



УКРАЇНА

(19) UA (11) 41777 (13) U
(51) МПК (2009)
G01N 31/22
G01N 31/20

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ЗОЛОТА І/АБО ПАЛАДІЮ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

1

(21) u200814579

(22) 18.12.2008

(24) 10.06.2009

(46) 10.06.2009, Бюл.№ 11, 2009 р.

(72) ТРОХИМЧУК АНАТОЛІЙ КОСТЯНТИНОВИЧ,
УА, ГУДИМА НАТАЛІЯ ВАЛЕРІЙВНА, УА, УЛЬБЕРГ
ЗОЯ РУДОЛЬФІВНА, УА

(73) ІНСТИТУТ БІОКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ІМ. Ф.Д. ОВ-
ЧАРЕНКА НАН УКРАЇНИ, УА

(57) 1. Спосіб визначення золота і/або паладію у водних розчинах, що включає підкислення розчину і обробку його сорбентом на основі хімічно модифікованого силікагелю, який відрізняється тим, що як сорбент використовують силікагель з хімічно прищепленими групами N-(2-меркаптофеніл)- або N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовини та про наявність у розчині шуканого металу судять за забарвленням використаного сорбенту.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що при вмісті у пробі розчину золота ≥ 100 мкг на 0,1г сор-

2

бенту сорбцію ведуть у статичному режимі до забарвлення сорбенту у сіро-чорні кольори.

3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що при вмісті у пробі розчину паладію ≥ 25 мкг на 0,1г сорбенту сорбцію ведуть у статичному режимі до забарвлення сорбенту у жовто-бурі кольори.

4. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що сорбент з сорбованим на ньому металом додатково оброблюють спиртовим розчином тіокетону Міхлера при pH=1-3 і про наявність шуканого металу судять за забарвленням сорбенту після такої обробки у малинові кольори.

5. Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що при вмісті у пробі розчину золота і/або паладію 5-100мкг на 0,1г сорбенту сорбцію ведуть у статичному режимі.

6. Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що при вмісті у пробі розчину золота і/або паладію 0,1-5,0мкг на 0,1г сорбенту сорбцію ведуть у динамічних умовах.

Корисна модель відноситься до аналітичної хімії, зокрема до способу аналізу водних розчинів, що містять золото і/або паладій, і може бути застосована для виявлення присутності цих металів навіть в складних за хімічним складом розчинах промислових та природних об'єктів.

Для визначення мікрокілківностей золота та паладію широко застосовуються екстракційно-атомно-абсорбційні методи. Найбільш селективними екстрагентами для ефективного вилучення цих металів виявляються органічні сульфіді.

Відомий спосіб визначення золота атомно-абсорбційним методом, що базується на попередньому вибіркового концентруванні золота екстракцією сульфідами нафти з розчинів хлороводневої кислоти з наступним розпиленням в полум'ї толуол-повітря чи з використанням атомізатора типу "піч-полум'я" [В.Т. Торгов и А.А. Хлебникова "Атомно- абсорбционное определение золота в пламени и беспламенном графитовом атомизаторе с предварительным выделением экстракцией сульфидом нефти". Журнал аналитической химии, том XXXII, вып.5, 1977, с.960-964], Даний метод дозволяє аналізувати проби з вмістом золота вище 0,01г/т при розпиленні екстракту в полум'ї та

проби з вмістом золота вище $1 \cdot 10^{-4}$ г/т при використанні атомізатора типу "піч-полум'я".

Відомий спосіб аналізу потребує використання обладнання, яке не є доступним для більшості аналітичних лабораторій підприємств; в ході аналізу застосовують високотоксичні сульфіді нафти в бензолі та толуолі, що створює екологічну небезпеку.

Відомим є спосіб визначення золота фотометричним методом [Патент RU №2074390, МПК6: G01N31/22]. Спосіб включає вилучення золота з попередньо підкислених розчинів сорбентом - силікагелем, модифікованим комплексоутворюючими або аніонообмінними групами, прожарювання сорбенту з утвореними на його поверхні сполуками золота при температурі 700-1100°C протягом 30-60хв та фотометричне визначення утвореного на поверхні сорбенту золя золота. Межа визначення золота - 1мкг на 0,1г сорбенту. Градувальний графік лінійний в діапазоні від $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ г/т сорбенту. Визначенню не заважають 10^{-5} -кратні кількості кольорових металів.

