

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
КРАСНОЯРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ДАНИЛЕНКО НЕЛЯ ВИКТОРОВНА

**СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЗОЛОТА (I, III)
И СЕРЕБРА (I) ИЗ ТИОЦИАНАТНЫХ РАСТВОРОВ,
ИХ РАЗДЕЛЕНИЕ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА**

02.00.02 - Аналитическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Кононова О.Н.

Красноярск - 2007

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Глава I. Литературный обзор.....	6
1.1. Общая характеристика селективных сорбентов: синтетических ионообменников и углеродных адсорбентов	6
1.2. Физико-химическая характеристика золота и серебра. Ионное состояние золота и серебра в тиоцианатных растворах	13
1.3. Сорбционные методы выделения и концентрирования золота и серебра.....	21
1.4. Сочетание сорбционного концентрирования золота с методами определения.....	32
Глава 2. Исходные вещества, аппаратура и методики эксперимента	40
2.1. Выбор объектов исследования.....	40
2.2. Приборы и материалы, используемые в работе	45
2.3. Методики эксперимента	46
Глава 3. Сорбционное концентрирование золота и серебра из тиоцианатных растворов	51
3.1. Возможность сорбционного выщелачивания. Тиоцианатные системы золота и серебра	51
3.2. Характеристики исследуемых сорбентов	56
3.3. Сорбционное извлечение золота и серебра. Влияние различных факторов на их извлечение.....	61
3.4. Исследование фазы сорбента методом ИК-спектроскопии	74
3.5. Исследование кинетики сорбционного концентрирования золота (I, III) и серебра (I)	80
3.6. Исследование десорбции тиоцианатных комплексов золота и серебра	89
Глава 4. Сорбционно-спектроскопическое определение золота	93
4.1. Выбор сорбционно-аналитических систем для определения золота	93
4.2. Спектроскопические характеристики соединений золота с выбранными реагентами ...	97
4.3. Разработка сорбционно-спектроскопических методик определения золота	115
Выводы	132
Литература	134

Введение

Актуальность работы. Ввиду истощения россыпных месторождений золота и серебра и вовлечения в переработку сырья с низким содержанием ценных компонентов и сложным составом требуются новые, более современные и высокоэффективные технологии их извлечения.

Цианирование с последующим осаждением благородных металлов из растворов цинковой пылью или электролизом, использующееся в настоящее время для извлечения золота и серебра из руд, не удовлетворяет все ужесточающимся требованиям к охране окружающей среды и имеет существенные недостатки. Главные из них – высокая токсичность используемых реагентов и неполнота отмывки растворенных благородных металлов, приводящая к их потерям. В связи с этим в последние годы ведется активный поиск альтернативных цианиду реагентов и путей интенсификации процесса извлечения благородных металлов из руд. Эффективными заменителями цианидов наряду с растворами тиомочевины и тиосульфатов являются тиоцианатные растворители. Тиоцианаты образуют достаточно прочные комплексы с золотом и серебром и обладают такими достоинствами, как селективность, дешевизна и экологическая безопасность, устойчивость в кислых средах (возможность применения окислителей).

Применение сорбционных методов в сочетании с выщелачиванием позволяет получать растворы с высоким содержанием благородных металлов. Однако в связи с высокой селективностью сорбентов к ионам золота и серебра их разделение после сорбции и последующее аналитическое определение весьма затруднительно. Поэтому сорбционно-спектроскопические методы, позволяющие измерять аналитический сигнал непосредственно в фазе сорбента, например, спектроскопия диффузного отражения, приобретают в этом случае важное значение, особенно с применением селективных органических ионитов, обладающих высокой обменной емкостью и

комплексообразующей способностью при извлечении ионов благородных металлов.

Цель работы. Целью работы является исследование сорбции тиоцианатных комплексов золота и серебра из индивидуальных и смешанных растворов на комплексообразующих сорбентах; разделение золота и серебра после совместного извлечения; определение золота в фазе ионита спектроскопией диффузного отражения.

Научная новизна. Впервые изучены сорбционные равновесия тиоцианатных систем золота и серебра: $\overline{RCl}-Au(I,III)-SCN^-H_2O$; $\overline{RCl}-Ag(I)-SCN^-H_2O$; $\overline{RCl}-Au(I,III)-Ag(I)-SCN^-H_2O$; выбраны иониты и углеродные адсорбенты, обладающие наилучшими характеристиками при извлечении золота и серебра из тиоцианатных растворов; изучен новый углеродный адсорбент ЛК-4, сорбционные свойства которого ранее не исследовались; установлена возможность разделения золота и серебра после их совместного извлечения; выбраны условия получения окрашенных соединений в фазе сорбента для сорбционно-спектроскопического определения золота.

Практическая значимость работы. Результаты исследований сорбционного концентрирования тиоцианатных комплексов золота и серебра, а также их разделения используются в гидрометаллургических схемах, разрабатываемых Институтом химии и химической технологии СО РАН для ряда предприятий. Разработанные аналитические методики определения золота легли в основу трех патентов.

На защиту выносятся следующие положения:

- результаты изучения сорбционного концентрирования тиоцианатных комплексов золота и серебра из индивидуальных и смешанных растворов на комплексообразующих ионитах;
- закономерности разделения золота и серебра после их совместного извлечения путем десорбции;
- сорбционно-спектроскопические методики определения золота.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на IX, X международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2002», «Ломоносов 2003» (Москва, 2002г, 2003г.); на II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, ноябрь 2002г.); на 4-й международной конференции «БРМ-2003» (Донецк, сентябрь, 2003г.); на XII, XIII, XIV российских научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, апрель 2002г, 2003г, 2004г); на Международном форуме «Аналитика и Аналитики» (Воронеж, июнь 2003г); на V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2003» (Санкт-Петербург, октябрь 2003г); на 3-й межвузовской научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы металлургии» (Екатеринбург, 2003г); на VII конференции Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2004 (Новосибирск, октябрь 2004г); на X международной конференции «Физико-химические основы ионообменных процессов» (Воронеж, 2004г), на Всероссийской научной конференции «Молодежь и химия» (Красноярск, декабрь 2002г); Международной научной конференции «Молодежь и химия» (Красноярск, декабрь 2003г).

Глава I. Литературный обзор

1.1. Общая характеристика селективных сорбентов: синтетических ионообменников и углеродных адсорбентов

Большинство современных синтетических органических ионообменников, используемых для извлечения различных металлов, имеет каркас из сополимера стирола с дивинилбензолом (ДВБ). Эта эластичная трехмерная углеродная сетка легко образуется при синтезе ионитов и обладает достаточной физической и химической устойчивостью в различных условиях. Требуемые ионогенные группы могут быть относительно легко присоединены к этому каркасу при соответствующих реакциях.

Стирол-дивинильные матрицы наиболее хорошо изучены и достаточно описаны в литературе [1-6]. Ионообменники, имеющие каркас, синтезированный путем сополимеризации стирола с ДВБ без добавок других веществ, называются гелевыми (микросетчатыми) смолами. Они имеют малый размер пор, и пористость обнаруживается только после набухания матрицы в соответствующем растворителе.

Каркас с достаточно большими порами, полученный дополнительным поперечным связыванием и модификацией пористой структуры в предварительно образованной стирол-ДВБ-матрице, называется изопористым.

Современные органические ионообменники чаще всего представлены макропористой или макросетчатой структурой. Каркасы этого типа образуются при введении соответствующего растворителя (который легко растворяет мономер) в полимеризационную систему в процессе синтеза, после жидкая фаза легко отделяется от полимера. Размер пор можно регулировать в процессе получения каркаса и получать, например, макросетчатые каркасы, имеющие большую внутреннюю поверхность (до $100 \text{ м}^2/\text{г}$ и более) [1].

Таким образом, некоторые авторы предлагают в зависимости от размера пор классифицировать сорбенты на три класса: с макропорами (свыше 100 нм), переходные (от 2 до 10 нм) и микропорами (от 2 нм и ниже) [3].

Наиболее перспективные в практическом отношении макропористые полимеры с высокой удельной поверхностью.

Особое значение имеют сетчатые иониты, функциональные группы которых обладают электронодонорными свойствами, называемые комплексообразующими ионитами (комплекситами) [2].

В фазе комплексообразующих ионитов могут протекать такие процессы, как ионный обмен; образование комплексных соединений с функциональными группами ионита; образование осадков с противоионами функциональных групп ионита; образование комплексных соединений с противоионами функциональных групп ионита; окислительно-восстановительные процессы; молекулярная сорбция. Протекание одного из них или одновременно нескольких зависит от конкретных условий. В целом природа функциональных групп комплексообразующих ионитов такова, что при их контакте с ионами металлов могут реализоваться два типа химических связей:

- ❑ ионная связь (ионогенные группы ионита удерживают ионы металлов вследствие ион-ионного взаимодействия);
- ❑ координационная связь, образующаяся в результате одинакового обобществления неподеленной пары одного из атомов ионогенных групп ионита и вакантной орбитали иона металла.

В реальных процессах сорбции ионов металлов ионитами сравнительно редко образуется чисто ионная или ковалентная связь – чаще всего реализуется промежуточная связь с неравным обобществлением электронов [2].

Важнейшей особенностью комплексообразующих смол является их селективность по отношению к ионам металлов. Функциональные группы этих ионообменников обладают способностью образовывать комплексы или хелаты с некоторыми ионами, а также продукты взаимодействия свободных ионных пар и, благодаря этому, селективно поглощают один вид или ограниченную

группу ионов из сложных смесей. Поскольку ионогенные группы смол имеют различную селективность, подбором соответствующего агента можно разделять смеси ионов (селективная сорбция или селективное элюирование) [1].

Для объяснения и предсказания селективности смол к извлекаемым ионам используют различные подходы. Строгая термодинамическая трактовка имеет ограниченное практическое значение из-за большого количества точных измерений для выполнения расчетов, поэтому более распространенный вариант – непосредственное измерение селективности (коэффициентов селективности).

Например, в случае обмена анионов, уравнение, описывающее этот процесс на анионообменниках в Cl^- -форме, имеет вид:



При этом коэффициент селективности выражается соотношением

$$k_{B,Cl} = \frac{[\overline{R_bB}][Cl^-]^b}{[\overline{RCl}]^b[B^{b-}]} = D_B \frac{[Cl^-]^b}{[RCl]^b} , \quad (2)$$

где D_B – коэффициент распределения аниона B^{b-} $\left(D = \frac{[\overline{R_bB}]}{[B^{b-}]} \right)$.

Величина коэффициента селективности не постоянна и зависит от размера ионов и их общей концентрации в растворе, химической структуры смолы и в некоторой степени от ее обменной емкости [1].

Одним из наиболее перспективных путей синтеза макросетчатых ионообменников является применение в качестве исходных продуктов соединений, содержащих группы, способные к комплексообразованию, и тем самым повышающие избирательность за счет возникновения дополнительных связей при ионном обмене [3].

В гидрометаллургии для экстракции различных металлов широко используются низкомолекулярные вещества с сульфоксидными, фосфиноксидными, сульфидными, тиоэфирными, азо-, азоксидными или гидразогруппами. Наличие таких звеньев в структуре ионитов обуславливает селективные свойства по отношению к ионам различных металлов.

Проницаемость, также как и селективность, является одной из основных характеристик ионообменников. Она характеризуется максимальными сорбционной емкостью и скоростью диффузии ионов в гранулы. Для создания высокопроницаемых анионообменников перспективно применение дивинильных соединений с различным расстоянием между кратными связями, применение сополимеризации в растворителях, обладающих сольватирующей способностью по отношению к образующейся макромолекуле. Часто для создания пористой структуры полимеров сополимеризацию исходных мономеров проводят в присутствии н-гептана и н-декана, которые хорошо растворяются и позволяют достигнуть большой пористости. Комплексообразующие аниониты с улучшенными кинетическими свойствами часто получают путем аминирования макросетчатых хлорметилированных сополимеров стирола с алкилен- и арилендиметакриламидами, диметакриловыми эфирами диоксидифенилсульфоксида и диоксидифенилсульфона или дифенилового эфира некоторыми алифатическими аминами, аминоспиртами, пиридином и его алкил- и цианзамещенными производными. Свойства таких ионообменников зависят от природы аминов и условий аминирования (температуры, соотношения реагирующих компонентов, продолжительности реакции, содержания сшивающего агента и структуры исходного сополимера) [3].

Таким образом, используя различия в свойствах ионитов, а также подбирая внешние условия, возможно их эффективное использование для сорбции ионов различных металлов.

Все большее применение для извлечения ионов металлов (в особой степени благородных металлов) из различных сред, наряду с ионообменными смолами, находят углеродные адсорбенты. Это связано с их хорошей сорбционной емкостью, селективностью, а также меньшей стоимостью по сравнению с синтетическими ионитами.

Активные угли (обычные и модифицированные) получают из природного сырья (бурые и каменные угли, скорлупа кокосового ореха, косточки плодов), и

синтетических полимерных материалов (отходы бумажного производства). В последнее время наряду с гранулированными активными углями широкое распространение находят углеродные ткани и волокна [7].

Основным структурным элементом активных углей в объеме и на поверхности, является составная часть кристаллической решетки графита – система конденсированных ароматических колец [8]. Активные угли имеют высокие величины удельной поверхности (до 500-1000 м²/г и более), что объясняется наличием в них развитой системы пор. Большинство используемых в практике активированных углей имеет три разновидности пор:

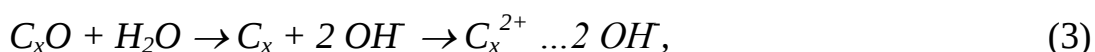
- ❑ макропоры – 100-200 нм;
- ❑ мезопоры (переходные) – от 1,5-1,6 до 100-200 нм;
- ❑ микропоры – менее 1,0-1,5 нм.

При этом на долю макропор из общего объема пор 1г активного угля обычно приходится 0,2-0,5 см³, мезопор – 0,02-0,1 см³, микропор – 0,15-0,60 см³ [9].

В настоящее время нет единой точки зрения на природу взаимодействия поверхности углеродного адсорбента и сорбируемого иона. Сильное влияние на избирательную адсорбционную способность активных углей оказывают поверхностные кислородные соединения.

Известно, что чистый уголь, активированный при высокой температуре (900-1000°С) и затем переведенный в соприкосновение с воздухом (при этом происходит химическая адсорбция кислорода), поглощает из растворов электролитов анионы, то есть ведет себя подобно анионообменнику в ОН⁻-форме. Окисленный уголь (образуется при взаимодействии угля с кислородом при высокой температуре и содержит хемосорбированный кислород) преимущественно поглощает из растворов электролитов не анионы, а катионы, и подобен катионообменнику в Н⁺-форме [10, 11]. Таким образом, сорбционные свойства угля-анионообменника объясняются наличием на его поверхности основных оксидов углерода, а угля-катионообменника – содержанием в нем функциональных групп кислого характера. Однако, в вопросе о структуре поверхностных оксидов, нет достаточной ясности.

Основные свойства углей объясняют существованием поверхностных хинонных, бензпирановых, хроменовых структур с локализацией положительного заряда на ионе карбония или на кислороде [12]. По взглядам академика Фрумкина А.Н., уголь в водном растворе в присутствии кислорода приобретает положительный заряд за счет реакции, протекающей на поверхности сорбента:



где C_x^{2+} обозначает положительно заряженную поверхность угля. То есть необходимые электроны для этой реакции отбираются от поверхности угля, что способствует возникновению положительного заряда угольной фазы. При этом ее положительная поляризация должна позитивно сказываться на процессе сорбции анионов [13].

Хотя окисленные угли имеют обычно высокую катионообменную емкость, на них наблюдается значительная сорбция многих металлов из растворов, находящихся в анионной форме. Такая сорбция может происходить за счет изменения ионного состояния – сдвига равновесия между катионными и анионными формами или восстановления до низшей валентности. Кроме того, наличие на поверхности окисленных углей кислотных группировок, содержащих координационно-ненасыщенные атомы кислорода, и легкость перемещения электронов по цепи сопряженных связей приводит к тому, что при взаимодействии углей, например, с ионами благородных металлов, происходит не просто обмен ионов, но и образование более или менее прочных поверхностных комплексов. При этом функциональные группы углей (например, карбоксильные, фенольные) выступают в качестве лигандов и образуются поверхностные комплексы типа хелатов. Также в образовании поверхностных комплексов могут участвовать другие атомы кислорода на поверхности, в том числе и не входящие в состав протогенных групп [14].

Таким образом, кроме простого ионного обмена на окисленных углях возможно протекание многих поверхностных реакций с поглощаемыми ионами:

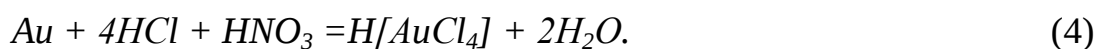
- ❑ образование поверхностных комплексов;
- ❑ гидролиз;
- ❑ сверхэквивалентная сорбция;
- ❑ окисление – восстановление [14].

Важнейшие преимущества активных углей заключаются в наличии развитой поверхности, обеспечивающей эффективность сорбционных свойств, высокой селективности по отношению к ряду ионов металлов, в особенности к благородным металлам. Причинами ограниченного применения углеродных адсорбентов в промышленности являются низкие прочностные характеристики углеродных сорбентов. Однако низкая стоимость и высокая селективность этих сорбентов может способствовать росту их применения для сорбционного извлечения ионов различных металлов.

1.2. Физико-химическая характеристика золота и серебра.

Ионное состояние золота и серебра в тиоцианатных растворах

Золото характеризуется наивысшим сродством к электрону и высоким значением потенциала ионизации, с чем связаны способность его соединений восстанавливаться до металла и большая инертность по отношению к кислотам, кислороду и целому ряду других окислителей [15-17]. В раствор золото переводится смесью концентрированных соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 с образованием золотохлористоводородной кислоты:

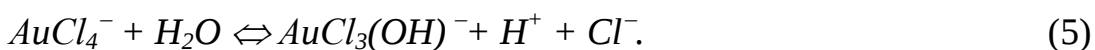


HAuCl_4 является кислотой средней силы: $K_{\text{дисс}} \sim 0,1$.

Для золота характерна способность к комплексообразованию с кислородсодержащими лигандами, аммиаком и аминами, серосодержащими лигандами, а также известны внутрикомплексные соединения. Это обусловлено тем, что энергия образования соответствующих ионов (сумма энергии сублимации и энергии ионизации) очень велика и имеется тенденция к образованию ковалентных связей с различными лигандами. Из соединений наиболее часто встречаются такие, в которых золото проявляет степень окисления +1 и +3. Золото (I) восстанавливается до металла лигандами, потенциал которых ниже -0,03 В. Лиганды располагаются по возрастающей силе восстанавливающего действия на ион в следующей последовательности: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NH}_3 < \text{SCN}^- < \text{I}^- < \text{S}_2\text{O}_3^{2-} < \text{CN}^-$ (лиганды NH_3 и SCN^- иногда меняются местами). Золото (III) – очень сильный окислитель и образует много устойчивых соединений, восстанавливается до металла теми лигандами, окислительно-восстановительный потенциал которых ниже 0,6 В. [18].

Таким образом, можно заключить, что золото обладает низкой химической реакционной способностью, кинетически инертно, проявляет высокую устойчивость к действию многих химических реагентов, поливалентно, является типичным комплексообразователем и образует многочисленные координационные соединения [16].

В аналитической химии золота из неорганических соединений наиболее часто используют простые и комплексные хлориды Au (I, III), особенно однозарядные ионы $AuCl_4^-$, имеющие плоскую конфигурацию. Ион $AuCl_4^-$ мало диссоциирует ($\beta_4 = 10^{30}$). Золото (III) существует в виде $AuCl_4^-$ во всей области концентраций HCl . Также в широком интервале концентраций Au (III) в растворах HCl существует гидратированный ион $[AuCl_4(H_2O)_2]^-$. Гидролиз протекает по уравнению:



В зависимости от pH и концентрации HCl в воде и растворах $NaCl$ могут существовать комплексы: $AuCl_4^-$, $AuCl_3(OH)^-$, $AuCl_2(OH)_2^-$, $AuCl(OH)_3$, $Au(OH)_4$. При концентрациях 10^{-5} - 10^{-4} моль/л Au (III), $\geq 10^{-2}$ моль/л Cl^- и pH 2,6-4,2 все золото находится в форме анионного комплекса [18].

Авторы [19] методом капиллярного электрофореза в растворе золота в 1.0 M HCl обнаружили наличие только одной формы – $[AuCl_4^-]$; ни катионных, ни нейтральных форм не обнаружено. Эти результаты находятся в соответствии с данными, описанными авторами [20].

Хлоридные растворы золота с концентрацией 2,5-25 мг/л устойчивы при хранении в стеклянной посуде в течение 300 дней; на устойчивость влияет кислотность исходного раствора.

Золото в обеих степенях окисления образует тиоцианатные комплексы, а также способно образовывать соединения и с органическими лигандами [21].

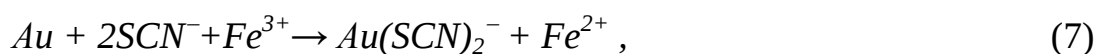
Причины химической инертности золота можно объяснить окислительно-восстановительными потенциалами металла [22, 23].

В случае взаимодействия золота с тиоцианатом – одним из самых сильных окислителей, процесс протекает без комплексообразования, то есть согласно реакции [24]:

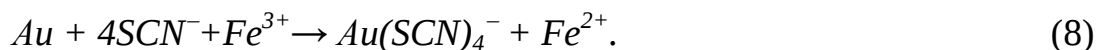


и убыль энергии Гиббса составит: $\Delta G^0 = 89,32$ кДж/моль. Однако золото в присутствии ионов железа (III), которое используется как эффективный

окислитель, повышающий скорость растворения золота при его извлечении из руд, образует с ионами тиоцианата довольно прочный комплекс и реакция будет протекать по другому уравнению:



или для Au (III):



Для реакции (7) $\Delta G^0 = -7,63$ кДж/моль, а для реакции (8) $\Delta G^0 = 116,51$ кДж/моль. Значение величин энергии Гиббса иллюстрирует положительное влияние процесса комплексообразования, сопровождающееся дополнительной убылью данных величин на 96,95 кДж/моль.

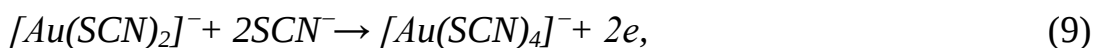
Тиоцианат-ион может существовать в двух резонансных формах: $-S-C \equiv N$ и $S=C=N^-$, в основе которых - линейная структура [25]. Это порождает две серии ковалентных комплексов – тиоцианаты или S-тиоцианаты («мягко-металлическая» форма, в которой металл связан в комплекс типа $M(SCN)_m^{n-}$) и изотиоцианаты или N-тиоцианаты («жестко-металлическая» форма, где металл связан в комплекс типа $M(CNS)_r^{s-}$) [26].

В свою очередь, золото (I) и золото (III) являются металлами «класса Б» или «мягкими кислотами», более склонными к образованию связей с большими поляризуемыми лигандами. Исходя из этого, можно сделать вывод, что для золота более характерно образование S-тиоцианатов. Однако ион NSC^- является σ -донором, тогда как SCN^- – π, σ -донором и π -акцептором [27]. Из работы [27] известно, что в присутствии лигандов π -акцепторного типа стабилизируется Au (I). Следовательно, Au (I) может образовывать также и N-тиоцианатные комплексы.

В работах [26, 28] приведены диаграммы Пурбэ для некоторых систем, в частности, $Au-SCN-H_2O$. При рассмотрении концентрации ионов золота в растворе, подчеркивается, что чем ниже концентрация, тем ниже редокс-потенциал, относящийся к процессу этого растворения. Из диаграмм следует, что во всем диапазоне pH наиболее распространены комплексы $[Au(SCN)_2]^-$ и

$[Au(SCN)_4]^-$, которые широко преобладают при концентрации тиоцианат-ионов от 0,01 до 0,5 моль/л. Причем с уменьшением концентрации тиоцианата доля частицы $[Au(SCN)_2]^-$ уменьшается, тогда как $[Au(SCN)_4]^-$ по-прежнему преобладает.

Комплекс $[Au(SCN)_2]^-$ существует при потенциалах (E_k) 0,45-0,85 В в зависимости от концентрации тиоцианат-иона. Для окисления золота по реакции:



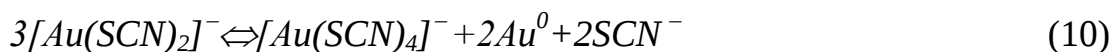
требуется несколько большее значение потенциала, а именно, от 0,8 В и выше (также в зависимости от концентрации тиоцианата).

В работе [26] авторами относительно тиоцианатных комплексов Au (I) и Au (III) были сделаны следующие выводы:

- для Au (I) при концентрации тиоцианат-иона от 100 до 10^{-6} М преобладает комплекс $[Au(SCN)_2]^-$, при концентрации от 10^{-6} до 10^{-17} М – $AuSCN^0$, при более низких концентрациях существует частица Au^+ .
- для Au (III) при концентрациях тиоцианата от 100 до 0,5 М существует комплекс $[Au(SCN)_6]^{3-}$, при концентрациях тиоцианата от 0,5 до $3 \cdot 10^{-12}$ М – $[Au(SCN)_4]^-$, при меньших концентрациях существует частица Au^{3+} .

Отсюда еще раз можно подчеркнуть значимость комплексов $[Au(SCN)_2]^-$ и $[Au(SCN)_4]^-$, так как они преобладают при концентрациях тиоцианата от 0,5 до 0,01 М, используемых в практическом выщелачивании.

Кроме образования комплексов $[Au(SCN)_2]^-$ и $[Au(SCN)_4]^-$, в растворах могут протекать реакции диспропорционирования Au (I) и восстановления Au (III). Константа равновесия реакции



определяется как $\lg K = \frac{2F}{RT} (E_{1.0}^0 - E_{3.0}^0)$. Таким образом,

диспропорционирование золота выгодно, если $E_{1.0}^0 > E_{3.0}^0$. Для SCN^- -иона значение константы К составляет 2,1 [29].

Тиоцианатные комплексы золота более устойчивы, чем хлоридные и несколько меньше чем цианидные [26]:

для золота (I):		для золота (III):	
$Au(SCN)_2^-$	$\lg\beta_i = 19,16$	$Au(SCN)_4^-$	$\lg\beta_i = 43,66$
$Au(CN)_2^-$	$\lg\beta_i = 38,89$	$Au(SCN)_5^{2-}$	$\lg\beta_i = 43,62$
$AuCl_2^-$	$\lg\beta_i = 11,37$	$Au(SCN)_6^{3-}$	$\lg\beta_i = 43,67$
		$AuCl_4^-$	$\lg\beta_i = 26,34$

Также на основе проведенного авторами [26] термодинамического анализа системы $Au-SCN^-H_2O$ и экспериментальных данных относительно применимости тиоцианатных растворителей для практического выщелачивания золота установлено, что наиболее эффективно золото выщелачивается при $pH=1-3$, концентрации тиоцианата 0,01-0,5 М и потенциале системы 600-700 мВ. Это свидетельствует о перспективности использования тиоцианатных растворителей в гидрометаллургии золота. Кроме того, тиоцианаты имеют ряд преимуществ по сравнению с цианидами, используемыми в современной практике извлечения благородных металлов из руд. Главные из них: низкая токсичность и доступность реагента, устойчивость в кислых растворах, возможность регенерации и повторного использования растворов [30, 31].

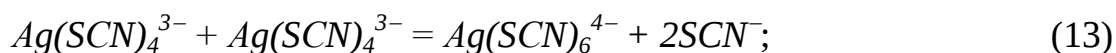
Серебро в большинстве соединений проявляет степень окисления +1, редко +2 и +3, растворяется в концентрированной серной, концентрированной и разбавленной азотной кислотах, на металлическое серебро не действуют растворы щелочей. Серебро находится в ряду напряжений положительнее водорода, стандартный окислительно-восстановительный потенциал перехода $Ag^+ \rightarrow Ag^0$ составляет 0,7994 В [32].

Серебро является типичным комплексообразователем и легко образует комплексные соединения с аминами, галогенами, серосодержащими и отчасти кислородсодержащими лигандами. Основная конфигурация комплексов серебра – линейная. Это, очевидно, связано с небольшой разницей в энергии между заполненными d-орбиталями и незаполненными s-орбиталями в атоме

Ag ($4d^{10}5s$ для Ag^1) [27]. Ионы серебра в водных растворах находятся преимущественно в виде диакваионов состава $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+$. Эти ионы способны к ступенчатому отщеплению двух протонов и переходу в щелочных растворах в дигидроксоионы $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$:



При взаимодействии растворов солей серебра с тиоцианат-ионами образуется тиоцианат серебра AgSCN в виде белого творожистого осадка. Растворимость этого осадка в воде при комнатной температуре составляет $0,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Он не растворяется в разбавленных сильных кислотах, но легко растворим в растворе гидроксида аммония [32, 33]. Тиоцианат серебра растворяется также в растворах тиоцианатов калия или натрия с образованием комплексных ионов различного состава. Растворимость AgSCN в 0,113 М растворе NaSCN составляет $3,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, причем в этих растворах находятся как нейтральные молекулы AgSCN , так и ионы Ag^+ , $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{SCN})_3^{2-}$ и $\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$ [32]. Растворимость AgSCN при увеличении концентрации NaSCN до 0,550 М возрастает до $2,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Возможно также образование многоядерных комплексных ионов в соответствии с реакциями:



Согласно работе [26], в диапазоне концентраций тиоцианат-иона от 32 до 0,14 М существуют комплексы $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{SCN})_3]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$, при достижении концентрации SCN^- 0,14 М начинается осаждение, а при более низкой концентрации преобладает твердый AgSCN .

Известно, что серебро с тиоцианат-ионами в зависимости от их концентрации может образовывать комплексы с переменным количеством лигандов [34]. Для определения областей существования различных соединений авторами [35] были изучены величины стационарных потенциалов металла в растворах тиоцианата калия различной концентрации и показано

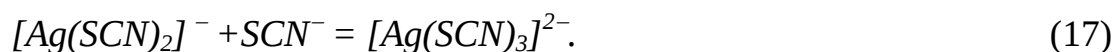
наличие трех областей концентрации тиоцианат-ионов, характеризующихся различным механизмом растворения серебра. В интервале концентраций SCN^- -иона до 0,1 моль/л протекает реакция образования простого тиоцианата серебра (на поверхности серебряного диска образуется пленка AgSCN)



При повышении концентрации растворителя более 0,1 моль/л (до 0,5 моль/л) происходит процесс комплексообразования:



Повышение концентрации растворителя более 0,5 моль/л соответствует изменению процесса комплексообразования:



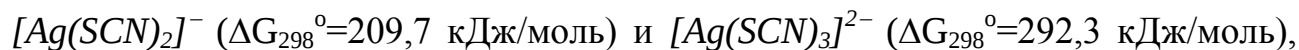
По данным работы [34], значение константы устойчивости комплекса $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ составляет $\lg \beta_i = 9,60$, что соответствует энергии Гиббса $\Delta G_{298}^0 = 54,8$ кДж/моль для процесса:



С учетом величин констант равновесия для реакций:

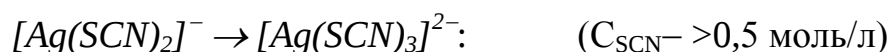


а также термодинамических данных для серебра и тиоцианата в водной среде были рассчитаны в работе [35] значения энергии Гиббса для простого тиоцианата серебра $\text{Ag}(\text{SCN})$ ($\Delta G_{298}^0 = 98,7$ кДж/моль), а также для комплексов:



что дало возможность провести термодинамический анализ различных возможных процессов взаимодействия серебра в тиоцианатной среде.

С возрастанием концентрации тиоцианат-ионов отмечается последовательность перехода



На основании сделанного в работе [35] термодинамического анализа растворения серебра в тиоцианатной среде указывается на возможность практического осуществления выщелачивания серебрясодержащих руд.

В связи с поисками эффективных нетоксичных заменителей цианидов авторы [36-39] изучали равновесие и кинетику процессов в системе $AgCl-KSCN-H_2O$. Они также отмечают существование комплексов $[Ag(SCN)_2]^-$, $[Ag(SCN)_3]^{2-}$ при концентрации $KSCN < 0,2$ М, и $[Ag(SCN)_4]^{3-}$ при концентрации $KSCN > 0,4$ М.

Таким образом, благодаря термодинамическим характеристикам и данным об устойчивости тиоцианатных комплексов серебра, следует, что серебро в тиоцианатном растворе в основном находится в виде двух комплексов: $[Ag(SCN)_2]^-$ и $[Ag(SCN)_3]^{2-}$.

Анализ приведенных литературных данных показывает на перспективность использования тиоцианата калия в качестве реагента для выщелачивания золота и серебра из руд.

1.3. Сорбционные методы выделения и концентрирования золота и серебра

На рубеже XXI века запасы россыпного и богатого рудного золотосодержащего сырья значительно истощены. Поэтому актуален поиск новых технологий получения золота и серебра из сложного сырья, исключающих образование токсичных отходов, загрязняющих окружающую среду. В качестве сырья, например, используют упорные арсенопиритные руды и концентраты. Вскрытие таких концентратов протекает, как правило, с невысокой скоростью и осложнено рядом факторов, в том числе необходимостью дальнейшей утилизации отходов выщелачивания [40].

Современная практика переработки золотосодержащих руд и концентратов основана на использовании таких металлургических процессов, как цианирование, амальгамация, тиокарбамидное выщелачивание, роль которых в добыче золота, не одинакова [40]. В последние годы амальгамация утратила свое значение вследствие высокой токсичности ртути и сложности обезвреживания ртутьсодержащих отходов, а также из-за ухудшения качества руд, поступающих в обработку (снижение доли крупного золота).

Лидером в мировой золотодобывающей промышленности является процесс цианирования [41]. Этот процесс основан на способности металлического золота растворяться в слабых растворах щелочных цианидов по реакции:



Для извлечения золота из руд используют растворы $NaCN$ с концентрацией 0,1-0,5 г/л. Более концентрированные растворы цианида применяют при обработке руд, обогащенных серебром, сочетая в ряде случаев процесс выщелачивания с регенерацией $NaCN$ из растворов [41].

Цианидная технология применяется более 100 лет, хорошо освоена и детально изучена. Достаточно высокая селективность цианида, удачное сочетание процессов растворения и осаждения благородных металлов из цианистых растворов (цинковой пылью или электролизом), простота аппаратного оформления и другие преимущества процесса цианирования

делают его весьма эффективным и производительным.

Однако в настоящее время цианирование не удовлетворяет все ужесточающимся требованиям к охране окружающей среды. Такие недостатки как высокая токсичность растворов цианистых солей; необходимость обезвреживания сбросных растворов; утилизация твердых отходов; продолжительность процесса (24-72 ч); присутствие в руде цветных металлов, замедляющих растворение золота; потери растворенного золота при фильтрации приводят к необходимости разработки новых технологических схем с использованием нетоксичных, эффективных растворителей золота и серебра [42]. В качестве альтернативных используют растворы галогенидов, тиомочевины, тиосульфатов, а также тиоцианатов, обладающих меньшей токсичностью, устойчивостью в разных средах; их можно регенерировать и получать попутно в технологических процессах [43, 44].

Тиокарбамидное, а также тиосульфатное выщелачивание, рассматриваются как достаточно перспективные металлургические процессы извлечения золота, особенно из технологически упорных руд и концентратов.

Возможность использования тиомочевины для выщелачивания золота и серебра рассмотрена в работах [45-50]. В целом отмечается ряд преимуществ перед цианидным процессом, таких как лучшая кинетика выщелачивания и экологичность процесса, снижение мешающего влияния на процесс окислителей, а также проведение процесса в присутствии более слабых окислителей. Несмотря на явные преимущества тиомочевины перед цианидом, использование ее в промышленном масштабе не может осуществляться из-за высокой стоимости тиомочевины, а также ввиду ее разложения в результате окисления, вследствие чего увеличивается ее расход. Поэтому тиокарбамидное выщелачивание пока не может рассматриваться в качестве универсального способа гидрометаллургической переработки золотосодержащих руд и концентратов, поскольку на практике оно применимо лишь для руд с высоким содержанием золота (30-40 г/т). Область применения тиокарбамидного

выщелачивания в ближайшее время, вероятно, будет ограничена узким кругом материалов [40].

Достаточно много работ посвящено изучению особенностей растворения золота и серебра растворами тиосульфатов [51-59]. Отмечается, что золото и серебро с тиосульфатом натрия образуют очень прочные комплексы $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ и $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ ($\lg\beta_i$ равен соответственно 26,00 и 15,63 [52]), благодаря чему тиосульфаты можно использовать в качестве растворителей золота и серебра. Однако золото и серебро трудно растворяются в растворах тиосульфатов даже при температуре 200°C ввиду возникновения изолирующего слоя элементарной серы или сульфидов металлов, поэтому тиосульфатное выщелачивание пока не отработано в промышленных условиях и исследования в этом направлении продолжаются [55, 56].

Выщелачивание тиоцианатными растворами можно осуществлять после соответствующей гидрометаллургической подготовки руд и концентратов (автоклавное окисление, азотнокислое выщелачивание, окисление солями железа, бактериальное выщелачивание) [60-69]. Сравнение скорости растворения золота из продуктов химической подготовки (азотнокислым методом) концентратов различными комплексообразующими реагентами сделано в работе [70]. Степень извлечения золота на уровне 89-93% цианидом натрия достигается за 78-94 ч, в то время как тиоцианатом калия за 4,8-5,1 ч, что существенно меньше. Кислые растворы тиоцианатов образуют с золотом и серебром прочные комплексы $[Au(SCN)_4]^-$ ($\lg\beta_i=43,66$); $[Au(SCN)_2]^-$ ($\lg\beta_i=19,16$); $[Ag(SCN)_2]^-$ ($\lg\beta_i=8,30$).

Золото может эффективно выщелачиваться тиоцианатом в слабокислой среде при потенциале около 600-700 мВ и концентрации тиоцианат-иона 0,5-0,01 моль/л. Также может выщелачиваться серебро, но при условии, чтобы концентрация металла в растворе была низкой, как в случае с «бедными» рудами (процесс неприменим для богатых руд из-за нерастворимости $AgSCN$). Кислая среда при тиоцианатном выщелачивании дает возможность применять

растворимые окислители, подобно H_2O_2 или Fe^{3+} , что невозможно осуществлять в щелочной среде при цианидном выщелачивании [26].

Для выделения благородных металлов из растворов после выщелачивания существует несколько возможных способов: цементация, электролиз, сорбция из растворов, сорбция из пульп [71].

Осаждение золота и серебра цинковой пылью протекает эффективно, но имеет недостатки, главный из которых – потеря с неотмытыми «хвостами» при фильтрации пульп [71].

Итак, по этим и другим причинам все большее применение и распространение приобретают сорбционные методы выделения. Их использование в сочетании с выщелачиванием позволяет получать растворы с высоким содержанием благородных металлов и исключить невыгодные операции фильтрации и промывки пульпы. Особенно перспективны сорбционные технологии извлечения благородных металлов синтетическими ионообменниками, поскольку они обладают высокой обменной емкостью, механической прочностью и могут использоваться многократно. Однако в гидрометаллургии находят применение и сорбционные схемы с использованием активированных углей, которые также обладают высокой сорбционной емкостью и, кроме того, меньшей стоимостью по сравнению с ионитами [42].

Кроме того, из краткого экономического сравнения возможных способов выделения, сделанного в работе [71], исходя из того, что основная статья затрат приходится на стоимость расходуемых материалов и реагентов, показано, что сорбционные методы экономически наиболее целесообразны. Этим еще раз подчеркивается перспективность применения сорбционных технологий для извлечения благородных металлов.

Использование ионообменных смол для извлечения золота и серебра из цианистых растворов известно давно и описано в работах [72-82]. В гидрометаллургии наиболее широко применяется макропористый анионит АМ-2Б, обладающий повышенной селективностью при сорбции золота из

цианистых сред [74, 78, 82]. В настоящее время многие исследования направлены на синтез и изучение селективных по золоту и серебру ионитов [83-90].

