~ ~ ~

УДК 543.54:543.42:546.59+546.98

Сорбционное концентрирование и сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота и палладия с использованием фитосорбента

В.Н. Лосева*, О.В. Буйкоа, Б.А. Величкоб

^а Сибирский федеральный университет Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79 ^б Российский университет дружбы народов Россия 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6 ¹

Received 3.12.2010, received in revised form 10.12.2010, accepted 17.12.2010

Исследована сорбция Au(III) и Pd(II) фитосорбентом Φ C-744 на основе ячменной шелухи, химически модифицированных фосфорно-кислыми и аминогруппами. Показано, что сорбент Φ C-744 количественно извлекает ионы золота(III) и палладия(II) из 1–4 M растворов хлороводородной кислоты. Время установления сорбционного равновесия не превышает 10 мин. Исследована селективность сорбента Φ C-744 по отношению к ионам золота(III) и палладия(II) в присутствии цветных и тяжелых металлов. Установлено, что Au(III) и Pd(II) количественно элюируется 5 %-ным раствором тиомочевины. Разработана методика сорбционно-атомно-эмиссионного определения золота и палладия, включающая сорбционное концентрирование, элюирование и их определение в десорбирующем растворе.

Ключевые слова: фитосорбенты, сорбция, атомно-эмиссионное определение, палладий, золото.

Определение низких концентраций благородных металлов в растворах сложного состава с преобладающим количеством щелочных, щелочно-земельных, цветных металлов и железа является сложной задачей.

Для отделения благородных металлов от сопутствующих элементов наиболее часто используется сорбционное концентрирование с комплексообразующими и анионообменными сорбентами [1, 2]. Большинство из предлагаемых для практического применения сорбентов малодоступны. В этой связи

актуален поиск и исследование доступных и недорогих сорбентов, обладающих высокой сорбционной емкостью и селективностью по отношению к благородным металлам. Особый интерес представляют фитосорбенты – сорбенты на основе растительных материалов (отходы деревоперерабатывающих и предприятий пищевой промышленности), химически модифицированных различными функциональными группами [3]. В результате обработки материалов растительного происхождения растворами, содержащими

^{*} Corresponding author E-mail address: vesol@online.ru

[©] Siberian Federal University. All rights reserved

мочевину, диметилформамид и ортофосфорную кислоту, на его поверхности образуются аминофосфоновые группы через стадию образования первичных аминогрупп. Изменением соотношения концентрации реагентов достигается варьирование поверхностной концентрации фосфорно-кислых и аминогрупп.

Фитосорбент № 744 (ФС-744) синтезирован в Российском университете дружбы народов. В результате обработки ячменной шелухи раствором, содержащим мочевину, диметилформамид и ортофосфорную кислоту в низкой концентрации, на их поверхности, наряду с фосфорно-кислыми группами, имеются первичные аминогруппы. ФС-744 в отличие от фитосорбента № 728 (ФС-728) [4] характеризуется низкой степенью фосфорилирования, соответственно, поверхностные первичные аминогруппы за счет протонирования в кислых средах выступают как анионообменные, что позволяет извлекать из растворов хлоридные комплексы благородных металлов.

Исходные растворы Pd(II), Pt(IV) и Au(III) готовили растворением точной навески металлов в смеси хлороводородной и азотной кислот (3:1). Раствор Pt(II) получали восстановлением Pt(IV) по методике [5]. Исходный раствор хлоридного комплекса серебра(I) готовили растворением металлического серебра в азотной кислоте и затем переводили в хлоридную форму. Исходные растворы Al(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Sr(II), Zn(II) Γοтовили растворением точных навесок хлоридов металлов в 1 М НСІ. Рабочие растворы получали соответствующим разбавлением исходных растворов. Сорбцию благородных металлов проводили в статическом и динамическом режимах. В качестве сорбента использовали ФС-744.

При изучении сорбции в статическом режиме в пробирку с притертой пробкой вводили 100 мкг металла в виде раствора в 2 М НСІ, добавляли NaOH или НСІ для создания необходимой кислотности и воду до общего объема 10 мл. Вносили 0,1 г сорбента, пробирку закрывали пробкой и интенсивно перемешивали в течение 1 – 30 мин в зависимости от поставленной задачи. Раствор от сорбента отделяли декантацией.