Недоліком відомого способу є тривалість виконання, чутливість визначення забезпечується в ньому прожарюванням сорбенту в печі, що ускла-

(13) U

(11) 41777

(19) UA

дноє процес аналізу та призводить до зростання енергозатрат.

Найбільш близьким за призначенням та технічною сутністю до способу, що заявляється, є спосіб якісного визначення золота та інших благородних металів в складних за хімічним складом розчинах промислових та природних об'єктів, який включає обробку в динамічному режимі підкисленого розчину сорбентом на основі силікагелю, що містить прищеплені на поверхні N-пропіл-N'-алілтіосечовинні групи (сорбент АПТСС), промивання сорбенту водою, а потім - буферним фосфатним розчином з $\text{pH}=6,86$, наступну обробку сорбенту з сорбованим металом 0,05%-ним спиртовим розчином тіокетону Міхлера (ТКМ) і подальше визначення мікрокілностей золота, паладію та платини за забарвленням комплексної сполуки, що утворилась на поверхні сорбенту [А.К. Трохимчук, Е.С. Яновська, Р.Ю. Дубінін "Сорбційно-спектроскопічне виявлення мікрокілностей Au (III), Pd (II) та Pt(IV)" Доповіді Національної академії наук України, 1996, №5, с.116-120].

Відомий спосіб призначений для якісного виявлення благородних металів у розчинах, що містять також кольорові метали та залізо. В процесі сорбції відбувається відокремлення благородних металів від іонів кольорових (окрім міді) металів та заліза навіть при 10^4 - 10^6 -кратному їх надлишку, які на цьому сорбенті не сорбуються. Гранична межа виявлення металів у розчині становить $0,01\text{мг/дм}^3$.

Недоліком даного способу є обмежене застосування його для аналізу розчинів промислових та природних об'єктів, що містять мідь, яка сорбується на АПТСС, створює на його поверхні забарвлені сполуки з ТКМ і, таким чином, заважає виявленню шуканого благородного металу. В той же час мідь майже завжди супроводжує золото та паладій у складі різноманітних сплавів, руд, інших об'єктах і тому попадає разом з ними у природні або промислові води.

Корисна модель, що заявляється, вирішує задачу удосконалення сорбційного способу виявлення мікрокілностей золота і/або паладію в розчинах, що містять кольорові метали у більш високих концентраціях, шляхом спрощення процесу аналізу таких розчинів, особливо при наявності в них міді.

Поставлену задачу вирішено сорбційним способом якісного визначення золота і/або паладію у водних розчинах, в якому, згідно з корисною моделлю, як сорбент використовують силікагель з хімічно прищепленими групами N-(2-меркаптофеніл)- або N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовини (сорбент МФПСС) та про наявність у розчині шуканого металу судять за забарвленням використаного сорбенту.

На відміну від відомого способу при взаємодії в кислому середовищі золота і/або паладію з активними групами сорбенту, що пропонується, на його поверхні можуть утворюватися забарвлені сполуки.

При вмісті у пробі розчину паладію $\geq 25\text{мкг/0,1г}$ сорбенту або золота $\geq 100\text{мкг/0,1г}$ сорбенту рекомендується вести сорбцію у статичних умовах до

забарвлення сорбенту паладієм у жовто-бурі, або золотом - у сіро-чорні кольори, відповідно.

Для значного пониження межі визначення сорбованого металу на поверхні МФПСС, а отже і в аналізованому розчині, сорбент з сорбованим на ньому металом додатково обробляють 0,05% водно-спиртовим розчином ТКМ при $\text{pH}=1-3$ і про наявність металу судять за забарвленням відпрацьованого сорбенту у малиновий колір. При цьому аналіз розчинів з вмістом Au і/або Pd у межах 5,0-100мкг на 0,1г сорбенту проводять в умовах статичного режиму процесу сорбції, а при вмісті металів 0,15-5,0мкг на 0,1г сорбенту процес сорбції рекомендується вести у динамічному режимі.

