

**ИОНООБМЕННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И ПЛАТИНЫ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ\***

The method of gold and platinum separation from process solutions by using a column containing Amberlite IRA-410 resin and determination by a flame AAS after elution is proposed. The effect of the factors such as flow rate, concentration of thiourea in elution solution, quantity of adsorbed metals on the separating efficiency have been investigated. Best separation conditions are established.

Золото и платина входят в состав технологических растворов, получаемых на различных стадиях процессов переработки электронного лома, шлиф-порошков, зол, смол, конденсаторов, катализаторов и других материалов с использованием соляной кислоты либо царской водки. Несмотря на высокую чувствительность современных аналитических методов, прямое определение в этих растворах драгоценных металлов (ДМ) в ряде случаев затруднено из-за мешающего влияния компонентов матрицы, входящих в состав анализируемых растворов в количествах, превышающих иногда содержание определяемых металлов на несколько порядков [1–3].

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) широко применяется для инструментального определения ДМ в различных объектах, включая технологические растворы [1–4]. Однако присутствующие в анализируемых растворах матричные компоненты часто приводят к получению недостоверных результатов, в связи с чем существует необходимость проводить предварительное количественное отделение драгоценных металлов от матричного раствора.

В настоящее время для этого применяются следующие методы: осаждение и соосаждение [5, 6], жидкостная экстракция [2, 3, 7, 8], сорбция и ионный обмен [2, 9–11] и др.

Весьма перспективным для выделения и концентрирования ДМ является ионообменный метод, позволяющий селективно отделять их от матричных компонентов при использовании определенных ионообменных смол [11]. Выделение ДМ из солянокислых растворов, содержащих другие металлы, можно проводить с помощью катионообменных смол, которые сорбируют неблагородные металлы, а драгоценные металлы проходят через колонку в виде анионных хлоридных комплексов. Однако более целесообразным представляется использование анионообменных смол, которые сорбируют хлоридные комплексы ДМ, в то время как катионы мешающих металлов остаются в растворе, проходящем через колонку. Сорбированные металлы далее элюируются соответствующими реагентами. Преимуществами последнего варианта являются миниатюризация колонки и соответственно малое количество смолы, необходимой для сорбции металлов.

Ионообменный способ отделения золота и платины от неблагородных металлов изучен для ряда систем и позволяет количественно выделять ДМ со степенью извлечения, близкой к 100 %. Однако большинство работ в этой области выполнено для растворов с очень малыми концентрациями драгоценных металлов (менее 1 мг/л), и количество сорбированного на смоле металла сравнительно невелико (менее 0,01 мг) [11]. В то же время содержание данных металлов в технологических растворах может быть значительно больше этого значения (до 100 мг/л), что при их ионном обмене приведет к более высокой степени насыщения смолы, увеличению объемов элюента и, как следствие, обуславливает необходимость подбора условий проведения процесса. При этом значения концентраций драгоценных металлов в элюате должны быть приемлемыми для точного атомно-абсорбционного определения.

Цель данной работы состояла в установлении оптимальных условий процесса ионообменного выделения золота и платины из технологических растворов для их последующего атомно-абсорбционного определения в пламенном варианте.

**Материал и методика**

*Реагенты и оборудование.* В качестве объектов исследования использовали модельные технологические растворы с известными концентрациями драгоценных, цветных и черных металлов, состав которых приведен в табл. 1. Модельные технологические растворы готовили путем смешивания растворов соответствующих металлов, полученных при растворении точных навесок чистых металлов в царской водке.

\* Авторы статьи – сотрудники УП «Унидрагмет» БГУ.

Состав модельных технологических растворов

Металл	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Au (III)	Pt (IV)
Концентрация, мг/л	50 000	10 000	5000	3000	12	28

Для ионообменного выделения золота и платины из указанных растворов применялись анионообменные смолы Amberlite IRA-410 с зернистостью 0,30÷0,80 мм (Fluka), Amberlite XAD7HP с зернистостью 0,20÷0,80 мм (Sigma), Diaion WA30 с зернистостью 0,20÷0,80 мм (Supelco).

