

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

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Томск - 2007

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Красноярского государственного университета

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Колпакова Н.А.
кандидат химических наук, доцент Гавриленко Н.А.

Ведущая организация: Институт химии и химической технологии СО РАН
(г.Красноярск)

Защита состоится 16 мая 2007г. в 16 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43, 2-ой корпус ТПУ, Малая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке Томского политехнического университета по адресу: 634050 г. Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан ____ апреля 2007г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Т.М. Гиндуллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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:

- закономерности сорбционного концентрирования тиоцианатных комплексов золота и серебра из индивидуальных и смешанных растворов при $pH=2$ на анионитах и углеродных адсорбентах различного типа;
- 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).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, из трех глав экспериментальной части, выводов, списка литературы (177 библиографических ссылок). Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, содержит 42 рисунка, 20 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы

Представлена общая характеристика селективных сорбентов для извлечения золота и серебра из тиоцианатных растворов. Рассмотрены физико-химические характеристики и ионное состояние золота и серебра в различных растворах. Систематизированы сорбционные методы выделения и концентрирования золота и серебра из хлоридных, цианидных, тиоцианатных растворов. Показано, что комплексообразующие иониты обладают повышенной селективностью по отношению к ионам золота и серебра. Рассмотрены возможности сорбционно-спектроскопических методов для определения золота в фазе сорбента.

Экспериментальная часть

Для сорбции ионов золота и серебра из тиоцианатных растворов были выбраны углеродные адсорбенты и иониты, содержащие в своей структуре функциональные группы различного состава (табл. 1, 2).

Таблица 1

Физико-химические характеристики исследуемых ионитов

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

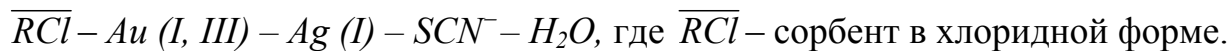
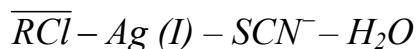
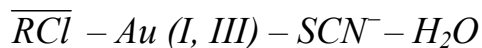
Примечание: Вп-винилпиридин, Ст-стирол, ДВБ-дивинилбензол, МП-макропористый, МС-макроресетчатый, Г-гелевый, ПВ-поливиниловый

Таблица 2

Физико-химические характеристики исследуемых углеродных адсорбентов

Марка сорбента	Основа для изготовления	Обменная емкость в Na^+ -форме, ммоль/г	Размер зерен, мм	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Механическая прочность, %	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
АБГ	Бурый уголь	0,95	1,1-2,5	420	86-92	0,56
БАУ	Древесный уголь	2,5	1,2 -3,8	760	78-81	0,70
ЛК-4	Каменный уголь	2,6	1,5 - 2,8	1643	91-93	0,65
УК	Кокосовые косточки	2,2	1,2 - 5,4	1450	90-93	0,52

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



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.). При сорбционном концентрировании концентрации тиоцианатных комплексов 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. pH контактирующих растворов составил 2-6. Выбор концентрации и pH был обусловлен приближением эксперимента к производственным условиям.

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.».

Сорбцию золота и серебра проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз 1:100, варьируя время перемешивания при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ от 10 мин до 24 ч.

Концентрации тиоцианатных комплексов золота и серебра в исходных и равновесных растворах определяли атомно-абсорбционным методом на двухлучевом спектрофотометре «Сатурн-2».

Десорбцию золота и серебра осуществляли элюированием водным раствором тиомочевины с добавлением 0,3 М серной кислоты.

Электронные спектры поглощения растворов золота и серебра регистрировали на спектрофотометре Specord UV Vis; ИК-спектры – на Specord M 80; анализ твердой фазы осуществляли по спектрам диффузного отражения

на колориметре Спектротон. Для изучения кинетических свойств ионитов использовали метод «тонкого слоя».