Селективные свойства по отношению к ионам серебра наблюдают у сорбента, содержащего N-, O- и S-атомы на основе N-винил-(и N-винилтио)лактамов [83]. С помощью метода дифференциального термического анализа (ДТА) установлено, что поглощение серебра из водного раствора соли $AgNO_3$ происходит как за счет комплексообразования, так и за счет ионного обмена. Причем полимер со сшитой структурой макромолекул сорбирует серебро в большей степени за счет комплексообразования, а полимер с линейным строением макромолекул, более склонен к сорбции по ионообменному механизму.

В работе [84] изучена сорбционная способность химически активных полимеров (ХАП), содержащих алкил-, алкенил-, оксиалкил-, глицидил- и карбоксилсульфидные, алкил-, алкенилсульфидные, дисульфидные и сульфинильные функциональные группы по отношению к хлоридам Au (III), Zn (II), Ni (II), Fe (III). Все сорбенты характеризуются достаточно высокой сорбционной способностью к золоту из хлоридных растворов (степень сорбции Fe (III) в 10-12 раз, Ni (II) в 16-23 раза, Zn (II) в 50-70 раз меньше чем Au (III)), причем ХАП с сульфидными группами эффективнее извлекают золото, чем с сульфоксидными. По мнению авторов, наиболее вероятным механизмом извлечения золота из хлоридных растворов серосодержащими ХАП является донорно-акцепторное взаимодействие комплексного аниона золота с двумя нуклеофильными центрами ХАП.

Сорбционные характеристики сополимеров 1-винилимидазола (I) и 1-винилбензимидазола (II) с акриловой кислотой, сшитых дивинилбензолом, комплексообразующие свойства которых обусловлены наличием в структуре электронодонорных атомов азота в положении 3 имидазольного цикла, изучены в работе [86]. Установлено, что сетчатые сополимеры 1-винилимидазолов с акриловой кислотой обладают быстрой кинетикой сорбции (сорбционное

равновесие устанавливается за 10-30 мин) и могут использоваться для группового извлечения золота, платины, палладия и серебра. Также показано, что независимость степени извлечения серебра от концентрации кислот свидетельствует о координационном взаимодействии катионной формы данного металла с сорбентом (подтверждено данными ИК-спектров). Напротив, уменьшение сорбции золота, платины и палладия с увеличением кислотности раствора, обусловлено преобладанием ионного механизма сорбции.

У сетчатых сорбентов на основе малеинового ангидрида отмечается повышенная сорбционная способность и высокая емкость по отношению к золоту в среде HCl [87, 88]. Анализ ИК-спектров сорбента показывает, что процесс сорбции обусловлен донорно-акцепторным взаимодействием анионных комплексов золота и палладия с атомом серы сорбента.

Сорбционные свойства 23 классов хелатообразующих смол с различной структурой функциональных групп по отношению к извлечению 24 металлов описаны в работе [89]. Слабоосновные и сильноосновные аниониты эффективно извлекают металлы в интервале концентраций HCl 0,5-9 моль/л. Начало рядов селективности при этом остается практически постоянным для большинства сорбентов: $Au > Bi > Cd \approx Ba$. Часть изученных в этой работе амфолитов близка по свойствам к анионообменникам и эффективно извлекает (степень извлечения $>50\%$) Bi , Au , Ba , Sb , Ga , Cd , Fe . Фосфорсодержащие амфолиты по своим свойствам приближаются к катионообменникам и наиболее эффективно извлекают (степень извлечения $>80\%$) Zr , Bi , Au , Fe , Sb , Ga .

Для концентрирования и выделения серебра также находят применение кремнийорганические полимеры [90]. На основании результатов ИК-спектроскопии сорбента, насыщенного $Ag(I)$, авторы предполагают, что сорбция серебра носит в основном ионообменный характер, но не исключают возможность взаимодействия $Ag(I)$ по донорно-акцепторному механизму с образованием хелатных комплексов.

Выделение золота и серебра из тиоцианатных растворов после выщелачивания с помощью сорбционных методов является малоизученной

проблемой. Так, сорбционное извлечение золота и серебра из различных сред (цианидных, тиосульфатных, тиомочевинных и др.) описано в работах [72-95], в то же время их сорбционному выделению из тиоцианатных растворов посвящено небольшое количество работ [70, 96-100].

Применение анионитов различной основности, а также углеродных адсорбентов из ископаемого (каменный и бурый угли) и растительного (древесина, скорлупа орехов) сырья для извлечения золота из тиоцианатных растворов описано авторами в работах [70, 96]. В работе [96] исследуемые аниониты по эффективности извлечения ими тиоцианатных комплексов расположены в ряд: ВП-14П > АН-251 > ВП-14К > АНКФ-5. Таким образом, наибольшая поглощающая способность обнаруживается у ионитов ВП-14П и слабоосновного АН-251, содержащих пиридиновые функциональные группы. Изотермы сорбции всех анионитов носят выпуклый характер, что говорит об их селективности к золоту.

Среди исследованных в работе [70] углеродных адсорбентов БАУ-А, УК-К обладают лучшими сорбционными характеристиками по отношению к тиоцианатным комплексам золота: БАУ-А > УК-К > ЛКАУ-7 > АБГ.

На основании вышеприведенных результатов авторы рекомендуют аниониты ВП-14П и АН-251 винилпиридинового типа, а также углеродные адсорбенты БАУ-А и УК-К для извлечения комплексных ионов золота из тиоцианатных систем.

Сделанный вывод согласуется с исследованиями других авторов. Кислая среда тиоцианатных растворов располагает к применению слабоосновных анионитов, которые проявляют способность к ионному обмену именно в кислых средах; также они более селективны к комплексам золота, что отмечается в работе [82].

В работе [97] была испытана сорбционная способность ряда синтетических анионитов и углеродных адсорбентов к поглощению тиоцианатного комплекса серебра. Исследуемые сорбенты по степени сорбции ими серебра располагаются в следующий ряд: Lewatit MP-600 ~ Lewatit OC-1094 > AP-100 >

АНКФ-5 > ЛКАУ-1 ~ БАУ-Н ~ WSC -470 > АВ-17-10П > А-S-930 >> УК. Таким образом, наибольший процент извлечения (90-97%) обнаруживают аниониты Lewatit MP-600, Lewatit OC-1094, AP-100 и полиамфолит АНКФ-5, остальные извлекают серебро на 50% и ниже. Некоторые особенности сорбции комплексных ионов серебра указывают на комплексообразовательный механизм сорбции.

Извлечению серебра с использованием нецианистых растворителей посвящены работы [98, 99], в которых используется метод жидкостной ионообменной экстракции, привлёкший внимание исследователей ввиду того, что этот процесс доступен для отделения желаемых компонентов от ряда других при комнатной температуре и может быть включен в замкнутый цикл.

Авторами [98] была изучена экстракция Ag (I) из водных тиоцианатных растворов с помощью жидких анионообменников Primene JMT и TOA аминного типа. Комбинируя процессы жидкостной экстракции и осаждения нерастворимой соли, эти авторы предложили усовершенствованный способ очистки (восстановления) металлов или их солей. Они исследовали экстракционное равновесие Ag (I) для определения состава экстрагируемых частиц и равновесных констант реакций экстракции. Установлено, что при экстракции Ag (I) из водного тиоцианатного раствора с помощью Primene JMT или TOA, экстракция тиоцианистой кислоты и тиоцианатного комплекса Ag (I) протекают параллельно друг другу.

Авторы [100] изучали сорбцию золота (I) активированным углем из цианидных, тиоцианатных, тиомочевинных и тиосульфатных растворов. Показано, что эффективность сорбционного извлечения соответствующих комплексов золота (I) активированным углем уменьшается в ряду: $\text{SCN}^- > \text{SC}(\text{NH}_2)_2 > \text{CN}^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. В то же время лимитирующим фактором практического применения сорбции золота из тиоцианатных растворов является частичное восстановление сорбируемого комплекса $[\text{Au}(\text{SCN}_2)]^-$ на поверхности угля до металлического золота, что затрудняет последующую десорбцию золота.

Следует отметить, что выбор сорбентов для селективного выделения золота и серебра из тиоцианатных растворов также определяется условиями последующей десорбции, которая обычно осуществляется тиомочевинными растворами в серной кислоте. При этом тиоцианатные комплексы благородных металлов вымываются с углеродных адсорбентов всего на 12,7-18,6%, в то время как с ионитов в тех же условиях происходит практически полная (91-100%) десорбция золота или серебра. Следовательно, для разработки экологически малоопасной технологии их извлечения можно использовать аниониты. Применение углеродных адсорбентов для этой цели возможно после разработки способа эффективной десорбции золота [70].

Известно [101], что использование углеродных адсорбентов особенно эффективно при извлечении благородных металлов из промышленных растворов сложного состава. На современном этапе широкое применение нашли три типа угольно-сорбционного процесса:

- CIP (carbon in pulp)-процесс: извлечение золота и серебра из пульп, полученных на отдельных стадиях, предшествующих сорбции.
- CIL (carbon in leach)-процесс: сорбционное выщелачивание золота и серебра, при этом процессы сорбции и выщелачивания совмещены.
- CIC (carbon in column)-процесс: сорбция благородных металлов из осветленных и полуосветленных растворов.

В литературе имеется достаточно работ, связанных с разработкой новых углеродных сорбентов, посвященных изучению механизма сорбции на них ионов благородных металлов, установлению факторов, влияющих на сорбционную емкость и селективность по отношению к сорбируемым ионам [102-110].

В работе [102] изучено извлечение ионов благородных металлов активными углями из цианидных растворов. Селективную сорбцию благородных металлов авторы связывают с особенностями поведения активных углей как сорбционной матрицы, для которой характерны:

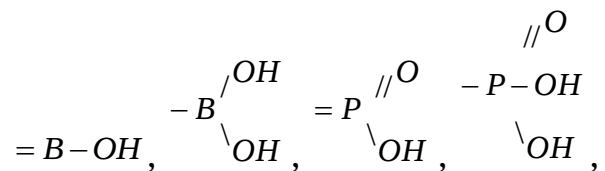
- анионный обмен, за счет которого можно ожидать более предпочтительное поглощение анионов благородных металлов по сравнению с катионами;
- поверхностное комплексообразование с формированием связей металл-углерод;
- возможность самопроизвольного восстановления ионов благородных металлов за счет электронодонорных свойств активного угля.

Сравнение селективности сорбции углей с анионитом АМ-2Б показывает, что угли марок СКС превосходят по своим сорбционным характеристикам АМ-2Б и позволяют достигнуть почти 100%-го извлечения ионов благородных металлов. Изучение методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии химического состояния благородных металлов, сорбированных на угле, свидетельствует о взаимодействии ионов золота с углеродной матрицей с образованием поверхностного комплекса, характеризующегося переносом заряда с матрицы угля на ион благородного металла, а также происходит поверхностная химическая реакция образования кластерного соединения многоцентровой связью металл-металл [102].

Возможные механизмы сорбции благородных металлов на углеродных сорбентах также рассматриваются в работе [103]. В частности, предполагается, что в реальных процессах сорбции имеют место ионный и донорно-акцепторный механизмы сорбции. При ионном механизме имеет место взаимодействие π -электронов тройных связей $C\equiv N$ и d -электронов комплексообразующего металла (d - π -взаимодействие), в результате чего образуется система сопряжения, включающая π - и d -электроны. В случае донорно-акцепторного механизма имеют место взаимодействия сопряженной системы комплекса с полисопряженной системой сорбента: π - π - и π - d - π -взаимодействия.

Одним из существенных недостатков углеродных адсорбентов является их слабая термическая устойчивость. С целью увеличения термостойкости в работе [104] были исследовали сорбционные характеристики и термическая

устойчивость углеродных волокон, модифицированных по методу молекулярного наслаивания бородоксидными и фосфороксидными группировками. Предполагается, что на поверхности углеродного волокна образуются группировки вида:



наличие которых приводит к существенным изменениям химической природы поверхности углеродного волокна, в частности, модифицированные углеродные волокна становятся гидрофильными. Также присутствие этих группировок повышает термоокислительную стойкость волокна за счет образования прочных химических связей углерод-кислород-фосфор и углерод-кислород-бор и стабильности валентного состояния Р и В, исключая из окислительного процесса наиболее реакционноспособные атомы углеродной поверхности.

Таким образом, поиск наилучших сорбентов для выделения золота и серебра, определение оптимальных условий сорбционного концентрирования данных металлов, оценка взаимного влияния золота и серебра на их сорбцию из тиоцианатных растворов, изучение возможности разделения обоих металлов после сорбции, представляется актуальным и значимым в области практического получения этих металлов.

1.4. Сочетание сорбционного концентрирования золота с методами определения

В настоящее время для определения благородных металлов успешно применяются физико-химические методы анализа, такие как атомно-абсорбционный, активационный, рентгенофлуоресцентный анализ, спектрометрические методы с индукционной плазмой [18, 111].

Спектральные методы используются в аналитической химии благородных металлов ввиду их высокой чувствительности, экспрессности и простоты выполнения [112].

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) – один из наиболее чувствительных и удобных методов одноэлементных определений большинства металлов, в том числе золота. Высокой чувствительности определения достигают подбором режима подачи раствора и концентрированием золота, селективность повышают его отделением. Одним из недостатков является малый диапазон определяемых содержаний элементов [113].

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) определяют золото в рудах, минералах, горных породах, при этом для повышения чувствительности и селективности проводят отделение основы или концентрирование микрокомпонента [114]. Наивысшая чувствительность достигается при использовании индуктивно-связанной плазмы (ИСП), являющейся самым современным источником атомизации и обладающей наилучшими аналитическими возможностями и метрологическими характеристиками. Метод ИСП-АЭС характеризуется высокой чувствительностью, хорошей воспроизводимостью, широким диапазоном определяемых концентраций, универсальностью (возможность определения большинства элементов). Однако ввиду высокой стоимости оборудования и расходных материалов применение ИСП в аналитической практике обычных лабораторий ограничивается [114].

Активационный анализ – один из самых высокочувствительных современных аналитических методов, применяется для определения золота в

разнообразных природных и промышленных объектах, в контроле производства, при этом сочетается надежность анализа с высокой чувствительностью, особенно при низких содержаниях элемента. Помимо высокой чувствительности, к основным достоинствам активационного анализа относится возможность одновременного определения большого числа примесей в одной навеске образца; отсутствие необходимости количественного выделения следов элементов; отсутствие опасности загрязнения анализируемого вещества примесями, содержащимися в химических реактивах; возможность анализа образцов без разрушения.

Ограничения активационного анализа связаны с необходимостью соблюдения специальных мер предосторожности (радиационная опасность), а также сложностью и высокой стоимостью используемого оборудования – ядерных реакторов, нейтронных генераторов, размножителей [115].

Рентгено-флуоресцентный анализ (РФА) также является многоэлементным методом неразрушающим образцы. Он часто используется для анализа металлов, сплавов, горных пород. Недостатки связаны с приготовлением матриц, поэтому разрабатываются абсолютные методы РФА с отказом от стандартных образцов, и снижением трудоемкости эталонирования [116, 117].

Таким образом, вследствие высокой стоимости оборудования, расходных материалов, необходимости соблюдения специальных условий проведения анализа, высокочувствительные и физические и физико-химические методы анализа не всегда доступны для определения благородных металлов.

Поэтому в контроле производства и практике работ большинства научно-исследовательских лабораторий по-прежнему значительное место занимают спектрофотометрические методы анализа. В последнее время открываются новые возможности применения этих методов для определения благородных металлов, которые связаны с синтезом и изучением новых высокоизбирательных и высокочувствительных реагентов для определения благородных металлов; развитием новых приемов при выполнении цветных

реакций; а также с совершенствованием приборной техники и автоматизацией процессов [118].

Для определения золота в растворах существует ряд спектрофотометрических методик, основанных на измерении светопоглощения коллоидных растворов золота, окрашенных продуктов окисления органического реагента, либо органических экстрактов, при этом часто сочетающихся с методами разделения и концентрирования [18]. Характеристика реагентов, используемых для фотометрического определения золота представлена в табл. 1.

Следует отметить, что проведение анализа часто затрудняет необходимость применения экстракции, маскирования, различных способов разделения ввиду мешающего влияния ионов многих цветных и благородных металлов [17, 18].

Во избежание некоторых из перечисленных недостатков целесообразно применять метод твердофазной спектрофотометрии (ТС), сочетающий сорбционное концентрирование и определение на поверхности [119]. Метод, разработанный японскими исследователями, основан на прямом измерении светопоглощения твердой фазы после сорбции элементов из раствора и позволяет снизить предел обнаружения известных фотометрических реакций [120-124]. Достоинства метода обусловлены совмещением во времени концентрирования и получения пригодной для измерения аналитической формы концентрата; увеличением кинетической устойчивости соединений в фазе сорбента по сравнению с их устойчивостью в растворе; повышением селективности действия реагента, благодаря закреплению на полимерной матрице; возможностью использовать нерастворимые в воде органические реагенты, предварительно закрепленные на ионообменнике. Кроме того, для метода ТС характерны высокая чувствительность определения и экспрессность, основанные на использовании быстропротекающих твердофазных цветных реакций в сочетании с измерением аналитического сигнала непосредственно в фазе сорбента визуально или по спектрам диффузного отражения [125].

Таблица 1

Характеристика реагентов, использующихся для фотометрического определения золота

Реагент	Область определяемых концентраций мкг/мл	Условия определения		Влияние сопутствующих элементов		Литература
		Среда, pH	λ , нм	не мешают	мешают	
1	2	3	4	5	6	7
Методы, основанные на образовании окрашенных золей золота при восстановлении Au(III)						
CO	2-20	3,8-5,0	530-540	Pt, Ag, Cu, Sn	Pd (II),	18
SnCl ₂	0,4-4	0,05 М HCl	500	—	Pt, Pd, Ru, Se, Te, Ag, Hg	17
SnBr ₂	5,0-50	0,05-0,15 SnBr ₂ , 2М HCl	540	—	платиновые металлы	18
Hg ₂ Cl ₂	0,1-10 мкг	кислая	визуально	Pt	платиновые и сопутствующие металлы	17
Методы, основанные на образовании окрашенных продуктов окисления при взаимодействии соединений Au(III) с органическими реагентами						
Аскорбиновая кислота	0,4-4	3-6	—	—	—	18
Антролиновая кислота	2,0-50	4,1	440, 550	HCl-HNO ₃	—	18
Фенолы	0,1·10 ⁻³ -1·10 ⁻³	3-6	—	—	—	18

продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Методы, основанные на образовании окрашенных комплексных соединений золота						
<i>n</i> -диметил-аминобензилиден-роданин	4,0-14 мкг	0,06-0,12 <i>HCl</i>	510-515	—	Pd (II), Pt, Fe, Ag	17, 18
Дитизон	2,0-5,0	0,1-0,5 н <i>H₂SO₄</i> , <i>CCl₄</i>	450	Pt(IV), Pd, Fe, Ag (при маскировании)	—	17, 18
Диэтилдитиокарбаминат натрия	0,4-97	8,5-9,5 (<i>NH₄OH</i> + <i>NH₄Cl</i>)	420	—	платиновые металлы	18
Бриллиантовый зеленый	1,0-20	0,05-1 М <i>HCl</i>	650	—	Fe, Br, I	17, 18
Малахитовый зеленый	~0,3 мкг	3,6	600-610	—	Fe	17, 18
Родамин С	0-1,0	0,75 М <i>HCl</i>	565	Pt(IV), Pd, Fe, Ag (при маскировании)	—	17, 18

Теория спектроскопии диффузного отражения достаточно полно описана в работе [126]. Метод характеризуется хорошей воспроизводимостью результатов, значение относительного стандартного отклонения конкретных методик не превышает 0,05; по пределу обнаружения не уступает одному из наиболее чувствительных методов анализа светорассеивающих образцов – фотоакустической спектроскопии, отличаясь меньшей стоимостью аппаратуры [126].

К настоящему времени методики твердофазного определения известны для некоторых ионов металлов и неорганических анионов [127-137]. В этих методиках используются хорошо изученные и достаточно селективные фотометрические реагенты; концентрирование происходит на зернах ионитов, полиакрилонитрильных волокнах, кремнеземах или поливинилхлоридных мембранных фильтрах. Методики отличаются простотой, экспрессностью, в несколько раз превышают чувствительность по сравнению с обычными спектрофотометрическими методиками, позволяют определять малые концентрации ионов металлов. Интенсивность окраски полученных концентратов измеряют непосредственно, либо помещают в кюветы для измерения коэффициентов отражения [124].

Таким образом, большинство исследований относится к определению ионов цветных и тяжелых металлов [127-134, 138-141]. Сведений об использовании комплексообразующих ионитов для сорбционно-спектроскопического определения золота в литературе не достаточно, хотя последние хорошо зарекомендовали себя при извлечении ионов золота из различных сред ввиду их высокой обменной емкости и комплексообразующей способности [2] и при создании сорбционно-аналитических систем для определения ряда цветных металлов [138-141].

Обзор сорбционных систем для определения золота с органическими реагентами представлен в работе [118]. Отмечается, что за последнее время сорбционно-спектроскопические, а также тест- и экстракционно-фотометрические методы, где органические реагенты используют

одновременно как для разделения и концентрирования, так и для определения в твердой фазе, получили особое развитие. Это стало возможным благодаря широкому выбору сорбентов – полимерных синтетических и природных соединений (бумага, кремнезем, поликапроамидные и ацетилцеллюлозные мембраны, пленки, ионообменные смолы) и наличию приборов, измеряющих светопоглощение и отражение твердых носителей с закрепленными на них органическими реагентами и окрашенными комплексами с благородными металлами. Используют как методы качественного и полуколичественного определения – тест методы, так и методы количественного определения, основанные на регистрации спектров поглощения или спектров диффузного отражения. Известен широкий круг реагентов разных классов, используемых в таких методах: дитизон, *n*-диметиламинобензилиденроданин, 1-нитрозо-2-нафтол, 1,10-фенантролин, производные тиомочевины, азосоединения на основе гетероциклических составляющих, ароматических аминов, сульфоаминонафталина и хромовой кислоты, трифенилметановые реагенты и другие.

Тест-методам определения золота в виде $AuCl_4^-$ посвящены исследования [142, 143]. В работе [142] для определения золота и серебра на бумаге предложено использовать не органические реагенты, а способность Au (III) и Ag (I) восстанавливаться до металлов солями железа (II).

Авторами в работах [144, 145] предложены высокочувствительные тестовые и сорбционно-спектроскопические методы определения благородных и тяжелых металлов на основе твердофазных цветных реакций с органическими реагентами класса азороданинов и сульфонитрофенола М. В качестве сорбентов использовали капроновую мембрану, полиакрилонитрильное волокно, наполненное тонкодисперсными ионообменниками основного и кислотного характера (КУ-2, АВ-17), ткани с фосфорнокислыми и винилпиридиновыми группами, ватман. Отмечена перспективность применения иммобилизованных на капроновой мембране азороданинов и сульфонитрофенола М (СНФ М) в качестве чувствительных элементов-детекторов для концентрирования,

тестирования и количественного определения, дающих контрастные и чувствительные цветные реакции с ионами золота, серебра и платиновых металлов. К недостатку использования полиамидных мембран для сорбционного концентрирования и последующего определения следует отнести неустойчивость их при нагревании.

Образование комплексов золота с дитизоном на поверхности серо- и азотсодержащих химически модифицированных кремнезёмов (ХМК), а также строение этих комплексов изучено в работе [146]. При сорбции золота (III) из солянокислых растворов на поверхности ХМК образуется разнолигандный комплекс с дифенилкарбазоном при длинах волн в диапазонах: $\lambda_{\max}=520$ и 600 нм; $\lambda_{\max}=470-490$ и 600 нм. Авторы предполагают, что на поверхности ХМК способ координации дитизона к ионам золота аналогичен таковому в растворе, где ионы Au(III) реагируют с дитизоном с образованием золотисто-желтой (или желто-коричневой) однозамещенной комплексной соли Au(HDz)_3 (H_2Dz -дитизон) или двузамещенной комплексной соли Au_2Dz_3 красно-коричневого цвета [147]. Образование ярко окрашенных комплексов ионов золота с дифенилкарбазоном может использоваться для сорбционно-фотометрического анализа. Однако количественной зависимости между значениями функции Гуревича-Кубелки-Мунка и концентрацией ионов металлов на поверхности ХМК выявлено не было, поэтому такие реакции возможно использовать лишь для качественного анализа.

Таким образом, методы количественного определения благородных металлов в фазе различных сорбентов разработаны недостаточно. Кроме того, практически отсутствуют сведения об использовании для этих целей комплексообразующих ионитов. Поэтому выбор подходящей сорбционно-аналитической системы на основе комплексообразующих анионообменников для определения золота после его извлечения из тиоцианатных растворов и разработка методики сорбционно-спектроскопического определения золота представляется актуальной задачей.

Глава 2. Исходные вещества, аппаратура и методики эксперимента

2.1. Выбор объектов исследования

Исходя из результатов поисковых экспериментов, а также из литературных данных, для сорбции ионов золота и серебра из тиоцианатных растворов были выбраны углеродные адсорбенты и аниониты, содержащие в своей структуре функциональные группы различного состава (табл. 2, 3).

Иониты отличаются друг от друга полимерной матрицей, физической структурой, часть из них является сильноосновными обменниками (AB-17-10П, Lewatit OC-1094, AB-17-8, Lewatit MP-600), среднеосновными (AP-100), слабоосновными (АН-25) и амфотерными (АНКФ-5) [148]. Углеродные сорбенты также отличаются основой изготовления, из них особый интерес представляет адсорбент ЛК-4, который ранее не исследовался.

АН-25 – слабоосновный анионит, относящийся к ионитам винилпиридинового ряда. Способность к ионному обмену у него обусловлена тем, что, обладая слабоосновными свойствами, пиридиновая группа в кислой среде присоединяют протон, образуя с анионом кислот соответствующую ионогенную группу. В щелочной и нейтральной средах образовавшаяся соль гидролизует, теряя присоединенную молекулу кислоты, а, следовательно, и способность к обмену анионов, поэтому ионит используется преимущественно в кислых средах [42]. Кроме того, наличие ионогенной группы с кратными связями (пиридиновый цикл) обеспечивает координационные взаимодействия, что обуславливает повышенную селективность анионита.

Сильноосновные аниониты AB-17-10П, AB-17-8, Lewatit MP-600 и Lewatit OC-1094, в отличие от АН-25, могут использоваться в более широком диапазоне кислотности. Из них AB-17-10П и Lewatit OC-1094 обладают макропористой, а Lewatit MP-600 макросетчатой структурами, поэтому для них характерно извлечение ионов металлов с более высокой скоростью, чем на

гелевых ионитах (АВ-17-8), сорбционная способность которых зависит от сшивки полимерной матрицы.

АР-100 является среднеосновным анионообменником с макропористой структурой, АНКФ-5 – полимерный ионообменный материал гелевой структуры полифункционального типа, его селективность обусловлена прочностью комплексов, образующихся между ионами металлов и функциональными группами.

Анионообменные свойства углеродных адсорбентов связаны с наличием на их поверхности основных оксидов углерода [10, 11].

БАУ – уголь, полученный из березовой древесины (г.Пермь); АБГ – изготовлен из бурого угля (Канско-Ачинский бассейн, г.Красноярск); УК – является продуктом переработки кокосовых косточек (ЮАР); ЛК-4 – разработан на основе каменного угля (Кузнецкий бассейн, г.Ленинск-Кузнецкий). Сорбенты на основе древесного угля (БАУ) характеризуются большей удельной поверхностью пор по сравнению с сорбентами, приготовленными из бурых и каменных углей (АБГ, ЛК-4), поэтому наличие развитой системы пор, обусловленной высокой удельной поверхностью, должно обеспечивать высокую скорость протекания процессов сорбции.

Таблица 2

Физико-химические характеристики исследуемых ионитов

Марка ионита	Сополимер	Физическая структура	Функциональные группы	Обменная емкость по Cl ⁻ , ммоль/г	Удельный объем набухания в Cl ⁻ -форме, (см ³ /г)
АН-25	Вп-ДВБ	ПВ	Пиридиновый азот	5,0	3,9
АВ-17-10П	Ст-ДВБ	МП	Четвертичные аминогруппы	4,4	4,6
АВ-17-8	Ст-ДВБ	Г	Четвертичные аминогруппы	3,4	4,6
АР-100	Ст-ДВБ	МП	Первичные, вторичные, третичные аминогруппы	3,0	5,0
АНКФ-5	пиридин+эпихлоргидрин, полиэтиленполиамин	Г	Фосфоновокислая и алифатическая группы, пиридиновый азот	общая: 5,2-6,5 по анионообменным группам: 3,5-4,0	2,3
Lewatit OC-1094	Ст-ДВБ	МП	Вторичные, третичные аминогруппы	>4,0	4,4
Lewatit MP-600	Ст-ДВБ	МС	Четвертичные аммониевые группы	1,4-1,8	4,2

Примечание: Вп-винилпиридин, Ст-стирол, ДВБ-дивинилбензол, МП-макропористый, МС-макроресетчатый, Г-гелевый, ПВ-поливиниловый

Таблица 3

Физико-химические характеристики исследуемых углеродных адсорбентов

Марка сорбента	Основа для изготовления	Месторождение, регион	Обменная емкость в Na^+ -форме, ммоль/г	Размер зерен, мм	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Механическая прочность, %	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$		
								макро-	микро-	мезо-
АБГ	Бурый уголь	Канско-Ачинский бассейн, Красноярский край	0,95	1,1-2,5	420	86-92	0,56	0,32	0,17	0,07
БАУ	Древесный уголь	Урал, Пермь	2,5	1,2 -3,8	760	78-81	0,70	0,37	0,20	0,13
ЛК-4	Каменный уголь	Кузнецкий бассейн	2,6	1,5 - 2,8	1643	91-93	0,65	0,33	0,18	0,14
УК	Кокосовые косточки	Южно-Африканская Республика	2,2	1,2 - 5,4	1450	90-93	0,52	0,29	0,14	0,09

Следует отметить, что исследуемый углеродный адсорбент ЛК-4 является новым промышленным образцом, разработанным на основе каменных углей Сибирского региона, его сорбционные свойства ранее не изучались. Известно, что сорбенты на основе каменных углей характеризуются повышенной механической прочностью гранул и высокой эффективностью по отношению к извлекаемым компонентам [149], поэтому исследование сорбционных свойств нового углеродного адсорбента ЛК-4 представляет особый интерес.

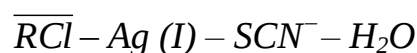
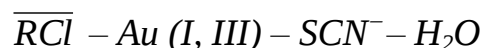
В табл. 4. представлены свойства этого адсорбента.

Таблица 4

Свойства углеродного адсорбента ЛК-4

Суммарный объем пор (см ³ /г)	Суммарный объем пор (см ³ /г)			Содержание элементов (%)				Удельная поверхность, м ² /г
	макро-	микро-	мезо-	С	S	O	N	
0,65	0,33	0,18	0,14	>93	<0,5	~3,5	~1,5	1643

В качестве объектов исследования были выбраны индивидуальные и смешанные тиоцианатные системы:



где $\overline{RCl}$ – сорбент в хлоридной форме.

Исследование сорбционных возможностей указанных сорбентов в зависимости от их химической структуры, концентрации и pH контактирующего раствора, в отношении ионов золота и серебра в выбранных системах представляет научный и практический интерес.

2.2. Приборы и материалы, используемые в работе

Исходные стандартные растворы готовили из точных навесок образцов HAuCl_4 и AgNO_3 (ч.д.а.). Концентрации этих растворов составляли соответственно 0,03 моль/л и 0,05 моль/л. Для синтеза тиоцианатных комплексов благородных металлов был использован 0,25 М раствор KSCN (ч.д.а.).

Сорбционное концентрирование золота и серебра осуществляли из модельных растворов их тиоцианатных комплексов. Концентрации этих растворов варьировали от 5-50 мг/л (0,025-0,25 ммоль/л) по золоту и 10-100 мг/л (0,09-0,9 ммоль/л) по серебру. Концентрация тиоцианат-ионов была 0,25 моль/л, pH контактирующего раствора составил 2-6. Выбор концентрации и pH был обусловлен приближением эксперимента к производственным условиям.

Также в работе использовали производственный золотосодержащий раствор следующего состава: Au (I, III) – 8,1-8,6 мг/л; Fe (III) – 120-130 мг/л; SCN^- – 0,6 моль/л; Cu (II), Ni (II), Co (II) – на уровне десятых и сотых долей мг/л.

Исходные растворы реагентов: хлорида олова (II), дитизона, малахитового зеленого, родамина 6Ж для получения твердофазных цветных реакций с золотом, готовили из точных навесок образцов соответствующих веществ марки «ч.д.а.». Концентрации составили: SnCl_2 – 10%; дитизон, малахитовый зеленый, родамин 6Ж – 10^{-3} моль/л.

Контроль за содержанием тиоцианатных комплексов золота и серебра в исходных и равновесных растворах осуществляли атомно-абсорбционным методом на двухлучевом спектрофотометре «Сатурн-2», электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord UV Vis, ИК-спектры - на Specord M 80, анализ твердой фазы осуществляли по спектрам диффузного отражения на колориметре Спектротон.

2.3. Методики эксперимента

Иониты перед работой подготавливали по стандартным методикам [1] и переводили в хлоридную форму. С целью удаления органических и минеральных примесей углеродные адсорбенты попеременно обрабатывали растворами 0,1 М H_2SO_4 , 0,01 М ЭДТА, 0,01 М $NaOH$, после чего промывали дистиллированной водой [150].

Сорбцию золота и серебра проводили в статических условиях: навески ионитов – 0,2 г; объем контактирующего раствора – 20,0 мл; перемешивание при температуре $(20 \pm 1)^\circ C$. Время перемешивания изменяли от 10 мин до 24 ч.

После сорбции иониты и растворы разделяли и анализировали твердую и жидкую фазы. Концентрации тиоцианатных комплексов золота и серебра в исходных и равновесных растворах определяли атомно-абсорбционным [151] и фотометрическим методами [17, 18, 152, 153], а концентрацию тиоцианат-ионов определяли по методу Фольгарда [154].

Десорбцию золота и серебра осуществляли элюированием водным раствором тиомочевины с добавлением 0,3 М серной кислоты. С целью интенсификации процесса десорбции на угле к используемому десорбенту добавляли этиловый спирт (20-30 масс. %) [155], а также использовали щелочной тиомочевинный раствор (0,1-0,2 М $NaOH$) и нагревание системы до температуры 145-150°C.

Для изучения кинетических свойств ионитов использовали метод «тонкого слоя» [2, 156]. Навески ионитов массой 0,2 г по сухому веществу после набухания в воде (3-4 ч) помещали на пористый фильтр. Время насыщения задавали от одной минуты до 24 ч, и в соответствии с этим пропускали через фильтр рабочий раствор таким образом, чтобы слой ионита всегда находился в растворе. По экспериментальным данным рассчитывали степень обмена (F), время полуобмена ($t_{1/2}$) (при степени обмена $F=0,5$), коэффициенты диффузии ($\bar{D}_s$):

$$F = \frac{Q_t}{Q_\infty}, \quad (22)$$

где Q_t и Q_∞ – соответственно количество поглощенного иона благородного металла к моменту времени t и ко времени достижения равновесия, ммоль.

$$\overline{D}_s = (r^2 / 4 \pi^2) t_{1/2}, \quad (23)$$

где r - радиус зерна ионита, см.

Также на основании экспериментальных данных рассчитывали величины Bt :

$$Bt = (1,08)^2 \cdot F^2, \quad (24)$$

где B – формальный кинетический критерий [156].

Для описания характера диффузионной кинетики использовали модели Бойда [156] и Шмуклера [157-159].

В классической модели Бойда [156] ионный обмен рассматривается как процесс взаимодиффузии разных ионов, продолжающийся до установления равновесия, то есть в некотором приближении процесс сводится к трём стадиям: диффузия через плёнку, диффузия в зерне и химический обмен. Степень обмена выражается уравнением:

$$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\overline{D}_s t \pi^2 n^2}{r^2}\right), \quad (25)$$

где F – степень обмена, n – число слоев в частице ионита (номер опыта); $\overline{D}_s$ - коэффициент диффузии в частице ионита, см²/с; t – время, с; r – радиус зерна ионита, см; $\frac{\overline{D}_s \pi^2}{r^2} = B$.

Критерием гелевой кинетики является линейная зависимость функции Bt от t (при любых F). При пленочной кинетике имеется линейная зависимость $\ln(1-F)$ от t .

Поскольку классическая модель Бойда не описывает случаи, если кинетика процесса контролируется химической стадией, нами была выбрана модель Шмуклера. Эта модель описывает ионообменный процесс, который сопровождается быстрой химической реакцией со скоростью, контролируемой диффузией реагирующего вещества через слой реагентов. Этот слой является

границей между сферой реакции и сухим не прореагировавшим ядром внутри зерна ионита. В модели Шмуклера принято, что прямолинейная зависимость функции $-\ln(1-F)$ от t является критерием пленочной кинетики, а прямолинейность $[1 - 3 / (1 - F)^{2/3} + 2(1 - F)] = f(t)$ - критерием гелевого механизма.

Образцы анионитов для записи ИК-спектров готовили по методикам [160, 161] в виде прессованных таблеток с бромидом калия, который предварительно растирали в агатовой ступке и высушивали в термостате при 150-160°C до полного удаления следов воды. Воздушно-сухой образец ионита растирали на вибрационной мельнице до мелкодисперсного состояния, после чего тщательно перемешивали с предварительно подготовленным бромидом калия в течение 10 минут, и затем 100 мг смеси помещали в пресс-форму. Содержание исследуемого вещества в таблетке составляло – 1%; образец сравнения – чистый бромид калия. Спектры записывали в интервале частот 4000-400 см⁻¹, затем обрабатывали полученные спектрограммы, рассчитывая точное положение максимумов поглощения. Отнесение полос поглощения электронных и ИК-спектров производили согласно [160, 162-164].

Получение окрашенного соединения золота в фазе сорбента осуществляли одним из трех способов:

- получение комплексного соединения определяемого металла с реагентом в растворе, которое извлекается затем из раствора сорбентом;
- модифицирование сорбента за счет иммобилизации реагента и дальнейшее взаимодействие последнего с ионами определяемого металла;
- предварительная сорбция определяемого иона или его комплекса с неорганическими лигандами с последующей обработкой концентрата реагентом [165].

Эффективность сорбционного извлечения тиоцианатных комплексов золота и серебра оценивали по степени извлечения ($R\%$) и коэффициенту распределения (D):

$$R\% = [(C_0 - C_p)100]/C_0; \quad (26)$$

$$D = OE/C_p \text{ (для ионитов);} \quad (27)$$

$$D = CE/C_p \text{ (для углеродных адсорбентов),} \quad (28)$$

где C_0 и C_p начальная и равновесная молярные концентрации тиоцианатных комплексов золота (или серебра) соответственно; OE – обменная емкость ионита по тиоцианатным комплексам золота (или серебра), ммоль/г; CE – сорбционная емкость углеродного адсорбента по тиоцианатным комплексам золота (или серебра), ммоль/г.

Обменную емкость (OE) анионитов и сорбционную емкость (CE) углеродных адсорбентов рассчитывали по формулам:

$$OE = (C_0 - C_p) \cdot \frac{V}{m}, \quad (29)$$

$$CE = (C_0 - C_p) \cdot \frac{V}{m}, \quad (30)$$

где C_0 – концентрация золота (серебра) в исходном растворе, мг/л (ммоль/л); C_p – равновесная концентрация золота в растворе после сорбции, мг/л (ммоль/л); V – объем раствора, л; m – навеска сорбента, г.

Коэффициенты разделения золота и серебра (K_s) были рассчитаны по формуле:

$$K_s = D_1/D_2, \quad (31)$$

где D_1 и D_2 – коэффициенты распределения соответственно золота и серебра.