Взвешивание веществ проводили на аналитических весах ВЛР-200 и ВЛР-20 с погрешностью измерений 0,0002 и 0,00005 г соответственно.

Для разделений использовали гравитационные хроматографические колонки, представляющие собой стеклянные трубки с внутренним диаметром 10 мм длиной 40 см, соединенные силиконовой трубкой со стеклянным краном. В нижней части колонки находился пористый инертный материал, предотвращающий вымывание зерен ионообменной смолы из колонки.

*Заполнение колонки анионообменной смолой.* Навеску анионообменной смолы массой 1,0 г смешивали с дистиллированной водой для образования суспензии и оставляли на 10÷15 мин для набухания и смачивания. Полученную суспензию количественно переносили в колонку. Затем колонку промывали 100÷150 мл дистиллированной воды со скоростью 3÷5 мл/мин и кондиционировали путем пропускания 40÷60 мл водного раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л со скоростью 1÷3 мл/мин.

*Проведение процесса ионного обмена.* Исходный анализируемый раствор определенного объема (10÷50 мл) подавали в колонку из делительной воронки по каплям с заданной скоростью, не допуская попадания пузырьков воздуха в слой смолы. После этого колонку промывали разбавленным водным раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л. Затем в колонку по каплям подавали раствор элюента, а выходящий из колонки раствор собирали в пробирки или мерные колбы фракциями по 5÷50 мл и анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Максимальный объем элюента составлял 100 мл.

*Атомно-абсорбционный анализ.* Содержание драгоценных металлов в растворах, полученных на разных стадиях эксперимента, определяли на атомно-абсорбционном спектрометре с пламенным атомизатором Karl Zeiss AAS-30 (воздушно-ацетиленовое пламя). Для определения ДМ были использованы следующие резонансные линии: платина – 265,9 нм, золото – 242,8 нм. Построение градуировочных графиков и расчет концентраций выполняли с помощью встроенного ЭВМ-блока атомно-абсорбционного спектрометра.

### Результаты и их обсуждение

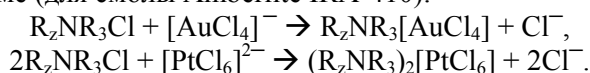
Атомно-абсорбционное определение драгоценных металлов из технологических растворов (технологические растворы ввиду высокого содержания солей разбавляли дистиллированной водой) без их предварительного выделения приводит к получению значений концентраций, заметно отличающихся от исходных (табл. 2).

Таблица 2

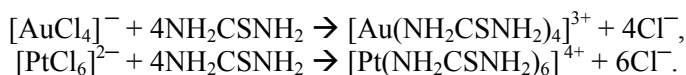
Результаты атомно-абсорбционного определения драгоценных металлов в технологических растворах без предварительной обработки

Концентрация, мг/л	Металл									
	Au					Pt				
Исходная	0,10	0,30	0,90	1,20	1,50	0,50	1,50	4,50	7,00	10,00
Полученная	0,19	0,43	1,07	1,41	1,71	1,31	3,03	4,85	6,36	7,22

В анализируемых растворах золото и платина присутствуют в виде хлоридных комплексов  $[AuCl_4]^-$  и  $[PtCl_6]^{2-}$ . При пропускании такого раствора через ионообменную колонку происходит их сорбция по следующей схеме (для смолы Amberlite IRA-410):



Элюирование металлов после прохождения исходного раствора через колонку производится раствором тиомочевины:



Характер процесса анионообменного выделения ДМ из технологических растворов определяется природой анионообменной смолы, скоростью подачи растворов и их составом, количеством адсорбированных металлов. Это в первую очередь влияет на полноту сорбции/десорбции указанных металлов.