Сорбционное концентрирование золота и серебра из тиоцианатных растворов

Растворы, образующиеся после тиоцианатного выщелачивания золота и серебра, представляют собой сложные системы, в которых при концентрации тиоцианат-ионов 0,01-0,5 моль/л могут сосуществовать следующие комплексы: $[Au(SCN)_2]^-$, $[Au(SCN)_4]^-$, $[Ag(SCN)_2]^-$. При концентрации тиоцианат-ионов менее 0,14 моль/л может выпадать осадок $AgSCN$. Кроме того, в таких растворах существует равновесие $Au(I) \leftrightarrow Au(III)$. Вследствие такой сложности и малоизученности этих систем в работе для изучения закономерностей сорбционного извлечения золота и серебра исследовались модельные растворы (индивидуальные и смешанные) их тиоцианатных комплексов.

Для сравнения сорбционных свойств выбранных ионитов и углеродных адсорбентов было изучено извлечение ионов золота и серебра из индивидуальных тиоцианатных растворов. На основании полученных экспериментальных данных для исследуемых сорбентов получены следующие ряды сорбируемости:

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 них, 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 эти сорбенты.

Изучено влияние рН контактирующего раствора на совместное извлечение тиоцианатных комплексов золота и серебра исследуемыми ионитами (табл. 3).

Таблица 3

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 конт. 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

Примечание: ОЕ – обменная емкость, D – коэффициент распределения;
R – степень извлечения; K_s – коэффициент разделения.

Как следует из данных табл. 3, степень извлечения обоих благородных металлов при их совместном присутствии составляет 46-75% и 35-62% для золота и серебра соответственно (при сорбции из индивидуальных растворов, процент извлечения достигал 89-93% для золота и 80-90% для серебра). Вероятно, такое снижение извлечения связано с конкурирующим влиянием комплексных ионов золота и серебра. Изменение pH раствора от 2 до 6 практически не влияет на сорбционную способность исследуемых сорбентов.

По своей сорбционной способности исследуемые аниониты различаются в соответствии с их физической и химической структурой. 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.

Для углеродных адсорбентов степень извлечения тиоцианатных комплексов металлов в исследуемых условиях достигает >90% для золота и >80% для

серебра; при этом, как и для анионитов, наиболее эффективное извлечение тиоцианатных комплексов золота и серебра происходит при $\text{pH}=2-6$. В табл. 4 приведены сорбционные свойства исследуемых углеродных сорбентов, из которых следует, что ЛК-4 проявляет наилучшие сорбционные характеристики по сравнению с другими адсорбентами.

Таблица 4

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

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

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

Примечание: СЕ – сорбционная емкость, D – коэффициент распределения;
 K_s – коэффициент разделения.

Изотермы сорбции для анионита АН-25 и углеродного адсорбента ЛК-4 имеют выпуклый вид, то есть сорбенты обладают достаточной селективностью в изучаемых системах (рис. 1, 2).

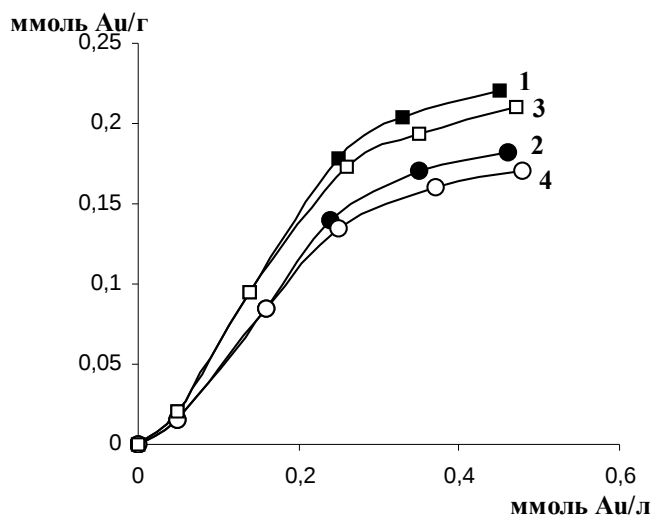


Рис. 1. Изотермы сорбции тиоцианатных комплексов золота сорбентами ЛК-4 (1, 3) и АН-25 (2, 4) в отсутствие серебра (1, 2) и в его присутствии (3, 4)