По результатам потенциометрического титрования ионитов рассчитывали константы кислотно-основной диссоциации анионитов. Для этого после определения содержания функциональных групп для каждой точки титрования рассчитывали степень их нейтрализации рабочим раствором α :

$$\alpha = [\overline{H^+}]/C_0, \text{ (для анионитов),} \quad (32)$$

$$\alpha = [\overline{OH^-}]/C_0, \text{ (для катионитов),} \quad (33)$$

где $[\overline{H^+}]$, $[\overline{OH^-}]$ – равновесная концентрация ионов в фазе ионита, моль/мл; C_0 – исходная концентрация раствора, моль/мл.

По экспериментальным значениям рН равновесного раствора и рассчитанным соответствующим им значениям α строили графики

зависимостей $pH=f(\alpha/1-\alpha)$ и $pOH=f(\alpha/1-\alpha)$ для анионитов и катионитов соответственно. Из этих графиков определяли pK_a или pK_b при степени нейтрализации $\alpha=0,5$, используя уравнение Гендерсона-Гассельбаха: $pK_a=pH-m \cdot \lg(\alpha/1-\alpha)$, где m – тангенс угла наклона в графике $pH=f(\alpha/1-\alpha)$ [1, 2].

При построении градуировочного графика определения металлов методом спектроскопии диффузного отражения в качестве аналитического сигнала использовали изменение функции Гуревича-Кубелки-Мунка ($\Delta F(R)$) [126]:

$$\Delta F(R) = (1-R)^2/2R - (1-R_0)^2/2R_0, \quad (34)$$

где R и R_0 – коэффициенты диффузного отражения ионита, содержащего окрашенное соединение металла с реагентом, и образца сравнения, соответственно.

Все результаты были подвергнуты статистической обработке стандартными методами [166-168].

Ошибка определения из 3-4 параллельных определений не превышала 6%.

Глава 3. Сорбционное концентрирование золота и серебра из тиоцианатных растворов

3.1. Возможность сорбционного выщелачивания.

Тиоцианатные системы золота и серебра

Для выделения и концентрирования золота и серебра из растворов после выщелачивания нецианидными растворителями можно использовать анионообменники и углеродные адсорбенты, которые, обладая высокой селективностью, обеспечивают полное извлечение ионов благородных металлов, а применение тиоцианатных растворителей для выщелачивания золота не только эффективно, но и безопасно для окружающей среды [70, 169, 170].

Сорбцию благородных металлов ионитами можно осуществлять как из осветленных тиоцианатных растворов, так и непосредственно из пульпы в процессе обработки растворителем (сорбционное выщелачивание [42]).

Предварительно нами была исследована возможность сорбционного выщелачивания золота растворами тиоцианата калия непосредственно из промышленного продукта после его химической подготовки при помощи азотной кислоты. В этом случае золото растворяется тиоцианатом калия, переходя в жидкую фазу, из которой поглощается ионитом. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании амфотерного ионита АНКФ-5 и концентрации тиоцианата калия 30 г/л (табл. 5).

Как видно из приведенных в табл. 5 данных, сорбционное выщелачивание золота из промышленного продукта достигает в оптимальных условиях ~ 90%, что говорит об успешности использования этого процесса.

Сорбционное выщелачивание золота из промышленного продукта ХП(Л-1)
на амфотерном ионите АНКФ-5

$V_{p-pa} = 25,0$ мл; $C_{KSCN} = 30,0$ г/л; $m_{ионита} = 1,0$ г; $pH = 2,5$

Масса продукта, г	$C_{Au, \text{исх.}}$, мг/л	ОЕ по Au, ммоль/г	D	R%
1	2,24	0,029	26 ± 2	51 ± 3
2	4,48	0,082	18 ± 1	73 ± 4
3	6,72	0,143	143 ± 7	85 ± 5
5	11,20	0,213	79 ± 4	76 ± 4
7	15,68	0,267	53 ± 3	68 ± 4
10	22,40	0,515	286 ± 9	92 ± 6

Однако полученные системы необычайно сложны с точки зрения их химического состава. Как уже упоминалось выше (глава 1), наиболее полное исследование тиоцианатных систем для выщелачивания золота и серебра представлено только в работе [26], из которой следует, что при концентрации тиоцианат-ионов 0,01-0,5 моль/л в растворе преобладают $[Au(SCN)_4]^-$, а также $[Ag(SCN)_2]^-$. При концентрации тиоцианат-ионов меньше чем 0,14 моль/л выпадает осадок тиоцианата серебра. Кроме того, в растворах существует равновесие $Au(I) \leftrightarrow Au(III)$ ввиду диспропорционирования золота $Au(I) \rightleftharpoons Au(III) + Au^0$. Вследствие такой сложности и малоизученности этих систем в данной работе для изучения закономерностей сорбционного извлечения золота и серебра исследовались модельные растворы (индивидуальные и смешанные) их тиоцианатных комплексов. Последние получали из стандартных хлоридных (для золота) и нитратных (для серебра) растворов, путем добавления 0,25 М раствора $KSCN$, основываясь на высокой комплексообразующей способности тиоцианат-ионов с золотом и серебром [26]:



Следует отметить, что при синтезе тиоцианатных комплексов золота происходило изменение окраскиготавливаемых растворов. При добавлении тиоцианата калия к хлоридному раствору золота желтого цвета получали раствор фиолетового цвета (устойчивый в течение суток), который затем приобретал красный оттенок и через несколько дней вновь становился желтым. Растворы тиоцианатных комплексов серебра также вначале имели фиолетовый оттенок, а с течением времени обесцвечивались. Такие изменения окраски свидетельствуют о сложности химического состава изучаемых систем, что требует дополнительного изучения. Поэтому в данной работе использовали свежеприготовленные растворы.

На рис. 1 и 2 приведены спектры поглощения растворов хлоридных, тиоцианатных комплексных ионов золота, раствора нитрата серебра, тиоцианатных комплексных ионов серебра и тиоцианата калия. Раствор $[AuCl_4]^-$ характеризуется максимумами поглощения, расположенными при $\lambda=208$ и 228 нм, а также при $\lambda=316$ нм. Раствор тиоцианатного комплекса золота имеет выраженный максимум при $\lambda=260$ нм и «плечо» в интервале 380-680 нм с вершиной при $\lambda=590$ нм. Электронный спектр тиоцианата калия характеризуется двумя максимумами поглощения при $\lambda=210$ и 235 нм. Исходный раствор нитрата серебра имеет выраженный максимум поглощения при $\lambda=200$ нм, а раствор тиоцианатного комплекса серебра характеризуется «плечом» в интервале длин волн 210-260 нм с вершиной при $\lambda=240$ нм.

Таким образом, образование тиоцианатных комплексов золота и серебра сопровождается изменением ионного состояния систем по сравнению с исходными растворами хлоридных комплексов золота или нитрата серебра. Поэтому представляет интерес исследование сорбционного концентрирования золота и серебра из таких систем.

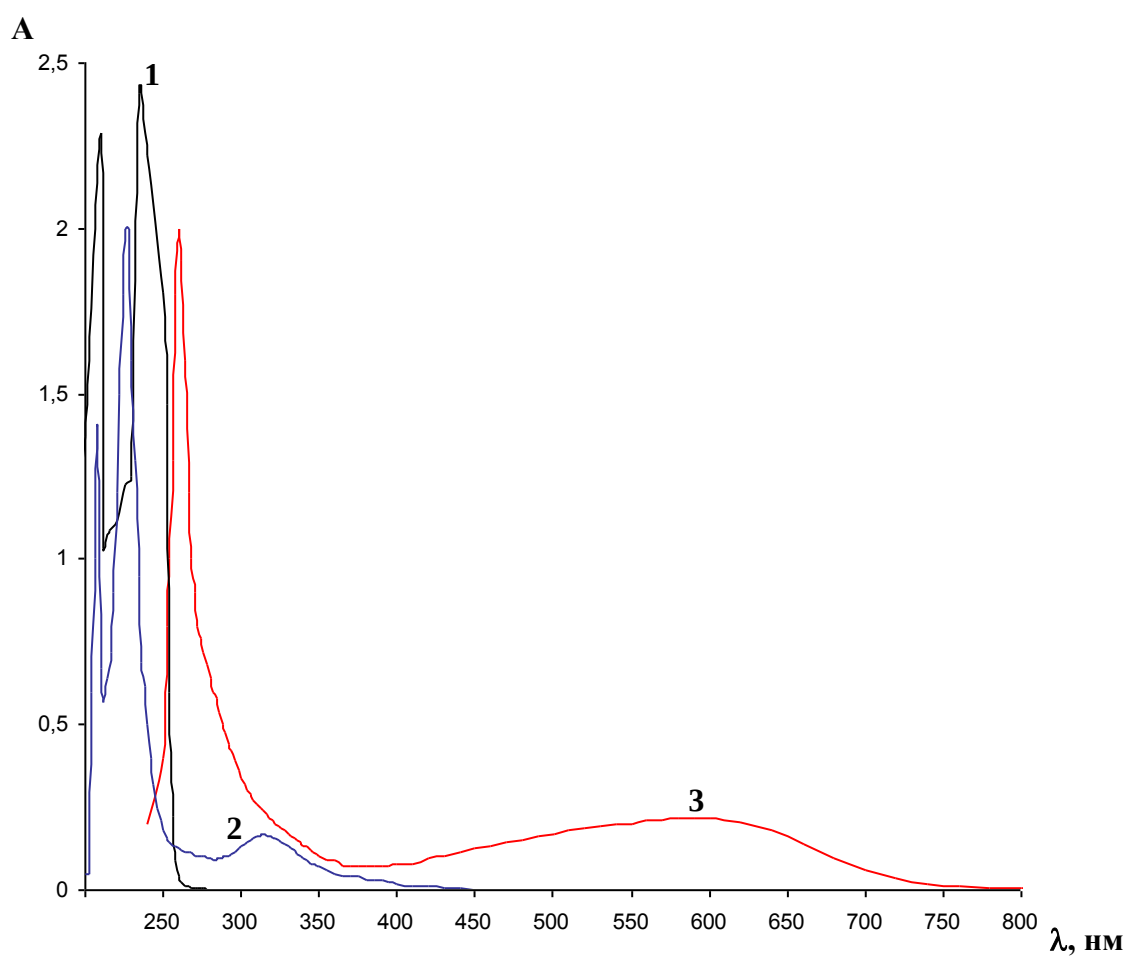


Рис. 1. Спектры поглощения растворов:

1 - тиоцианата калия;

2 - хлоридного комплекса золота;

3 - тиоцианатного комплекса золота.

$C_{\text{Au (I,III)}}=0,03$ ммоль/л (5 мг/л); $C_{\text{KSCN}}=0,25$ моль/л; pH=2

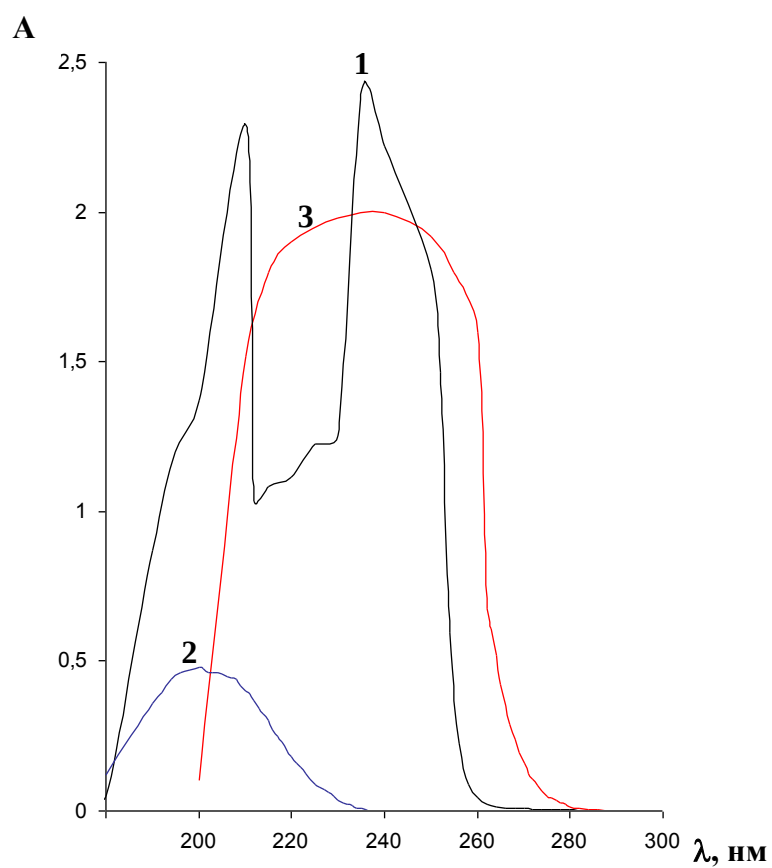


Рис. 2. Спектры поглощения растворов:

1 – тиоцианата калия;

2 – нитрата серебра;

3 – тиоцианатного комплекса серебра.

$C_{Ag(I)}=0,05$ ммоль/л (5 мг/л); $C_{KSCN}=0,25$ моль/л; pH=2

3.2. Характеристики исследуемых сорбентов

Для выделения золота и серебра из тиоцианатных растворов использовали аниониты и углеродные адсорбенты, физико-химические характеристики которых приведены в табл. 2, 3.

Кривые потенциометрического титрования исследуемых ионитов имеют вид плавных, бесступенчатых кривых (рис. 3, 4), что указывает на полифункциональность сорбентов, причем различные группы имеют близкие значения pH ионизации, поэтому оттитровываются совместно. По кривым титрования рассчитаны величины обменной емкости ионитов при рабочих значениях $pH=2-5$, которые составляют для указанных сорбентов 5,0-8,0 ммоль/г.

По результатам потенциометрического титрования определены константы кислотно-основной диссоциации функциональных групп исследуемых ионитов, табл. 6. Рассчитанные константы таковы, что позволяют предполагать хорошую сорбцию на этих ионитах.

Таким образом, изучаемые иониты близки по своим свойствам и обладают достаточной обменной емкостью в выбранных условиях.

Таблица 6

Константы кислотно-основной диссоциации исследуемых ионитов

Название ионита	$pK_a, (\alpha=0,5)$
АН-25	1,13
АВ-17-10П	1,43
АН-17-8	1,20
АР-100	1,30
АНКФ-5 (по OH^- -группам)	1,00
Lewatit MP-600	1,20
Lewatit OC-1094	1,11

Кисотно-основные свойства углеродных адсорбентов также исследовались методом потенциометрического титрования. Кривые потенциометрического титрования всех углеродных адсорбентов характеризуются несколькими «размытыми» скачками в области $pH=8-10$, а также четко выраженными скачками при $pH>10$ (рис. 5). Наличие этих скачков обусловлено локализацией на поверхности адсорбентов координационных центров, однородных по кислотно-основным свойствам. При этом в кислой области скачков на кривой титрования не наблюдается, что свидетельствует о наличии на поверхности сорбентов функциональных групп слабокислотного характера.

Таким образом, вид кривых титрования свидетельствует о полифункциональности исследуемых углеродных адсорбентов, кислотно-основные группы которых имеют амфотерный характер.

Физическая и химическая структура исследуемых ионитов обеспечивает их селективные свойства к ионам благородных металлов, поскольку функциональные группы этих сорбентов могут реализовывать координационное взаимодействие с ионами золота и серебра, кроме обычного ионного обмена, а пористая и макропористая структура матрицы способствует поглощению крупных ионов. Для углеродных адсорбентов, кроме ионного обмена, характерны поверхностные реакции с поглощаемыми ионами, где решающее значение принадлежит образованию комплексов различной прочности с функциональными поверхностными группами адсорбента. Благодаря этому углеродные адсорбенты проявляют высокую селективность в процессе извлечения благородных металлов [102, 103, 105, 107, 108, 110].

Таким образом, представляло интерес исследование этих сорбентов для извлечения золота и серебра из тиоцианатных растворов, поскольку, ввиду повышенных требований к экономичности и безопасности для окружающей среды, особое внимание уделяется сорбционным технологиям извлечения благородных металлов и применению малоопасных нецианидных растворителей.

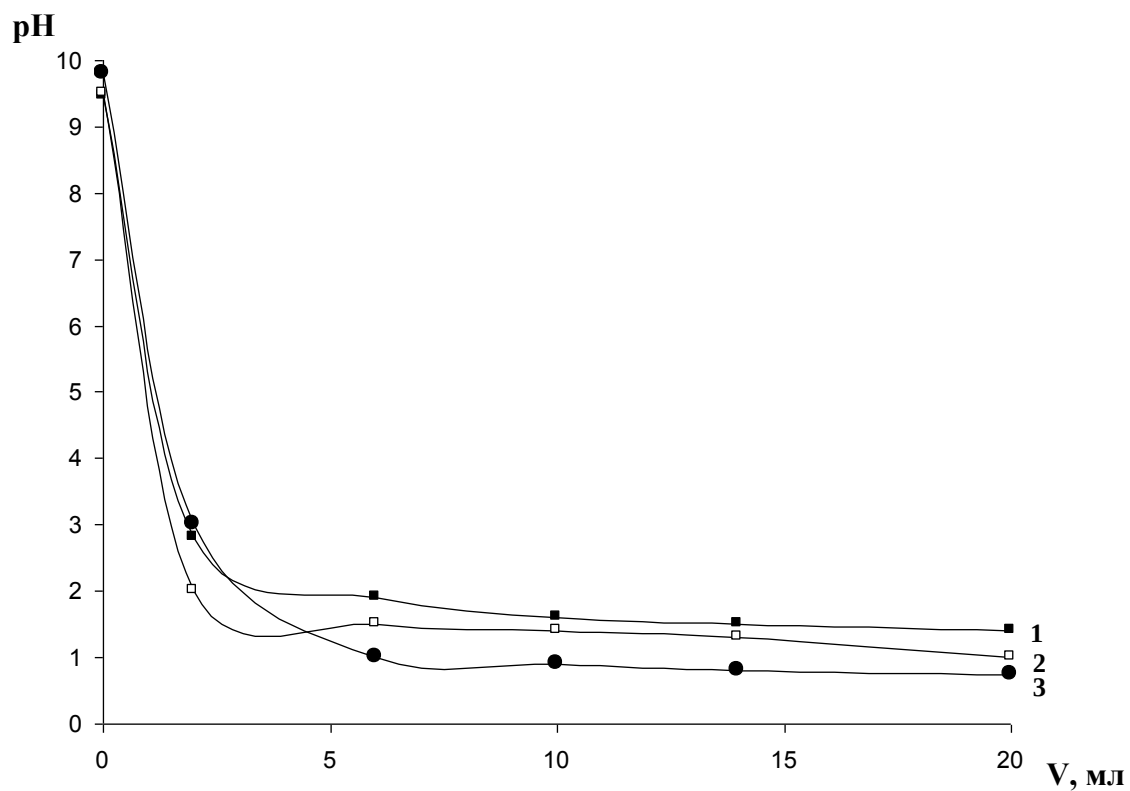


Рис. 3. Кривые потенциметрического титрования исследуемых анионитов раствором HCl

$m_{\text{ионита}}=0,2$ г; $V_{\text{раствора}}=0,025$ л; время насыщения – 24 ч;

$C_{HCl}=0,1$ моль/л; $C_{NaCl}=0,1$ моль/л.

1 – АН-25; 2 – АВ-17-8; 3 – АВ-17-10П.

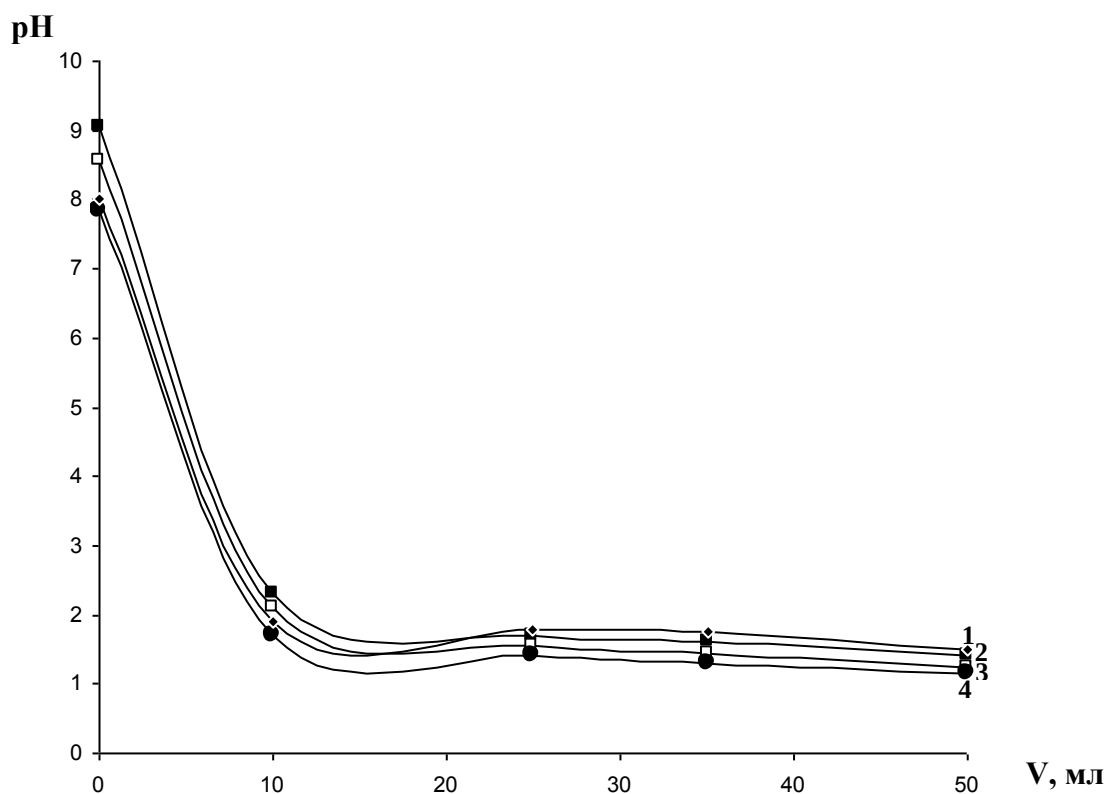


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования исследуемых ионитов раствором HCl

$m_{\text{ионита}}=0,05$ г; $V_{\text{раствора}}=0,05$ л; время насыщения – 24 ч;

$C_{HCl}=0,1$ моль/л; $C_{NaCl}=0,1$ моль/л

1 – Lewatit OC-1094; 2 – АНКФ-5 (по OH^- -группам); 3 – Lewatit MP-600;

4 – AP-100.

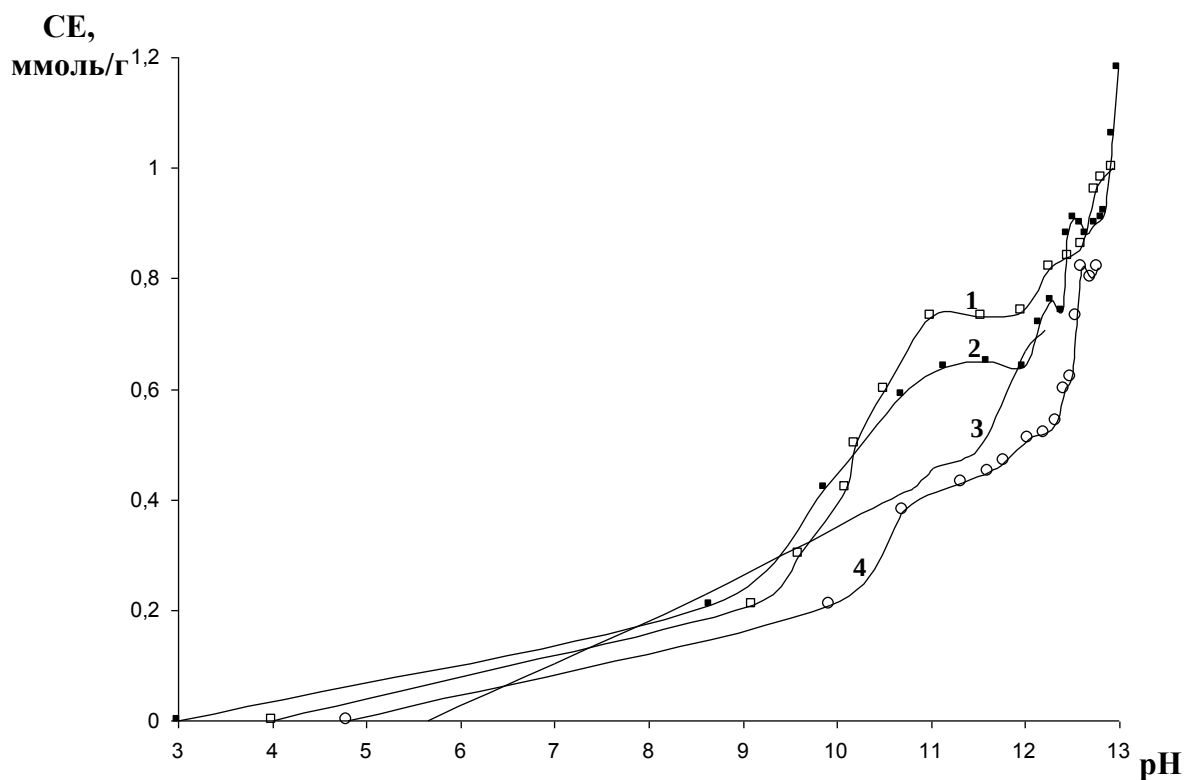


Рис. 5. Зависимость сорбционной емкости исследуемых углеродных адсорбентов от pH контактирующего раствора

$m_{\text{сорбента}}=0,2$ г; $V_{\text{раствора}}=0,025$ л; время насыщения – 24 ч

1 – УК; 2 – ЛК-4; 3 – АБГ; 4 – БАУ.

3.3. Сорбционное извлечение золота и серебра.

Влияние различных факторов на их извлечение

Для сравнения сорбционных свойств выбранных ионитов и углеродных адсорбентов было изучено извлечение ионов золота и серебра из индивидуальных тиоцианатных растворов (системы: $\overline{RCl} - Au(I, III) - SCN^- - H_2O$ или $\overline{RCl} - Ag(I) - SCN^- - H_2O$). Результаты приведены в табл. 7 и 8.

Таблица 7

Сравнение сорбционных свойств ионитов и углеродных адсорбентов при извлечении тиоцианатных комплексов золота из индивидуальных растворов
 $m_{\text{ионита}}=0,2$ г; $V_{\text{раствора}}=0,01$ л; $C_{Au(I, III)}=16$ мг/л (0,08 ммоль/л); pH = 2;
 время сорбции = 24 ч; (n=3, P=0,95)

Название сорбента	ОЕ (СЕ), мг Au/г	D	R, %
ЛК-4	4,10	420±17	89±6
БАУ	2,30	68±4	41±3
АБГ	1,30	35±2	26±1
УК	0,50	7,0±0,4	6,0±0,4
АН-25	2,09	664±30	93±6
АР-100	2,89	507±27	91±5
АВ-17-8	2,88	450±19	90±5
АВ-17-10П	2,87	400±16	89±5
АНКФ-5	2,57	51±4	51±4
Lewatit MP-600	2,54	47±4	48±4
Lewatit OC-1094	3,12	92±5	48±4

Сравнение сорбционных свойств ионитов и углеродных адсорбентов при извлечении тиоцианатных комплексов серебра из индивидуальных растворов

$m_{\text{ионита}}=0,2$ г; $V_{\text{раствора}}=0,01$ л; $C_{\text{Ag(I)}}=17$ мг/л (0,16 ммоль/л); pH=2;
 время сорбции = 24 ч; (n=3, P=0,95)

Название сорбента	ОЕ (СЕ), мг Ag/г	D	R, %
ЛК-4	4,86	450±18	82±5
АБГ	3,00	25±2	33±2
БАУ	3,50	39±3	25±2
УК	1,50	12,0±0,7	6,0±0,4
АН-25	4,85	450±19	90±5
АР-100	4,76	366±18	88±5
АВ-17-8	4,76	282±14	85±5
АВ-17-10П	4,76	200±12	80±4
АНКФ-5	4,56	75±4	60±3
Lewatit MP-600	4,56	59±3	56±3
Lewatit OC-1094	4,46	39±3	44±3

На основании полученных экспериментальных данных все исследуемые сорбенты по степени сорбции ими золота и серебра можно расположить в следующие ряды:

для золота: АН-25 > АР-100 > АВ-17-8 > АВ-17-10П ~ ЛК-4 > АНКФ-5 > Lewatit OC-1094 ~ Lewatit MP-600 > БАУ > АБГ > УК;

для серебра: АН-25 > АР-100 > АВ-17-8 > ЛК-4 > АВ-17-10П > АНКФ-5 > Lewatit MP-600 > Lewatit OC-1094 > АБГ > БАУ > УК.

Исходя из рядов сорбируемости золота и серебра, наибольший процент извлечения для обоих металлов обнаруживают анионит АН-25 и углеродный адсорбент ЛК-4, высокая степень извлечения золота и серебра также наблюдается на анионитах АР-100, АВ-17-8, АВ-17-10П, поэтому для дальнейших исследований были выбраны именно эти сорбенты.

Далее представляло интерес изучить влияние различных параметров, таких как pH среды, концентрации серебра и золота на сорбцию тиоцианатных комплексов этих металлов из индивидуальных и смешанных растворов.

В табл. 9 представлены данные по совместному извлечению тиоцианатных комплексов золота и серебра исследуемыми ионитами в зависимости от pH контактирующего раствора. Следует отметить, что при осуществлении сорбции из индивидуальных растворов тиоцианатных комплексов золота или серебра, процент извлечения достигал в этих условиях значений, в среднем, 80-90% для серебра и 89-93% для золота. Как видно из данных табл. 8, степень извлечения обоих благородных металлов снижается при их совместном присутствии до 46-75% и 35-62% для золота и серебра соответственно. Вероятно, это связано с конкурирующим взаимным влиянием комплексных ионов золота и серебра. Кроме того, изменение pH раствора от 2 до 6 практически не влияет на сорбционную способность исследуемых сорбентов. Так как для производственных условий наибольшую актуальность имеют кислые растворы, дальнейшие исследования проводили при pH=2.

По своей сорбционной способности при совместном извлечении золота и серебра из тиоцианатных растворов исследуемые аниониты можно расположить в следующий ряд: АН-25 > АР-100 > АВ-17-10П > АВ-17-8.

Как и следовало ожидать, гелевый анионит АВ-17-8 наименее селективен к поглощаемым тиоцианатным комплексам золота и серебра. Ввиду наибольшей селективности в исследуемых условиях анионита АН-25 он был выбран для дальнейшего изучения.

Таблица 9

Сорбционные свойства исследуемых ионитов при извлечении тиоцианатных комплексов золота и серебра
из смешанных растворов

$C_{Au(I, III)}=0,08$ ммоль/л (16 мг/л); $C_{Ag(I)}=0,16$ ммоль/л (17 мг/л); $C_{KSCN}=0,25$ моль/л, (n=3, P=0,95)

Марка ионита	рН контакт. раствора	Сорбция тиоцианатных комплексов						K _s
		золота			серебра			
		ОЕ по золоту (мг/г)	D	R, %	ОЕ по серебру (мг/г)	D	R, %	
АН-25	2	2,90	300±15	75±5	2,16	167±10	62±4	1,80
	4	2,90	300±15	75±5	2,07	132±9	57±3	2,27
	6	2,87	270±13	73±4	2,04	122±8	55±3	2,21
АР-100	2	2,84	245±10	71±4	2,07	132±9	57±3	1,85
	4	2,84	245±10	71±4	2,07	132±9	57±3	1,85
	6	2,80	223±9	69±3	2,04	122±8	55±3	1,83
АВ-17-8	2	2,76	245±10	71±4	2,02	117±8	54±3	2,27
	4	2,79	213±8	68±3	2,02	117±8	54±3	1,82
	6	2,84	194±9	66±3	1,99	108±6	52±3	1,66
АВ-17-10П	2	2,45	89±5	47±2	1,72	54±3	35±2	2,54
	4	2,45	89±5	47±2	1,72	59±4	37±2	2,41
	6	2,44	85±4	46±2	1,75	59±4	37±2	2,30

Углеродные сорбенты, так же как и аниониты, наиболее эффективно извлекают тиоцианатные комплексы золота и серебра при $pH=2-6$. Степень извлечения тиоцианатных комплексов металлов в этих условиях достигает $>90\%$ для золота и $>80\%$ для серебра. При увеличении pH до 8-10 степень извлечения благородных металлов уменьшается до 70% и 50% для золота и серебра соответственно. Поскольку промышленное извлечение золота и серебра происходит из кислых растворов, полученные данные для углеродных адсорбентов при $pH=2-4$ имеют большую практическую важность.

Результаты сорбционного извлечения комплексов золота и серебра углеродными адсорбентами из тиоцианатных растворов представлены в табл. 10. Основываясь на этих данных, углеродные адсорбенты по своей сорбционной способности располагаются в следующий ряд: ЛК-4 > БАУ > АБГ > УК. Как видно, ЛК-4 обнаруживает наилучшие сорбционные свойства по сравнению с другими сорбентами, поэтому он был использован в дальнейших исследованиях.

Таблица 10

Сорбционные свойства углеродных адсорбентов, применяемых для извлечения тиоцианатных комплексов золота и серебра

$C_{Au(I,III)}=0,08$ ммоль/л (16 мг/л); $C_{Ag(I)}=0,16$ ммоль/л (17 мг/л);
 $C_{KSCN} = 0,25$ моль/л; $pH=2$, ($n=3$, $P=0,95$)

Наименование сорбента	Сорбция тиоцианатных комплексов				K _s
	золота		серебра		
	CE (мг/г)	D	CE (мг/г)	D	
ЛК-4	4,1	420±18	2,7	227±13	1,85
БАУ	2,3	68±4	2,5	39±4	1,74
УК	0,5	7,0±0,4	1,5	12,0±0,8	0,58
АБГ	1,3	35±2	3,0	30±2	1,16

Для анионита АН-25 и углеродного адсорбента ЛК-4 были получены изотермы сорбции (рис. 6, 7). Как видно, эти кривые имеют выпуклый вид, то есть сорбенты обладают достаточной селективностью в изучаемых системах.

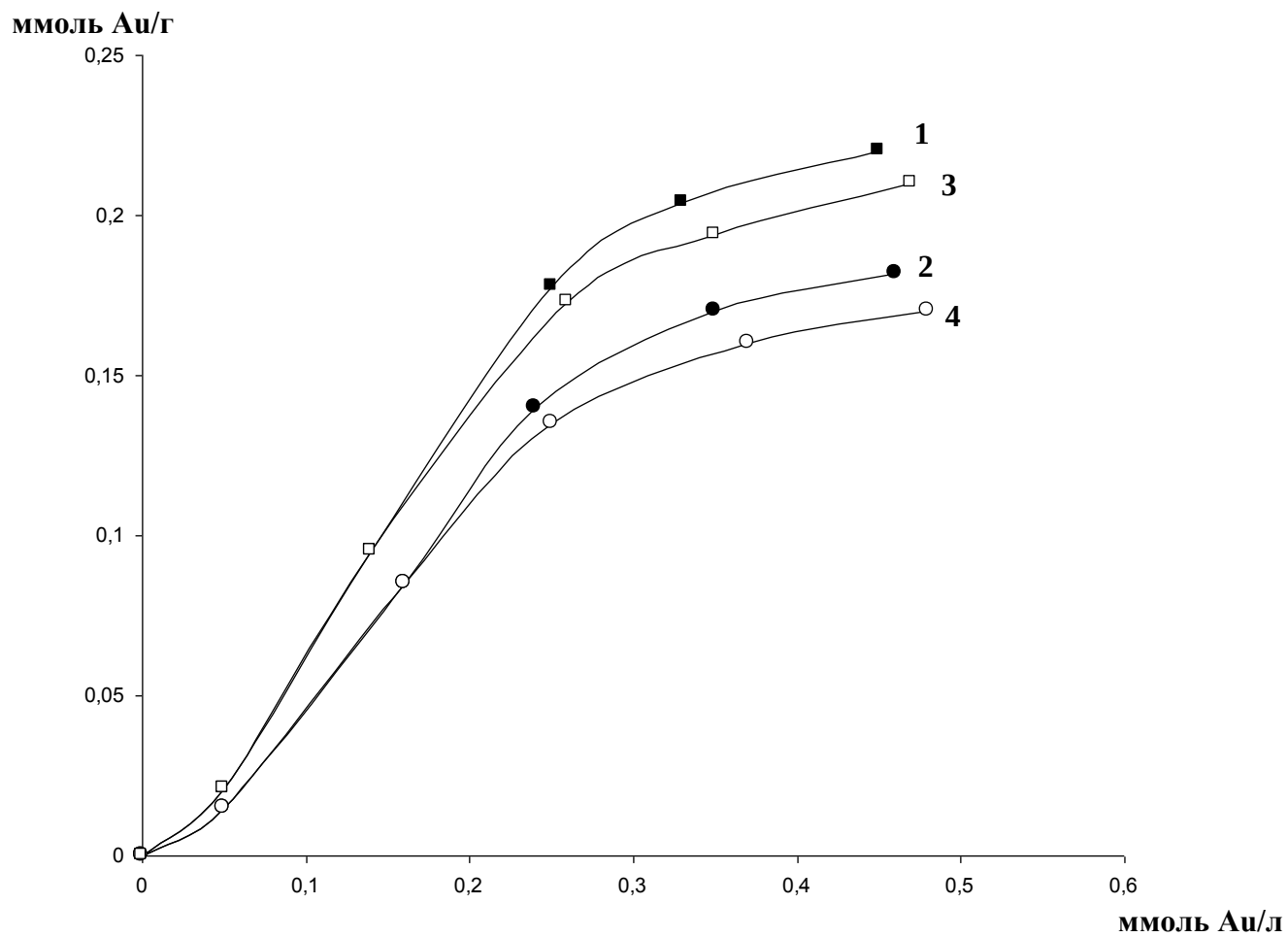


Рис. 6. Изотермы сорбции тиоцианатных комплексов золота сорбентами ЛК-4 (1, 3) и АН-25 (2, 4) в отсутствие серебра (1, 2) и в его присутствии (3, 4)

$m_{\text{ионита}}=0,2$ г; $V_{\text{раствора}}=0,02$ л; $\text{pH}=2$; $C_{\text{KSCN}}=0,25$ моль/л.