Исследование сорбции в динамическом режиме осуществляли пропусканием раствора через концентрирующий патрон, содержащий 0,2 г сорбента, со скоростью 1 мл/мин с помощью перистальтического насоса.

Концентрацию металлов в растворе до и после сорбции определяли по анализу водной фазы атомно-эмиссионным методом с использованием спектрометра с индуктивносвязанной плазмой iCAP 6500 фирмы Thermo Scientific (США).

 Φ С-744 имеет высокие кинетические характеристики. При увеличении соотношения V/m от 10^2 до 10^3 время установления сорбционного равновесия не превышает 5 мин и не зависит от природы металла.

Количественное извлечение хлорокомплексов золота(III) и палладия(II) достигается из 1-4 М растворов хлороводородной кислоты при комнатной температуре (рис. 1). В оптимальных условиях коэффициент распределения составляет 1.10^4 см 3 /г для золота(III) и $5 \cdot 10^3$ см³/г для палладия(II). В этих условиях не наблюдается заметного извлечения цветных и ряда других металлов, что позволяет отделять от них золото и палладий. Заметное извлечение цветных и ряда других металлов наблюдается при рН>4 в результате их взаимодействия с поверхностными фосфорнокислыми группами по катионообменному механизму. Уменьшение степени извлечения золота(III) и палладия(II) при увеличении

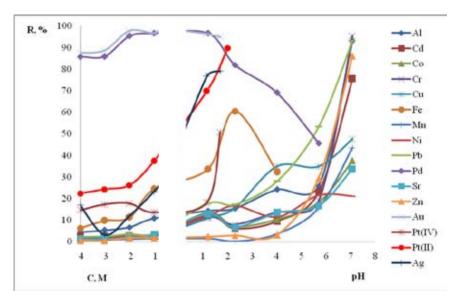


Рис. 1. Зависимости степени извлечения ионов благородных, цветных и тяжелых металлов Φ C-744 в статическом режиме от концентрации HCl и pH. V=10 мл, 0,1 г сорбента, время контакта фаз 10 мин, 25 °C

pH>2 связано как с депротонизацией поверхностных аминогрупп, так и с протеканием гидролиза с образованием аквакомплексов благородных металлов, сопровождающимся образованием нейтральных и положительно заряженных комплексов благородных металлов.

Извлечение хлорокомплексов платины(II), платины(IV) и серебра(I) при комнатной температуре в диапазоне 1-4 М незначительно (рис. 1).

Процессы взаимодействия хлорокомплексов благородных металлов с аминогруппами протекают по двум механизмам: анионообменному и комплексообразующему. В
первом случае при комнатной температуре
происходит взаимодействие по анионообменному механизму и в результате Андерсоновской перегруппировки амин координируется
ионом металла [6]. При повышенных температурах взаимодействие протекает по механизму комплексообразования. Поэтому для
повышения степени извлечения платины(II) и
платины(IV) проводили сорбцию при нагре-

вании. Повышение температуры с 20 до 70 и далее до 90 °C, увеличение времени контакта фаз до 20 мин приводит к увеличению степени извлечения Pt(II) из 1 М HCl с 30 до 50 и далее до 95 %, а Pt(IV) – с 15 до 70 и далее до 98 %. В диапазоне 1 М HCl – рН 3 при комнатной температуре из всех сопутствующих металлов наблюдается заметное извлечение железа(III), образующего в хлоридных растворах хлорокомплексы, сорбирующиеся по анионообменному механизму. При рН>3 происходит гидролиз железа(III), приводящий к резкому снижению степени его извлечения.

Различия в степени извлечения позволяют проводить как отделение золота, палладия и платины от серебра и сопутствующих металлов при повышенной температуре, так и отделение золота и палладия от платины и других металлов при комнатной температуре.

