Science, 1973. 264.