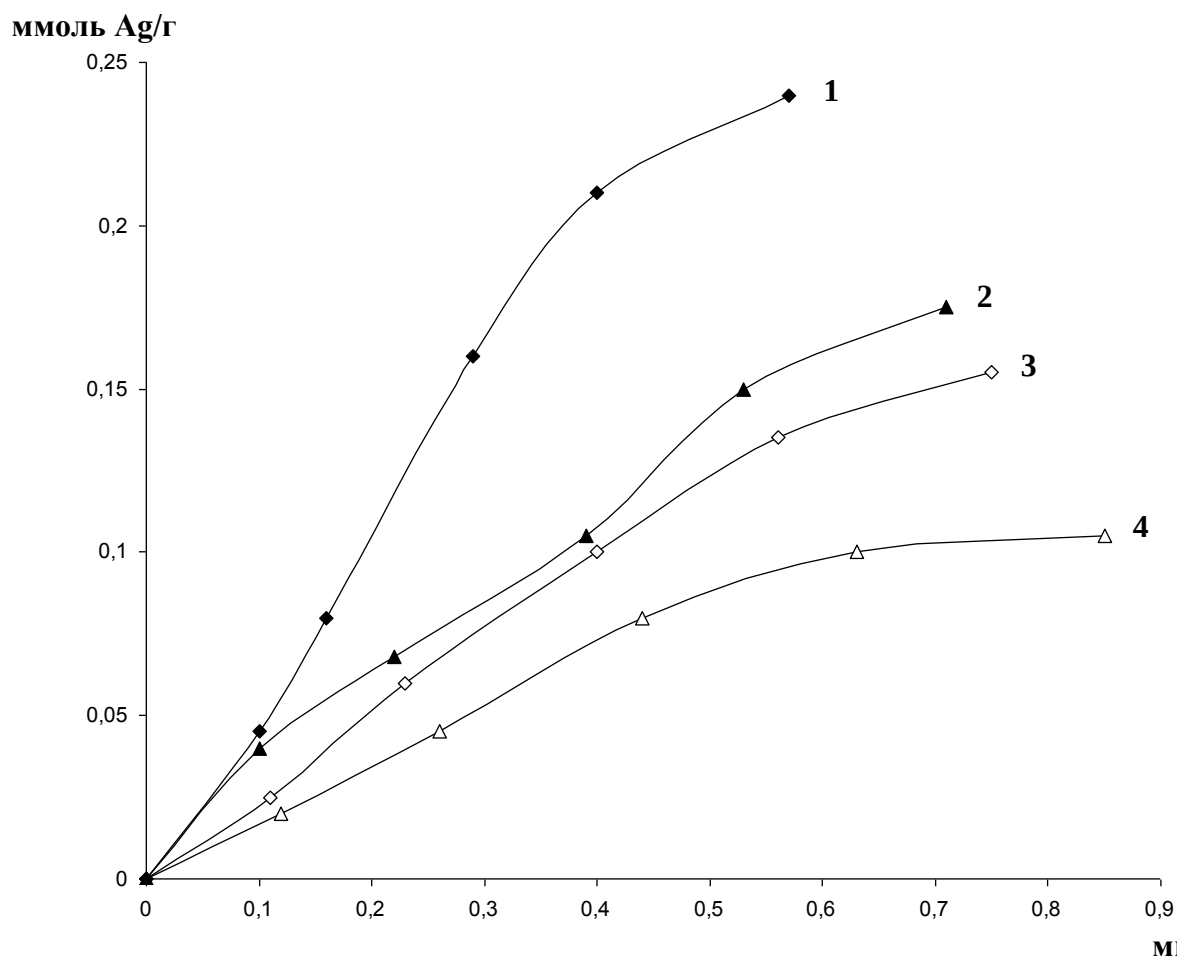


Рис. 7. Изотермы сорбции тиоцианатных комплексов серебра сорбентами ЛК-4 (1, 3) и АН-25 (2, 4) в отсутствие золота (1, 2) и в его присутствии (3, 4)
 $m_{\text{ионита}} = 0,2 \text{ г}$; $V_{\text{раствора}} = 0,02 \text{ л}$; $\text{pH} = 2$; $C_{\text{KSCN}} = 0,25 \text{ моль/л}$

Результаты изучения влияния исходной концентрации тиоцианатных комплексов золота и серебра на их сорбционное извлечение анионитом АН-25 и углеродным адсорбентом ЛК-4 приведены в табл. 11. Как видно, сорбенты извлекают в большей степени тиоцианатные комплексы золота, чем серебра, что связано, по-видимому, с их большим сродством к ионам золота.

Таблица 11

Сорбция тиоцианатных комплексов золота и серебра
из индивидуальных растворов

$C_{\text{KSCN}} = 0,25$ моль/л; pH=2, (n=3, P=0,95)

Сорбент	Исходная концентрация, ммоль/л		D	
	Au	Ag	Au	Ag
АН-25	0,08	0,16	300±15	450±19
	0,33	0,35	531±30	295±14
	0,52	0,60	583±30	296±14
	0,69	0,83	486±20	283±14
	0,82	1,06	396±16	246±13
ЛК-4	0,08	0,16	420±18	450±19
	0,33	0,35	679±33	421±18
	0,52	0,60	712±36	534±30
	0,69	0,83	618±30	538±30
	0,82	1,06	489±20	430±19

Высокую селективность изучаемых сорбентов к ионам золота можно объяснить рядом факторов. Известно [42], что большая или меньшая сорбция анионов зависит от величины энергии гидратации иона, с уменьшением которой сродство аниона к аниониту возрастает. Энергия гидратации анионов определяется, прежде всего, их зарядом и радиусом – при увеличении радиуса и уменьшении заряда она снижается [42], чем и можно объяснить повышенное сродство анионита АН-25 к крупным однозарядным комплексам золота $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$.

Кроме того, следует учитывать, что концентрация золота и серебра в контактирующем растворе намного меньше, чем концентрация тиоцианат-иона, который также имеет большое сродство к аниониту [42]. Исходя из этого, тиоцианат-ион активно поглощается сорбентом, уменьшая тем самым его емкость по тиоцианатным комплексам золота и серебра. Также следствием высокой концентрации ионов SCN^- в фазе анионита может быть образование комплексов серебра с более высоким координационным числом, таких как $[\text{Ag}(\text{SCN})_3]^{2-}$ и $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$, которые занимают в 2-3 раза больше вакантных функциональных групп по сравнению с комплексом $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ [42].

Поскольку золото (III) является сильным окислителем и для него характерно диспропорционирование $\text{Au(I)} \rightleftharpoons \text{Au(III)} + \text{Au}^0$, то всегда существует равновесие $\text{Au(I)} \rightleftharpoons \text{Au(III)}$. Исследуемый анионит АН-25 содержит в своей структуре функциональные группы, обладающие восстановительными свойствами, поэтому, можно предположить, что в фазе сорбента золото может находиться в виде комплекса $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$.

Механизм сорбции тиоцианатных комплексов золота и серебра на углеродном адсорбенте ЛК-4 может быть объяснен как физической (молекулярной) сорбцией, так и взаимодействием ионов благородных металлов с углеродной матрицей, а именно: восстановлением, образованием поверхностных комплексов с π -системами углей [8, 102, 107-109].

Как известно, золото и серебро обычно сопутствуют друг другу в рудах. Поэтому представляло интерес сравнить сорбцию тиоцианатных комплексов золота и серебра при их совместном присутствии с результатами по их извлечению из индивидуальных растворов.

В табл. 12, 13 приведены результаты совместного извлечения тиоцианатных комплексов золота и серебра сорбентами АН-25 и ЛК-4, а для сравнения в этих таблицах приведены данные по сорбции этих комплексов из индивидуальных растворов, чтобы показать эффект совместного присутствия золота и серебра.

Таблица 12

Сорбция тиоцианатных комплексов золота и серебра из индивидуальных растворов (I)
и сорбция этих комплексов при совместном присутствии (II) анионитом АН-25

$C_{\text{KSCN}} = 0,25$ моль/л; pH = 2, (n=3, P=0,95)

Исходная концентрация (ммоль/л)		Сорбция из растворов								
Au	Ag	I				II				
		ОЕ (ммоль/г)		D		ОЕ (ммоль/г)		D		K_s
		Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	
0,08	0,16	0,015	0,045	300±15	450±19	0,015	0,020	300±15	167±10	1,80
0,33	0,35	0,085	0,065	531±30	295±14	0,085	0,045	531±30	173±10	3,07
0,52	0,60	0,140	0,105	583±30	296±14	0,135	0,080	583±30	182±11	3,20
0,69	0,83	0,170	0,150	486±20	283±14	0,160	0,100	432±19	159±10	2,72
0,82	1,06	0,182	0,175	396±16	246±13	0,170	0,105	354±14	124±8	2,88

Таблица 13

Сорбция тиоцианатных комплексов золота и серебра из индивидуальных растворов (I)

и сорбция этих комплексов при совместном присутствии (II) углеродным адсорбентом ЛК-4

$C_{\text{KSCN}} = 0,25$ моль/л; pH = 2, (n=3, P=0,95)

Исходная концентрация (ммоль/л)		Сорбция из растворов								
Au	Ag	I				II				
		CE (ммоль/г)		D		CE (ммоль/г)		D		K_s
		Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	
0,08	0,16	0,021	0,045	420±18	450±15	0,021	0,025	420±18	227±13	1,85
0,33	0,35	0,095	0,080	679±33	421±18	0,095	0,060	679±33	261±14	2,60
0,52	0,60	0,178	0,160	712±36	534±30	0,173	0,100	665±33	250±13	2,66
0,69	0,83	0,204	0,210	618±30	538±30	0,194	0,135	554±30	241±13	2,30
0,82	1,06	0,220	0,240	489±20	430±19	0,210	0,155	447±19	207±12	2,16

Как показывают представленные результаты, исследуемые сорбенты АН-25 и ЛК-4 в большей степени извлекают тиоцианатные комплексы золота, чем серебра, и присутствие ионов серебра практически не оказывает влияния на сорбцию золота. В то же время присутствие тиоцианатных комплексов золота в системе снижает сорбционное извлечение ионов серебра в значительной степени, причем этот эффект возрастает с увеличением концентрации золота. Вероятно, такое поведение связано с тем, что сродство сорбентов к ионам золота больше, чем к ионам серебра, в результате чего большая часть активных центров сорбента оказывается заполненной тиоцианатными комплексами золота, что приводит к снижению обменной емкости сорбента по тиоцианатным комплексам серебра.

Следует отметить, что ионное состояние серебра изменяется в присутствии ионов золота в растворах, о чем свидетельствуют электронные спектры поглощения, представленные на рис. 8.

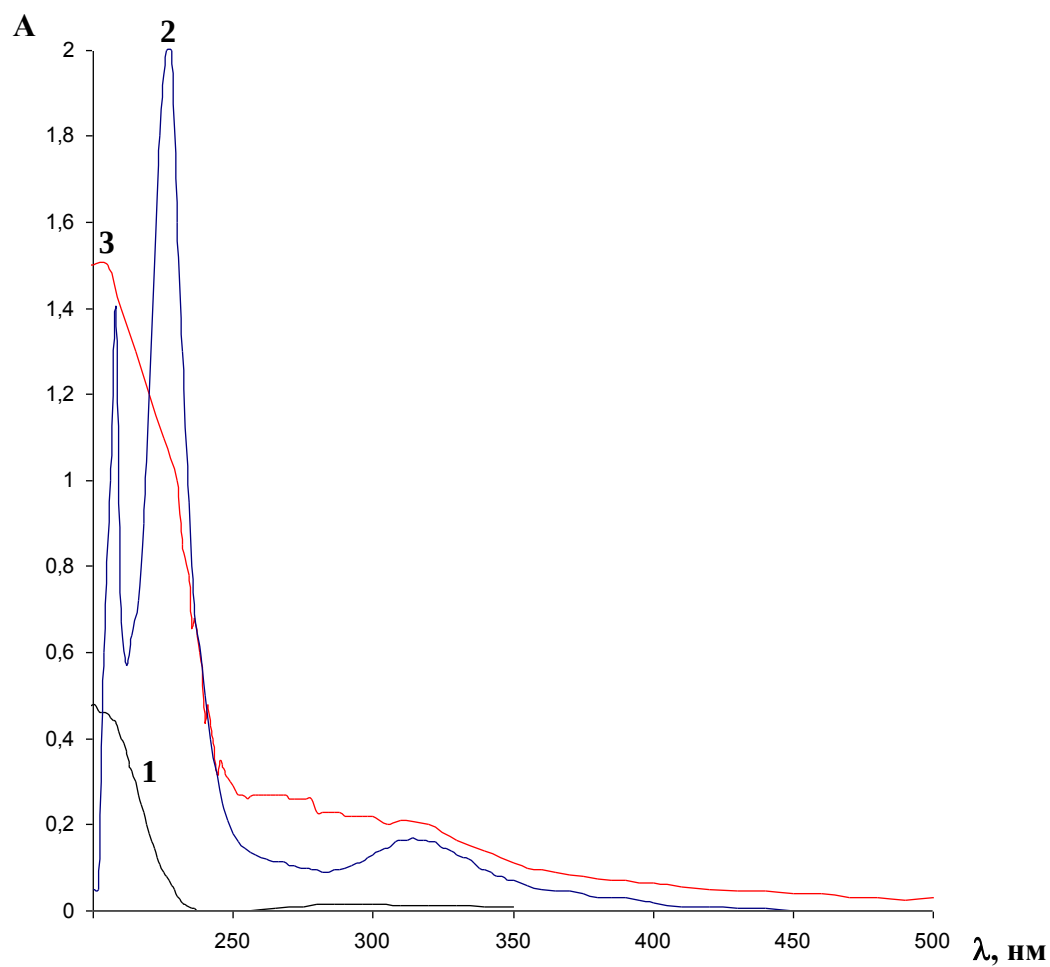


Рис. 8. Спектры поглощения растворов:

1 – нитрата серебра;

2 – хлоридного комплекса золота;

3 – нитрата серебра и хлоридного комплекса золота при совместном присутствии.

$C_{Au(I, III)} = 10$ мг/л; $C_{Ag(I)} = 10$ мг/л; pH=2-5.

3.4. Исследование фазы сорбента методом ИК-спектроскопии

Нами было проведено исследование фазы анионита АН-25 при извлечении им тиоцианатных комплексов золота и (или) серебра методом ИК-спектроскопии.

Доказательством повышенного сродства анионита к тиоцианат-иону, который активно поглощается этим сорбентом из контактирующего раствора, является то, что в ИК-спектрах анионита, представленных на рис. 9, отчетливо проявляется узкая интенсивная полоса, характерная для валентных колебаний связи CN группы SCN^- ($\nu_{\text{CN}}=2055 \text{ см}^{-1}$) [162]. Известно, что при сорбции ионов переходных металлов низко- и среднеосновными анионитами в ИК-спектрах наблюдаются изменения в области $3500\text{-}3200 \text{ см}^{-1}$, в частности, происходит уменьшение интенсивности полосы поглощения, обусловленное валентными колебаниями водородной связи [2]. Поэтому на рис. 10 представлены фрагменты ИК-спектров анионита АН-25 в области $2500\text{-}3900 \text{ см}^{-1}$. Как видно из них, интенсивность полосы при $3500\text{-}3100 \text{ см}^{-1}$ изменяется в зависимости от природы сорбированных анионов. При этом для изученных систем пропускание уменьшается в следующем ряду: $[\text{Ag(I)}\text{-SCN}^-] > [\text{Ag(I)}\text{-Au(I, III)}\text{-SCN}^-] > [\text{Au(I, III)}\text{-SCN}^-] > [\text{Au(I, III)}\text{-Ag(I)}\text{-SCN}^-]$. Сравнение фрагментов ИК-спектров ионита после сорбции из различных систем показывает, что совместное присутствие золота и серебра в системе изменяет интенсивность полосы поглощения при 3400 см^{-1} по сравнению с ИК-спектрами ионита, насыщенного индивидуальными тиоцианатными комплексами золота и серебра. При этом влияние ионов золота на совместное извлечение проявляется в большей степени, чем влияние ионов серебра.

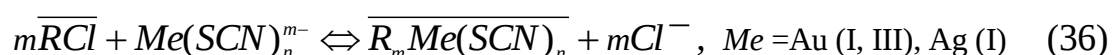
Итак, представленные на рис. 10 ИК-спектры свидетельствует о сложном механизме процесса сорбции комплексных тиоцианатных ионов золота и серебра. Из работы [160] известно, что неорганические ионы сорбируются на анионитах, как правило, в той же ионной форме, в какой они присутствуют в насыщающем растворе. Поскольку сорбция тиоцианатных комплексов золота и серебра осуществлялась в условиях значительного избытка тиоцианат-ионов,

можно предположить, что свободные SCN^- -ионы поглощаются анионитом за счет ионного обмена:



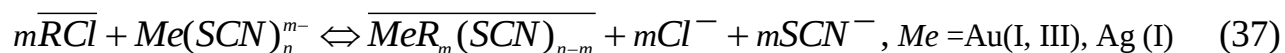
Об этом свидетельствуют ИК-спектры, представленные на рис. 9, в которых положение основной полосы поглощения, характеризующей колебания связи CN группы SCN ($\nu_{CN}=2055 \text{ см}^{-1}$), не изменяется как для раствора $KSCN$, так и для анионита, насыщенного тиоцианат-ионами.

О механизме сорбции тиоцианатных комплексов золота и серебра можно сказать следующее. Известно, что при увеличении кислотности раствора уменьшается концентрация координационно-активных (непротонированных) ионогенных групп анионита, в результате чего его комплексообразующие свойства ослабевают, приводя к превалированию анионного обмена над комплексообразованием в фазе анионита [2]. Поскольку насыщение анионита АН-25 (в Cl^- форме) тиоцианатными комплексами золота и серебра происходит в кислой среде ($pH=2$), можно предположить, что сорбция происходит за счет обмена противоионов анионита на анионные тиоцианатные комплексы золота или серебра:



В то же время, аниониты в солевой протонированной форме способны проявлять и координационные свойства. Это обусловлено тем, что протонированные группы создают эффект экранирующего воздействия, вследствие чего в фазе анионита всегда содержится некоторое количество непротонированных групп, выступающих координационно-активными центрами [2]. В таком случае сорбция осуществляется за счет образования координационных связей. Поэтому, изменения в тех областях ИК-спектров, где находятся полосы поглощения, ответственные за валентные и деформационные колебания электронодонорных групп ионита, подтверждают координационный характер взаимодействия [2]. Как видно из фрагментов ИК-спектров, представленных на рис. 11, полоса поглощения, обусловленная валентными

колебаниями депротонированной формы пиридинового кольца анионита АН-25 ($\nu=1598 \text{ см}^{-1}$) смещается и, кроме того, изменяется ее интенсивность, это указывает на координацию металла с азотом пиридинового кольца. Поэтому можно заключить, что сорбция происходит в результате замещения лигандных групп анионита лигандами растворенного комплекса:



Кроме того, в ИК-спектрах анионитов, насыщенных тиоцианатными комплексами золота и серебра по сравнению с исходным сорбентом, изменяется форма и соотношение интенсивностей полос поглощения в области $1050-1150 \text{ см}^{-1}$ (рис. 11), что обусловлено колебаниями бензольного кольца с различным типом замещения и конформационными изменениями полимерной цепи [2]. Это также может косвенно свидетельствовать об образовании координационных связей ионов металлов с электронодонорными группами анионита. Кроме того, из рис. 11 видно, что при совместном извлечении тиоцианатных комплексов золота и серебра влияние ионов золота проявляется в большей степени, чем влияние ионов серебра.

Таким образом, в фазе анионита АН-25 при сорбции комплексных ионов золота и серебра, на наш взгляд, одновременно происходит и анионный обмен, и координационное взаимодействие. Условия сорбции тиоцианатных комплексов золота и серебра, приближенные к производственным, а также сложность протекающих при сорбции процессов, не позволяют сделать однозначных заключений о составе образующихся в фазе анионита комплексов. В случае преобладания анионного обмена, вероятно, происходит замена противоионов анионита на комплексные анионы $Au(SCN)_4^-$, $Au(SCN)_2^-$ или $Ag(SCN)_2^-$. Если же сорбция протекает вследствие разрыва связи с лигандами растворенного комплекса и одновременного образования координационной связи с лигандными группами сорбента, то в результате образующиеся комплексы в фазе сорбента будут иметь сложный состав. Поэтому для установления состава образующихся в фазе анионита комплексов необходимы дополнительные исследования, что не являлось задачей этой работы.

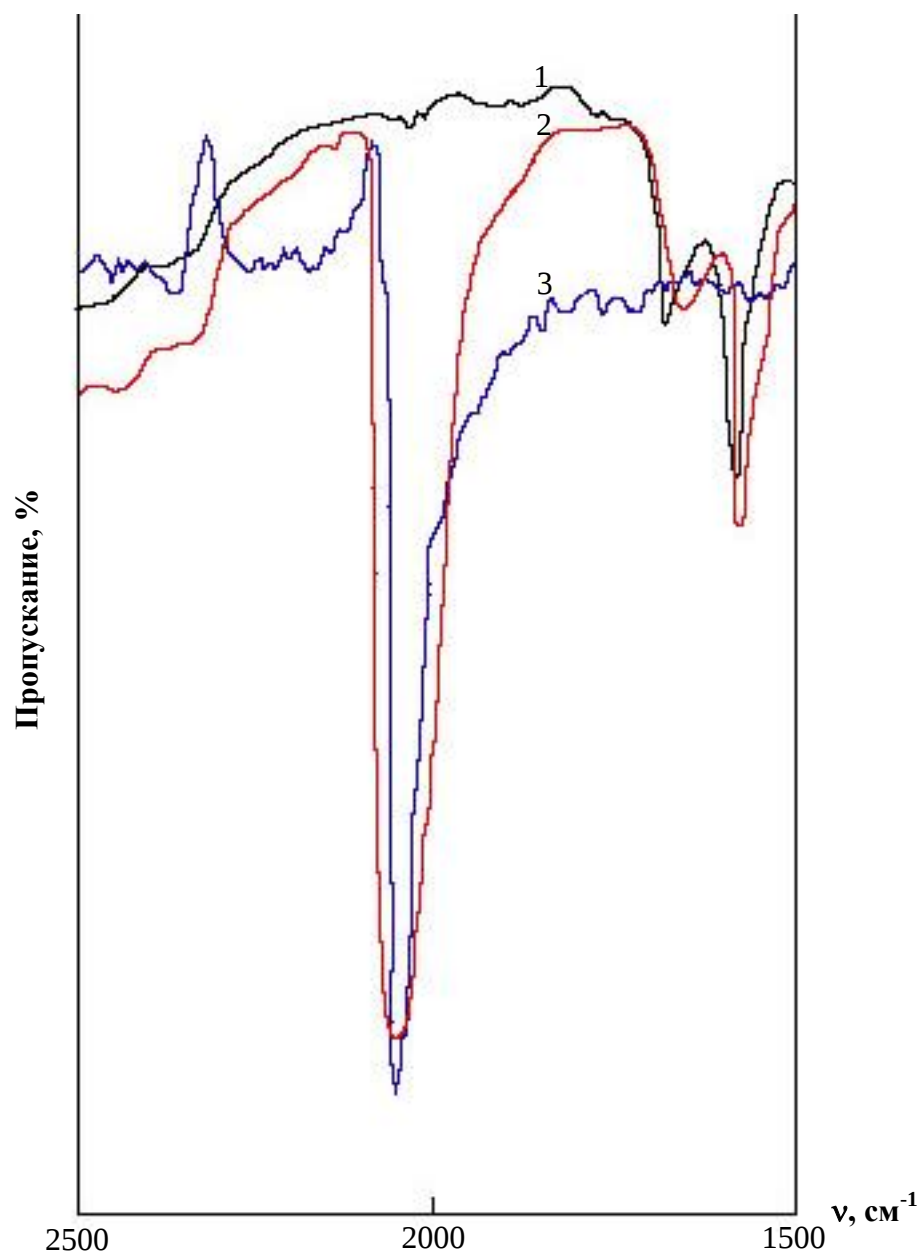


Рис. 9. Фрагменты ИК-спектров анионита АН-25 (1, 2) и раствора $KSCN$ (3):

1 – в хлоридной форме;

2 – насыщенного SCN^- -ионами.

$C_{KSCN}=0,25$ моль/л, $pH=2$.

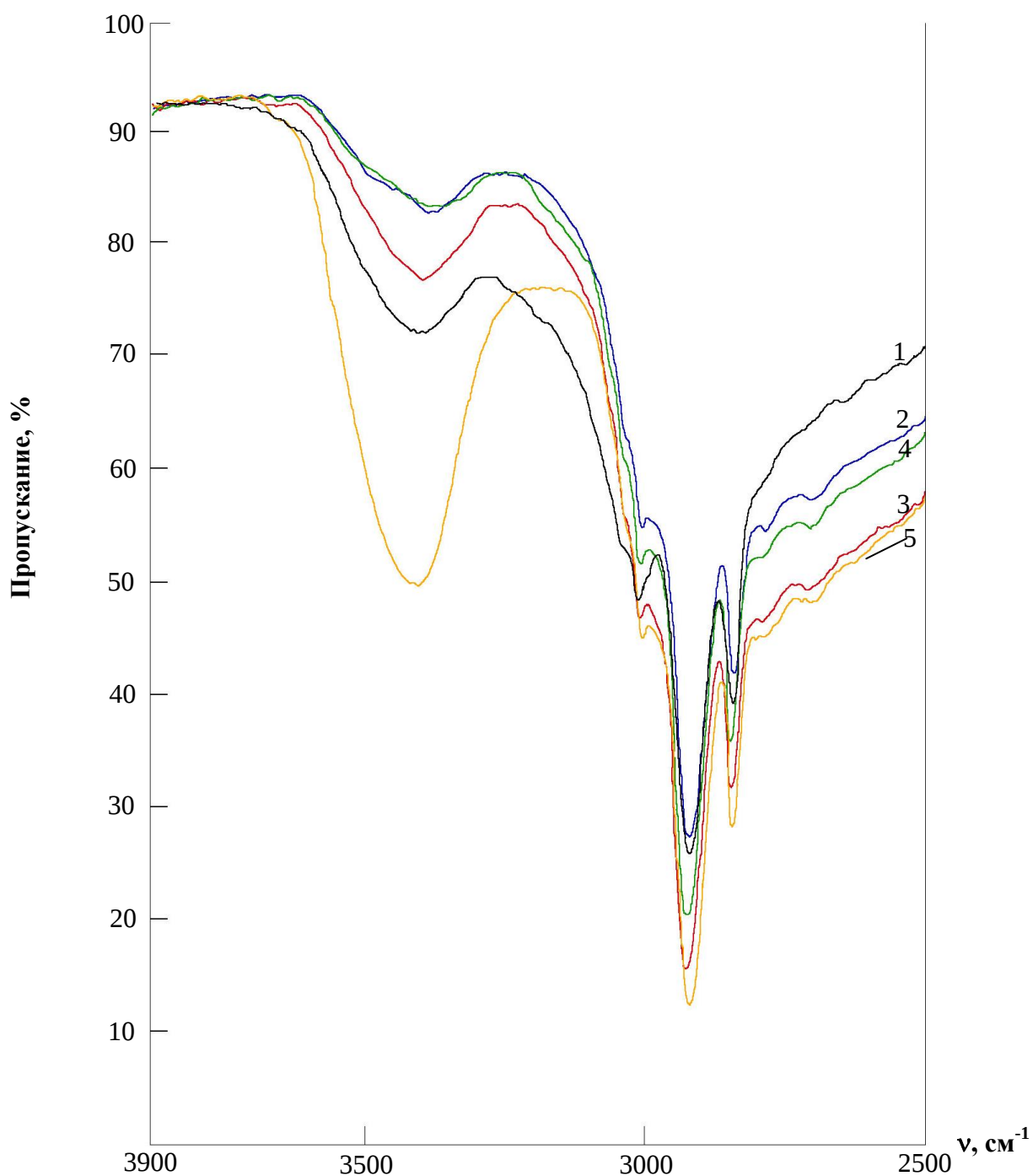


Рис. 10. Фрагменты ИК-спектров анионита АН-25, насыщенного тиоцианатными комплексами золота и серебра ($C_{\text{KSCN}}=0,25$ моль/л, $\text{pH}=2$):

- 1 – анионит в хлоридной форме;
- 2 – $C_{\text{Ag(I)}} = 10$ мг/л;
- 3 – $C_{\text{Au(I, III)}} = 10$ мг/л;
- 4 – $C_{\text{Au(I, III)}} = 5$ мг/л, $C_{\text{Ag(I)}} = 10$ мг/л;
- 5 – $C_{\text{Au(I, III)}} = 15$ мг/л, $C_{\text{Ag(I)}} = 10$ мг/л.

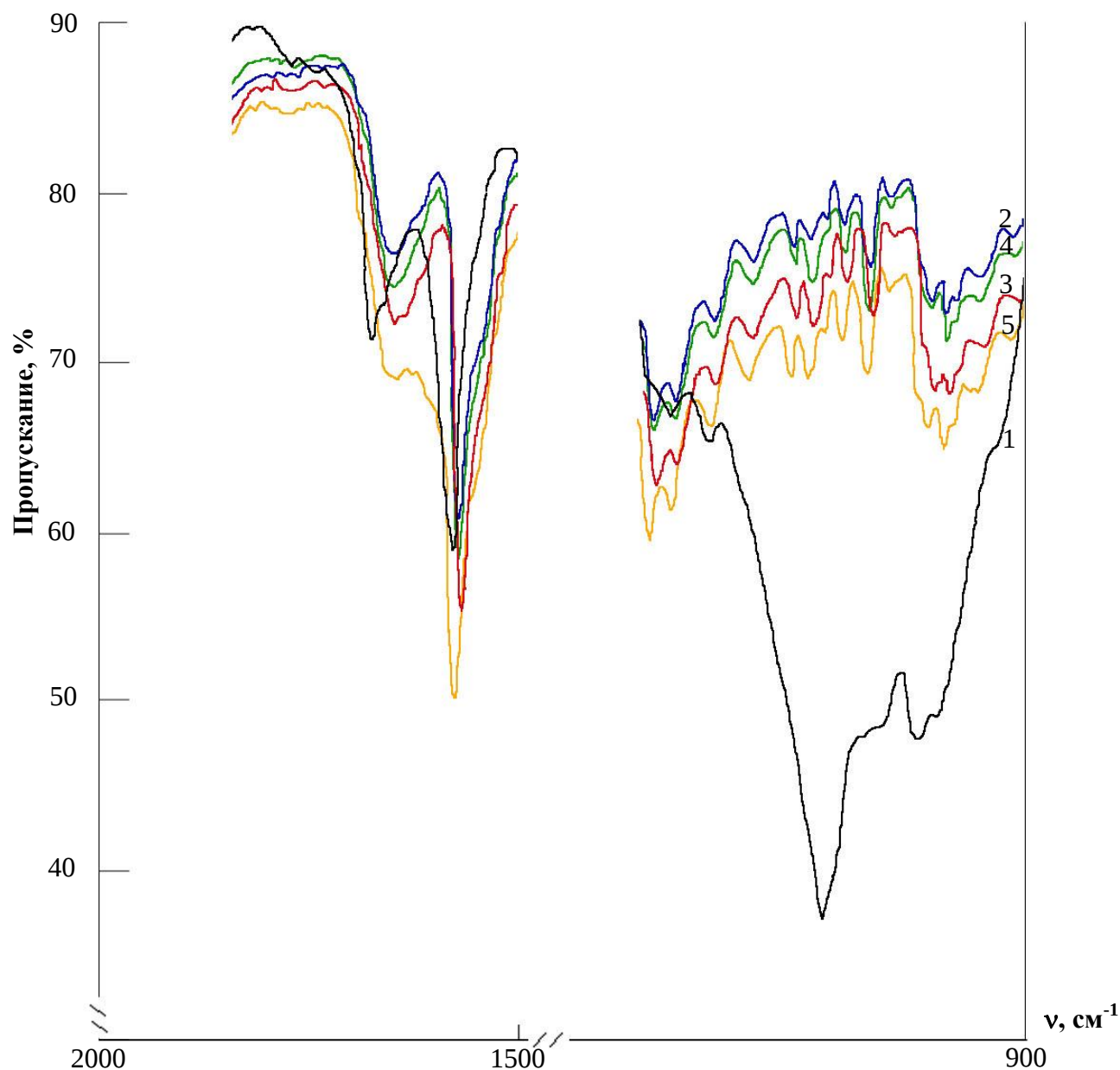


Рис. 11. Фрагменты ИК-спектров анионита АН-25, насыщенного тиоцианатными комплексами золота и серебра ($C_{KSCN}=0,25$ моль/л, $pH=2$)

- 1 – анионит в хлоридной форме;
- 2 – $C_{Ag(I)} = 10$ мг/л;
- 3 – $C_{Au(I, III)} = 10$ мг/л;
- 4 – $C_{Au(I, III)} = 5$ мг/л, $C_{Ag(I)} = 10$ мг/л;
- 5 – $C_{Au(I, III)} = 15$ мг/л, $C_{Ag(I)} = 10$ мг/л.

3.5. Исследование кинетики сорбционного концентрирования золота (I, III) и серебра (I)

Для установления оптимальных параметров ионообменного извлечения тиоцианатных комплексов золота и серебра необходимо знание кинетических закономерностей. Изучение кинетики сорбции представляет практический интерес, так как скорость – определяющая стадия ионного обмена, выявляемая в ходе эксперимента, играет главную роль при решении таких практических задач, как выбор условий синтеза ионита или типа готового сорбента, рекомендации по размерам гранул сорбента, температурным условиям и другим параметрам [156].

Поскольку в этой работе интерес представляла возможность использования сорбционного метода извлечения тиоцианатных комплексов золота и серебра в практике, то изучение кинетики было направлено на исследование зависимости скорости процесса сорбции от времени.

Как указывалось выше, исследование кинетики ионного обмена на анионите АН-25 осуществляли методом «тонкого слоя» [156, 171].

Для выявления стадии, определяющей скорость ионного обмена, изучали кинетику сорбции комплексных ионов Au (I, III) и Ag(I) в зависимости от размера частиц анионита АН-25 (рис. 12). Как видно из этого рисунка, диаметр зерна влияет на протекание процесса, что позволяет однозначно предположить диффузионный механизм кинетики. Так, при изменении радиуса гранул АН-25 от 0,05 до 0,03 см значения времени полуобмена ($t_{1/2}$) снижаются от 6,2 до 5,3 мин при сорбции золота, и от 32 до 29 мин при сорбции серебра. Коэффициенты диффузии обоих ионов для анионита АН-25 изменяются в пределах $(1,3-7,1) \cdot 10^{-8}$ см²/с. Таким образом, лимитирующей стадией ионообменного процесса в системе $\overline{RCl} - Au(I, III) - Ag(I) - SCN^- - H_2O$ является диффузия ионов в зерне ионита (гелевая кинетика), поскольку эксперимент проводился в условиях интенсивного протекания потока раствора, что позволяет исключить пленочную диффузию [156].

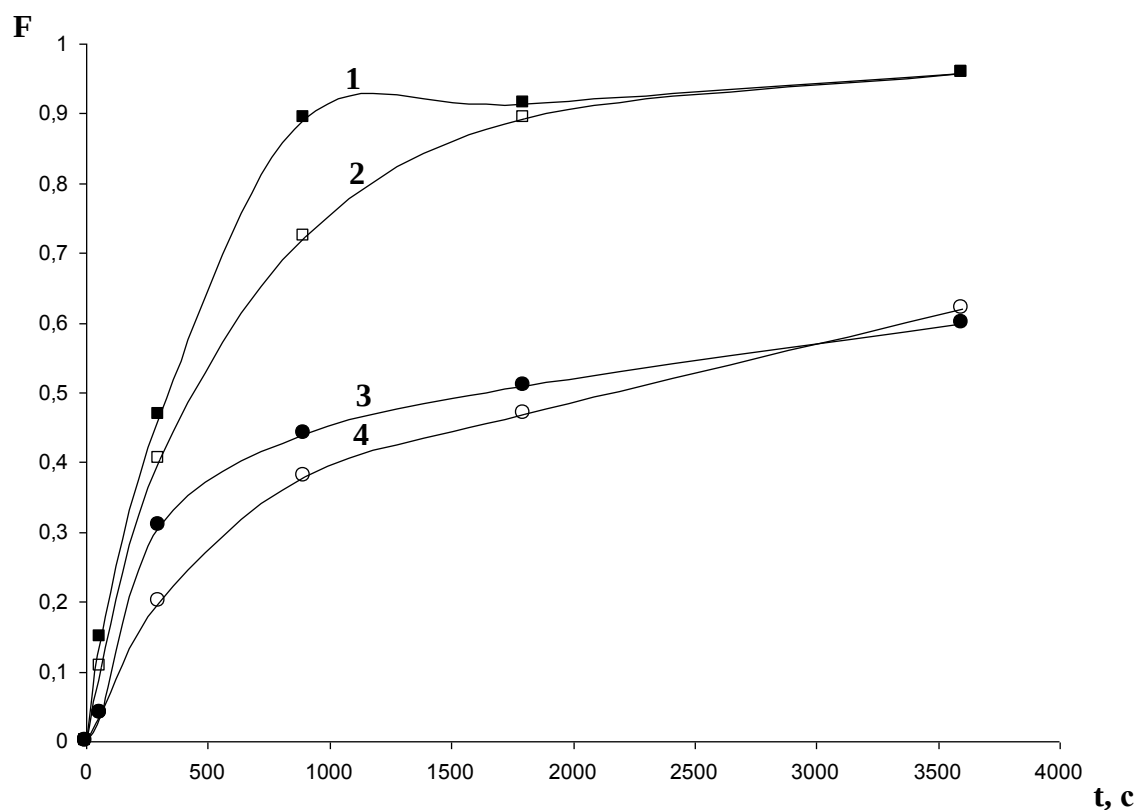


Рис. 12. Кинетика сорбции золота (1, 2) и серебра (3, 4) на анионите АН-25 из растворов: $C_{Au(I, III)} = 0,08$ ммоль/л (16 мг/л); $C_{Ag(I)} = 0,16$ ммоль/л (17 мг/л); $C_{KSCN} = 0,25$ моль/л; $pH = 2$.
Диаметры зерна, см: $0,03 \pm 0,01$ (1, 3) $0,05 \pm 0,01$ (2, 4).

Для определения характера диффузионной кинетики также используют формальные критерии, в частности, модель Бойда [157].

Согласно этой модели, условием, определяющим гелевую диффузию, является прямолинейная зависимость параметра Bt от t . Полученные нами данные представлены на рис. 13, 14, из которых видно, что эта зависимость прямолинейна только на начальных участках кривых. С увеличением времени сорбции прямолинейность нарушается, что указывает на изменение механизма кинетики в изучаемых системах.

Поскольку пленочная диффузия была нами исключена в исходных экспериментах, то речь может идти о химической кинетике. Так как анионит АН-25 является высокоселективным сорбентом, функциональные группы которого склонны к образованию координационных связей с ионами металлов, то такой вид кинетики можно предположить как скорость-определяющую стадию. Для ее описания мы использовали модель Шмуклера, согласно которой ионообменный процесс, сопровождается протеканием быстрых обратимых реакций [157-159].

Как уже указывалось выше (глава 2) критерием гелевого механизма является прямолинейность функции $[1 - 3 / (1 - F)^{2/3} + 2(1 - F)] = f(t)$. Как видно из рис. 15, 16, прямолинейная зависимость этой функции наблюдается и в этом случае лишь на начальных этапах процесса, что еще раз указывает на сложность механизма кинетики сорбции в исследуемых системах. Поэтому можно предположить, что кинетика сорбции тиоцианатных комплексов золота и серебра, вероятно, в начальный период определяется диффузией в грануле анионита (гелевая кинетика), а затем – химическим взаимодействием с функциональными группами ионита, то есть наблюдается смешанный механизм кинетики сорбции [2]. Во всяком случае, эта область требует отдельного изучения.

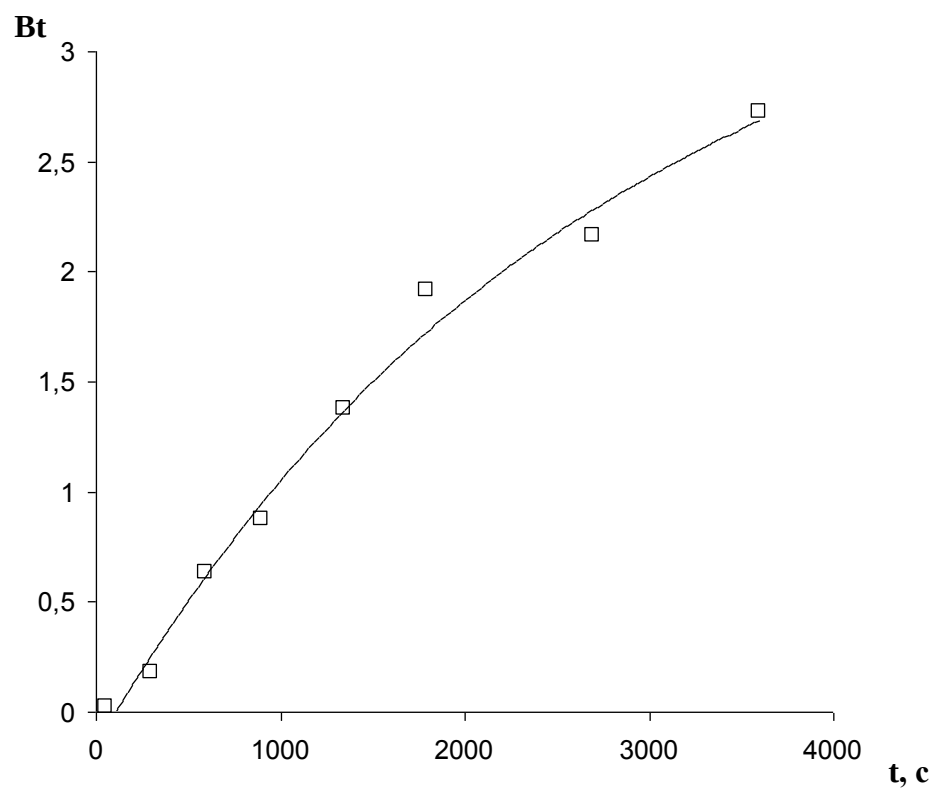


Рис. 13. Зависимость формального критерия Bt от времени для сорбции тиоцианатных комплексов $Au(I, III)$ анионитом АН-25.