Важной характеристикой сорбента в процессах выделения ионов металлов является его сорбционная емкость. Для установления сорбционной емкости ФС-744 по благород-

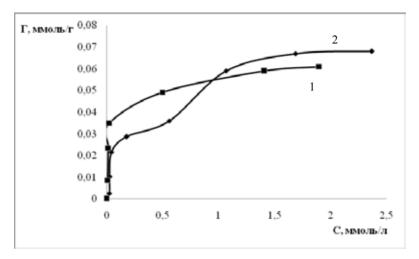


Рис. 2. Изотермы сорбции Pd(II) (1) и Au(III) (2) сорбентом ФС-744

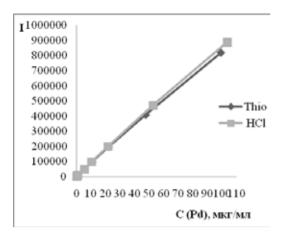
ным металлам построены изотермы сорбции хлорокомплексов Au(III) и Pd(II) (рис. 2). Изотермы относятся к L-типу, что свидетельствует о высокой сорбционной способности ФС-744 по отношению к низким концентрациям ионов металлов.

Из горизонтального участка изотерм определены сорбционные емкости, составляющие 0,06 ммоль/г для Pd(II) и 0,07 ммоль/г для Au(III). В растворах 1-4 М HCl золото(III) присутствует в виде аниона [AuCl₄]⁻ [7], а палладий(II) в виде [Pd(H₂O)Cl₃]⁻ [8]. Исходя из заряда хлорокомплексов благородных металлов (-1) и заряда протонированной аминогруппы (+1) соотношение взаимодействующих компонентов равно 1:1. Таким образом, поверхностная концентрация аминогрупп составляет 0,06-0,07 ммоль/г, что практически в 10 раз меньше концентрации фосфорнокислых групп, определенной по количеству сорбированных ионов цветных металлов [3].

Для использования в комбинированных методиках атомно-спектроскопического определения элементов особое значение приобретает возможность десорбции сорбированного элемента. Для десорбции благородных металлов с комплексообразующих и анионообменных сорбентов в аналитической практике

широко используют растворы тиомочевины [9]. В основе процесса десорбции лежит образование устойчивых катионных тиомочевиных комплексов благородных металлов. При определении металлов в элюате методом АЭС-ИСП желательно, чтобы концентрация тиомочевины была не выше 5 %. При использовании 5 %-ного раствора тиомочевины в 0,5 М растворе НС1 золото, палладий и платина количественно (99,9 %) десорбируются с поверхности фитосорбента.

При определении благородных металлов методом АЭС-ИСП интенсивность сигнала может изменяться в присутствии тиомочевины. Исследовано влияние 5 %-ного раствора тиомочевины на характер градуировочной зависимости при определении палладия в различных режимах измерения (аксиальный, радиальный обзор плазмы) и различных длинах волн (324,270; 340,458; 360,955; 363,470 нм). Наименьшее влияние оказывает присутствие тиомочевины в диапазоне концентраций палладия 0,1-50 мкг/ мл при аксиальном режиме обзора. На рис. 3 в качестве примера приведены градуировочные зависимости при определении палладия в 5 %-ном растворе тиомочевины и 1 М растворе хлороводородной кислоты на



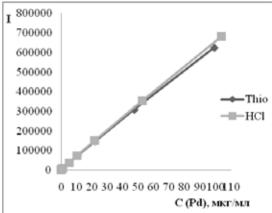


Рис. 3. Градуировочные зависимости определения палладия(II) в 5 %-ном растворе тиомочевины и в 1 М HCl при λ =340,458 нм (а) и λ =363,470 нм (б) в аксиальном режиме обзора плазмы

Таблица. Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного определения золота и палладия в стандартном образце состава медно-никелевой руды с использованием ФС-744 (n=3, P=0,95)

Элементы	Руда сульфидная медно-никелевая ВТ-1 ГСО № 929-76	
	найдено, г/т	аттестованное значение, г/т
Pd	5,95±0,32	$6,40 \pm 1,12$
Au	0,32±0,06	0,26±0,10

длинах волны λ =340,458 нм и λ =363,470 нм и аксиальном режиме обзора плазмы. Полученные зависимости показывают возможность определения благородных металлов в тиомочевинных растворах по градуировочным зависимостям, построенным на основе его хлоридных растворов.

Для повышения степени извлечения и снижения относительных пределов обнаружения элементов за счет увеличения объема исследуемого раствора в аналитической практике используется динамическое сорбционное концентрирование [10]. При сорбционном концентрировании в динамическом режиме (концентрирующий патрон, содержащий 0,2 г фитосорбента, скорость пропускания 1 мл/мин) при комнатной температуре степень извлечения палладия возрастает до 99.9 %.