С целью выбора анионообменной смолы, характеризующейся приемлемой степенью извлечения ДМ из технологических растворов, были использованы следующие смолы: сильноосновная Amberlite IRA-410, имеющая четвертичные аммониевые функциональные группы, слабоосновная Diaion WA-30, имеющая третичные аминные группы, и нейтральная Amberlite XAD7HP. Предварительные исследования процесса ионообменного выделения золота и платины из технологических растворов при их совместном присутствии на выбранных смолах показали, что наиболее высокие значения степени извлечения металлов (90 % и более) наблюдаются в случае применения смолы Amberlite IRA-410.

Таблица 3

**Результаты элюирования драгоценных металлов растворами тиомочевины различной концентрации (навеска смолы 1,0 г, объем модельного раствора 25 мл, объем элюента 100 мл)**

Металл	Исходное количество металла, мг	Извлеченное элюентом количество металла, %	Концентрация раствора тиомочевины, моль/л
Au	0,3	87,1	0,10
		97,8	0,20
		99,0	0,25
		99,0	0,30
Pt	0,7	76,4	0,10
		95,7	0,20
		96,0	0,25
		Неустойчивый ААС-сигнал	0,30

**Влияние концентрации тиомочевины.** Влияние концентрации тиомочевины в растворе, используемом в качестве элюента, на степень извлечения указанных драгоценных металлов из технологических растворов было изучено на модельных системах (см. табл. 1). Как следует из табл. 3, содержание тиомочевины, при котором происходит наиболее полное извлечение ДМ при их совместном присутствии, находится в диапазоне  $0,20 \div 0,25$  моль/л. Более низкие концентрации раствора тиомочевины приводят к неоправданному увеличению объема элюента и соответственно времени элюирования. Использование раствора тиомочевины со значениями концентраций выше  $0,25$  моль/л приводит к наложению помех на аналитический сигнал платины.

**Влияние скорости пропускания исходного раствора.** Скорость пропускания технологического раствора через колонку отражается на полноте сорбции металлов из раствора. На рис. 1 представлены кривые, описывающие характер процесса адсорбции золота и платины на смоле, из которых следует, что при скорости, не превышающей  $1,6$  мл/мин, количества металлов в пропущенном через колонку растворе незначительны по отношению к исходным.

При определении минимальной скорости пропускания технологического раствора через колонку следует иметь в виду, что чем меньше ее значение, тем эффективнее адсорбция. Однако стремиться

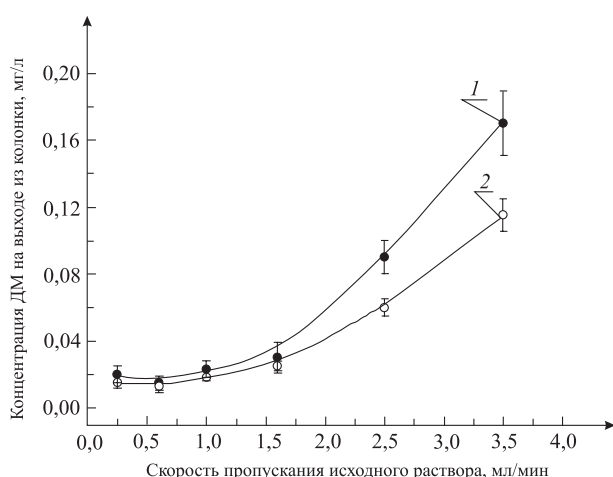


Рис. 1. Зависимость концентрации платины (1) и золота (2) в пропущенном через колонку растворе от скорости пропускания раствора (объем исходного раствора 25 мл, состав раствора приведен в табл. 1)

минимизировать значение данного параметра нецелесообразно из-за увеличения длительности процесса; рекомендуемая экспериментально установленная его величина составляет  $0,5$  мл/мин.