Сорбент МФПСС, що пропонується застосовувати для аналізу, одержують обробкою силікагелю продуктом взаємодії 2- або 4-амініотіофенолу і γ -(триетоксисилан)пропіл-ізоціанату з використанням відомих умов хімічного модифікування силікагелів похідними сечовини [Журнал неорганической химии, 2002, т.47, №3, с.404; Доповіді АН УРСР, Сер Б, Геол., хім. та біол. науки, 1989, №11 с.48].

Нижче наведено приклади здійснення корисної моделі, що пропонується.

Попередньо одержували два варіанти сорбенту хімічним модифікуванням силікагелю.

За варіантом I, в круглодонну колбу, обладнану зворотним холодильником та механічною мішалкою, вносять 250см абсолютного толуолу додають $12,5\text{см}^3$ γ -(триетоксисилан)пропілізоціанату (речовина А) та $5,4\text{см}^3$ 2-амініотіофенолу (речовина Б) (мольне співвідношення А:Б=1:1,1) і перемішують протягом 30хв. До одержаного продукту реакції N-меркаптофеніл-N'-пропілсечовини додають, продовжуючи перемішування, 50г попередньо прожареного при 400°C силікагелю. Використовують реактив фірми Merck - силікагель фракції 0,16-0,2мм, з питомою поверхнею $\sim 340\text{м}^2/\text{г}$ і середнім діаметром пор 12нм. Синтез проводять за температури кипіння толуолу (100 - 110°C) протягом 6-8 годин. Отриманий модифікований силікагель переносять в апарат Сокслета, де промивають абсолютним толуолом протягом 12 годин, потім відділяють від толуольного розчину фільтруванням, переносять в круглодонну колбу і висушують у вакуумі водоструминного насоса на водяній бані (70 - 80°C). Отримують близько 50г силікагелю з хімічно прищепленими N-(2-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинними групами, який має білий колір (сорбент МФПСС I).

За варіантом II, процес одержання сорбенту ведуть як наведено вище, однак замість 2-амініотіофенолу в синтезі застосовують 4-амініотіофенол (речовина В) в кількості 4г (мольне співвідношення А:В=1:1,1). Отримують близько 50г силікагелю, хімічно модифікованого N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинними групами, який має білий колір (сорбент МФПСС II).

Одержані варіанти I і II модифікованого сорбенту МФПСС, застосовують для аналізу розчинів за прикладами 1-10 здійснення корисної моделі, що заявляється.

Приклад 1

Готують розчини хлороводневої кислоти об'ємом 25см^3 , які містять по 50, 100, 200, 400, 600,

800, 1000мкг золота у кожному і додаванням певного об'єму 1М PbCl_2 чи 1М NaOH забезпечують у розчинах $\text{pH}=2$. До кожного розчину додають по 0,1г сорбенту МФПСС I і перемішують протягом 20хв, а потім відокремлюють використаний сорбент від кожного розчину фільтруванням і за забарвленням зразків у сіро-чорні кольори судять про наявність золота в аналізованих розчинах.

Приклад 2

Готують водні розчини золотохлороводневої кислоти об'ємом 25см^3 , що містять по 2,5, 5, 10, 25, 50 і 100мкг золота у кожному. Процес сорбції ведуть як у прикладі 1, однак застосовують сорбент МФПСС II. Після закінчення процесу сорбції сорбент відокремлюють від кожного розчину декантацією і промивають дистильованою водою. До кожного зразка відпрацьованого сорбенту додають по 5см $0,05\%$ водно-спиртового розчину ТКМ, витримують при перемішуванні 2-3хв і оцінюють забарвлення зразків сорбенту. При наявності золота в аналізованому розчині сорбент забарвлюється у малиновий колір різних відтінків.