$C_{Au(I, III)} = 0,08$ ммоль/л (16 мг/л); $C_{KSCN} = 0,25$ моль/л; $pH = 2$.

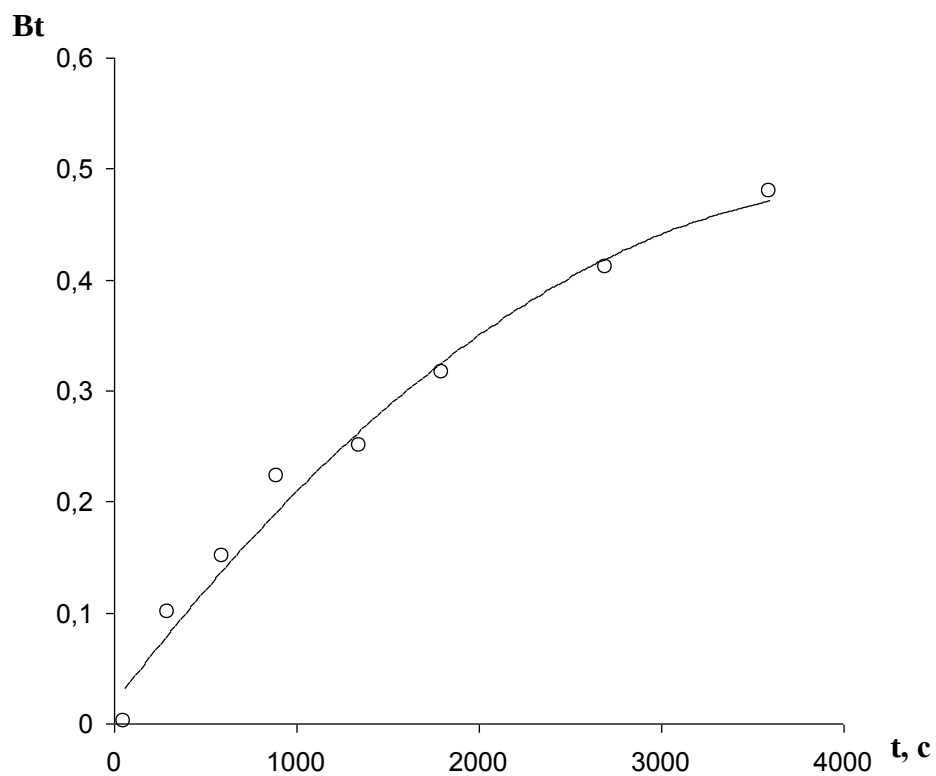


Рис. 14. Зависимость формального критерия Bt от времени для сорбции тиоцианатных комплексов $Ag(I)$ анионитом АН-25.

$C_{Ag(I)} = 0,16$ ммоль/л (17 мг/л); $C_{KSCN} = 0,25$ моль/л; $pH=2$.

$$[1 - 3 \cdot (1 - F)^{2/3} + 2 \cdot (1 - F)]$$

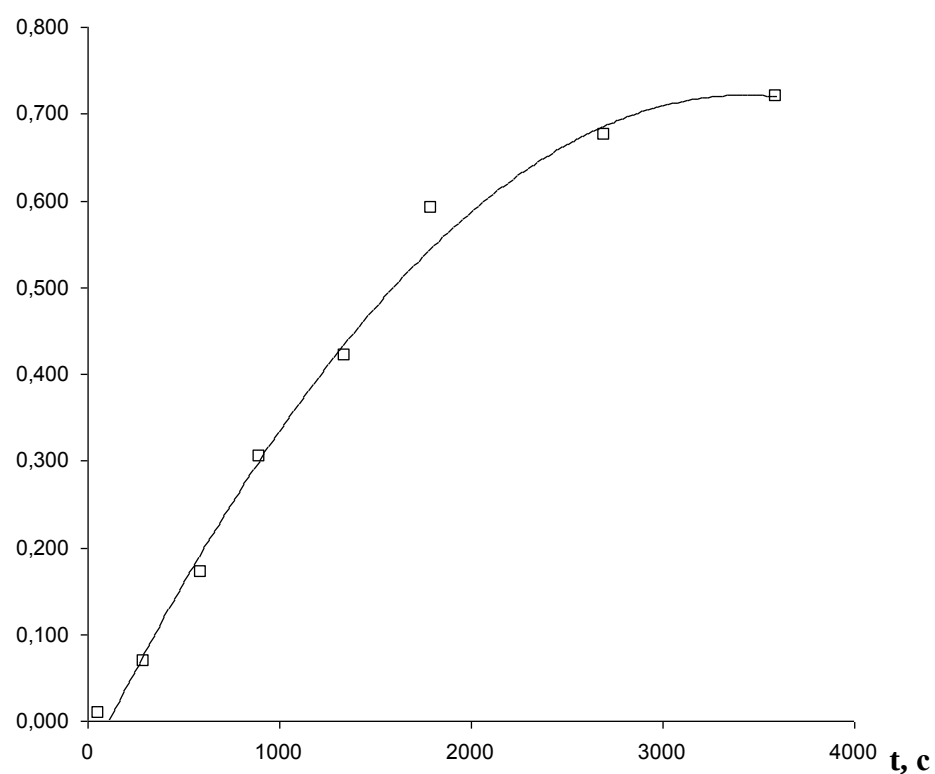


Рис. 15. Зависимость $[1 - 3 \cdot (1 - F)^{2/3} + 2 \cdot (1 - F)]$ от времени для сорбции тиоцианатных комплексов Au (I, III) анионитом АН-25.

$C_{\text{Au (I, III)}} = 0,08$ ммоль/л (16 мг/л); $C_{\text{KSCN}} = 0,25$ моль/л; pH=2.

$$[1 - 3 \cdot (1 - F)^{2/3} + 2 \cdot (1 - F)]$$

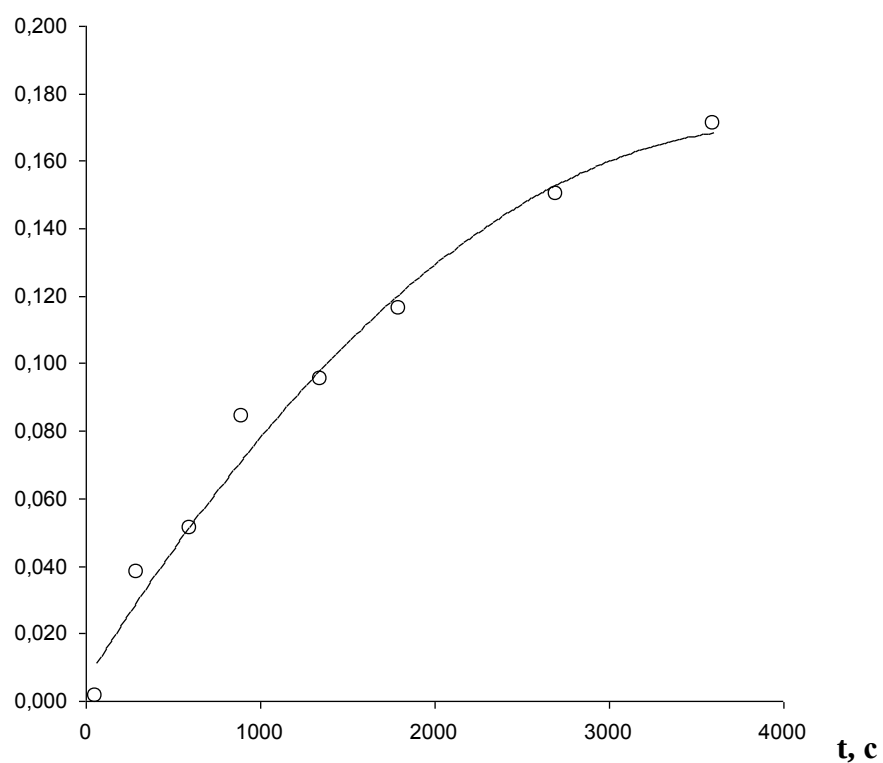


Рис. 16. Зависимость $[1 - 3 \cdot (1 - F)^{2/3} + 2 \cdot (1 - F)]$ от времени для сорбции тиоцианатных комплексов Ag (I) анионитом АН-25.

$C_{\text{Ag (I)}}=0,16$ ммоль/л (17 мг/л); $C_{\text{KSCN}}=0,25$ моль/л; pH=2.

Следует отметить, что кинетические кривые насыщения (рис. 12) показывают, что насыщение ионита золотом в первые 15 мин достигает 90% от равновесной обменной емкости по золоту. В отличие от золота, насыщение ионита серебром даже за один час составляет 59% от равновесной обменной емкости по серебру. Таким образом, кинетические данные также позволяют заключить, что анионит АН-25 более селективен к ионам золота (рис. 12, кривые 1, 2) чем к ионам серебра.

Итак, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о возможности разделения золота и серебра, основываясь на разной степени сродства к ним анионита АН-25.

Для углеродных адсорбентов была изучена зависимость скорости сорбционного процесса от времени. Кинетические кривые насыщения углеродного адсорбента ЛК-4 тиоцианатными комплексами золота и серебра представлены на рис. 17.

Как видно из этого рисунка, в течение первых 0,5 ч скорость сорбции увеличивается, а затем, после насыщения сорбента, уменьшается. Кроме того, насыщение сорбента после 1 часа достигает 85% и 53% для золота и серебра соответственно, что также свидетельствует о повышенной селективности ЛК-4 в исследуемых системах.

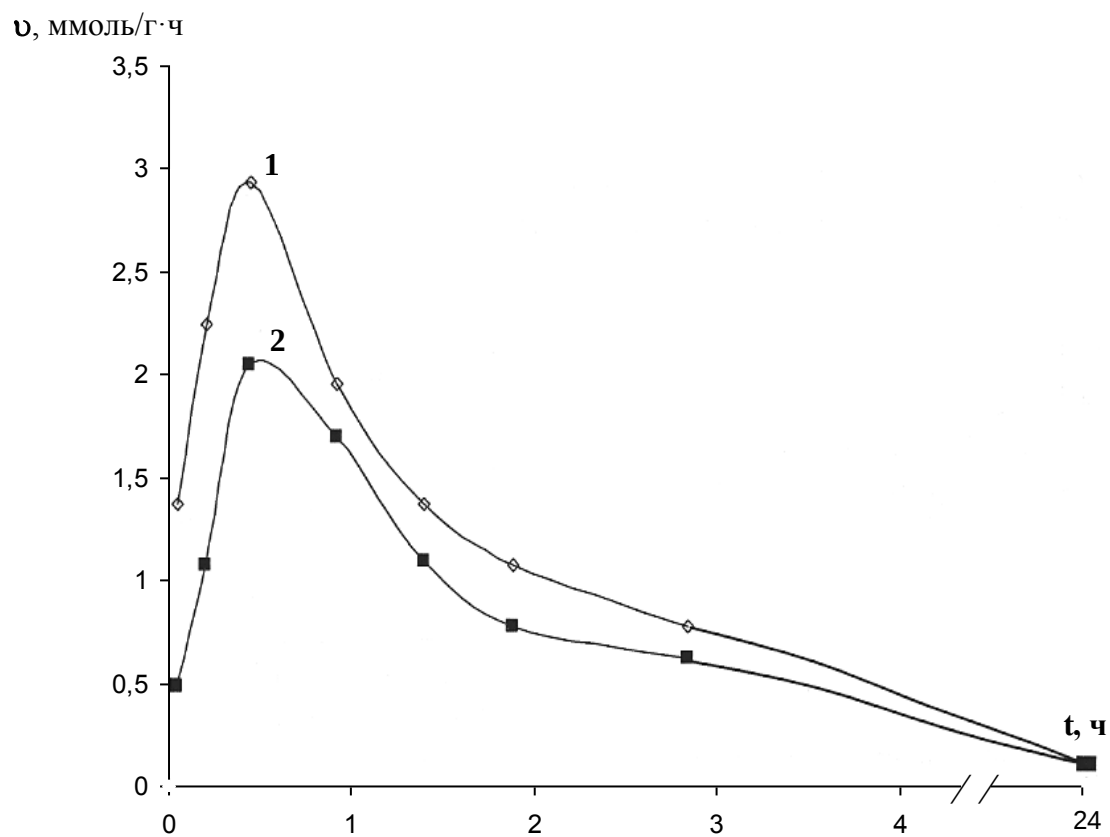


Рис. 17. Кинетические кривые насыщения углеродного адсорбента ЛК-4 тиоцианатными комплексами золота (1) и серебра (2).

$C_{\text{Au (I, III)}} = 0,33$ ммоль/л (65 мг/л); $C_{\text{Ag (I)}} = 0,35$ ммоль/л (38 мг/л);

$C_{\text{KSCN}} = 0,25$ моль/л; pH=2.

3.6. Исследование десорбции тиоцианатных комплексов золота и серебра

Как уже упоминалось выше, разделение золота и серебра после их извлечения из растворов различными сорбентами представляет определенные трудности. Поэтому нами была изучена десорбция тиоцианатных комплексов золота и серебра после их совместного извлечения на высокоселективном анионите АН-25 и углеродном адсорбенте ЛК-4.

Десорбцию золота и серебра осуществляли элюированием водным раствором тиомочевина с добавлением 0,3 М серной кислоты. Выбор этого десорбента обусловлен тем, что тиомочевина, взаимодействуя с золотом и серебром, образует прочные комплексы состава $[Au(NH_2-CS-NH_2)_2]^+$ и $[Ag(NH_2-CS-NH_2)_3]^+$ ($\lg\beta=22,1$ и $13,1$ соответственно для золота и серебра [172]), из которых легко выделить элементное золото и серебро с помощью электроосаждения. Результаты десорбции тиоцианатных комплексов золота и серебра с исследуемых сорбентов АН-25 и ЛК-4 представлены на рис. 18 и 19 соответственно. Как видно из рис. 18, при десорбции с АН-25 концентрации тиомочевина в 30-40 г/л достаточно для элюирования более чем 96% сорбированного серебра, в то время как для десорбции того же количества золота требуется концентрация тиомочевина приблизительно 100 г/л, что, очевидно, происходит из-за более прочного связывания тиоцианатных комплексов золота сорбентом. Раздельная десорбция растворами тиомочевина в серной кислоте осуществляется посредством использования различных концентраций тиомочевина (серебро десорбируется при более низких, а золото при более высоких ее концентрациях).

Таким образом, без специальных предварительных условий на анионите АН-25 возможно осуществить разделение золота и серебра, которые обычно сопутствуют друг другу в рудах. Это является весьма ценным результатом, поскольку из-за высокой селективности сорбентов к ионам золота и серебра, их разделение после сорбции традиционно представляет значительные трудности.

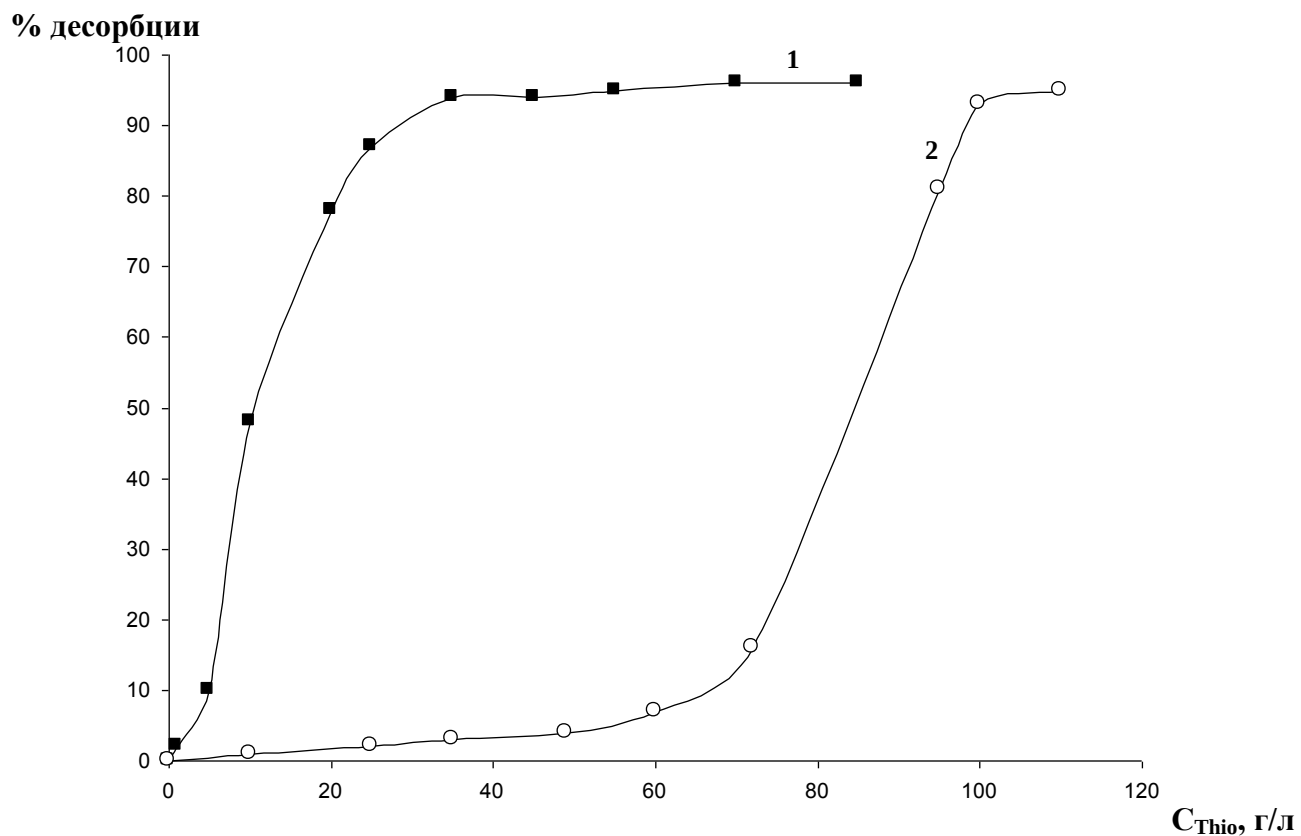


Рис. 18. Десорбция серебра (1) и золота (2) из анионита АН-25 раствором тиомочевина (Thio) в 0,3 М H_2SO_4 .

Сорбция осуществлялась из растворов с концентрациями:

$C_{\text{Au (I, III)исх.}} = 0,08$ ммоль/л (16 мг/л); $C_{\text{Ag (I)исх.}} = 0,16$ ммоль/л (17 мг/л),

$C_{\text{KSCN}} = 0,25$ моль/л; pH=2.

Данные, представленные на рис. 19, показывают, что процент десорбции благородных металлов из углеродного адсорбента ЛК-4 не превышает ~50% для серебра и ~35% для золота ввиду высокой селективности этого углеродного адсорбента. С целью интенсификации процесса десорбции на угле к используемому десорбенту был добавлен этиловый спирт (20-30 масс. %). Его применение обусловлено тем, что органические вещества имеют повышенное сродство к активным углям [173]. Конкуренция между процессами сорбции поверхностно-активных веществ и тиомочевинных комплексов благородных металлов приводит к уменьшению адсорбционных сил, удерживающих металлы на поверхности угля, и в результате ослабления этой связи увеличивается десорбция обоих металлов: золота до ~50-55% и серебра до ~70-75%.

Однако более полной десорбции золота и серебра можно добиться при использовании щелочного тиомочевинного раствора (в 0,1-0,2 М NaOH) и нагревании системы до температуры 145-150°C. При таких условиях степень десорбции обоих металлов повышается до ~95%, причем, варьируя концентрацию десорбента, можно добиться полного разделения золота и серебра так же, как и в случае анионита АН-25. Осуществление селективного разделения золота и серебра после их совместного извлечения на углеродном адсорбенте ЛК-4 может представлять значительный интерес для разработки усовершенствованных сорбционных технологий извлечения этих металлов.

Полученные результаты по десорбции тиоцианатных комплексов золота и серебра из анионита АН-25 и углеродного сорбента ЛК-4 позволяют осуществлять разделение ионов золота и серебра и открывают перспективу для их аналитического контроля. Кроме того, процесс сорбции осуществляется из тиоцианатных растворов, что позволяет разработать экологически безопасную технологию извлечения и разделения золота и серебра на основе этих сорбентов.

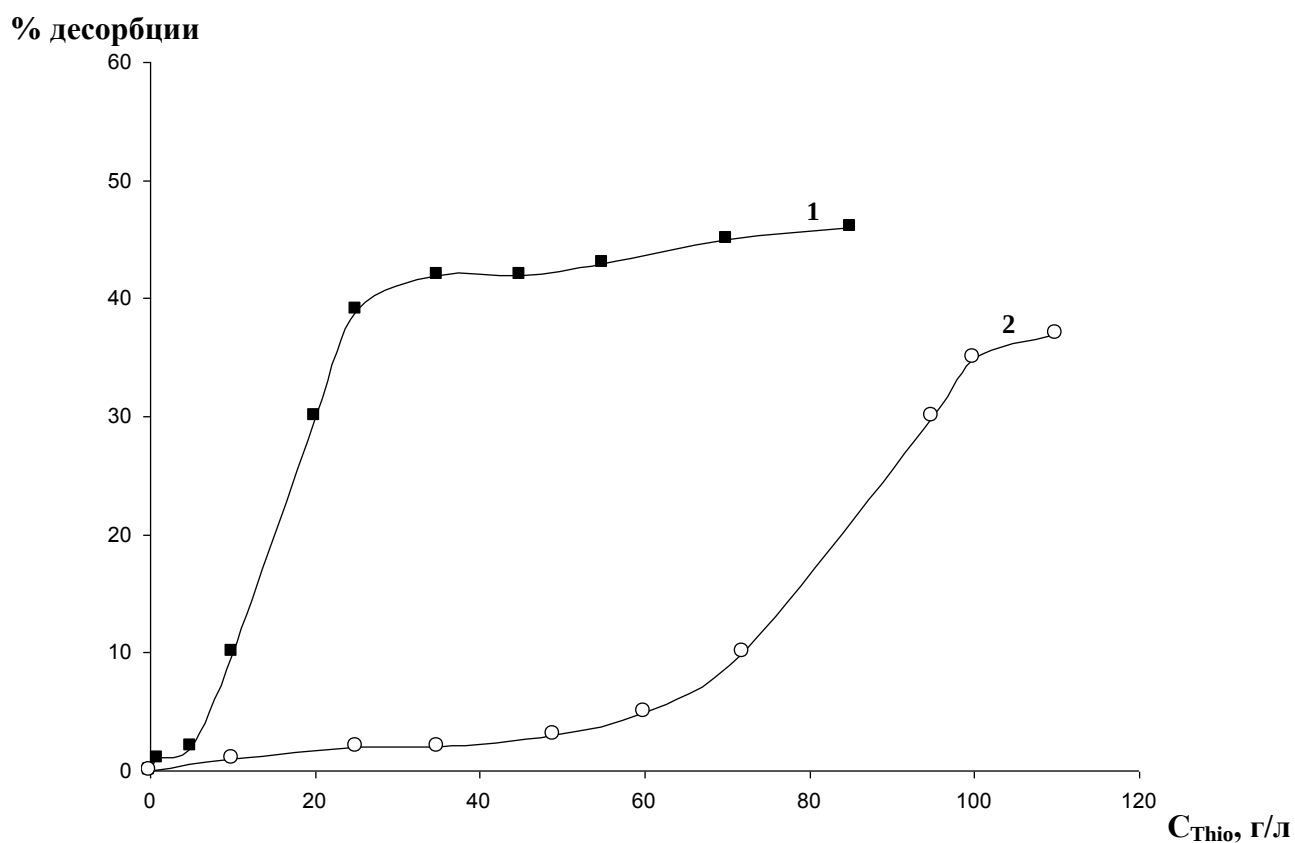


Рис. 19. Десорбция серебра (1) и золота (2) из углеродного адсорбента ЛК-4 раствором тиомочевина (Thio) в 0,3 М H_2SO_4 .

Сорбция осуществлялась из растворов с концентрациями:

$C_{Au(I\ III)_{исх.}} = 0,08$ ммоль/л (16 мг/л); $C_{Ag(I)_{исх.}} = 0,16$ ммоль/л (17 мг/л),

$C_{KSCN} = 0,25$ моль/л; pH=2.

Глава 4. Сорбционно-спектроскопическое определение золота

4.1. Выбор сорбционно-аналитических систем для определения золота

Из-за высокой селективности сорбентов к ионам золота и серебра их разделение после сорбции и последующее аналитическое определение становится весьма затруднительным. Поскольку после десорбции серноокислыми растворами тиомочевины ионы серебра практически полностью элюируются с анионита, а ионы золота остаются в его фазе, аналитический контроль целесообразно осуществлять непосредственно в фазе сорбента, используя сорбционно-спектроскопические методы, например спектроскопию диффузного отражения.

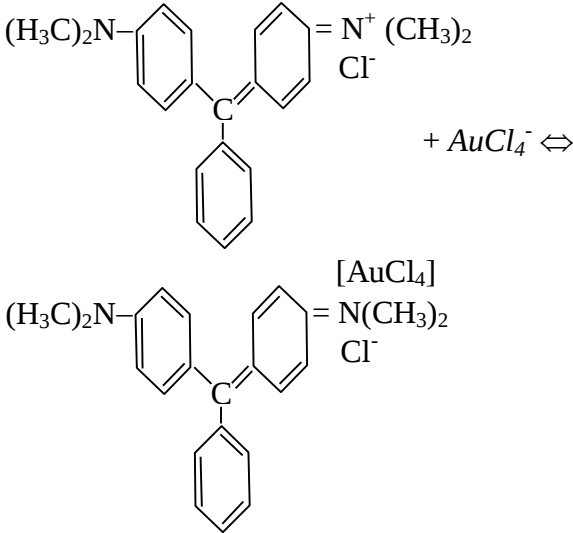
Поэтому нами был осуществлен подбор сорбционно-аналитической системы на основе органических комплексообразующих анионообменников для твердофазного определения золота.

Первоначально были изучены сорбционно-аналитические системы для твердофазного определения золота после его извлечения из хлоридных растворов, так как они наиболее изучены и используются в большинстве схем.

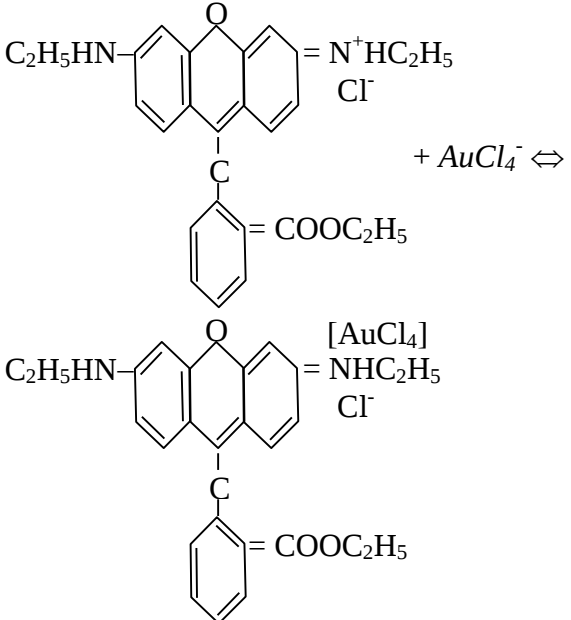
Для извлечения золота из хлоридных растворов были выбраны сорбенты АН-25 и АР-100, макропористый ионообменник АВ-17-10П и его гелевый аналог – АВ-17-8 (табл. 2). Выбор этих сорбентов был обусловлен тем, что эти ионообменники были успешно применены ранее для извлечения золота из тиоцианатных и хлоридных растворов [70, 174]. Поэтому они были использованы в качестве главной составляющей изучаемых сорбционно-аналитических систем.

В качестве реагентов были выбраны дитизон, малахитовый зеленый, хлорид олова (II), родамин 6Ж (табл. 14). Эти реагенты отличаются высокой селективностью взаимодействия и достаточной чувствительностью [18, 146, 147].

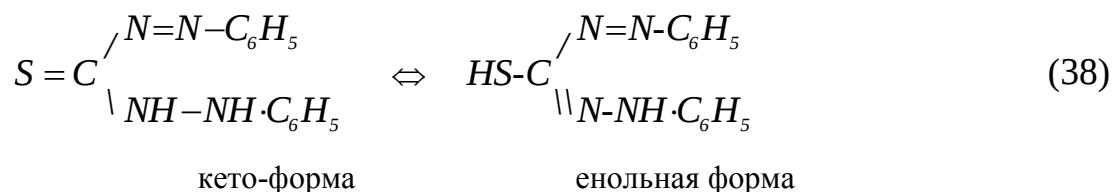
Характеристика реагентов для твердофазного определения золота

Реагент	Внешний вид	Предположительная реакция взаимодействия с золотом в растворе	Максимум поглощения образующегося комплекса в растворе, нм	Литература
1	2	3	4	5
Дитизон ($C_6H_5N=NCSNHNHC_6H_5$)	Фиолетово-черные тонкие иглы с металлическим блеском	$Au^{3+} + 3H_2Dz \rightleftharpoons Au(HDz)_3 + 3H^+$ - золотисто-желтая соль $2Au^{3+} + 3H_2Dz \rightleftharpoons Au_2Dz_3 + 6H^+$ - красно-коричневая соль	450	147
Малахитовый зеленый	Блестящие темно-зеленые кристаллы		600-610	18, 153

продолжение таблицы 14

1	2	3	4	5
Родамин 6 Ж	Фиолетовые кристаллы	 $+ AuCl_4^- \rightleftharpoons$	565	17, 153, 175
Хлорид олова (II) ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)	Белые кристаллы	$Au^{3+} + Sn^{2+} \Rightarrow Au^+ + Sn^{4+}$ $2Au^+ + Sn^{2+} \Rightarrow 2Au + Sn^{4+}$	500	18, 176

Дитизон является слабой кислотой (H_2Dz , Dz – остаток $C_{13}H_{10}N_4S$), в водном растворе которого устанавливается кето-енольное равновесие:

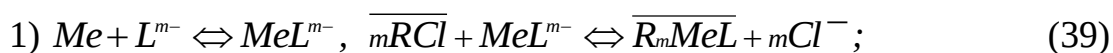


В кислых растворах преобладает кето-форма, в щелочных – енольная. Ионы золота (III) реагируют с дитизоном с образованием золотисто-желтой однозамещенной комплексной соли $Au(HDz)_3$ (преимущественно в кислых растворах) или двухзамещенной комплексной соли Au_2Dz_3 красно-коричневого цвета (преимущественно в щелочных растворах) [147].

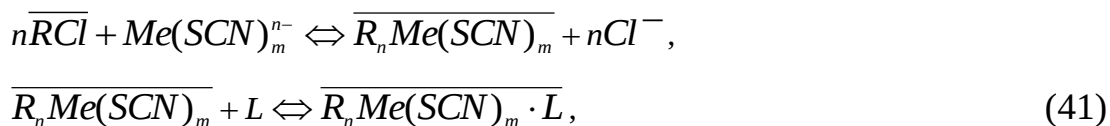
Малахитовый зеленый и родамин 6Ж образуют с золотом ионные ассоциаты. При малых концентрациях ассоциат золота с малахитовым зеленым имеет максимум поглощения при 600-610 нм [18].

При восстановлении золота (III) хлоридом олова (II) в растворе образуются гидратированный оксид олова (IV) и металлическое золото, дающее смешанный коллоид, оттенок окраски которого зависит от кислотности среды и меняется с ее ростом от желтого до красно-коричневого. Максимум светопоглощения расположен при 500 нм [18].

Получение окрашенного комплекса в фазе анионита при извлечении золота из хлоридных растворов осуществляли двумя способами: сорбцией предварительно синтезированного в растворе комплекса золота с выбранными реагентами, либо предварительной сорбцией золота из солянокислого раствора с последующим добавлением реагента [165]:



Для извлечения тиоцианатных комплексов золота из растворов использовали анионит АН-25, в качестве реагента для получения аналитического сигнала в его фазе применяли хлорид олова (II). Окрашенный комплекс в фазе анионита получали предварительной сорбцией тиоцианатного комплекса золота с последующим добавлением реагента [165]:



где Me – Au (I, III), Ag (I); L – реагент для получения окрашенного соединения с золотом.

4.2. Спектроскопические характеристики соединений золота с выбранными реагентами

Методом спектроскопии диффузного отражения изучены спектроскопические характеристики соединений золота с реагентами в фазе анионитов АВ-17-8 (рис. 20-23), АН-25 (рис. 24-27) и АР-100 (рис. 28-31) после извлечения из хлоридных растворов, а также в фазе АН-25 после извлечения из тиоцианатных растворов (рис. 32).

В полученных спектрах диффузного отражения для систем: АВ-17-8–дитизон/малахитовый зеленый/хлорид олова (II); АН-25–дитизон/малахитовый зеленый/родамин 6 Ж; а также АР-100–дитизон/малахитовый зеленый/родамин 6 Ж разность коэффициентов диффузного отражения спектра сорбированного комплексного соединения и «холостого» опыта недостаточна для получения достоверных результатов, поэтому для дальнейших исследований были выбраны системы АВ-17-8–родамин 6 Ж и АН-25–хлорид олова (II).

При поглощении анионитом АВ-17-8 соединения золота с родамином 6 Ж, предварительно полученного в растворе (рис. 33, спектр 3), наблюдается изменение положения максимума светопоглощения комплексного соединения ($\lambda=520$ нм) по сравнению со спектром реагента (рис. 33, спектр 1). Это позволяет сделать вывод о протекании реакции комплексообразования.

На рис. 34 представлены спектр диффузного отражения и спектр поглощения комплексного соединения золота с хлоридом олова (II) в фазе анионита АН-25 и в растворе. По сравнению со спектром соединения золота с реагентом в растворе наблюдается bathochromic shift максимума. Дальнейшие

измерения коэффициентов диффузного отражения в этой системе проводили при длине волны 610 нм.

Таким образом, исходя из полученных результатов, для твердофазного определения золота после его извлечения из хлоридных растворов наиболее подходят системы на основе анионита АВ-17-8 с родамином 6 Ж и анионита АН-25 с хлоридом олова (II).

На рис. 35 приведены спектр диффузного отражения и спектр поглощения соединения тиоцианатного комплекса золота с хлоридом олова (II) в фазе анионита АН-25 и в растворе. По сравнению со спектром комплексного соединения в растворе также наблюдается батохромный сдвиг максимума. Последующие измерения коэффициентов диффузного отражения проводили при длине волны 440 нм.

Сорбционно-аналитическую систему на основе анионита АН-25 и хлорида олова (II) использовали для определения золота в виде его тиоцианатных комплексов после отделения от серебра.

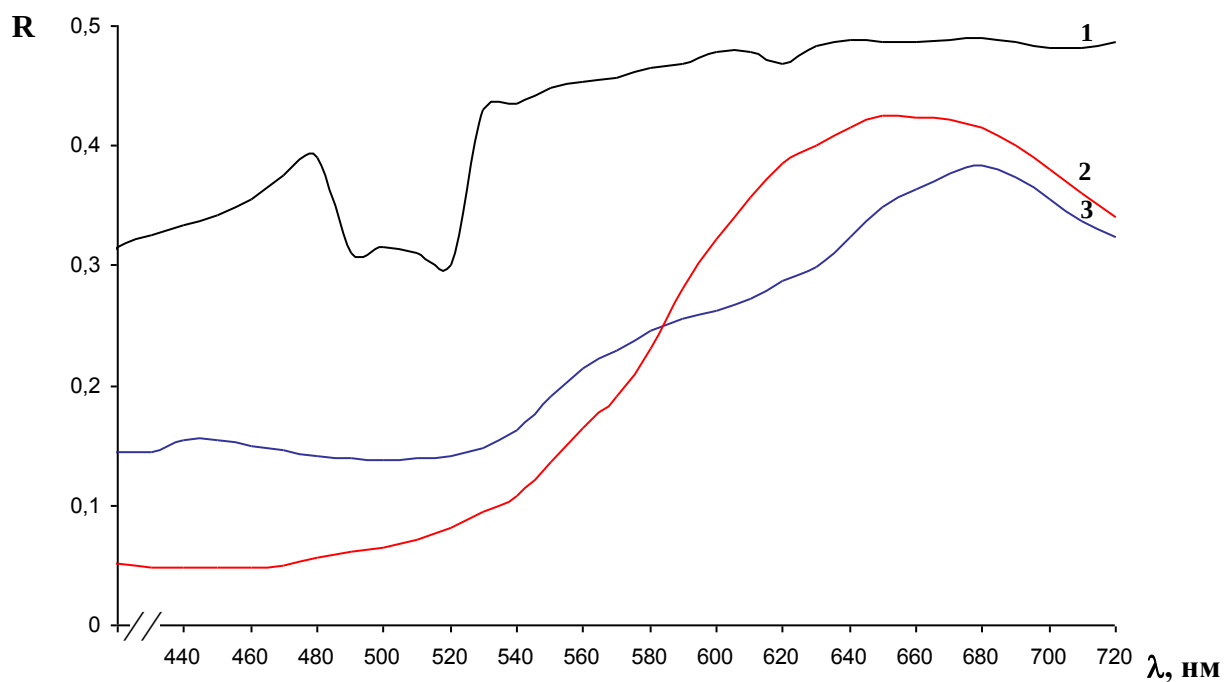


Рис. 20. Спектры диффузного отражения комплексного соединения золота с дитизоном (2, 3) и «холостого опыта» (1) в фазе анионита АВ-17-8.

2) дитизон добавлен к золоту, предварительно сорбированному на анионите;

3) окрашенное соединение получено в растворе

$C_{\text{Au (I, III)}} = 10 \text{ мг}$; $m_{\text{ионита}} = 0,2 \text{ г}$, $C_{\text{дитизона}} = 10^{-3} \text{ моль/л}$.

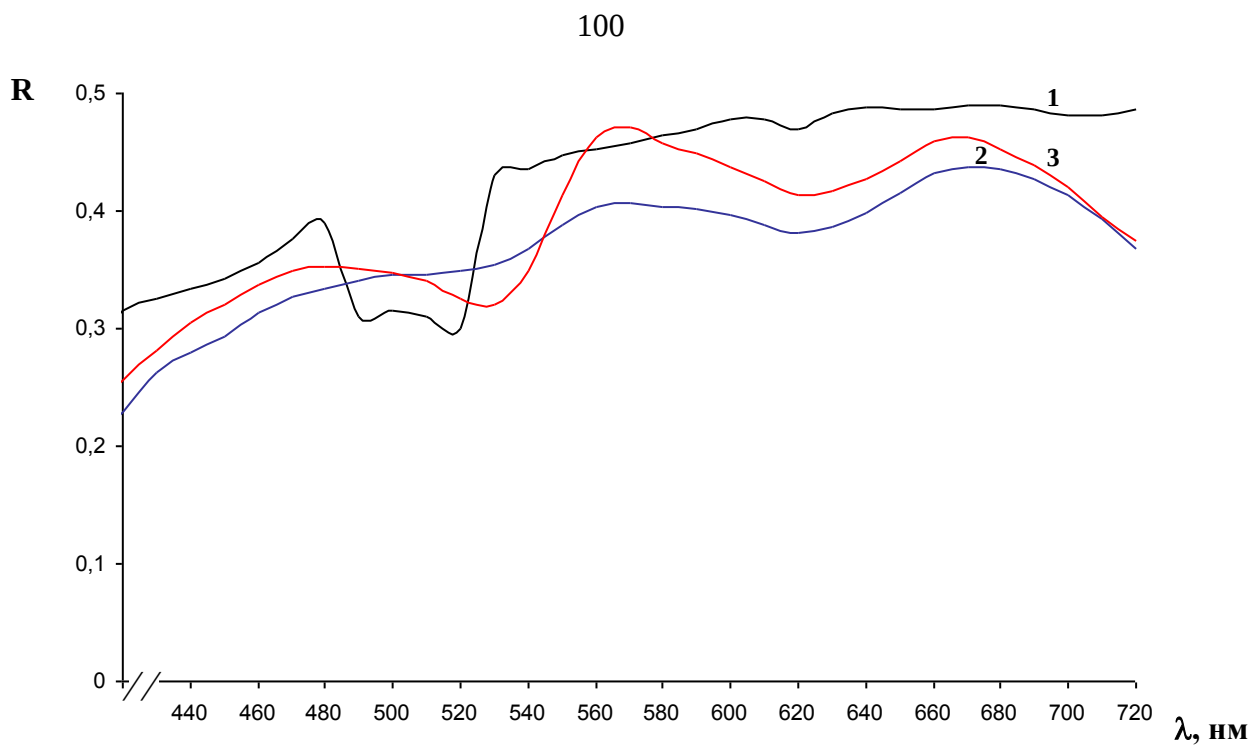


Рис. 21. Спектры диффузного отражения соединения золота с малахитовым зеленым (2, 3) и «холостого опыта» (1) в фазе анионита АВ-17-8.