**Влияние скорости пропускания элюента.** Для того чтобы охарактеризовать влияние скорости пропускания элюента на процесс десорбции золота и платины, была проведена серия экспериментов, в рамках которой указанная скорость изменялась в диапазоне  $0,1 \div 2,0$  мл/мин. Согласно полученным результатам, процесс элюирования металлов эффективен при значениях данного параметра  $0,8 \div 1,0$  мл/мин, поскольку в этом случае происходит количественная десорбция исследуемых металлов. При более низких значениях скорости пропускания раствора тиомочевины также наблюдается эффективная десорбция металлов, однако возрастает время процесса элюирования, а более высокие ее значения приводят к снижению степени извлечения металлов.

*Влияние массы адсорбированного металла.* Полнота десорбции металлов, помимо рассмотренных факторов, зависит также от массы адсорбированных на смоле металлов, соответственно, чем выше ее значение, тем большее количество элюента необходимо для извлечения. Сложности извлечения могут быть обусловлены как наличием труднодоступных обменных центров в смоле, которые задействуются при введении больших количеств металла, так и различным уровнем основности обменных центров. Все это определяет существование как минимального, так и максимального значений массы введенного в ионообменник металла. Результаты экспериментального определения значений масс золота и платины при их совместном присутствии в технологическом растворе приведены на рис. 2, 3.

Из них видно, что максимальное значение массы золота, при котором происходит количественная десорбция металла (степень извлечения 95 % и более), составляет 0,5 мг (см. рис. 2), для платины эта величина несколько больше – 0,7 мг (см. рис. 3). Степень извлечения металлов в данном случае имеет значения 99,0 и 96,0 % для золота и платины соответственно.

При определении минимальных значений масс адсорбированных металлов следовало руководствоваться как эффективностью десорбции металлов, так и возможностями используемого метода анализа. В данном случае экспериментально установленные минимальные значения масс составляют 0,1 и 0,3 мг для золота и платины соответственно.

Если при совместном присутствии в растворе содержание одного из металлов в анализируемом объеме не попадает в необходимый диапазон значений масс, требуется проведение индивидуального ионообменного процесса для каждого металла.

Показанные ограничения количества вводимых в ионообменник ДМ обуславливают необходимость проведения предварительного их определения в исходных технологических растворах, что позволит рассчитать объем технологического раствора с необходимым содержанием ДМ в пределах требуемого интервала для последующего точного анализа с помощью предполагаемой методики.

Таким образом, показано, что компоненты матрицы технологических растворов могут существенно искажать результаты атомно-абсорбционного определения золота и платины, что определяет необходимость осуществления предварительного отделения ДМ от матрицы.

Подобраны условия процесса ионообменного выделения золота и платины из технологических растворов со степенью их извлечения 99,0 и 96,0 % соответственно. Установлено, что лучшими ионообменными свойствами по отношению к исследуемым металлам обладает смола Amberlite IRA-410. Скорость пропускания исходного раствора имеет оптимальное значение в диапазоне  $0,5 \div 1,6$  мл/мин; оптимальная скорость пропускания элюента находится в интервале  $0,8 \div 1,0$  мл/мин; концентрация раствора элюента (тиомочевина) –  $0,20 \div 0,25$  моль/л.

Определен диапазон значений масс золота и платины, в котором достигается их количественная сорбция и десорбция, равная  $0,1 \div 0,5$  мг для золота и  $0,3 \div 0,7$  мг для платины при массе смолы 1,0 г.

