

УДК 543.42

## СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ МОЛИБДЕНА

Л. В. Богачева, И. А. Ковалев, Г. И. Цизин

*(кафедра аналитической химии)*

Исследована возможность проточного сорбционно-атомно-абсорбционного определения золота в растворах, полученных после вскрытия молибденовых руд, с использованием сорбента Amberlite XAD-8. Установлено, что гетерополикислоты молибдена, образующиеся при разложении руд, извлекаются на сорбенте XAD-8 вместе с хлоридным комплексом золота и существенно искажают результаты определения металла уже при их концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$  М. Выбраны условия, обеспечивающие правильное определение  $n \cdot 10^1 - n \cdot 10^2$  мкг/л золота в присутствии  $1 \cdot 10^{-3}$  М гетерополикислот: 1 М HCl; 1 М NaBr; использование D<sub>2</sub>-коррекции неселективного поглощения. Предел обнаружения золота в растворах предложенным методом при времени концентрирования 1 мин составляет 0.8 мкг/л ( $1.6 \cdot 10^{-6}$  % в пересчете на твердый образец); относительное стандартное отклонение при определении 10 мкг/л золота не превышает 0.04.

Молибденовые руды часто содержат значительное количество золота и могут служить источником его добычи [1]. При переработке этих руд возникает необходимость определения низких концентраций золота ( $10^{-6} - 10^{-4}$ %) как в сырье, так и в продуктах переработки – концентратах, сплавах, «хвостах». Сложный состав этих объектов и недостаточная чувствительность методов определения золота обуславливают необходимость предварительного концентрирования металла.

Для определения низкого содержания золота широко используют высокочувствительные атомно-спектроскопические методы, прежде всего атомно-абсорбционную спектроскопию с атомизацией в пламени, отличающуюся высокой воспроизводимостью результатов определения, производительностью анализа и устойчивостью к вариациям состава проб [2]. Перспективно сочетание атомно-абсорбционного детектирования и проточного сорбционного концентрирования золота, обеспечивающее существенное увеличение чувствительности метода и позволяющее полностью автоматизировать весь цикл определения элемента в растворе. Разработаны методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения золота в рудах, горных породах и сплавах [3–5]. Для проточного концентрирования золота применяли сорбенты разных типов. Высокой селективностью обладают полимерные сорбенты с группировками сложных эфиров, такие, как Amberlite XAD-7, XAD-8 и их аналоги, быстро и обратимо извлекающие хлоридный комплекс золота из 0.1–3.0 М HCl [4–7]. Так же как и при экстракции хлоридных комплексов золота эфирами, элемент сорбируется по гидратно-сольватно-

му механизму. Показана возможность быстрой и количественной десорбции золота полярными органическими растворителями [4–7]. Amberlite XAD-8, оказавшийся наиболее эффективным, использовали в проточных системах для сорбционно-атомно-абсорбционного [4, 5] и сорбционно-атомно-флуоресцентного [8] определения золота в солянокислых растворах сложного состава. Однако для определения золота в молибденсодержащих объектах эти методы не применяли.

Установлено, что при экстракционном концентрировании золота простыми и сложными эфирами, а также спиртами из солянокислых растворов присутствие молибдена мешает извлечению золота [2]. Известно, что в условиях, выбранных для концентрирования золота (0.1–1.0 М HCl), молибден(VI) практически не извлекается эфирами [9]. Присутствие молибдена(VI) не может влиять и на ионное состояние золота в таких растворах. Можно предположить, что падение степени извлечения золота обусловлено присутствием гетерополикислот (ГПК), прежде всего молибдокремниевой и молибдофосфорной, образование которых возможно при кислотном разложении руд и горных пород. Эти соединения экстрагируются простыми, сложными эфирами, спиртами и кетонами также по гидратно-сольватному механизму [9].

Целью настоящей работы было исследование возможности сорбционного концентрирования золота на Amberlite XAD-8 в присутствии молибдокремниевой и молибдофосфорной ГПК, а также разработка сорбционно-атомно-абсорбционного метода определения низких концентраций золота в молибденсодержащих объектах.