2) малахитовый зеленый добавлен к золоту, предварительно сорбированному на анионите;

3) окрашенное соединение получено в растворе

$C_{\text{Au (I, III)}} = 10 \text{ мг}$; $m_{\text{анионита}} = 0,2 \text{ г}$, $C_{\text{малахитового зеленого}} = 10^{-3} \text{ моль/л}$.

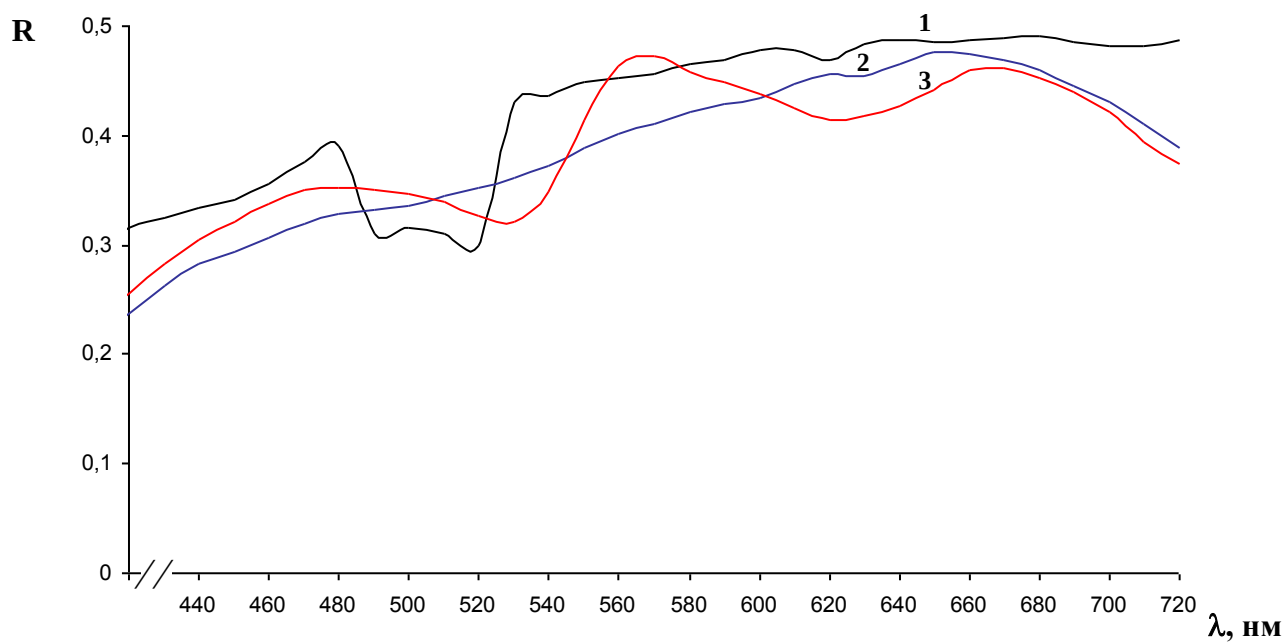


Рис. 22. Спектры диффузного отражения соединения золота с хлоридом олова (II) (2, 3) и «холостого опыта» (1) в фазе анионита АВ-17-8.

2) хлорид олова (II) добавлен к золоту, предварительно сорбированному на анионите;

3) окрашенное соединение получено в растворе

$C_{\text{Au (I, II)}} = 10 \text{ мг}$; $m_{\text{анионита}} = 0,2 \text{ г}$, $C_{\text{SnCl}_2} = 10\%$

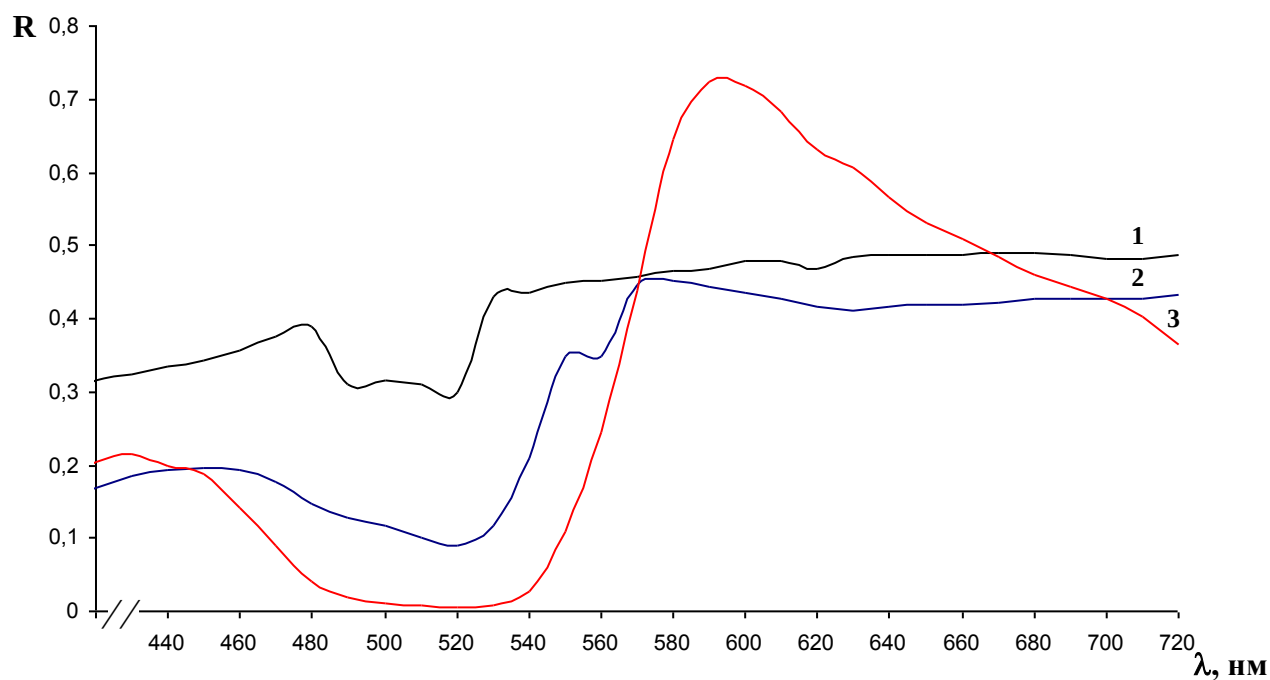


Рис. 23. Спектры диффузного отражения соединения золота с родамином 6 Ж (2, 3) и «холостого опыта» (1) в фазе анионита АВ-17-8.

2) родамин 6 Ж добавлен к золоту, предварительно сорбированному на анионите;

3) окрашенное соединение получено в растворе

$C_{\text{Au (I, III)}} = 10 \text{ мг}$; $m_{\text{анионита}} = 0,2 \text{ г}$, $C_{\text{родамина 6 Ж}} = 10^{-3} \text{ моль/л}$.

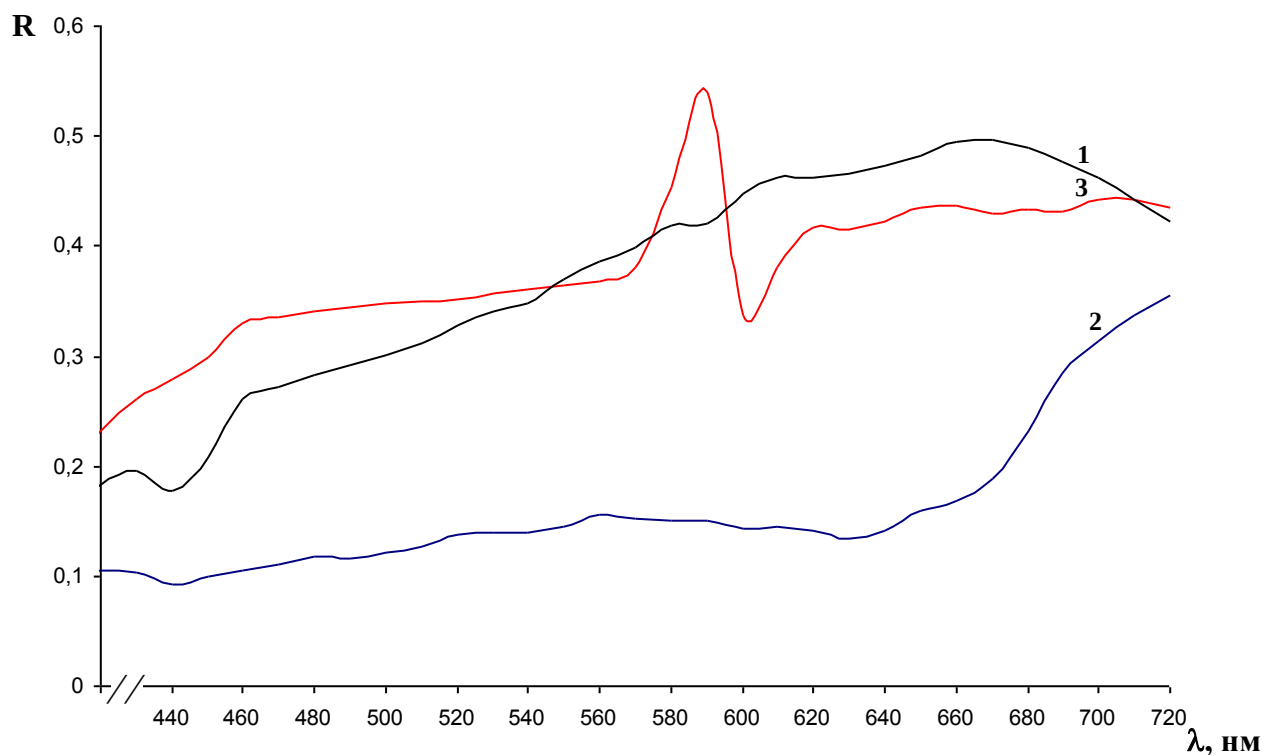


Рис. 24. Спектры диффузного отражения комплексного соединения золота с дитизоном (2, 3) и «холостого опыта» (1) в фазе анионита АН-25.

2) дитизон добавлен к золоту, предварительно сорбированному на анионите;

3) окрашенное соединение получено в растворе

$C_{\text{Au (I, III)}} = 10 \text{ мг}$; $m_{\text{ионита}} = 0,2 \text{ г}$, $C_{\text{дитизона}} = 10^{-3} \text{ моль/л}$.

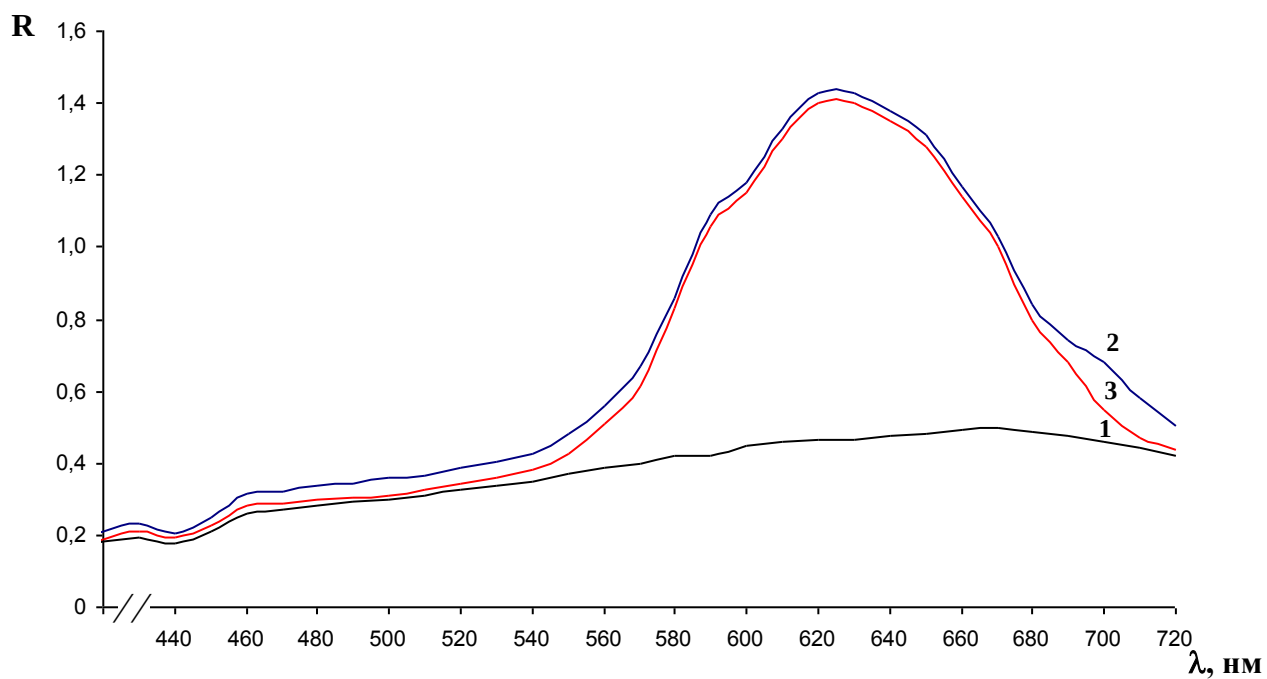


Рис. 25. Спектры диффузного отражения соединения золота с малахитовым зеленым (2, 3) и «холостого опыта» (1) в фазе анионита АН-25.

2) малахитовый зеленый добавлен к золоту, предварительно сорбированному на анионите;

3) окрашенное соединение получено в растворе

$C_{\text{Au (I, III)}} = 10 \text{ мг}$; $m_{\text{анионита}} = 0,2 \text{ г}$, $C_{\text{малахитового зеленого}} = 10^{-3} \text{ моль/л}$.

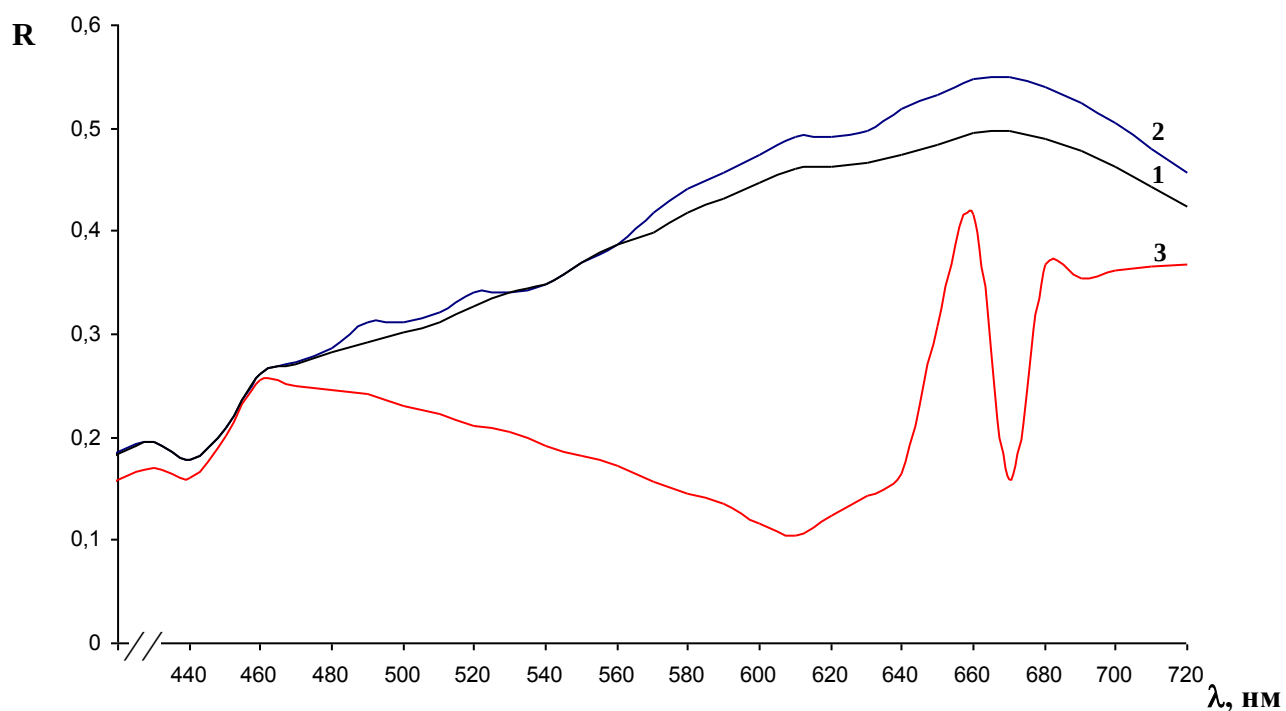


Рис. 26. Спектры диффузного отражения соединения золота с хлоридом олова (II) (2, 3) и «холостого опыта» (1) в фазе анионита АН-25.

2) хлорид олова (II) добавлен к золоту, предварительно сорбированному на анионите;

3) окрашенное соединение получено в растворе

$C_{Au(I, II)} = 10$ мг; $m_{\text{анионита}} = 0,2$ г, $C_{SnCl_2} = 10\%$.

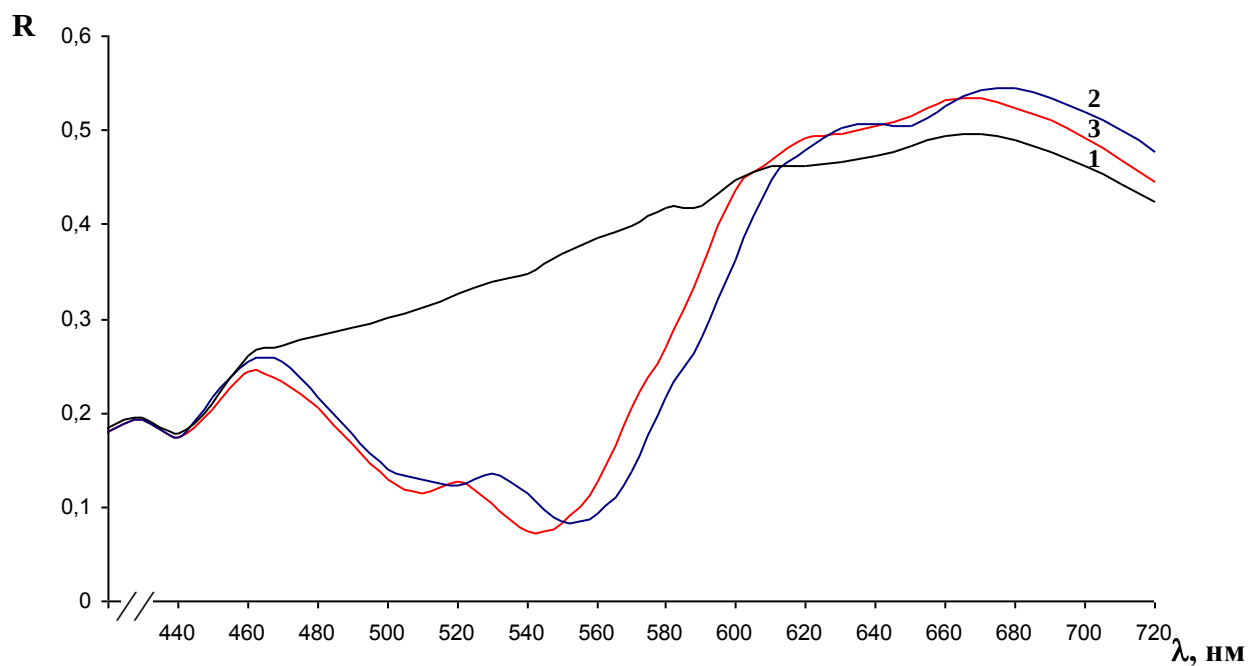


Рис. 27. Спектры диффузного отражения соединения золота с родамином 6 Ж (2, 3) и «холостого опыта» (1) в фазе анионита АН-25.

2) родамин 6 Ж добавлен к золоту, предварительно сорбированному на анионите;

3) окрашенное соединение получено в растворе

$C_{\text{Au (I, III)}} = 10 \text{ мг}$; $m_{\text{анионита}} = 0,2 \text{ г}$, $C_{\text{родамина 6 Ж}} = 10^{-3} \text{ моль/л}$.

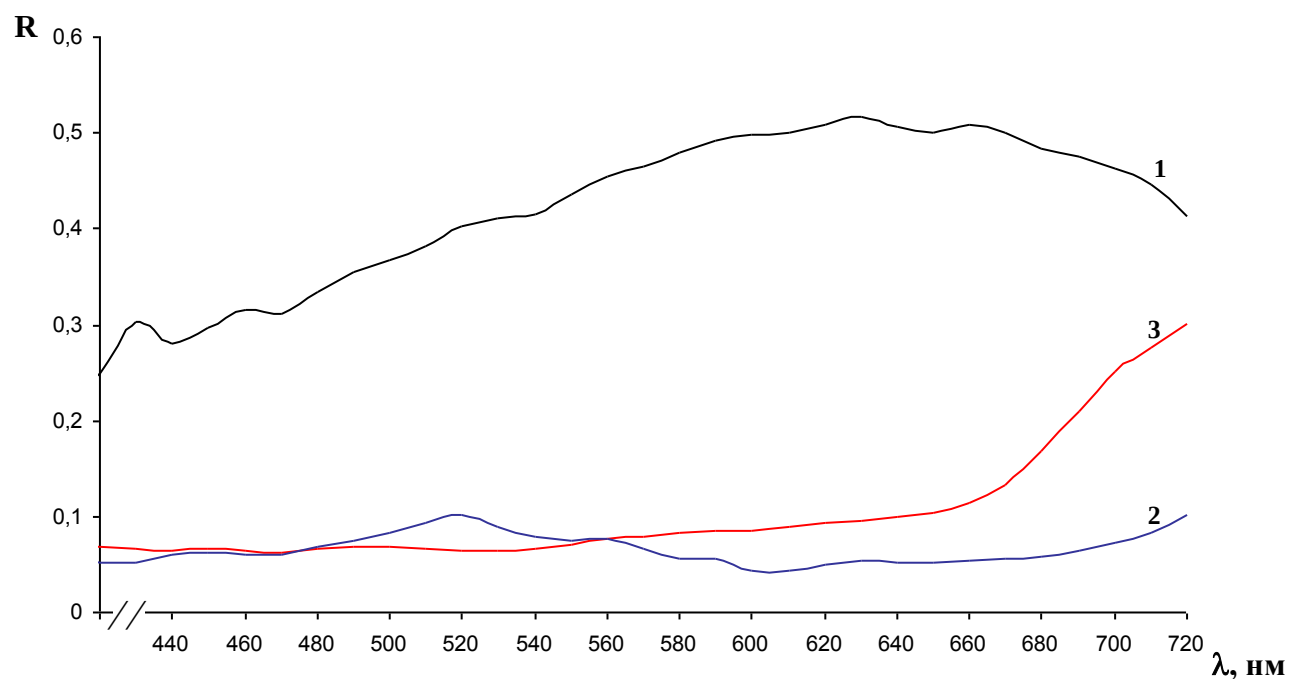


Рис. 28. Спектры диффузного отражения комплексного соединения золота с дитизоном (2, 3) и «холостого опыта» (1) в фазе анионита АР-100.

2) дитизон добавлен к золоту, предварительно сорбированному на анионите;

3) окрашенное соединение получено в растворе

$C_{\text{Au (I, III)}} = 10 \text{ мг}$; $m_{\text{ионита}} = 0,2 \text{ г}$, $C_{\text{дитизона}} = 10^{-3} \text{ моль/л}$.

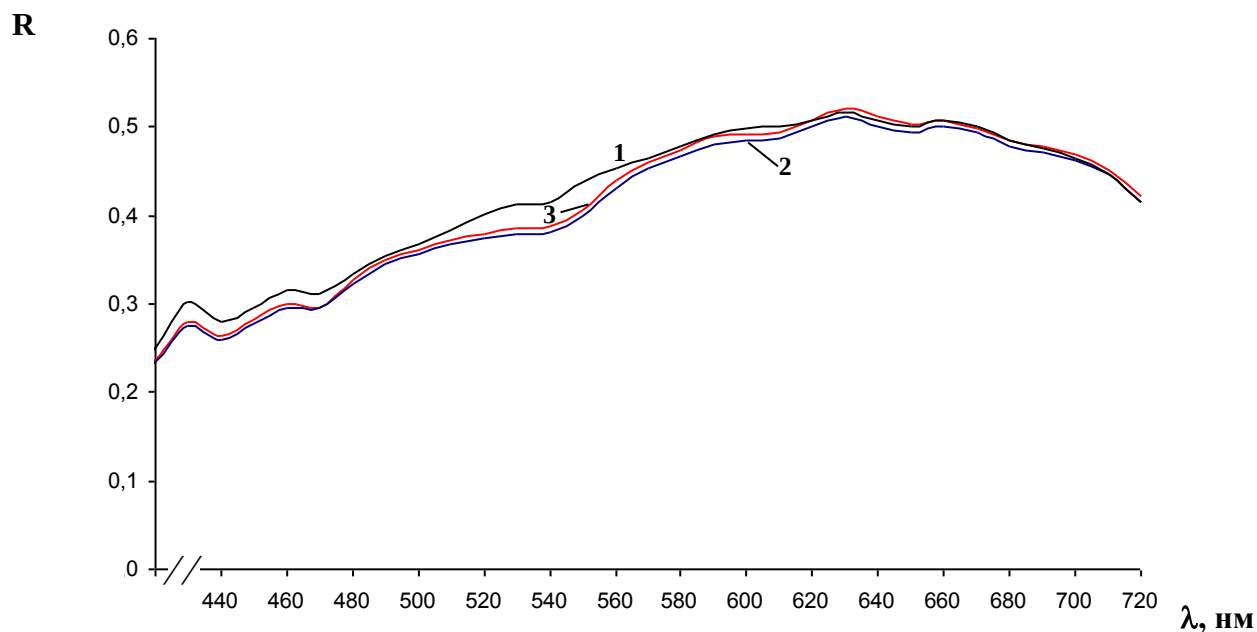


Рис. 29. Спектры диффузного отражения соединения золота с малахитовым зеленым (2, 3) и «холостого опыта» (1) в фазе анионита AP-100.

2) малахитовый зеленый добавлен к золоту, предварительно сорбированному на анионите;

3) окрашенное соединение получено в растворе

$C_{\text{Au (I, III)}} = 10 \text{ мг}$; $m_{\text{анионита}} = 0,2 \text{ г}$, $C_{\text{малахитового зеленого}} = 10^{-3} \text{ моль/л}$.

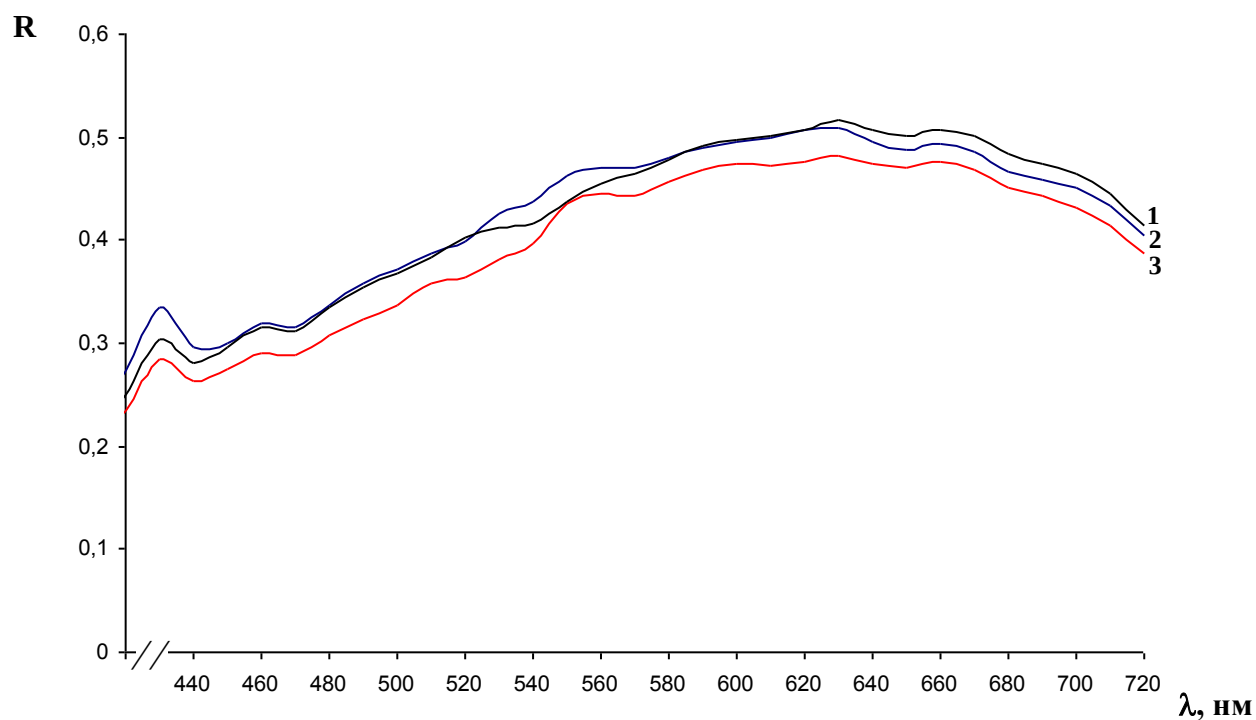


Рис. 30. Спектры диффузного отражения соединения золота с хлоридом олова (II) (2, 3) и «холостого опыта» (1) в фазе анионита АР-100.

2) хлорид олова (II) добавлен к золоту, предварительно сорбированному на анионите;

3) окрашенное соединение получено в растворе

$C_{\text{Au (I, III)}} = 10 \text{ мг}$; $m_{\text{ионита}} = 0,2 \text{ г}$, $C_{\text{SnCl}_2} = 10\%$.

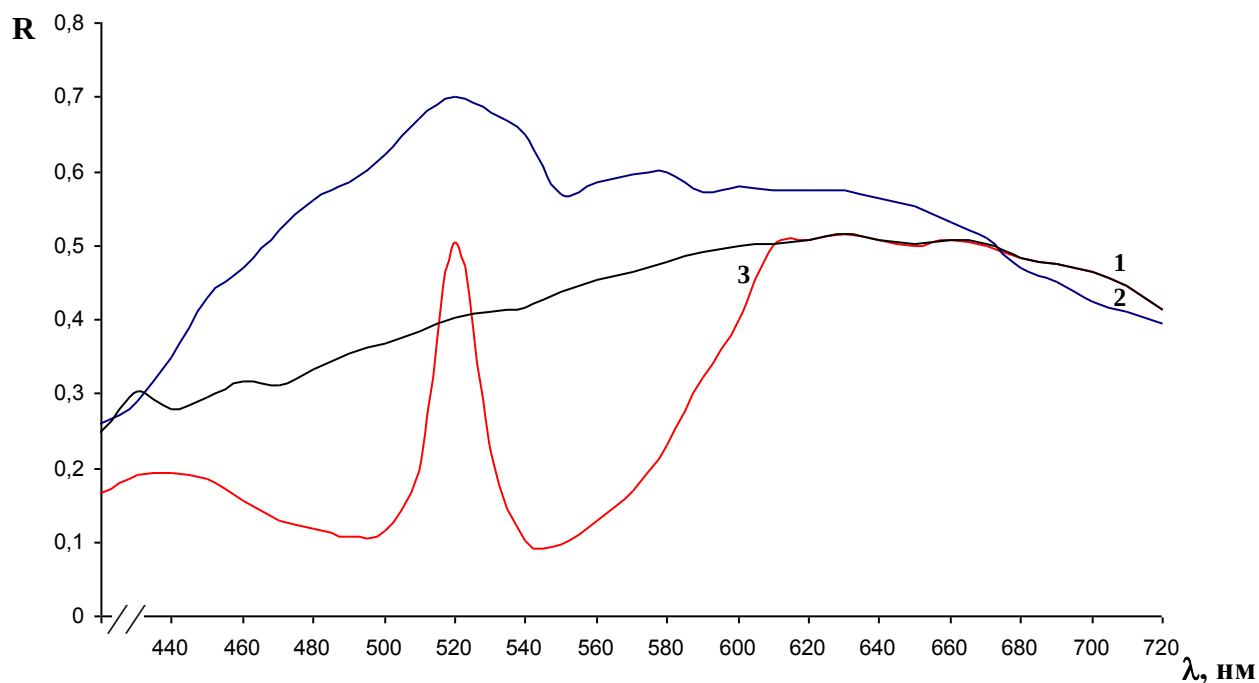


Рис. 31. Спектры диффузного отражения соединения золота с родамином 6 Ж (2, 3) и «холостого опыта» (1) в фазе анионита АР-100.

2) родамин 6 Ж добавлен к золоту, предварительно сорбированному на анионите;

3) окрашенное соединение получено в растворе

$C_{\text{Au (I, III)}} = 10 \text{ мг}$; $m_{\text{анионита}} = 0,2 \text{ г}$, $C_{\text{родамина 6 Ж}} = 10^{-3} \text{ моль/л}$.

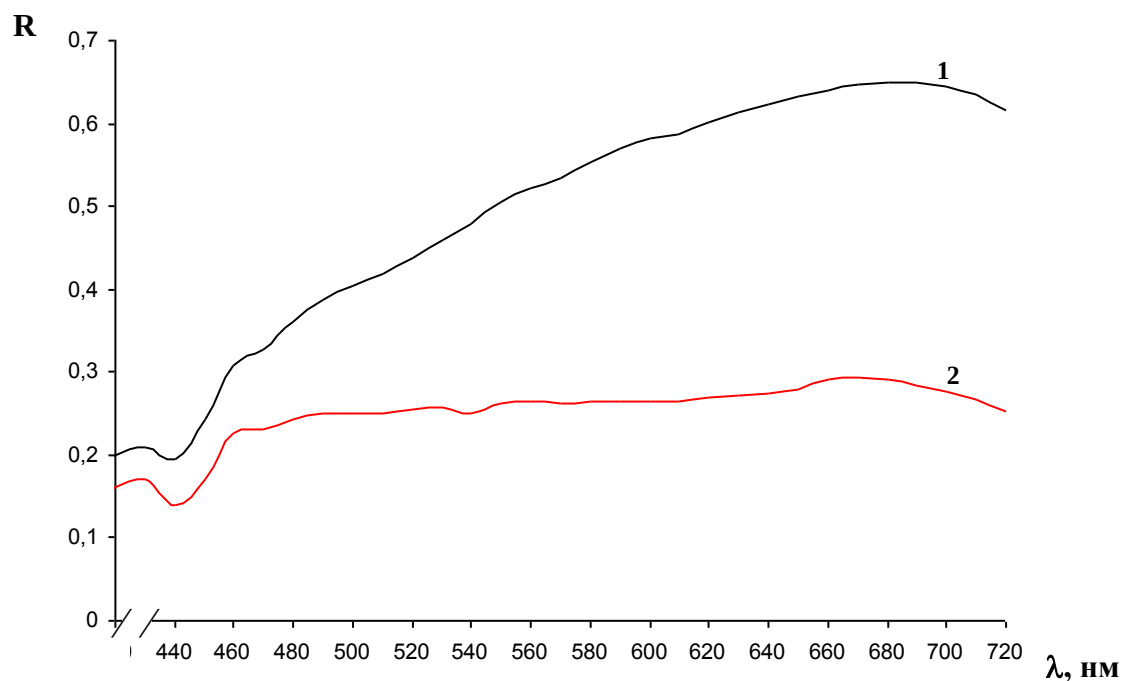


Рис. 32. Спектры диффузного отражения соединения тиоцианатного комплекса золота с хлоридом олова (II) (2) и «холостого опыта» (1) в фазе анионита АН-25.

$C_{\text{Au (I, III)}}=10$ мг; $m_{\text{ионита}}=0,2$ г, $C_{\text{SnCl}_2}=10\%$.

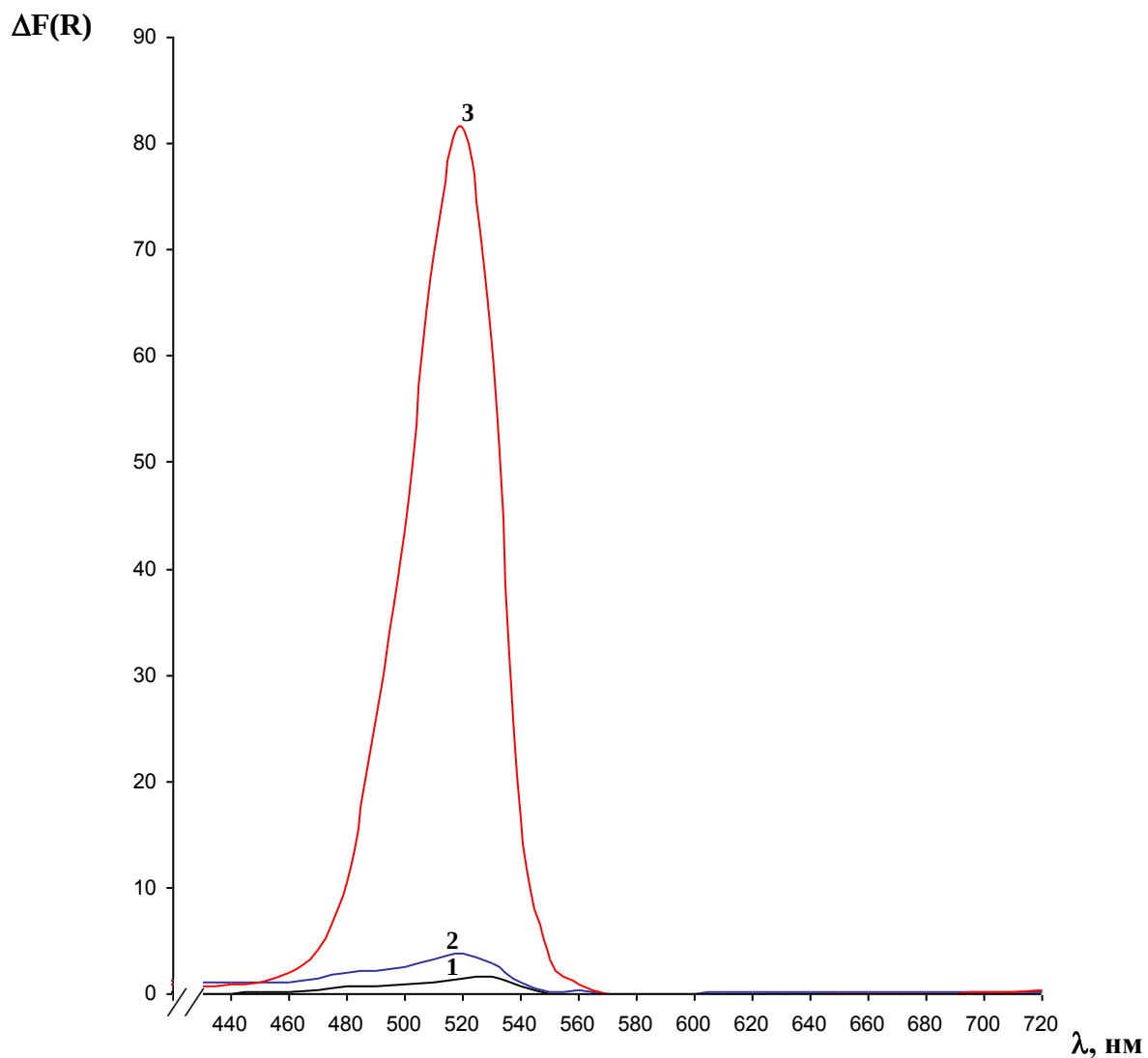


Рис. 33. Спектры диффузного отражения соединения золота с родамином 6 Ж (2, 3) и родамина 6Ж (1) в фазе анионита АВ-17-8.