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

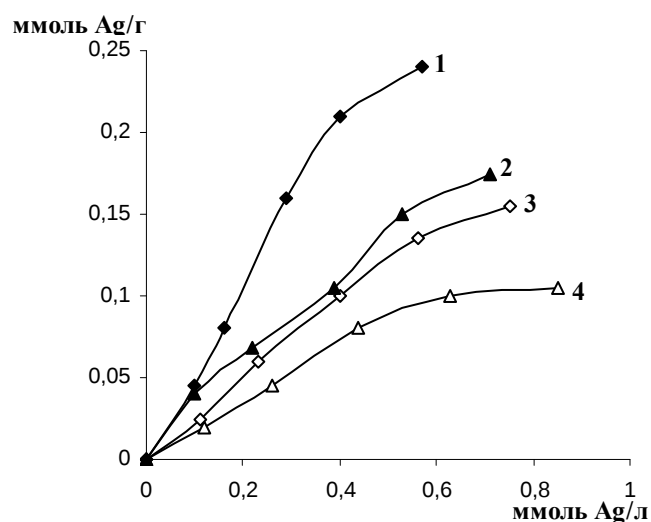


Рис. 2. Изотермы сорбции тиоцианатных комплексов серебра сорбентами ЛК-4 (1, 3) и АН-25 (2, 4) в отсутствие золота (1, 2) и в его присутствии (3, 4)

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

Поскольку золото и серебро обычно сопутствуют друг другу в рудах, представляло интерес сравнить сорбцию тиоцианатных комплексов золота и серебра при их совместном присутствии с результатами по их извлечению из индивидуальных растворов (табл. 5, 6).

Таблица 5

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

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

Исходная конц-я (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 6

Сорбция тиоцианатных комплексов золота и серебра из индивидуальных растворов (I) и сорбция этих комплексов при совместном присутствии (II) углеродным адсорбентом ЛК-4

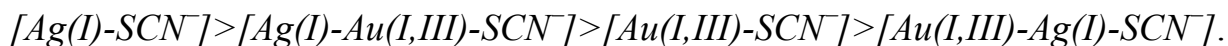
$C_{KSCN} = 0,25$ моль/л; pH = 2, (n=3, P=0,95)

Исходная конц-я (ммоль/л)		Сорбция из растворов								
Au	Ag	I				II				
		СЕ (ммоль/л)		D		СЕ (ммоль/л)		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

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.

Далее 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. 3, отчетливо проявляется узкая интенсивная полоса, характерная для валентных колебаний связи CN группы SCN^- ($\nu_{\text{CN}}=2055 \text{ см}^{-1}$). Из фрагментов ИК-спектров, представленных на рис. 4 видно, что 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:



Сравнение фрагментов ИК-спектров анионита 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.

Полученные ИК-спектры анионита АН-25 свидетельствуют о сложном механизме процесса сорбции комплексных тиоцианатных ионов золота и серебра.

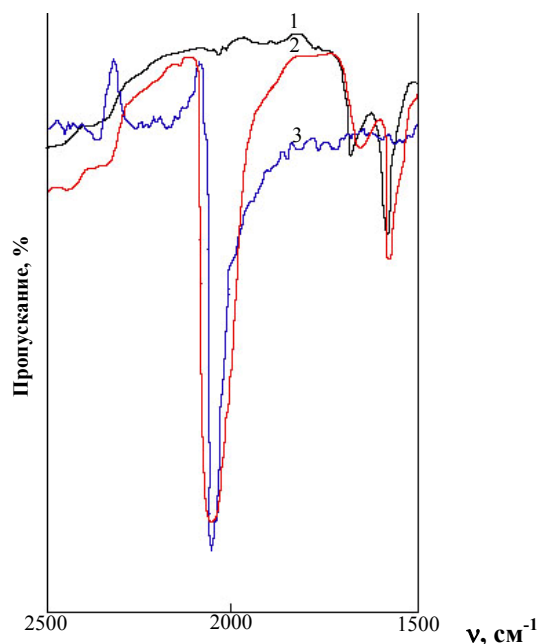


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров анионита АН-25 (1, 2) и раствора $KSCN$ (3):

1 – в хлоридной форме;
2 – насыщенного SCN^- -ионами.
 $C_{KSCN}=0,25$ моль/л, $pH=2$.