### Экспериментальная часть

**Растворы и реагенты.** Исходные растворы молибдокремниевой и молибдофосфорной ГПК состава  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  и  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  концентрации 0.05 М готовили по методике, описанной в [10]. В мерную колбу объемом 50 мл вводили 20 мл 1.5 М  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  («х.ч.»), подкисляли 8.5 мл 13 М  $\text{HNO}_3$  («ос.ч.») и добавляли по каплям 12.5 мл 0.2 М  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  или  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  («х.ч.»). Раствор выдерживали 24 ч и доводили до метки дистиллированной водой. Раствор золота (1.0 мкг/мл) готовили разбавлением стандартного раствора золота концентрации 1.0 мг/мл (Физико-химический институт НАН Украины, Одесса) 1 М  $\text{HCl}$ . Раствор бромида натрия с концентрацией 5.0 М готовили растворением навески сухой безводной соли в дистиллированной воде.

Золото концентрировали на микроколонках с сорбентом Amberlite XAD-8 (*Aldrich*, США) объемом 30 мкл. Металл элюировали с сорбента 96%-м этанолом.

**Аппаратура.** Использовали коммерческий автоматизированный комплекс оборудования, включающий пламенный атомно-абсорбционный спектрометр «КВАНТ-АФА» (пламя пропан-бутан-воздух), проточно-инжекционный блок и оригинальное программное обеспечение (*Кортэк*, Москва) [11]. За аналитический сигнал принимали площадь пика абсорбции золота. Схема распределения потоков стандартного проточно-инжекционного оборудования, включающего перистальтический насос и два двухходовых восьмиканальных инжекционных крана, обеспечивает концентрирование золота на микроколонке с сорбентом, промывку микроколонки для удаления макрокомпонентов, стабилизацию режима работы пламенного атомизатора перед вводом концентрата в органическом растворителе и десорбцию золота непосредственно в распылитель спектрометра при минимальном расходе реагентов.

**Методика вскрытия образцов.** Образцы сульфидных руд, содержащие молибден, вскрывали по методике [5]. Навеску руды массой 5–10 г прокаливали в муфельной печи при 550–600° в течение 1 ч. После охлаждения навеску обрабатывали 50 мл смеси конц.  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  (3:1) и дважды – 20 мл конц.  $\text{HCl}$ , упаривая смесь до влажных солей. Остаток растворяли в 20 мл 1 М  $\text{HCl}$ ; осадок отфильтровывали и промывали на фильтре 1 М  $\text{HCl}$ . Фильтрат переносили в мерную колбу объемом 50 мл и доводили до метки 1 М  $\text{HCl}$ .

### Результаты и их обсуждение

**Атомно-абсорбционное определение золота в присутствии ГПК и их компонентов.** Исследовали влияние компонентов ГПК (молибдена(VI), силиката и фосфата), а также собственно ГПК ( $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ,  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ) на аналитический сигнал золота. В качестве образцов сравнения использовали растворы, не содержащие макрокомпонентов. Коррекцию неселективного поглощения в

этих экспериментах не проводили. Результаты представлены в табл. 1, 2.

Показано, что фосфат и силикат не влияют на аналитический сигнал золота, если их концентрация не превышает 0.1 и 0.01 М соответственно (при концентрации силиката  $>0.01$  М выпадает гель кремниевой кислоты). Молибден(VI) не оказывает влияния при концентрации, не превышающей 5–7 г/л. В присутствии  $1 \cdot 10^{-4}$  М ГПК  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  и  $5 \cdot 10^{-4}$  М ГПК  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  (0.12 и 0.6 г/л Mo(VI) соответственно) наблюдается существенное

Таблица 1

**Влияние компонентов ГПК молибдена на проточное сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота**

Mo(VI)		$\text{PO}_4^{3-}$		$\text{SiO}_3^{2-}$	
с, г/л	Найдено Au, мкг/л	с, М	Найдено Au, мкг/л	с, М	Найдено Au, мкг/л
0.0	21.0±1.0	0.0	20.2±0.2	$1 \cdot 10^{-3}$	20.2±0.5
1.0	19.8±0.2	0.02	20.9±0.5	$5 \cdot 10^{-3}$	20.1±0.6
5.0	20.5±0.6	0.05	21±1	$1 \cdot 10^{-2}$	22±2
10	27.7±0.4	0.10	20.2±0.2	–	–
20	35.1±0.3	0.15	22.1±0.2	–	–

Примечание. Введено 20.0 мкг/л Au;  $t_{\text{конц}} = 60$  с;  $c_{\text{HCl}} = 1.0$  М;  $n = 3$ ;  $P = 0.95$ .