2) родамин 6 Ж добавлен к золоту, предварительно сорбированному на анионите;

3) окрашенное соединение получено в растворе

$C_{\text{Au (I, III)}} = 10 \text{ мг}$; $m_{\text{ионита}} = 0,2 \text{ г}$, $C_{\text{родамина 6 Ж}} = 10^{-3} \text{ моль/л}$.

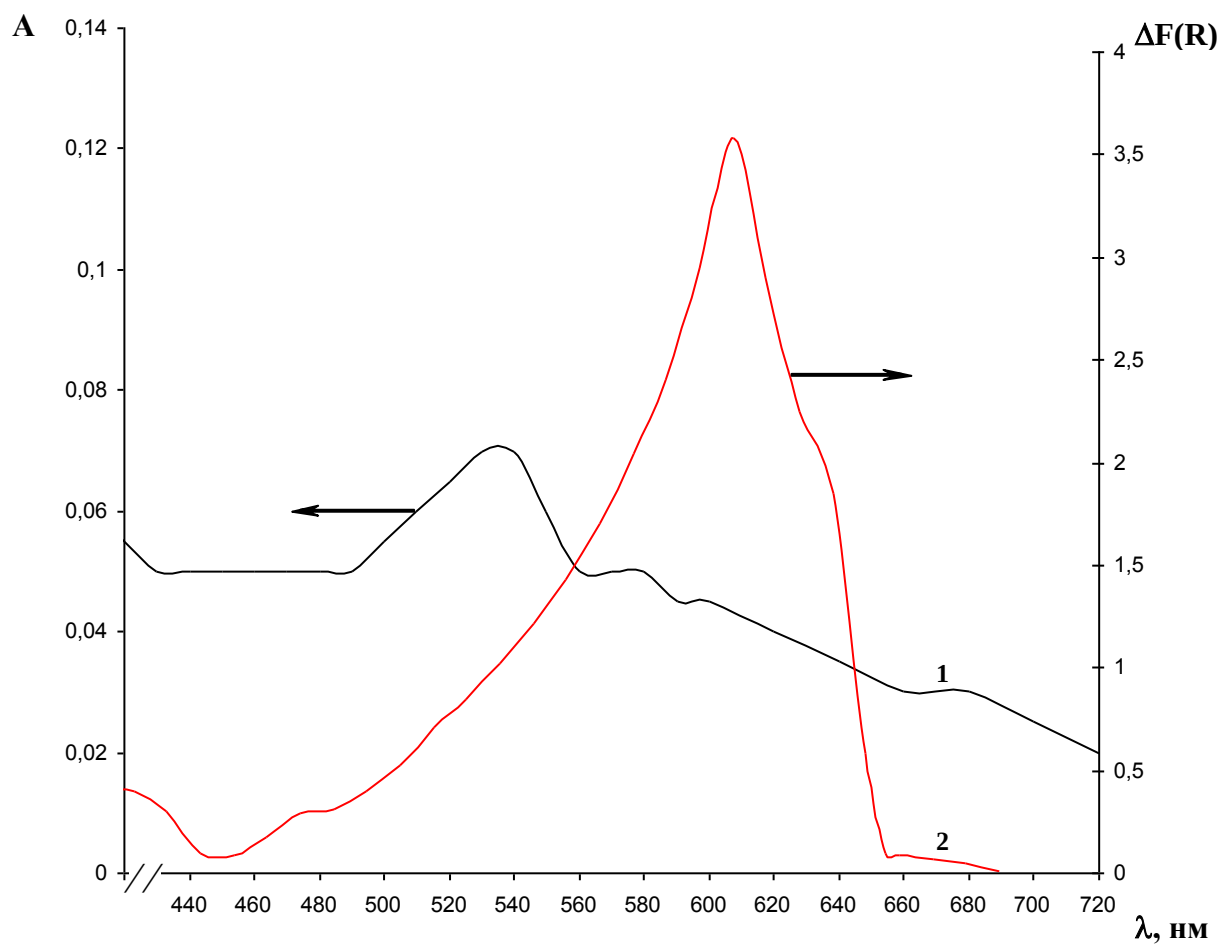


Рис. 34. Спектры диффузного отражения и поглощения соединения золота с хлоридом олова в растворе (1) и в фазе анионита АН-25 (2).

$C_{\text{Au (I, III)}}=10 \text{ мг}$, $m_{\text{ионита}}=0,2 \text{ г}$, $C_{\text{SnCl}_2}=10\%$.

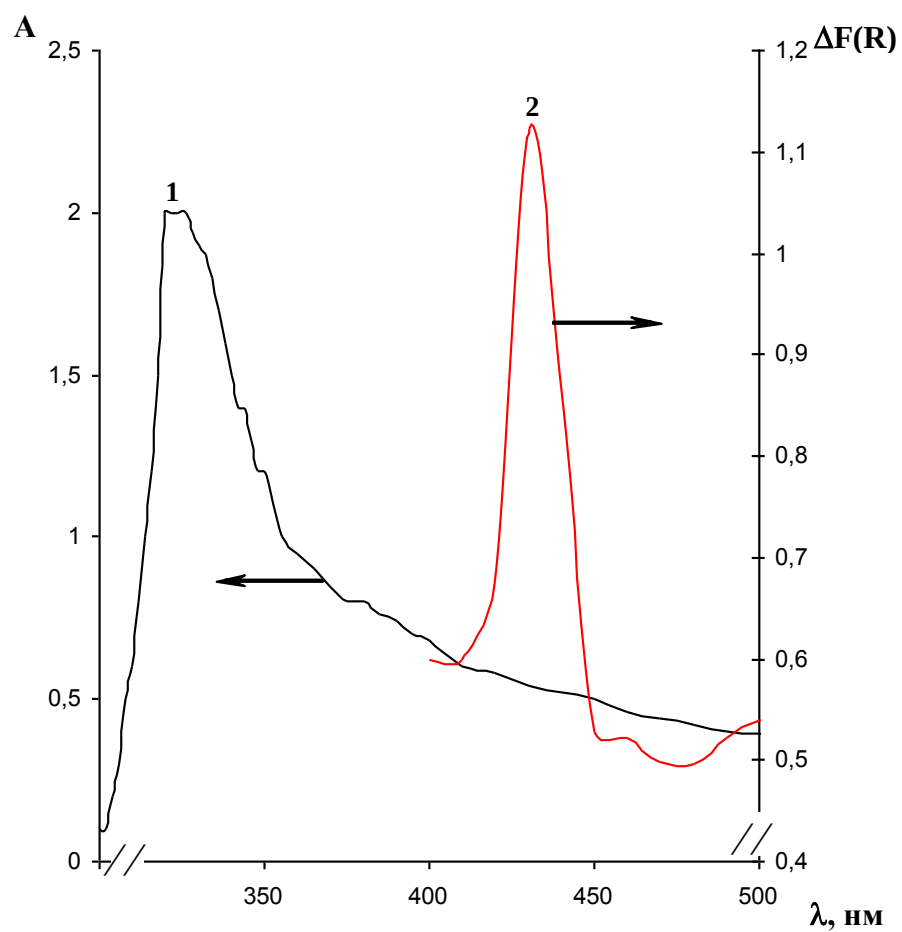


Рис. 35. Спектры диффузного отражения и поглощения соединения тиоцианатного комплекса золота с хлоридом олова (II) в растворе (1) и в фазе анионита АН-25 (2).

$C_{\text{Au (I, III)}} = 10 \text{ мг/л}$; $C_{\text{KSCN}} = 0,25 \text{ моль/л}$; $C_{\text{SnCl}_2} = 10\%$, $m_{\text{ионита}} = 0,2 \text{ г}$.

4.3. Разработка сорбционно-спектроскопических методик определения золота

а) Хлоридные системы.

На рис. 35, 36 представлены изотермы сорбции золота анионитом АВ-17-8 из системы $Au(I,III)-HCl-родамин\ 6Ж$ и анионитом АН-25 из системы $Au(I,III)-HCl-SnCl_2$. Как видно из этих рисунков, в условиях эксперимента полного насыщения анионитов золотом не наблюдается, количество поглощенного золота возрастает с увеличением его концентрации. Начальный участок изотермы сорбции ионного ассоциата золота (I, III) с родамином 6Ж на анионите АВ-17-8 выгнут относительно оси концентрации (рис. 35). Такой тип изотерм наблюдается в случае, когда сила взаимодействия между сорбированными молекулами красителя больше силы взаимодействия между раствором красителя и сорбента [177]. Изотерма сорбции золота на анионите АН-25 на начальном участке имеет линейный вид, а затем селективность увеличивается, при этом изотерма приобретает выпуклый характер (рис. 36).

Влияние кислотности на изменение оптических свойств соединений золота с родамином 6Ж и хлоридом олова (II) в фазе анионитов АВ-17-8 и АН-25 приведено на рис. 37, 38. Как видно, максимальное изменение функции Гуревича-Кубелки-Мунка в системе $Au(I,III)-HCl-родамин\ 6Ж-AB-17-8$ наблюдается при $pH=3$, а в системе $Au(I,III)-HCl-SnCl_2-AN-25$ при $pH\ 5$.

В оптимальных условиях исследовали зависимость аналитического сигнала от продолжительности контакта фаз. Установлено, что устойчивая окраска соединения золота с родамином 6Ж достигается за 30 мин (рис. 39). При определении золота с хлоридом олова (II) оптимальное время образования соединения в твердой фазе составляет 20 мин (рис. 40).

В выбранных условиях построены градуировочные графики для определения золота в фазе сорбентов АВ-17-8 и АН-25 методом спектроскопии диффузного отражения.

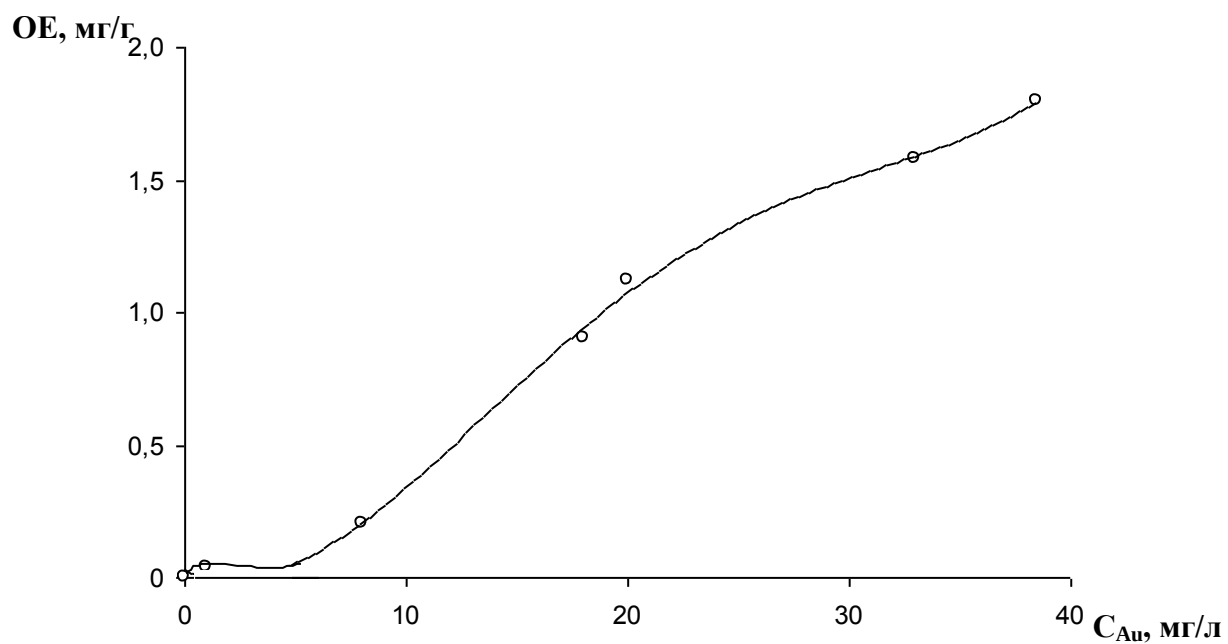


Рис. 35. Изотерма сорбции золота (I, III) на анионите АВ-17-8 в системе $Au(I,III) - HCl - \text{родамин 6Ж}$.

$m_{\text{ионита}} = 0,2 \text{ г}$; $V = 10 \text{ мл}$; $t = 24 \text{ ч}$.

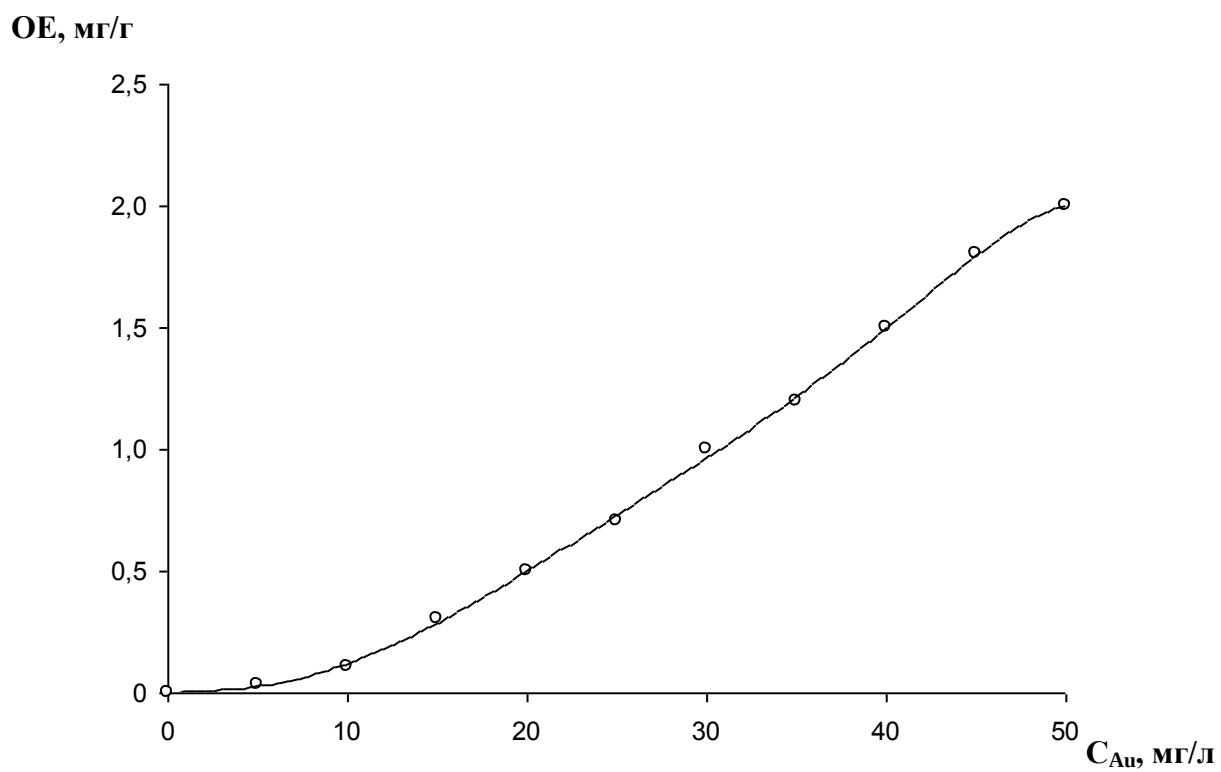


Рис. 36. Изотерма сорбции золота (I, III) на анионите АН-25 в системе Au (I,III) – HCl – $SnCl_2$.

$m_{\text{ионита}}=0,2$ г; $V=10$ мл; $t=24$ ч.

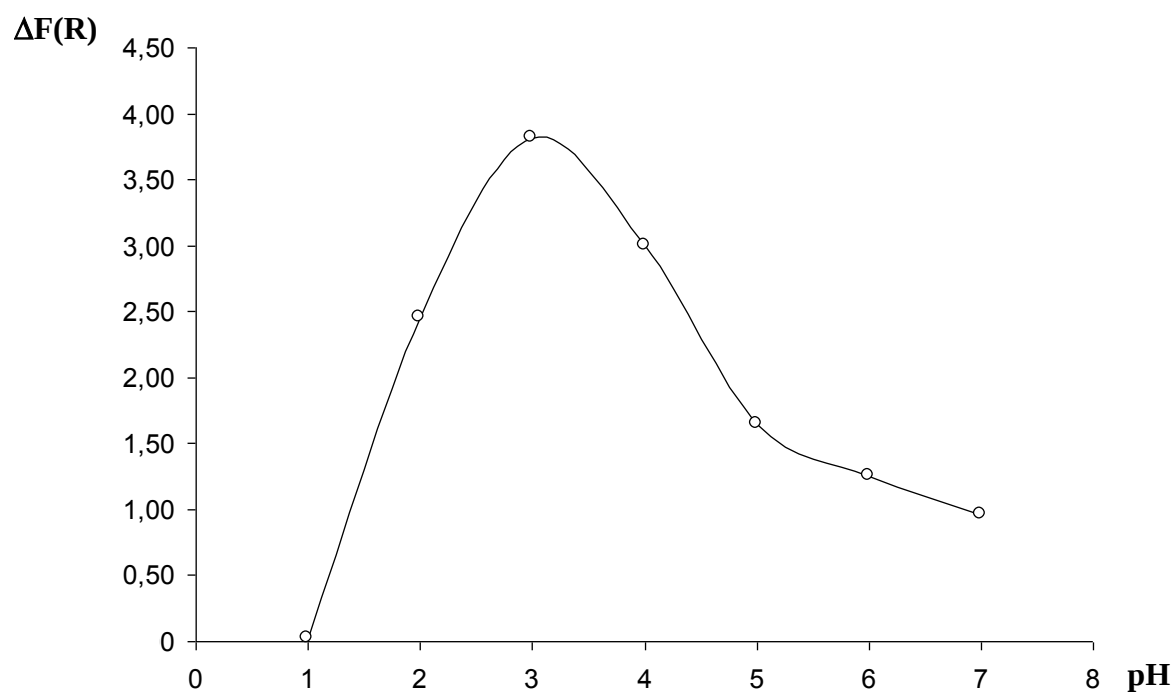


Рис. 37. Зависимость аналитического сигнала от кислотности среды в системе $Au(I, III) - HCl - \text{родамин 6Ж} - AB-17-8$.

$C_{Au(I, III)} = 5 \text{ мг/л}$, $\lambda = 520 \text{ нм}$.

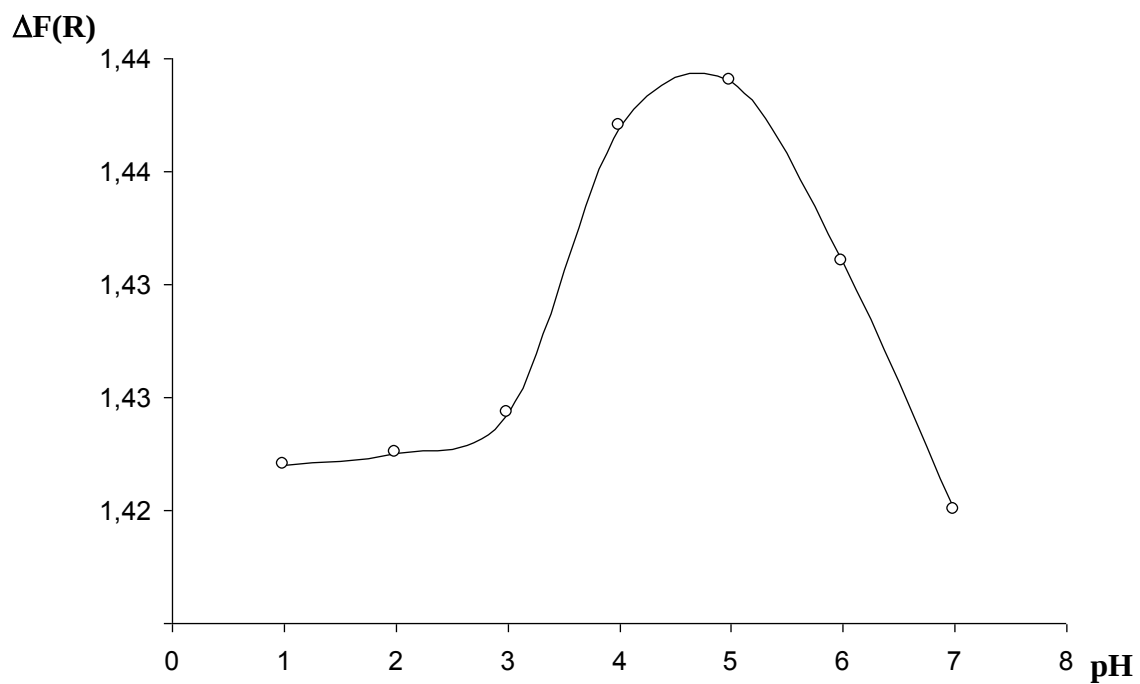


Рис. 38. Зависимость аналитического сигнала от кислотности среды в системе $Au(I, III) - HCl - SnCl_2 - AH-25$.

$C_{Au(I, III)} = 5 \text{ мг/л}$, $\lambda = 610 \text{ нм}$.

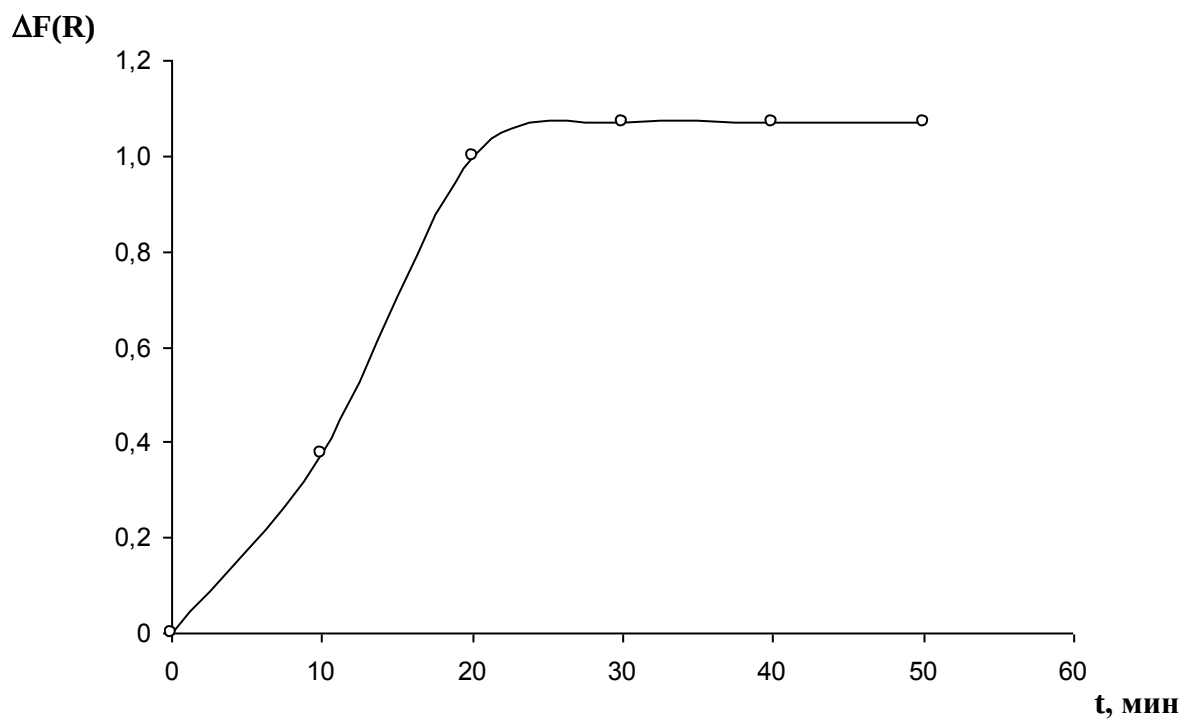


Рис. 39. Зависимость аналитического сигнала от продолжительности контакта фаз в системе $Au(I, III) - HCl - \text{родамин 6Ж} - AB-17-8$.

$C_{Au(I, III)} = 5 \text{ мг/л}$, $\lambda = 520 \text{ нм}$.

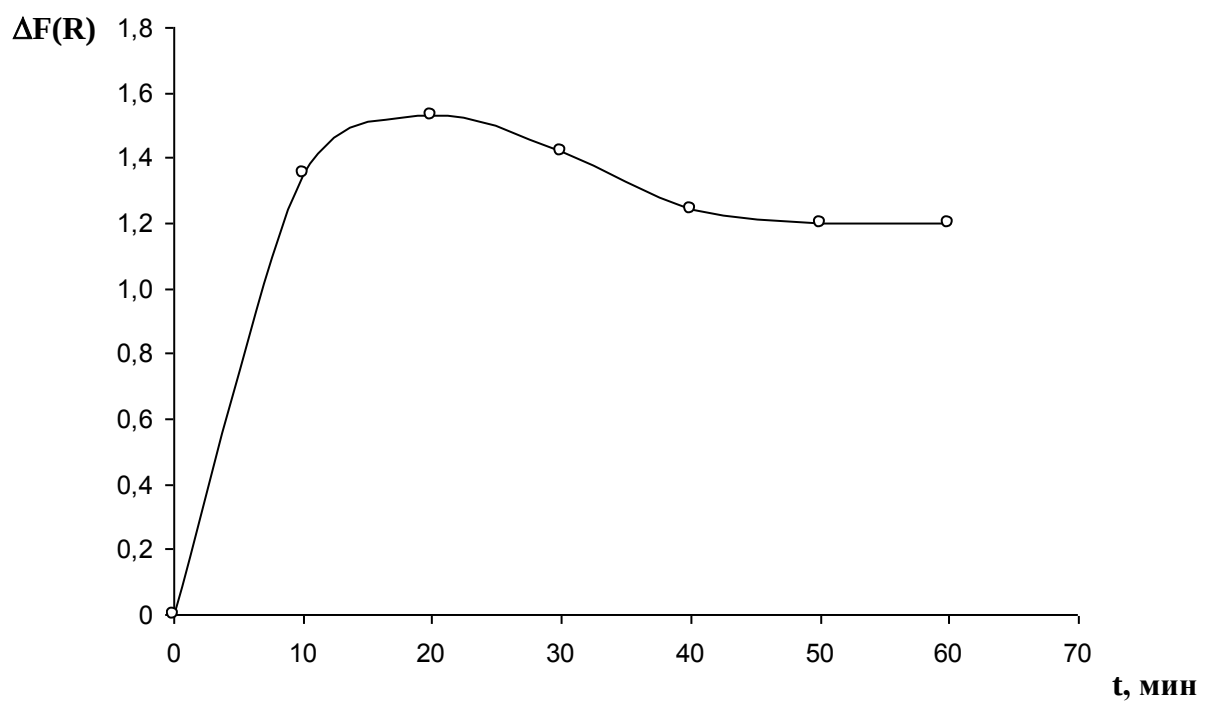


Рис. 40. Зависимость аналитического сигнала от продолжительности контакта фаз в системе $Au(I, III) - HCl - SnCl_2 - AH-25$.

$C_{Au(I, III)} = 5 \text{ мг/л}$, $\lambda = 610 \text{ нм}$.

Градуировочные графики для определения золота с родамином 6Ж и хлоридом олова (II) линейны в интервале концентраций 1-19 мг/мл.

Уравнение градуировочного графика для определения золота с родамином 6Ж (окрашенное соединение получено в растворе) имеет вид:

$$\Delta F(R) = 0,5806 \cdot C + 0,7033, \quad (42)$$

где C – концентрация Au (I, III).

Уравнение градуировочного графика для определения золота с хлоридом олова (II) (окрашенное соединение получено в растворе) следующее:

$$\Delta F(R) = 0,0017 \cdot C + 1,3100, \quad (43)$$

где C – концентрация Au (I, III).

Уравнения градуировочных графиков показывают что, более чувствительным и удобным является определение золота с родамином 6Ж в фазе анионита АВ-17-8, поскольку коэффициент a имеет более высокое значение. Однако способ определения золота с хлоридом олова (II) в фазе анионита АН-25 при меньшей чувствительности характеризуется большей экспрессностью (время образования соединения в фазе сорбента составляет 20 мин).

Относительные пределы обнаружения разработанных методик составляют 0,38 мкг/мл и 0,014 мкг/мл для определения золота с родамином 6Ж и хлоридом олова (II) соответственно. Абсолютные пределы обнаружения составляют – 3,8 мкг и 0,14 мкг Au (I, III) для этих методик соответственно.

Изучено влияние некоторых сопутствующих элементов на сорбционно-спектроскопическое определение золота (I, III). Согласно литературным данным [17], определению золота может мешать присутствие ионов Ni (II), Co (II), Fe (II), Al (III), Cu (II), Zn (II), Ag (I), а также платиновых металлов. Однако, поскольку в используемой технологии получения золотосодержащих растворов ионы платиновых металлов отсутствуют, мешающее влияние этих ионов не исследовалось. Результаты представлены в табл. 15.

Влияние посторонних ионов на определение золота (I, III) методом
спектроскопии диффузного отражения

$C_{Au(I, III)} = 1,5 \text{ мг/л}$, ($n = 3$, $P = 0,95$)

Реагент	Посторонний ион	Отношение постороннего иона к Au,	Найдено Au, мг/л	ε , %
AB-17-8				
Родамин 6Ж	Cu (II)	10	$1,25 \pm 0,03$	-17
	Fe (II)	10	$1,44 \pm 0,03$	-4
	Fe (II)	20	$1,76 \pm 0,05$	+17
	Al (III)	10	$1,47 \pm 0,07$	-2
	Al (III)	30	$1,83 \pm 0,08$	+22
	Ni (II)	5	$1,51 \pm 0,03$	0
АН-25				
Хлорид олова (II)	Co (II)	20	$1,800 \pm 0,004$	-17
	Cu (II)	5	$1,400 \pm 0,001$	+7
	Fe (II)	10	$1,60 \pm 0,01$	-6

Установлено, что определению золота (I, III) с родамином 6Ж не мешает 5-кратный избыток Ni (II), 10-кратные избытки Cu (II), Fe (II), Al (III). Присутствие ионов Co (II), Ag (I) в любых количествах мешают определению, поэтому необходимо их предварительное отделение или маскирование. Определению золота (I, III) с хлоридом олова (II) не мешают 5-кратный избыток Cu (II), 10-кратный избыток Fe (II) и 20-кратный избыток Co (II). В любых количествах определению мешают ионы Ag (I), Zn (II) и Al (III). Поэтому большие количества Cu (II), а также ионы Ag (I), Zn (II) и Al (III) можно предварительно маскировать ЭДТА.

Полученные результаты позволяют разработать следующие сорбционно-спектроскопические методики определения золота в хлоридных растворах.

1. В системе анионит АВ-17-8 – родамин 6Ж

Навеску анионита АВ-17-8 массой 0,2 г оставляют для набухания в дистиллированной воде при pH=3 на 1-2 ч. Затем отделяют анионит, добавляют 10,0 мл анализируемого раствора хлоридного комплекса золота (I, III), 5,0 мл

$1 \cdot 10^{-3}$ М раствора роданина 6Ж и встряхивают 30 мин. Ионит отфильтровывают и измеряют коэффициенты диффузного отражения влажного образца при длине волны 520 нм на колориметре «Спектротон» по отношению к образцу сравнения, представляющему собой анионит подготовленный аналогичным образом, без золота (I, III). Содержание золота находят по градуировочному графику $\Delta F(R) - C_{Au(I, III)}$.

2. В системе анионит АН-25 – хлорид олова (II)

Навеску анионита АН-25 массой 0,2 г оставляют для набухания в дистиллированной воде при pH=5 на 1-2 ч. Затем отделяют анионит, добавляют 10,0 мл анализируемого раствора хлоридного комплекса золота (I, III), воды до pH=5, 5,0 мл 10% раствора хлорида олова (II) и встряхивают 20 мин. Ионит отфильтровывают и измеряют коэффициенты диффузного отражения влажного образца при длине волны 610 нм на колориметре «Спектротон» по отношению к образцу сравнения, представляющему собой анионит подготовленный аналогичным образом, без золота (I, III). Содержание золота находят по градуировочному графику $\Delta F(R) - C_{Au(I, III)}$.

Правильность разработанных методик проверена методом «введено-найденно», результаты представлены в табл. 16.

Таким образом, разработанные методики определения Au (I, III) характеризуются экспрессностью сорбционного определения, простотой выполнения, а также при определении золота с роданином 6Ж достаточно высокой чувствительностью и точностью, и могут использоваться для определения золота в солянокислых растворах.

Определение золота (I, III) в модельных растворах (n=3, P=0,95)

Реагент	Содержание Au (I, III), мг/л		S _r	$\pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$	ε, %
	Введено	Найдено			
AB-17-8					
Родамин 6Ж	0,5	0,50±0,02	0,021	0,02	0
	1,0	1,04±0,09	0,044	0,09	4
	5,0	5,00±0,07	0,006	0,07	0
	7,0	6,7±0,4	0,022	0,4	-4
АН-25					
Хлорид олова (II)	0,1	0,300±0,002	0,002	0,002	200
	0,5	0,600±0,005	0,004	0,005	20
	3,0	3,000±0,005	0,004	0,005	0
	7,0	7,000±0,002	0,002	0,002	0

Разработанные методики сорбционно-спектроскопического определения золота (I, III) были апробированы на производственном золотосодержащем растворе, состав которого приведен в главе 2. Перед определением этот раствор был подвергнут обработке с целью удаления ионов Fe^{3+} и SCN^- . Результаты определения золота приведены в таблице 17.

Таблица 17

Сорбционно-спектроскопическое определение золота (I, III)

в производственном золотосодержащем растворе и сравнение результатов с методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)

№ пробы	Найдено Au, $C_{cp} \pm \Delta C$, мг/л	
	Сорбционно-спектроскопический метод	ААС
система анионит АВ-17-8 – родамин 6Ж		
1	8,2±0,8	8±2
2	8,1±0,8	9±2
3	8,3±0,8	8±2
система анионит АН-25 – хлорид олова (II)		
1	6,3±0,6	8±1
2	5,8±0,6	8±1
3	6,1±0,6	9±1

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что аналитические системы *AB-17-8–Au(I,III)–HCl–родамин 6Ж* и *АН-25–Au(I,III)–HCl–SnCl₂* могут быть рекомендованы для ионообменного выделения золота и его дальнейшего определения непосредственно в фазе сорбентов.

б) Тиоцианатные системы.

Результаты ступенчатой раздельной десорбции золота и серебра после их извлечения из тиоцианатных растворов открывают возможность для аналитического контроля этих металлов. После обработки анионита АН-25 сернокислым раствором тиомочевины ионы серебра практически полностью элюируются, а ионы золота остаются в фазе сорбента, поэтому аналитический контроль содержания золота можно осуществлять непосредственно в фазе сорбента с применением метода спектроскопии диффузного отражения.

С использованием результатов методик, разработанных для солянокислых растворов, был осуществлен подбор сорбционно-аналитической системы на основе анионита АН-25 для определения золота в виде его тиоцианатных комплексов после отделения от серебра.

При изучении влияния кислотности на формирование аналитического сигнала было установлено, что максимальный аналитический сигнал наблюдается при $\text{pH}=3$ (рис. 41). Окраска соединения в фазе сорбента АН-25 развивается менее чем за 10 мин (рис. 42).

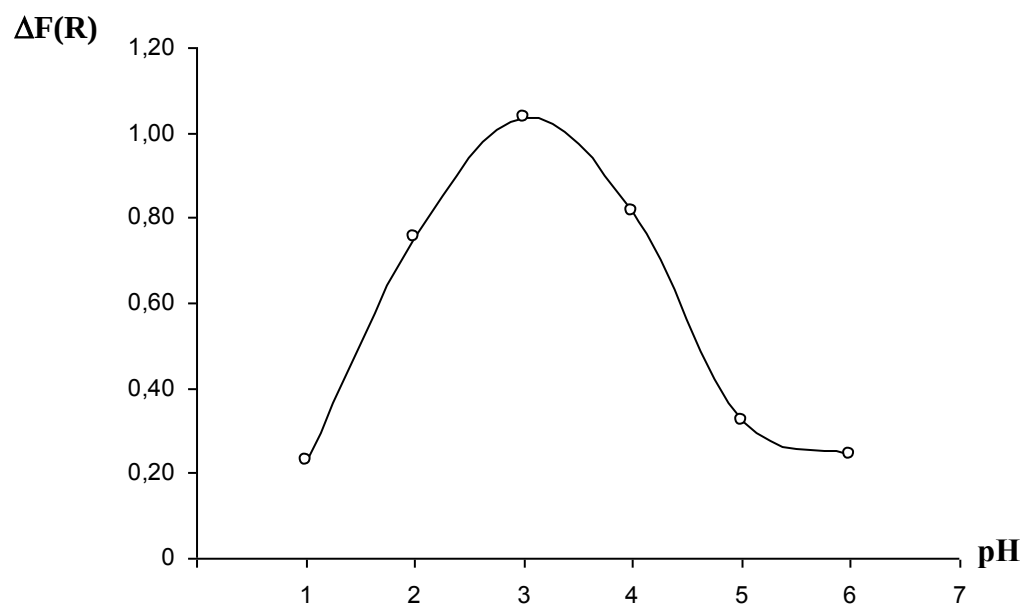


Рис. 41. Зависимость аналитического сигнала от кислотности среды в системе $Au(I, III) - KSCN - SnCl_2 - AH-25$.

$C_{Au(I, III)} = 5 \text{ мг/л}$, $\lambda = 440 \text{ нм}$.

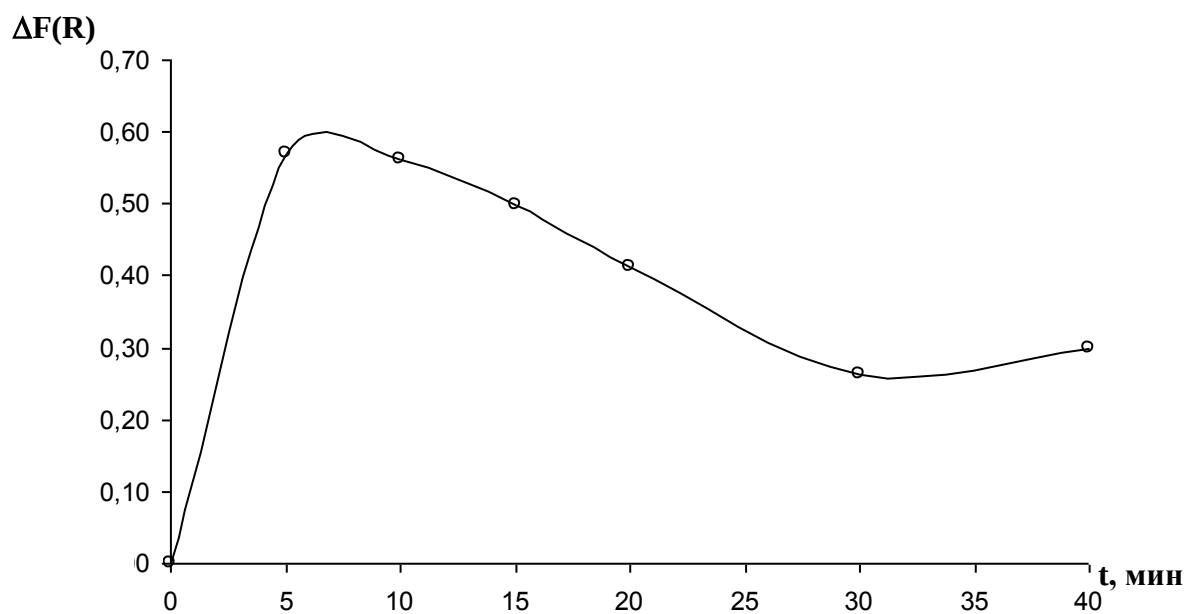


Рис. 42. Зависимость аналитического сигнала от продолжительности контакта фаз в системе $Au(I, III) - KSCN - SnCl_2 - AH-25$.