Полученные результаты использованы при разработке комбинированной методики

сорбционно-атомно-эмиссионного определения золота и палладия с применением сорбента ФС-744, включающей сорбционное концентрирование благородных металлов в динамическом режиме из 1М НС1, их десорбцию 5 мл 5 %-ного раствора тиомочевины, определение их содержания в десорбирующем растворе атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. При использовании 100 мл исходного раствора и 5 мл десорбирующего раствора коэффициент концентрирования равен 20.

Сорбционному концентрированию и последующему атомно-эмиссионному определению золота и палладия с использованием фитосорбента не мешают $1\cdot10^4$ -кратные количества Mg(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Al(III), Ca(II), Sr(II), Zn(II) и солевой фон до 50 г/л по NaCl.

Правильность разработанной методики проверена при определении золота и пал-

ладия в стандартном образце состава сульфидной медно-никелевой руды BT-1 (таблица).

Фитосорбент 744 обладает достаточно хорошими сорбционными характеристиками: высокими значениями сорбционной емкости,

малым временем установления сорбционного равновесия, высокой селективностью по отношению к золоту и палладию и может использоваться для выделения и их последующего определения атомно-спектроскопическими методами.

Список литературы

- 1. Мясоедова Г.В., Комозин П.Н. Комплексообразующие сорбенты для извлечения и концентрирования платиновых металлов // Журнал неорганической химии. 1994. Т. 39. № 2. С. 280-288.
- 2. Рунов В.К., Стрепетова Т.В., Пуховская В.М., Трофимчук А.К., Кузьмин Н.М. Сорбция хлоридных комплексов платиновых металлов и золота анионообменниками на основе кремнезема // Журнал аналитической химии. 1993. Т. 48. № 11. С. 43-49.
- 3. Величко Б.А., Венсковский Н.У., Ровный С.И., Медведев В.П. Фитосорбенты тяжелых металлов. М.: Изд-во Рос. ун-та дружбы народов. 2002. 116 с.
- 4. Лосев В.Н., Буйко О.В., Величко Б.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение цветных и тяжелых металлов с использованием фитосорбентов //Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2010. №1. С.73-78.
- 5. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: Справочник. М.: Наука, 1964. С. 8.
- 6. Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Муринов Ю.И., Золотов Ю.А. Гетероцепные полимеры комплексообразующие сорбенты нового типа //Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 1988. Т. 31. № 5. С. 3-14.
- 7. Пещевицкий Б.И., Белеванцев В.И., Земсков С.В. Новые данные по химии соединений золота в растворах // Известия СО АН СССР. Серия химических наук. 1976. № 4. Вып. 2. С.24-45.
- 8. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Палладий, платина, родий, иридий //Координационная химия. 1999. Т. 25. № 3. С. 165-176.
 - 9. Аналитическая химия металлов платиновой группы. М.: Едиториал УРСС, 3003. 592 с.
- 10. Цизин Г.И. Динамическое сорбционное концентрирование микроэлементов в неорганическом анализе. Автореф. дис. . . . д-ра хим. наук. М: МГУ, 2000. 50 с.

Sorption Preconcentration and Sorption-Atomic-Emission Determination of Gold and Palladium Using Phytosorbent

Vladimir N. Losev^a, Olga V. Buiko^a and Boris A. Velichko^b ^a Siberian Federal University 79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia ^b Peoples' Friendship University 6 Mikluho-Maklay st., Moscow, 117198 Russia

The sorption of Pd(II), Au(III) by phytosorbent FS-744 on the basis of sawdust, modified by phosphate and primary amino groups was studied. Sorbents FS-744 quantitatively extracts ions of gold(III) and palladium(II) under 1–4 M hydrochloric acid. The equilibration time is less then 10 minutes. The selectivity of sorbent FS-744 to gold and palladium ions at the presence of non-ferrous and heavy metals was studied. Desorption of noble metal ions is carried out by 5 % thiourea solution. The technique of sorption-atomic-emission determination of gold and palladium, including sorption concentration, elution sorbed elements and their definition in the desorbed solution was developed.

Keywords: phytosorbents, sorption, atomic-emission determination, gold, palladium.