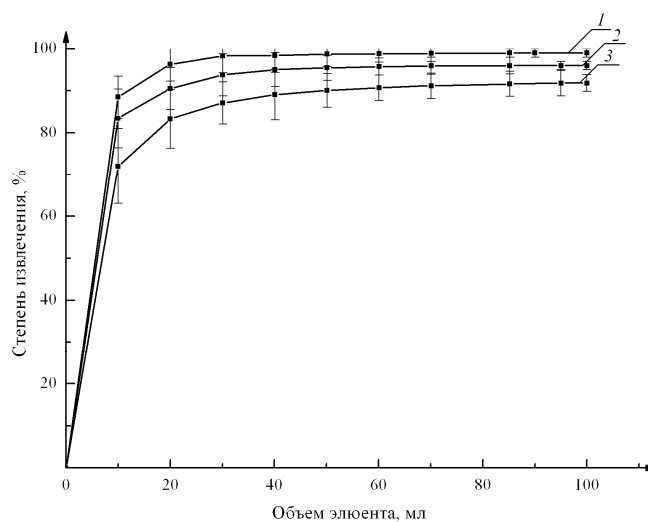


Рис. 2. Зависимость степени извлечения золота от объема элюента при различных значениях массы адсорбированного металла: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 0,8 мг

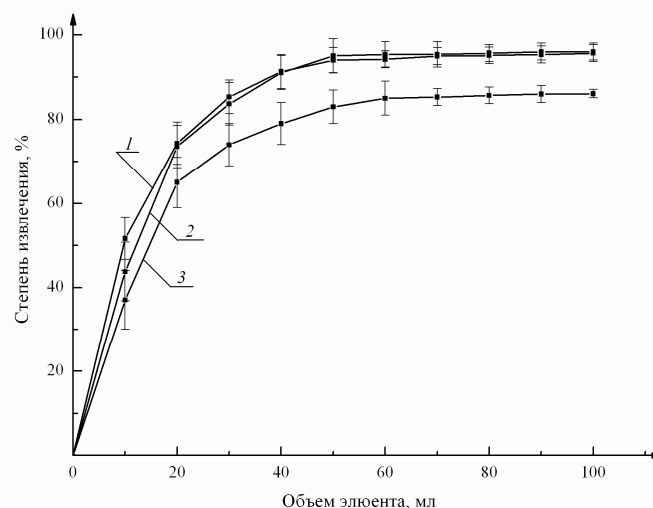


Рис. 3. Зависимость степени извлечения платины от объема элюента при различных значениях массы адсорбированного металла: 1 – 0,3; 2 – 0,7; 3 – 0,9 мг

На основании полученных результатов разработана и внедрена в производственный процесс на УП «Унидрагмет БГУ» методика ионообменно-атомно-абсорбционного определения золота и платины в технологических растворах.

1. Юделевич И. Г. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов. Новосибирск, 1981.
2. Godlewska-Zytkiewicz B. // *Microchim. Acta*. 2004. Vol. 147. P. 189.
3. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сб. обзор. ст. / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. М., 2003.
4. Puzynska K. // *Spectrochimica Acta*. 2005. Vol. 60. Pt. B. P. 1316.
5. Рахлина М.Л., Ломтева М.Ю., Ермолина Г.И. // Завод. лаборатория. 1985. № 11. С. 91.
6. Filatova D., Shiryayeva O., Zorov N. et al. // *Analyt. Chim. Acta*. 2006. Vol. 565. P. 234.
7. Тропов Л.И., Попова С.А. // *Журн. аналит. химии*. 1998. Т. 53. № 3. С. 281.
8. Рахманько Е.М., Якименко Т.М. // Тез. докл. XVII Междунар. Черняевского совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов, Москва, 17–19 апр. 2001 г. М., 2001.
9. Лосев В.Н., Мазняк Н.В. // Завод. лаборатория. 2001. № 10. С. 3.
10. Al-Merey R., Hariri Z., Abu Hilal J. // *Microchem. J.* 2003. Vol. 75. P. 169.
11. Matsubara I., Takeda Y., Ishida K. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. Vol. 366. P. 213.

Поступила в редакцию 29.01.09.

**Владислав Валерьевич Володько** – инженер-химик отдела научных исследований и разработок.

**Анастасия Евгеньевна Коляго** – кандидат химических наук, инженер-химик Государственной лаборатории пробирного анализа.

**Мирослав Янович Таразевич** – кандидат химических наук, заведующий Государственной лабораторией пробирного анализа.