$C_{Au(III)} = 5$ мг/л, $\lambda = 440$ нм.

Изучено мешающее влияние ряда компонентов на определение золота с хлоридом олова (II) в тиоцианатной системе (табл. 18). Определению золота не мешает только Co (II) в отношении 1:1, остальные компоненты мешают в любых количествах, поэтому перед проведением анализа их необходимо маскировать.

Таблица 18

Влияние посторонних ионов на определение тиоцианатных комплексов золота (I, III) методом спектроскопии диффузного отражения
 $C_{Au(I, III)} = 5 \text{ мг/л}$, ($n = 3$, $P = 0,95$)

Посторонний ион	Отношение постороннего иона к Au,	Найдено Au, мг/л	S_r	$\pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$	$\varepsilon, \%$
Cu (II)	1	6,54±0,02	0,01	0,02	30
Cu (II)	5	16,30±0,2	0,06	0,15	225
Co (II)	1	5,19±0,07	0,03	0,07	4
Co (II)	5	2,20±0,10	0,05	0,12	-55
Co (II)	10	0,6±0,2	0,1	0,2	-88
Co (II)	20	2,80±0,20	0,09	0,22	-44
Fe (II)	1	13,2±0,2	0,1	0,2	+30

Уравнение градуировочного графика для определения золота с хлоридом олова (II) имеет вид:

$$\Delta F(R) = 0,0406 \cdot C + 0,0251, \quad (44)$$

где C – концентрация Au (I, III).

Градуировочный график сорбционно-спектроскопического определения золота (I, III) линейен в интервале концентраций 1–10 мг/мл при объеме пробы 10,0 мл (10 – 100 мг на 0,2 г ионита). Относительный предел обнаружения составляет 0,10 мкг/мл, абсолютный предел обнаружения – 1 мкг.

Разработанная методика также апробирована на производственном золотосодержащем растворе (состав приведен в главе 2). Результаты определения представлены в табл. 19.

Сорбционно-спектроскопическое определение золота (I, III)
в производственном золотосодержащем растворе и сравнение результатов
с методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)

№ пробы	Найдено Au, $C_{cp} \pm \Delta C$, мг/л	
	Сорбционно- спектроскопический метод	ААС
1	8,5±0,8	8±2
2	8,3±0,8	8±2
3	8,6±0,8	9±2

Полученные результаты позволяют разработать следующую методику для определения золота в виде тиоцианатного комплекса после его отделения от серебра методом спектроскопии диффузного отражения с хлоридом олова (II) в качестве реагента.

Навеску анионита АН-25 массой 0,2 г оставляют для набухания в дистиллированной воде при pH=3 на 1-2 ч. Затем отделяют анионит, добавляют 10,0 мл анализируемого тиоцианатного раствора золота (I, III), оставляют для насыщения на 24 ч. По прошествии времени отделяют анионит фильтрованием, добавляют 5,0 мл 10% раствора хлорида олова (II) и встряхивают 8-10 мин. Ионит отфильтровывают и измеряют коэффициент диффузного отражения влажного образца при длине волны 440 нм на колориметре «Спектротон» по отношению к образцу сравнения, представляющему собой анионит подготовленный аналогичным образом, без золота (I, III). Содержание золота находят по градуировочному графику $\Delta F(R) - C_{Au(I, III)}$.

Итак, основным результатом разработанных нами методик сорбционно-спектроскопического определения золота (I, III) является повышение чувствительности, улучшение селективности, а также экспрессность определения. Методики определения золота (I, III) с родамином 6Ж и хлоридом олова (II) в солянокислых средах характеризуются достаточно высокой чувствительностью и точностью, при этом последняя более экспрессна. Особое

значение имеет методика на основе анионита АН-25 для определения золота в виде его тиоцианатных комплексов. Наряду с высокой чувствительностью она отличается меньшим временем анализа. Кроме того, все методики отличаются простотой выполнения анализа, не требующего специальных условий.

Сравнительная характеристика разработанных методик представлена в табл. 20.

Таблица 20

Характеристики методик определения золота методом спектроскопии
диффузного отражения

Сорбент	Среда	Реагент	V/m, мл/г	λ , нм	Предел обнаружения, мкг/мл	Область линейности град. графика, мкг/мл	Время анализа, мин
АВ-17-8	<i>HCl</i>	родамин 6Ж	10/0,2	520	0,38	1-19	30
АН-25	<i>HCl</i>	$SnCl_2$	10/0,2	610	0,014	1-19	20
АН-25	<i>KSCN</i>	$SnCl_2$	10/0,2	440	0,1	1-10	10

Ввиду того, что твердофазное определение благородных металлов разработано в небольшой степени, в основном с использованием полимерных носителей или химически модифицированных кремнеземов, предлагаемые методики определения золота в фазе комплексообразующих анионитов, приобретают особое значение для аналитического контроля этого металла.

Выводы

1. Изучены сорбционные свойства комплексообразующих анионитов с различной структурой полимерного каркаса (гелевые, пористые, макропористые, макросетчатые) и строением функциональных групп, а также углеродных адсорбентов, отличающихся основой изготовления, для извлечения золота и серебра из тиоцианатных растворов.
2. С помощью метода ИК-спектроскопии изучен механизм сорбции тиоцианатных комплексов золота и серебра. Определено, что свободные тиоцианат-ионы поглощаются анионитом за счет ионного обмена, а при сорбции комплексных ионов золота и серебра одновременно происходит и анионный обмен, и координационное взаимодействие.
3. Исследованы кинетические закономерности сорбции комплексных ионов золота и серебра. Выявлено, что кинетика сорбции тиоцианатных комплексов золота и серебра в начальный период определяется диффузией в грануле анионита (гелевая кинетика), а затем – химическим взаимодействием с функциональными группами ионита, то есть наблюдается смешанный механизм кинетики сорбции. Для углеродного адсорбента изучена зависимость скорости сорбционного процесса от времени; установлено, что адсорбент ЛК-4 обладает высокой селективностью и хорошими кинетическими свойствами.
4. Найдено, что сорбенты АН-25 и ЛК-4 в большей степени извлекают тиоцианатные комплексы золота, чем серебра, то есть обладают высокой селективностью к ионам золота, а изменение рН раствора от 2 до 6 практически не влияет на сорбционную способность исследуемых сорбентов.
5. Изучена десорбция тиоцианатных комплексов золота и серебра после их совместного извлечения на высокоселективном анионите АН-25 и углеродном адсорбенте ЛК-4. Выявлено, что посредством варьирования различных концентраций десорбента (раствор тиомочевины в серной кислоте) возможно на анионите АН-25 осуществить полное разделение золота и серебра, которые обычно сопутствуют друг другу в рудах.

6. Установлено, что степень десорбции благородных металлов из углеродного адсорбента ЛК-4 не превышает ~50% для серебра и ~35% для золота ввиду высокой селективности этого сорбента. Использование щелочного тиомочевинного раствора и нагревания системы повышает степень десорбции обоих металлов до ~95%. При этом, варьируя концентрацию десорбента, можно полностью разделить золото и серебро.

7. Осуществлен выбор сорбционно-аналитических систем на основе органических комплексообразующих анионообменников для твердофазного определения золота: *AB-17-8–Au(I,III)–HCl–родамин 6Ж*; *АН-25–Au(I,III)–HCl–SnCl₂*; *АН-25–Au(I,III)–KSCN–SnCl₂*. Найдены оптимальные условия образования окрашенных соединений в фазе сорбента и изучены их спектроскопические характеристики. Разработаны и апробированы на модельных и производственном растворах сорбционно-спектроскопические методики определения золота.

8. Градуировочный график сорбционно-спектроскопического определения золота с родамином 6Ж в фазе анионита АВ-17-8 при извлечении из хлоридных сред линейен в диапазоне концентраций 1-19 мг/мл. Предел обнаружения составляет 0,38 мкг/мл. Определению золота не мешают: 5-кратный избыток Ni (II), 10-кратные избытки Cu (II), Fe (II), Al (III). Градуировочный график сорбционно-спектроскопического определения золота с хлоридом олова (II) в фазе анионита АН-25 при извлечении из хлоридных сред также линейен в диапазоне концентраций 1-19 мг/мл. Предел обнаружения составляет 0,014 мкг/мл. Определению золота не мешают 5-кратный избыток Cu (II), 10-кратный избыток Fe (II) и 20-кратный избыток Co (II). Градуировочный график сорбционно-спектроскопического определения золота с хлоридом олова (II) в фазе анионита АН-25 при извлечении из тиоцианатных сред линейен в диапазоне концентраций 1-10 мг/мл. Предел обнаружения составляет 0,10 мкг/мл. Определению золота не мешает Co (II) в отношении 1:1.

Литература

1. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии: в 2 ч. – М.: Мир, 1985. – Ч. 1. – 264 с.
2. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. – М.: Химия, 1980. – 344 с.
3. Ергожин Е.Е. Высокопроницаемые иониты. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1979. – 304 с.
4. Гельферих Ф. Иониты. – М.: Иностранная литература, 1962. – 489 с.
5. Селективные иониты (под ред. Пашкова А.Б.) // Каталог. Черкассы, 1981.
6. Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б. Синтетические ионообменные материалы. – М.: Химия, 1978. – 183 с.
7. Тарковская И.А., Тихонова Л.П., Росоха С.В., Сваровская И.П., Кулик Н.В., Коровин Ю.Ф., Комаров В.П., Кадочников В.П. Углеродные материалы как селективные сорбенты металлов платиновой группы: Тез. докл. Междунар. семинара «Углеродные адсорбенты». – Кемерово, 1997. – С. 49-50.
8. Химические и физические свойства углерода / Под ред. Уокера Ф. – М.: Мир, 1969. – 366 с.
9. Лимонов Н.В., Олонцев В.Ф., Глушаков С.Л., Физико-химические исследования углеродсодержащих металлов – основа технологии углеродных сорбентов // Российский химический журнал. – 1995. – №6. – С. 104-110.
10. Дубинин М.М. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. – М.: Изд-во МГУ, 1951. – 220 с.
11. Брунс Б., Максимова М. Об адсорбционной способности окисленных углей. // Журнал физической химии. – 1993. – № 5. – С. 554.
12. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 272 с.
13. Жучков И.А., Бубеев П.П. Влияние поляризации угольной фазы на процесс сорбции золота из тиосульфатных растворов // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1994. – №3. – С. 76-80.

14. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – Киев: Наукова думка, 1981. – 326 с.
15. Паддефет Р. Химия золота. – М.: Мир, 1982. – 298 с.
16. Волкова Г.В., Голубова Е.А. Аналитическая химия благородных металлов. – Красноярск: Изд-во КГУ, 1990. – 54 с.
17. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. – М.: Мир, 1969. – 456 с.
18. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. – М.: Наука, 1973. – 469 с.
19. Алексенко С.С., Гуменюк А.П., Муштакова С.П. Состояние платиновых металлов и золота в растворах некоторых минеральных кислот и их каталитическая активность в реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфокислоты // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т.59. – №2. – С. 209-215.
20. Гинзбург С.И., Гладышевская К.А., Езерская Н.А. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. – М.: Наука, 1965. – 314 с.
21. Усова М.С. Пушкарева З.В., Левченко О.И. // Труды Уральского политехнического института. – Сб. 57. – 1956. – С. 192-206.
22. Bard A. J., Parsons R., Jordan J. Standard potentials in aqueous solutions. – Marcel Dekker, Ins., New York and Basel, 1985. – 834 p.
23. Shumilova N. A. Zhutaeva G.V. Encyclopaedia of electrochemistry of the elements. – Marcel Dekker Ins., New York and Basel, 1978. – 993 p.
24. Wagman D.D. Selected values of chemical thermodynamic properties. – U.S. Government Printing Office, Washington DC, 1968. – 873 p.
25. Hughes M. N. Chemistry and biochemistry of thiocyanic acid and its derivatives. – Academic Press, New York and London, 1975. – P. 127.
26. Barbosa, O., Mohemius, A.J. Precious Metals-89. Proc. Int. Symp. TNS ANN. Meet., Las-Vegas, Febr. 27 – March 2, Warrendale. – 1989. – P. 307-339.
27. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1981. – 679 с.
28. Кемпбел Дж. Современная общая химия. – М.: Мир, 1975. – 369 с.

29. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. Vol. 4: Inorganic complexes. – Plenum Press, New York, 1976. – 257 p.
30. Чурсанов Ю.В., Гамаюнова Е.Ю., Каковский И.А. Растворение золота в кислотных растворах роданидов // Металлы. – 1993. – №4. – С. 54-58.
31. Чурсанов Ю.В., Поташников Ю.М., Громова С.В. Кинетика растворения золота и серебра в водно-ацетоновых растворах тиоцианата калия // Журнал физической химии. – 1997. – Т. 71. – №8. – С. 1397-1400.
32. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. – М.: Наука, 1975. – 216 с.
33. Барченков В.В. Основы сорбционной технологии извлечения золота и серебра из руд. – М.: Metallurgy, 1982. – 489 с.
34. Поташников Ю.М., Каковский И.А., Чурсанов Ю.В. Исследование процесса растворения серебра в роданистых растворах // Известия АН СССР. Металлы. – 1985. – № 6. – С. 39-45.
35. Жучков И.А., Бубеев П.П. Исследование процесса окислительного растворения металлического серебра в роданистой среде // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1997. – №2. – С. 27 -32.
36. Поташников Ю.М., Чурсанов Ю.В. Взаимодействие хлорида серебра с растворами роданида калия // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 1982. – №11. – С. 1308-1311.
37. Жучков И.А., Бубеев П.П. Особенности растворения сульфида серебра в роданистой среде // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1997. – №6. – С. 25-29.
38. Чурсанов Ю.В., Поташников Ю.М., Горцевич С.Л. Кинетика окисления сульфида серебра сульфатом железа (III) в растворах тиоцианата калия // Журнал физической химии. – 1998. – Т. 72. – №7. – С. 1181-1184.
39. Поташников Ю.М., Чурсанов Ю.В., Горцевич С.Л. Кинетика растворения сульфида серебра в присутствии разнородных лигандов // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74. – №9. – С. 1593-1596.
40. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд

и концентратов. – Иркутск: Иргирмет, 1999. – 272 с.

41. Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов (зарубежный опыт). – М.: Metallurgy, 1991. – 415 с.

42. Пивоваров А.А., Сергеева О.В. Переработка сырья и ресурсосбережение // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1998. – № 5. – С. 22-23.

43. Минеев Г.Г., Панченков А.Ф. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. – М.: Metallurgy, 1994. – 241 с.

44. Torma A.E. Hydrometallurgy of Gold // 8th Int. Biotechnol. Symp. – Vol. 2. – Paris. – 1989. – P. 1158-1168.

45. Murthy D.S.R., Akerkal D.D. Thiourea as prospective leachant for the extraction of gold and silver // J. Inst. Eng. (India). Met. and Mater. Sci/Div. – 1988. – №68. – P. 119-121.

46. Murthy D.S.R., Dey M.L., Chowdhury S.K. Study on extraction of refractory gold and silver through thiourea leaching // Extract. Met. Gold and Base Metals. – Melbourne. – 1992. – P. 329-332.

47. Groenewald T. The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea // Hydrometallurgy. – 1976. – №3. – P. 277-290.

48. Лодейщиков В.В., Панченко А.Ф., Хмельницкая О.Д. Гидрометаллургия золота. – М.: Недра, 1980. – С. 26-35.

49. Dupuis C.C., Gliali E. Thiourea stability during gold leaching from chalcopryrite concentrate. // Precious and Rare Metal Technol. Proc. Symp. Precious and Rare Metals. – 1988. – Apr. 6-8. – Amsterdam. – 1989. – P. 225-240.

50. Ubaldini S., Fornari P., Massidda R., Abbruzzese C. An innovative thiourea gold leaching process // Hydrometallurgy. – 1998. – 48. – №1. – P. 113-124.

51. Жучков И.А., Бубеев П.П. К вопросу о целесообразности применения тиосульфатного процесса для извлечения золота из рудного сырья // В сб.: Обогащение руд. – Иркутск, ИПИ. – 1988. – С. 112-117.

52. Тер-Аракелян К.А., Багдасарян К.А. О технологической целесообразности применения тиосульфата натрия для извлечения золота из рудного сырья // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1984. – №5. – С.

72-76.

53. Жучков И.А., Бубеев П.П. Исследование кинетики растворения золота в кислых тиосульфатных растворах // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1992. – №5. – С. 85-91.

54. Жучков И.А., Бубеев П.П. Влияние контакта золота с сульфидными минералами на его поведение в тиосульфатном растворителе // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1992. – №5. – С. 91-97.

55. Breuer P., Jeffrey M., Choo W. Fundamental aspects of the gold thiosulphate leaching process // Lit. JOM: J. Miner. Metals and Mater. Soc. – 2000. – 52. – №11. – P. 197-198.

56. Changlin C., Jiexue H., Gong Q. Leaching gold by low concentration thiosulphate solution // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. – 1992. – 2. – №4. – P. 21-25.

57. Hemmati M., Hendrix J.L., Nelson J.H., Milosavljevis E.B. Study of the thiosulphate leaching of gold from carbonaceous ore and the quantitative determination of thiosulphate in the leached solution // Extr. Met.'89: Pap. Symp., London 10-13 Juli, 1989. – London. – 1989. – P. 665-678.

58. Abbruzzese C., Fornari P., Massidda R. Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy // Hydrometallurgy. – 1995. – 39. – №1-3. – P. 265-276

59. Wan Rong-Yu, LeVier K. Marc, Clauton Richard B. Hydrometallurgical process for the recovery of precious metal values from precious metal ores with thiosulphate lixiviant: Пат. 5354359 США, МКИ С 22 В 3/42 / Newmont Gold Co.; Newmont Mining Corp. – №94791: Заявл. 28.7.93; Опубл. 11.10.94; НКИ 75/744.

60. Topkaya Y.A. Sulfuric acid pressure oxidation of pyrite concentrate from Vall Reef Gold Mine // Conf . Mod. Process Miner and Miner Process. – Sept. 1992. – P. 630-635.

61. Demopoluos G.P., Papangelakis V.G. Recent advances in refractory gold processing // CIM Bulletin. – 1980. – Vol. 931. – P. 85-91.

62. Майерович А.С., Меретуков М.А., Способы переработки упорных золото- и серебросодержащих руд и концентратов за рубежом // ЦНИИ цветмет. экон. и инф. Обзорная информация. Вып. 1. – М. – 1990. – 47 с.

63. O`Corman G. New arseno refractory process of interest to gold miners // *The North Miner.* – 1998. – Vol. 44. – P. 2-3.
64. Polkin S.I., Panin V.V., Adamov E.F. Theory and practice of utilizing microorganisms in processing difficult – to – dress ores and concentrates // *Int. Mineral. Proc.* – 1975. – P. 33-37.
65. Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. – М.: Недра, 1982. – 288 с.
66. Кулебакин В.Г., Бактериальное выщелачивание сульфидных минералов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 264 с.
67. Torma A.E. Mineral processing and extractive metallurgy review // *Int. Mineral. Proc.* – 1987. – P. 289-230.
68. Pooley F.D., Ward M.A.A. Observations from the leaching of pyrite with *Tiobacillus ferrooxidans* // *Biometallurgy.* – Aug. 1989. – P. 41-45.
69. Tributish H., Rojas-Chapana J.A. Metall sulfide semiconductor electrochemical mechanisms induced by bacterial activity // *Electrochim. Acta.* – 2000. – Vol. 45. – P. 4705-4716.
70. Холмогоров А.Г., Пашков Г.Л., Кононова О.Н., Кононов Ю.С., Плеханов В.П. Нецианидные растворители для извлечения золота из золотосодержащих продуктов // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2001. – № 9. – С. 293-298.
71. Жучков И.А., Бубеев П.П. Сопоставительная оценка способов выделения серебра из растворов // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия.* – 1990. – №3. – С. 61.
72. Гирдасов М.С., Плаксин И.Н. Извлечение золота из цианистых растворов ионообменными смолами // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия.* – 1959. – №1. – С. 74-81.
73. Техника и технология извлечения золота из руд за рубежом / Под ред. Лодейщикова В.В. – М.: Металлургия, 1973. – 288 с.
74. Ласкорин Б.Н., Садовникова Г.И., Петрова Л.Н., Петрова Л.Н., Федоров В.Д. Селективные по золоту иониты // *Журнал прикладной химии.* – 1974. –

№8. – С. 1747-1750.

75. Чикин Ю.М., Лебедева В.Г., Деридович Т.М., Завьялова Л.Л. Исследование процесса сорбции золота из цианистых растворов и пульп, содержащих хлориды и сульфаты щелочных металлов // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1981. – №1. – С. 60-63.

76. Болотова Л.С., Гладышев В.П. Особенности поведения металлов при ионообменном извлечении золота и серебра из цианидных растворов // Комплексное использование минерального сырья. – 1982. – № 3. – С. 29-33.

77. Slavin K.M. Efficient ion exchange resin for gold and other noble metals // Mining J. – 1983. – Vol. 301. - №7739. – P. 440.

78. Ласкорин Б.Н., Знаменский Ю.П., Зорина А.И., Давыдова Г.Н., Куляко Н.И., Плотникова В.П., Касперович А.И. Характер распределения функциональных групп по основности в анионите АМ-2Б // Журнал прикладной химии. – 1985. – №6. – С. 1384-1387.

79. Riveros P.A. Cooper W. Ch. Ion exchange recovery of gold and silver from cyanide solutions // Proc. Int. Symp. Gold. Met., Winnipeg, Aug. 23-26. – 1987. – New York 1987. – Vol. 1. – P. 379.

80. Дементьев В.Е., Татаринцов А.П. Развитие ионообменной технологии извлечения золота // Цветные металлы. – 1990. – №2. – С. 107-108.

81. Knothe M., Viola H. Studies of the adsorption of silver from cyanide solutions by functional polymers // Solvent Extraction and ion exchange. – 1991. – №9. – P. 677.

82. Амбаров В.В., Нижегородцева Н.О. Усовершенствование ионообменной технологии извлечения золота из пульп // Горный журнал. – 1995. – №5. – С. 28-30.

83. Зубакова Л.Б., Никифорова Л.Я., Коршак В.В., Алферов А.В., Лейкин Ю.А. Сорбция серебра из водных растворов N-, O-, S-содержащими сорбентами // Журнал прикладной химии. – 1977. – Вып. 2. – С. 296-300.

84. Николаев А.В., Фокин А.В., Коломиец А.Ф., Грибанова И.Н., Федюшина Т.И., Якунина Н.П., Маматюк Т.В., Аншиц Н.Н., Копылова И.Н. Способность серусодержащих сорбентов к сорбции золота // Известия СОАН СССР. – 1977.

– №4. – С. 49-53.

85. Леонова М.Л., Меретухов М.А. Сорбция золота из солянокислых растворов некоторыми анионообменными смолами // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1986. – №6. – С. 68-71.

86. Шаулина Л.П., Скушникова А.И., Домнина Е.С., Павлова А.Л., Голентовская И.П. Изучение сорбции ионов благородных металлов сетчатыми полимерами винилимидазолов с акриловой кислотой // Журнал прикладной химии. – 1991. – №1. – С. 194-196.

87. Голентовская И.П., Кириллов А.И., Пожидаев Ю.Н., Манцивода Г.П., Калабина А.В. Изучение сорбции благородных металлов сополимером дивинилсульфида и малеинового ангидрида // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 1992. – №10. – С. 1217-1220.

88. Голентовская И.П., Манцивода Г.Д., Иванова Н.И., Альперт М.Л., Амосова С.В., Трофимов Б.А. Синтез и исследование высокомолекулярного сорбента соединений золота (III) и палладия (II) // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т.70. – Вып. 7. – С. 1217-1219.

89. Ласкорин Б.Н., Якшин В.В., Вилкова О.М. Сорбция металлов хелатообразующими сорбентами из растворов хлороводородной кислоты // Журнал прикладной химии. – 1998. – Т.71. – Вып. 1. – С. 54-60.

90. Кириллов А.И., Панежда Е.В., Пожидаев Ю.Н., Белоусова Л.Ю., Власова Н.Н., Воронков М.М. Сорбция серебра (I) кремнийорганическим полимером поли[3-силсесквиоксанилпропил)тиоацетамидом] // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т.73. – Вып. 3. – С. 520-521.

91. Парамонова В.И., Бартенев С.А., Клемина А.М., Журавлева Е.Л., Жучко В.Е. Извлечение и концентрирование микроколичеств золота из Челекенских рассолов сорбционным методом // Геохимия. – 1987. – №6. – С. 890-892.

92. Юнусов М.П., Перездриенко И.В., Намазбаев Ш.Н., Моложоженок Т.Б. Исследование сорбции золота из водного раствора лигниновым активированным углем // Химическая промышленность. – 2003. – Т. 80. – №8. – С. 8-11.

93. Кисельгоф Г.В., Михайлов М.Ю., Архангельский Л.К., Смолякова Е.В. Сорбция тиосульфатных комплексов серебра на анионитах АВ-17 и ЭДЭ-10П // Сб. Ионный обмен и ионометрия. – 1990. – №7. – С. 61-67.
94. Кононова О.Н., Иркижекова Л.И., Холмогоров А.Г. Сорбция ионов серебра из тиосульфатных растворов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1996. – Т.37. – Вып. 46. – С. 25-29.
95. Жучков И.А., Бубеев П.П. Сорбция золота из тиосульфатных растворов на активированный уголь // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1994. – №3. – С. 82-88.
96. Кононова О.Н., Холмогоров А.Г., Качин С.В., Калякина О.П., Пашков Г.Л., Кононов Ю.С., Алиева Л.С., Плеханов В.Л. Исследование закономерностей сорбции тиосульфатных и тиоцианатных комплексов золота ионитами винилпиридинового ряда // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2001. – Т. 1. – Вып. 3. – С. 495-498.
97. Кононова О.Н., Холмогоров А.Г., Качин С.В., Калякина О.П., Пашков Г.Л., Кононов Ю.С. Сорбционное извлечение тиоцианатных комплексов серебра // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2002. – Т.2. – Вып. 1. – С. 127-132.
98. Simuko Sanuki, Makoto Jyumonji, Hiroshi Majima. Extraction of Ag(I) from aqueous thiocyanate solution with Primene JMT or TOA // Hydrometallurgy. – 2000. – Vol. 50. – P. 1593-1596.
99. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Харламова Л.Г. Экстракция роданидных комплексов серебра трибутилфосфатом // Журнал неорганической химии. – 2000. – Т.45. – №1. – С. 148-150.
100. Gallagher N., Hendrix J. Affinity of activated carbon towards some gold (I) complexes // Hydrometallurgy. – 1990. – №25. – P. 305.
101. Лоскутов А.И., Слепченков И.С., Копырин А.А., Мурашкин Ю.В., Масленкин А.В. Извлечение ионов серебра (I) и палладия (II) из промышленных серноокислых растворов // Журнал прикладной химии. – 1998. – Вып. 12. – С. 1997-2002.

102. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Яценко В.В. Селективность восстановительной сорбции благородных металлов активными углями // Журнал физической химии. – 1993. – Т.67. – №11. – С. 2328-2332.
103. Леонов С.Б., Рандин О.И., Турушева С.А., Турушева А.А. Влияние стерических затруднений на селективность сорбции комплексов благородных металлов на угольных сорбентах // Химия твердого топлива. – 1999. – №2. – С. 33-37.
104. Малыгин А.А., Постнова А.М., Шевченко Г.К. Адсорбционные свойства и термическая устойчивость углеродных волокон, модифицированных соединениями бора и фосфора // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 1996. – Т. 39. – С. 133-135.
105. Симанова С.А., Лысенко А.А., Бурмистрова Н.М., Щукарев А.В., Асташкина О.В., Тимошенко С.И. Сорбционное извлечение золота из растворов хлорокомплексов новым углеродным сорбентом // Журнал прикладной химии. – 1998. – Т.71. – Вып. 1. – С. 50-53.
106. Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Лысенко А.А., Щукарев А.В., Князьков О.В., Кузнецова Т.В. Сорбционное извлечение платины (II) и (IV) из растворов хлорокомплексов новым углеродным волокном // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т.72. – Вып. 10. – С. 1630-1634.
107. Тарковская И.А., Кулик Н.В., Росоха С.В., Ставицкая С.С., Тихонова Л.П. Влияние параметров пористой структуры углеродных материалов на сорбцию хлоридных комплексов платиновых металлов // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1999. – 35,4. – С. 240-245.
108. Тарковская И.А., Кулик Н.В., Росоха С.В., Ставицкая С.С., Тихонова Л.П. Сорбция платиновых металлов углеродными сорбентами // Журнал физической химии. – 2000. – Т.74. – №5. – С. 899-903.
109. Головин Г.С., Лесникова Е.Б., Артемова Н.И., Лукичева В.П. Ионообменные свойства катионитов, полученных на основе бурого угля Канско-Ачинского бассейна // Химия твердого топлива. – 2000. – №4. – С. 30-35.
110. Голодков Ю.Э., Елщин В.В., Дударев В.И., Ознобихин Л.М. Исследование

- сорбции благородных металлов на углеродных сорбентах // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т.74. – Вып. 1. – С. 22-24.
111. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. – М.: Высшая школа, 1987. – 366 с.
112. Кузяков Ю.Я., Семененко К.А., Зоров Н.Б. Методы спектрального анализа. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 212 с.
113. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1976. – 280 с.
114. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно связанной плазмой. – М.: Недра, 1988. – 287 с.
115. Ю. Телдеши, Э. Клер. Ядерные методы химического анализа окружающей среды. – М.: Химия, 1991. – 186 с.
116. Бахтиаров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и химии. – М.: Химия, 1989. – 144с.
117. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях / под. ред. Эрхарда Х.М. – М.: Металлургия, 1985. – 254 с.
118. Гурьева Р.Ф., Савин С.Б. Спектрофотометрические методы определения благородных металлов // Журнал аналитической химии. – 2002. – Т.57. – №11. – С. 1158-1175.
119. Брыкина Г.Д., Крысина Л.С., Иванов В.М. Твердофазная спектрофотометрия // Журнал аналитической химии. – 1988. – XLIII. – Вып. 9. – С. 1547-1558.
120. Yoshimura K., Waki H., Ohashi S. Absorption spectra and composition of complexes sorbed in ion exchangers – II // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1977. – Vol. 39. – P. 1697-1701.
121. Yoshimura K., Waki H. Ion-exchanger phase absorptiometry for trace analysis // Talanta. – 1985. – Vol. 32. – №5. – P. 345-352.
122. Waki H., Kura G. Determination of the concentration in thei-exchanger phase // Z. Anal. Chem. – 1985. – №35. – P. 268-270.
123. Yoshimura K., Waki H. Enhancement of sensitivity of ion-exchanger

absorptiometry by using a thick ion-exchanger layer // *Talanta*. – 1987. – Vol. 34. – №2. – P. 239-242.

124. Терлецкая А.В., Богословская Т.А. Применение твердофазной фотометрии в анализе вод // *Химия и технология воды*. – 1994. – Т. 16. – №4. – С. 388-396.

125. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // *Журнал аналитической химии*. – 1995. – Т.50. – №5. – С. 484-491.

126. Рунов В.К., Тропина В.В. Оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа. Методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения // *Журнал аналитической химии*. – 1996. – Т. 51. – №1. – С. 71-77.

127. Yoshimura K., Waki H., Ohashi S. Ion-exchanger colorimetry – I. Microdetermination of chromium, iron, copper and cobalt in water // *Talanta*. – 1976. – Vol. 23. – P. 449-454.

128. Yoshimura K., Ohashi S. Ion-exchanger colorimetry – II. Microdetermination of chromium in natural water // *Talanta*. – 1978. – Vol. 25. – P. 103-107.

129. Yoshimura K., Waki H., Ohashi S. Ion-exchanger colorimetry – III. Microdetermination of zinc in water // *Talanta*. – 1978. – Vol. 25. – P. 579-583.

130. Toshimitsu Y., Yoshimura K., Ohashi S. Ion-exchanger colorimetry – IV. Microdetermination of bismuth in water // *Talanta*. – 1979. – Vol. 26. – P. 273-276.

131. Yoshimura K., Toshimitsu Y., Ohashi S. Ion-exchanger colorimetry –VI. Microdetermination of nickel in natural water // *Talanta*. – 1980. – Vol. 27. – P. 693-967.

132. Nigo S., Yoshimura K., Toshikazu T. Ion-exchanger colorimetry –VII. Microdetermination of iron (I) and iron (III) in natural water // *Talanta*. – 1981. – Vol. 28. – P. 669-674.

133. Yoshimura K., Nigo S., Tarutani T. Ion-exchanger colorimetry –VIII. Microdetermination of copper in natural water // *Talanta*. – 1982. – Vol. 29. – P. 173-176.

134. Ohzeki K., Sakuma T., Kambara T. Enrichment and spectrophotometric

determination of trace amounts of chromium (IV) as the diphenylcarbazide complex on a mixed resin prepared from finely divided anion and cation exchangers // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1980. – 53, №10. – P. 2878-2880.

135. Ohzeki K., Satoh Y., Kawamura Y. Enrichment and determination of trace amounts of iron as the colored complex on the thin layer of ion-exchange resins // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1983. – 56, №9. – P. 2618-2620.

136. Taguchi S., Jto-Oka E., Masuyama K., Kasahara I., Goto K. Application of organic solvent-soluble membrane filters in the preconcentration and determination of trace elements: spectrophotometric determination of phosphorus as phosphomolybdenum blue // Talanta. – 1985. – Vol. 32. – P. 391-394.

137. Yoshimura K., Motomura M., Tarutani T. Microdetermination of silicic acid in water by gei-phase colorimetry with molybdenum blue // Analytical. Chemistry. – 1984. – Vol. 56. – P. 2342-2345.

138. Kalyakina O.P., Kononova O.N., Kachin S.V., Kholmogorov A.G. Sorption preconcentration and in industrial solutions by diffuse reflection spectroscopy method // Acta hydrochim. hydrobiol. – 2000. – Vol. 28. – P. 272-276.

139. Иванов В.М., Кочелаева Г.А. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение меди в водах // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2001. – Т.42. – №2. – С. 103-105.

140. Швоева О.П., Дедкова В.П., Савин С.Б. Определение свинца 4-(2-пиридилазо)резорцином после сорбции тиосульфатного комплекса свинца на волокнистом сорбенте, наполненном АВ-17 // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – №12. – С. 1248-1251.

141. Швоева О.П., Дедкова В.П., Савин С.Б. Влияние природы анионов на комплексообразование железа (III) с тиоцианат-ионами на твердой фазе // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52. – №7. – С. 692-696.

142. Иванов В.М., Ерохина Н.В. Феррометрия. 3. Тест методы обнаружения и определения золота и серебра // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 1994. – Т.35. – №3. – С. 269-272.

143. Амелин В.Г. Тест методы химического анализа: Тез. докл. Всерос. конф. –

Москва, 2001. – Л.5. – С. 30.

144. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Сорбционно-фотометрическое определение благородных и тяжелых металлов с иммобилизованными азорадинами и сульфонитрофенолом М // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т.52. – №3. – С. 247-252.

145. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Концентрирование благородных металлов в виде комплексов с органическими реагентами на полимерном носителе и последующее определение их в твердой фазе // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т.55. – №3. – С. 280-285.

146. Яновская Э.С., Трофимчук А.К., Арендарюк Е.Н., Циганович Е.А. Комплексообразование ионов палладия, платины, золота и меди, сорбированных на поверхности химически модифицированных кремнеземов с дитизоном // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47. – №3. – С. 404-408.

147. Иванчев Г. Дитизон и его применение. – М: Изд-во ин. литер., 1961. – 450 с.

148. Кононова О.Н., Холмогоров А.Г.: В 2 ч. – Характеристика селективных ионообменных материалов. – Красноярский гос. ун-т. Красноярск, 1992. – 36 с.

149. Сурикова С.И., Костомарова М.А., Грабовский А.И., Ширшов В.М., Кагерманьян В.С. Кинетика сорбции золота и серебра сферическими адсорбентами // Институт горючих ископаемых, Москва. – С. 114-118.

150. Заграй Л. М., Симонов М. Н. Физико-химические явления в ионообменных системах. – Киев: Наукова Думка, 1988. – 215 с.

151. Брицке М. Э. Атомно-абсорбционный спектроскопический анализ. – М.: Химия, 1982. – 224 с.

152. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. – М.: Мир, 1975. – С. 350.

153. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 501 с.

154. Harris D.C. Quantitative chemical analysis. – New York: W.Y. Freeman and Co, 1996. – p.164.

155. Елщин В.В., Голодков Ю.Н., Тюрин Н.Г. Влияние поверхностно-активных

веществ на кинетику десорбции золота и серебра с активных углей // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1990. – № 5. – С. 83-86.

156. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. – Л.: Химия, 1970. – 345 с.

157. Bilz I., Frolich P. Kinetik und Mechanismus des Ionenaustausches an chelatbildenden Polymeren // Z. Phys. Chem. 266. – 1985. – P. 435-504.

158. Schmuckler G. Kinetics of moving-boundary ion-exchange process // Reactive Polymer, 2. – 1984. – P. 103-114.

159. Nativ M., Goldstein S., Schmuckler G. Kinetic of ion exchange processes accompanied by chemical reaction // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1977. – Vol. 37. – P. 1951.

160. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Г.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. – 208 с.

161. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.

162. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.

163. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. – Новосибирск: Наука, 1990. – 232 с.

164. Юрченко Э.Н. Методы молекулярной спектроскопии в химии координационных соединений и катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 252 с.

165. Качин С.В., Кононова О.Н., Калякина О.П., Приходько Н.А., Холмогоров А.Г. Твердофазная колориметрия. – Красноярск: Краснояр. гос. ун-т, 1998. – 103 с.

166. Pollard, J.H. A handbook of numerical and statistical techniques. – Cambridge: Cambridge University Press, 1977. – P. 342.

167. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа: методы обнаружения и оценки ошибок. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.

168. Систематические и случайные погрешности химического анализа / Под ред. Черновьянц М.С. – М.: ИКЦ Академкнига, 2004. – 157 с.
169. Kholmogorov A.G., Pashkov G.L., Kononova O.N., Kononov Y.S. Hydrometallurgical recovery of gold from arsenopyrite refractory concentrates // European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection. – 2003. – Vol. 3. – № 3. – P. 297-300.
170. Kholmogorov A.G., Kononova O.N. Processing mineral raw materials in Siberia: ores of molybdenum, tungsten, lead and gold // Hydrometallurgy. – 2005. – №76. – P. 37-54.
171. Кононова О.Н. Применение хелатных и амфотерных ионитов в анализе и технологии редких элементов. – Красноярск: изд. КГУ, 1981. – 40 с.
172. Дементьев В.Е., Татаринов А.П. О десорбции цианистых комплексов металлов из анионитов // Цветные металлы. – 1992. – №3. – С. 22-24.
173. Yelshin V.V., Golodkov Y.E., Leonov S.V., Intensification of noble metal desorption from activated carbons // Material of the Conference RAMM-99 Penag (Makaysia), 1999: 704-11.
174. Kononova O.N., Kholmogorov A.G., Kononov Y.S., Pashkov G.L., Kachin S.V., Zotova S.V. Sorption recovery of gold from thiosulphate solutions after leaching of products of chemical preparation of hard concentrates // Hydrometallurgy. – 2001. – № 59. – P. 115-123.
175. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М.: Химия, 1984. – 392 с.
176. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. – М.: Мир, 1964. – 486 с.
177. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / под ред. Парфит Г., Рочестер К. – М.: Мир, 1986. – 488 с.