Приклад 3

Готують водні розчини золотохлороводневої кислоти з концентрацією золота 0,001, 0,002, 0,003, 0,01, 0,04 і $0,1\text{мкг}/\text{см}^3$ і підкислюють кожен до $\text{pH}=2$. Процес сорбції ведуть у динамічному режимі, застосовуючи скляну колонку висотою 150мм та внутрішнім діаметром 50мм з закріпленою насадкою для автоматичних піпеток об'ємом 1см^3 . В колонку засипають 0,1г сорбенту МФПСС I і пропускають 50см^3 аналізованого розчину, потім промивають шар сорбенту дистильованою водою і обробляють $0,05\%$ водно-спиртовим розчином ТКМ. Після проведення процесу з кожним з розчинів про наявність чи відсутність золота в ньому судять за забарвленням верхнього шару сорбенту в колонці.

Приклад 4

Готують 2 серії розчинів PdCl_2 об'ємом 25см^3 , які містять по 12,5, 25, 50, 125, 250, 500мкг паладію у кожній серії і додають певний об'єм 1М PbCl_2 чи 1М NaOH , забезпечуючи $\text{pH}=2$. До кожного розчину додають по 0,1г модифікованого силікагелю - сорбенту МФПСС I до 1 серії та МФПСС II до 2 серії. Далі процес сорбції ведуть, як описано в прикладі 1. Про наявність паладію в аналізованих розчинах свідчить забарвлення зразків відпрацьованого сорбенту.

Приклад 5

Підготовку розчинів, процес сорбції і обробку зразків сорбенту розчином ТКМ ведуть, як описано у прикладі 2, але аналізують розчини PdCl_2 , що містять по 0,1, 0,2, 0,4, 1, 2, $4\text{мкг}/\text{см}^3$ паладію та використовують сорбент МФПСС II. Про наявність паладію в аналізованих розчинах свідчить забарвлення зразків відпрацьованого сорбенту.

Приклад 6

Підготовку розчинів, процес сорбції у динамічних умовах і обробку зразків сорбенту розчином ТКМ ведуть, як у прикладі 3, однак аналізують розчини PdCl_2 , що містять по 0,001, 0,002, 0,003, 0,01, 0,04 і $0,1\text{мкг}/\text{см}^3$ паладію та використовують сорбент МФПСС II. Наявність паладію в аналізо-

ваному розчині спричиняє забарвлення верхнього шару сорбенту в колонці.

Дані про основні умови та результати аналізу розчинів за прикладами №1-6 наведено у таблиці 1 і 2.

Приклад 7

Готують як описано у прикладах 1 і 4 два розчини об'ємом 25см^3 , що містять по 250мкг Pd та Au кожен. Аналіз розчинів ведуть як у прикладі 1, однак один розчин аналізують застосовуючи сорбент МФПСС I, а другий - сорбент МФПСС II. Відпрацьований сорбент МФПСС I забарвлюється сполуками паладію та золота у гірчичний колір з сірим відтінком, що свідчить про наявність обох металів у аналізованому розчині. Відпрацьований сорбент МФПСС II має теракотовий колір, що зумовлено забарвленням сорбованих сполук паладію, який таким чином можна виявити в аналізованому розчині в присутності золота, що не забарвлює даний варіант сорбенту.

Приклад 8

Готують як описано у прикладах 1, 4 розчин, що містить по $0,02\text{мкг}/\text{см}^3$ золота і паладію. Аналіз розчину ведуть як у прикладі 3. Після обробки сорбенту розчином ТКМ його верхній шар забарвлюється у малиновий колір, що свідчить про присутність Pd та Au в аналізованому розчині.

Приклад 9

Готують розчин, як описано у прикладах 1, об'ємом 25см^3 , що містить 2,5мг міді та 50мкг золота. Аналіз розчину ведуть як у прикладі 1. Використаний сорбент набуває сірого забарвлення, що свідчить про наявність в аналізованому розчині золота, причому виявленню золота не заважає 50-кратна кількість міді.