Таблица 2

**Влияние молибдокремниевой и молибдофосфорной ГПК на проточное сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота**

с, М ГПК $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	Найдено Au, мкг/л при $c_{\text{Au}}$ , мкг/л		с, М ГПК $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	Найдено Au, мкг/л при $c_{\text{Au}}$ , мкг/л	
	0	20		0	20
$1 \cdot 10^{-5}$	0.9±0.8	19±1	$1 \cdot 10^{-5}$	2.7±0.8	20.4±0.3
$5 \cdot 10^{-5}$	0.1±0.1	18.7±0.9	$5 \cdot 10^{-5}$	1.1±0.1	19.7±0.6
$1 \cdot 10^{-4}$	2±1	21.0±0.3	$1 \cdot 10^{-4}$	3.0±0.3	20.2±0.4
$5 \cdot 10^{-4}$	5±2	17±1	$5 \cdot 10^{-4}$	10.5±0.3	29.9±0.2
$1 \cdot 10^{-3}$	15.9±0.7	15.6±0.5	$1 \cdot 10^{-3}$	17.1±0.5	38±1

Примечание. Введено 20.0 мкг/л Au;  $t_{\text{конц}} = 60$  с;  $c_{\text{HCl}} = 1.0$  М;  $n = 3$ ;  $P = 0.95$ .

изменение аналитического сигнала – занижение его в присутствии ГПК  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  и завышение в присутствии ГПК  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ . В растворах, не содержащих золота, появляется значимый аналитический сигнал, который не может быть объяснен присутствием примеси золота в реагентах. Он обусловлен, по-видимому, неселективным поглощением извлекающихся на сорбенте ГПК. Таким образом, в присутствии уже  $n \cdot 10^{-4}$  М ГПК корректное определение золота в растворе невозможно, в то время как влияние компонентов ГПК проявляется при гораздо больших (на 2.5–3.0 порядка) концентрациях.

Влияние ГПК на аналитический сигнал золота при проточном сорбционно-атомно-абсорбционном определении может проявляться на различных стадиях аналитического цикла. Показано, что анионы ГПК извлекаются на сорбенте XAD-8 и десорбируются с него в условиях, выбранных для сорбции и десорбции хлоридных комплексов золота. Таким образом, присутствие ГПК в высоких концентрациях подавляет сорбцию золота, а присутствие ГПК в концентрате вызывает значительные неселективные помехи в пропановом пламени за счет образования труднолетучих соединений кремния, фосфора и молибдена. Кроме того, ГПК, присутствующие в концентрате, могут влиять на эффективность распыления раствора и атомизацию золота.

Таблица 3

Результаты атомно-абсорбционного определения золота (мкг/л) в спиртово-солянокислых концентратах в присутствии ГПК

$c_{\text{Au}}=0.0$ мкг/л; $n=3$ ; $P=0.95$				
$c_{\text{Au}}$ , мкг/л	$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$		$\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	
	I	II	I	II
20	85±8	–	100±10	–
50	117±5	48±2	100±4	49±2
100	135±8	99±1	189±5	105±7
$c_{\text{ГПК}}=1 \cdot 10^{-3}$ М; $n=3$ ; $P=0.95$				
$c_{\text{Au}}$ , мкг/л	$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$		$\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	
	I	II	I	II
20	85±8	–	100±10	–
50	117±5	48±2	100±4	49±2
100	135±8	99±1	189±5	105±7

Примечание. I – без  $D_2$ -коррекции, II – с  $D_2$ -коррекцией.  
 $c_{\text{Au}} = 0.0$  мкг/л;  $n = 3$ ;  $P = 0.95$ ;  
 $c_{\text{ГПК}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М;  $n = 3$ ;  $P = 0.95$ .

Возможность устранения неселективных помех, вызываемых продуктами распада ГПК в пламени, и проверку влияния ГПК на эффективность распыления раствора и атомизацию золота исследовали путем прямого атомно-абсорбционного определения золота в растворах, близких по составу к вводимым в спектрометр при проточном сорбционно-атомно-абсорбционном определении золота: 80% этанола, 20% 1 М HCl;  $c_{\text{Au}}=20\text{--}100$  мкг/л;  $c_{\text{ГПК}}=1 \cdot 10^{-3}$  М. В качестве образцов сравнения использовали спиртово-солянокислые растворы золота аналогичного состава, не содержащие ГПК. Результаты представлены в табл. 3. Для сравнения здесь же приведены результаты определения золота, полученные без коррекции неселективного поглощения. Показано, что использование  $D_2$ -коррекции позволяет определять  $n \cdot 10^1 - n \cdot 10^2$  мкг/л золота в присутствии до  $5 \cdot 10^{-3}$  М ГПК в концентрате. Влияние ГПК на распыление раствора и атомизацию золота в этом интервале концентраций не наблюдали.

Проточное сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота в присутствии ГПК. С использованием  $D_2$ -коррекции выполнено проточное сорбционно-атомно-абсорбционное определение 100 и 50 мкг/л золота

Таблица 4

Результаты проточного сорбционно-атомно-абсорбционного определения золота с использованием сорбента XAD-8 в присутствии ГПК и различных концентраций HCl и NaBr

$c_{\text{NaBr}}$ , М	$c_{\text{HCl}}$ , М				
	0.1	1.0	2.0	4.0	6.0
1.0*	78±3	80±1	80±3	84±5	74±3
$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (введено золота 80.0 мкг/л)					
0.0	55±4	67±2	70±2	66±2	57±3
0.5	52±3	58±2	61±2	64±2	65±1
1.0	66±2	79±2	77±3	71±2	71±2
2.0	66±1	77±1	77±4	–	–
$\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (введено золота 50.0 мкг/л)					
0.0	30±3	–	32.8±0.8	42±4	29.4
0.5	41.4±4	48±5	42±4	40±11	49±5
1.0	45±4	50±5	–	50±1	39±2
2.0	29±3	46.9±0.1	47.2±0.4	–	–

Примечание.  $c_{\text{ГПК}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М;  $t_{\text{конц}} = 60$  с;  $n = 3$ ;  $P = 0.95$ .  
 \*В отсутствие ГПК.

Таблица 5

**Результаты сорбционно-атомно-абсорбционного определения золота в технологических продуктах Алмалыкского медно-молибденового комбината**

Номер образца	Содержание золота, г/т		Номер образца	Содержание золота, г/т	
	I	II		I	II
1	0.77±0.04	0.8	12	0.308±0.006	0.3
2	0.51±0.02	0.5	13	0.301±0.004	0.3
3	0.90±0.01	0.86	14	1.03±0.04	1.0
4	0.66±0.05	0.66	15	2.10±0.04	2.2
5	0.202±0.005	0.2	16	1.19±0.01	1.2
6	0.250±0.004	0.25	17	0.93±0.04	0.9
7	0.75±0.05	0.7	18	0.405±0.009	0.4
8	0.80±0.03	0.8	19	0.401±0.007	0.4
9	0.30±0.02	0.3	20	0.310±0.004	0.3
10	0.210±0.009	0.2	21	0.210±0.002	0.2
11	0.204±0.005	0.2	—	—	—

Примечание. I – определено сорбционно-атомно-абсорбционным методом, II – определено по данным пробирной плавки.

$m = 5.0$  г;  $V = 50$  мл;  $t_{\text{конц}} = 60$  с;  $n = 3$ ;  $P = 0.95$ .