Приклад 10

Готують розчин об'ємом 25см^3 , що містить по 5мг Mn , Ni , Zn , Co і Pb та 50мкг Pd . Аналіз розчину ведуть як у прикладі 4. Використаний сорбент набуває жовтого кольору, що дозволяє виявити в аналізованому розчині паладій, причому його визначенню не заважає велика кількість інших введених у розчин металів.

Наведені у табл.1 і 2 результати аналізу розчинів за прикладами 1-6 свідчать про те, що запропонований спосіб дозволяє виявляти золото у розчинах з концентрацією, яка перевищує $4\text{мкг}/\text{см}^3$, а паладій при його вмісті більш ніж $1\text{мкг}/\text{см}^3$ - за забарвленням відпрацьованого сорбенту без застосування барвника. Додаткова обробка тіокетонам Міхлера дозволяє при проведенні сорбції в статичних умовах знизити межу визначення шуканих металів до $0,2\text{мкг}/\text{см}^3$, а в динамічних умовах сорбції знизити її ще на 2 порядки.

У прикладі 7 показано, що застосовуючи варіант сорбенту МФПСС II, можна виявляти паладій у присутності золота, а в разі застосування сорбенту МФПСС I він забарвлюється у колір, зумовлений присутністю у розчині обох металів.

Приклади 9 і 10 підтверджують, що мідь не заважає визначенню золота, оскільки не утворює з запропонованим сорбентом забарвлених сполук, а Mn , Ni , Zn , Co і Pb , не зважаючи на великі значення вмісту цих металів у аналізованому розчині, не заважають виявленню паладію.

Таким чином, спосіб, що заявляється, дозволяє спростити аналіз розчинів, що містять $\geq 4 \text{ мкг/см}^3$ золота і $\geq 1 \text{ мкг/см}^3$ паладію тому, що не потребує в цих умовах застосування барвників.

Важливою перевагою пропонованого сорбенту є також можливість визначення золота у присутності міді.

Таблиця 1

Приклад №	Об'єм розчину, см^3	Концентрація Au, мкг/см^3	Вміст Au у розчині на 0,1г сорбенту, мкг	Сорбент	Забарвлення відпрацьованого сорбенту
1	25	2	50	МФПСС I	Немає
		4	100		і Слабо-сіре
		8	200		Світлосіре
		16	400		Сіре
		24	600		Насичено-сіре
		32	800		Темно-сіре
		40	1000		Чорно-сіре
2	25	0,1	2,5	МФПСС II з ТКМ	Немає
		0,2	5		Малиново-жовте
		0,4	10		Світло-малинове
		1	25		Малинове
		2	50		Насичено-малинове
		4	100		Темно-малинове
3	50	0,001	0,05	МФПСС I з ТКМ	Немає
		0,002	0,10		Малиновий колір
		0,003	0,15		верхнього шару сорбенту
		0,01	0,5		" "
		0,02	1		" "
		0,1	5		" "

Таблиця 2

Приклад №	Об'єм розчину, см^3	Концентрація Pd, мкг/см^3	Вміст Pd у розчині на 0,1г сорбенту, мкг	Сорбент	Забарвлення відпрацьованого сорбенту
4	25	0,5	12,5	МФПСС I	Немає
		1	25		Світло-жовте
		3	50		Жовте
		5	125		Насичено-жовте
		10	250		Гірчичне
		20	500		Гірчично-оранжеве
	25	0,5	12,5	МФПСС II	Немає
		1	25		Жовте
		2	50		Оранжеве
		5	125		Насичено-оранжеве
		10	250		Теракотове
		20	500		Червоно-коричневе
5	25	0,1	2,5	МФПСС II з ТКМ	немає
		0,2	5		Малиново-жовте
		0,4	10		Світло-малинове
		1	25		Малинове
		2	50		Насичено-малинове
		4	100		Темно-малинове
6	50	0,001	0,05	МФПСС I з ТКМ	Немає
		0,002	0,10		Малиновий колір
		0,003	0,15		верхнього шару сорбенту
		0,01	0,5		" "
		0,02	2		" "
		0,1	5		" "