в присутствии  $1 \cdot 10^{-3}$  М ГПК  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  и  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  соответственно. Полученные результаты ( $87 \pm 1$  и  $36 \pm 1$  мкг/л при  $t_{\text{конц}} = 60$  с;  $n = 3$ ;  $P = 0.95$ ) свидетельствуют о неколичественном извлечении металла на стадии сорбционного концентрирования.

Для определения низких концентраций золота в молибденовых рудах предложено экстрагировать хлоридные комплексы золота из солянокислого раствора пробы сложными эфирами с последующим атомно-абсорбционным определением металла в концентрате [2]. В присутствии молибдена наблюдали падение степени извлечения золота. Для устранения влияния молибдена в солянокислый раствор пробы вводили бромид. Увеличение степени извлечения золота в этом случае обусловлено образованием бромидного комплекса, экстрагирующегося эфирами с более высокими коэффициентами распределения, чем хлоридные. Можно было ожидать, что введение бромида позволит уменьшить влияние ГПК и при сорбционном концентрировании золота на XAD-8.

Для выбора оптимальных условий концентрирования золота исследованы зависимости аналитического сигнала золота от концентрации HCl и NaBr в растворе при про-

точном сорбционно-атомно-абсорбционном определении металла. В качестве образцов сравнения использовали растворы золота в 1 М HCl, не содержащие NaBr. Результаты представлены в табл. 4. Количественное извлечение золота на XAD-8 в присутствии до  $1 \cdot 10^{-3}$  М ГПК достигается в растворах, содержащих 1–2 М HCl и 1–2 М NaBr.

В оптимальных условиях, обеспечивающих количественное извлечение золота при минимальном расходе реагентов (1 М HCl; 1 М NaBr), выполнено сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота в технологических продуктах Алмалыкского медно-молибденового комбината, прошедших стадию обогащения (табл. 5). Образцы представляли собой мелкодисперсные порошки (размер частиц около 40 мкм). Содержание молибдена в образцах составляло 0.01–1.5%.

Результаты, полученные сорбционно-атомно-абсорбционным методом, согласуются с данными, полученными в лаборатории комбината методом пробирной плавки с гравиметрическим окончанием. Предел обнаружения золота в растворах предложенным методом при времени концентрирования 1 мин составляет 0.8 мкг/л ( $1.6 \cdot 10^{-6}\%$  в пересчете на твердый образец). Относительное стандартное отклонение при определении 1–10 мкг/л золота не превышает 0.04.

Авторы благодарят научно-производственную фирму «Кортэк» за предоставленное оборудование. Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (грант 97-03-33225а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никулин А.И., Родина В.В., Коваль Э.М., Мецержков Н.А., Гривезирская Е.Н. // Цветные металлы. 1973. 1. С. 46.
2. Бусев А. И., Иванов В. М. Аналитическая химия золота. М., 1973.
3. Di P., Davey D. // Talanta. 1994. 41. P. 565.
4. Rivoldini A., Haile T. // Atom. Spectrosc. 1989. 10. P. 89.
5. Xu S., Sun L., Fang Z. // Anal. Chim. Acta. 1991. 245. P. 7.
6. Jingren Ch., Ling Q., Zheng Ch., Xue L., Binglin H. // Chem. J. Chin. Univ. 1988. 9. P. 823. Цит. по РЖХим. 1989. 4Б2825.
7. Ling Q., Dong-Fang J., Ji-Bing Y., Xue L., Binglin H. // Acta Chim. Sin. 46. P. 945. Цит. по РЖХим. 1989. 10Б2739.
8. Bogacheva L.V., Kovalev I.A., Tsylin G.I. International Congress on Analytical Chemistry, Moscow, June 15-21, 1997. Abstracts. 2. P. 31.
9. Дорохова Е.Н., Алимарин И.П. // Успехи химии. 1979. 48. С. 930.
10. Rocchiccioli C., Fournier M., Franck R., Trouwenot R. // Inorg. Chem. 1983. 22. P. 207.
11. Курко Е.В., Сорокина Н.М., Галдина Н.Н., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // Заводск. лаборатория. 1996. 12. С. 26.