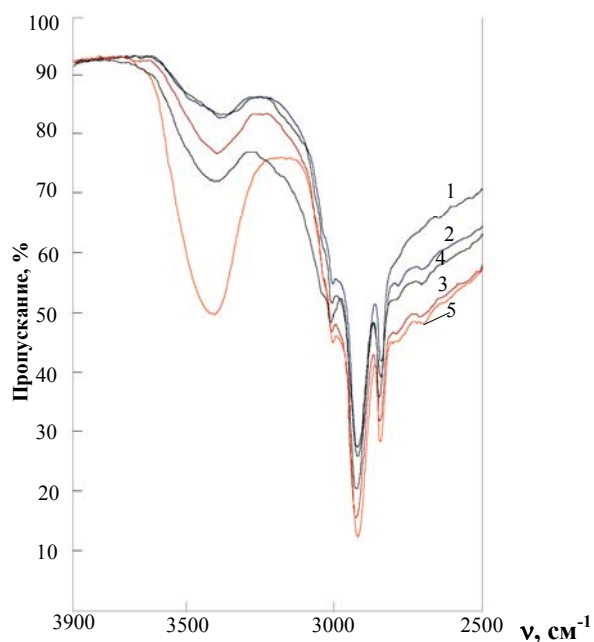


Рис. 4. Фрагменты ИК-спектров анионита АН-25, насыщенного тиоцианатными комплексами золота и серебра ($C_{KSCN}=0,25$ моль/л, $pH=2$):

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.

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:

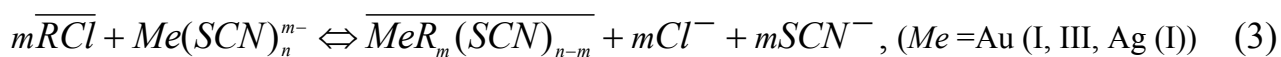


Об этом свидетельствуют ИК-спектры, представленные на рис. 3, в которых положение основной полосы поглощения, характеризующей колебания связи CN группы SCN ($\nu_{CN}=2055$ cm^{-1}), не изменяется как для раствора $KSCN$, так и для анионита, насыщенного тиоцианат-ионами.

О механизме сорбции тиоцианатных комплексов золота и серебра можно сказать следующее. 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 комплексные анионы $Au(SCN)_4^-$, $Au(SCN)_2^-$ или $Ag(SCN)_2^-$:



В то же время, аниониты в солевой протонированной форме способны проявлять и координационные свойства, в таком случае сорбция происходит вследствие разрыва связи с лигандами растворенного комплекса и одновременного образования координационной связи с лигандными группами сорбента, в результате чего образующиеся комплексы в фазе сорбента будут иметь сложный состав:



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.

Для установления оптимальных параметров ионообменного извлечения тиоцианатных комплексов золота и серебра необходимо знание кинетических закономерностей. 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. 5). Как видно из этого рисунка, диаметр зерна влияет на протекание процесса, что позволяет однозначно предположить диффузионный механизм кинетики. Коэффициенты диффузии обоих ионов для анионита АН-25 изменяются в пределах $(1,3-7,1) \cdot 10^{-8}$ см²/с. Для определения характера диффузионной кинетики также использовали формальные критерии моделей Бойда и Шмуклера. Исходя из них, 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.

Для углеродных адсорбентов была изучена зависимость скорости сорбционного процесса от времени (рис. 6). 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.

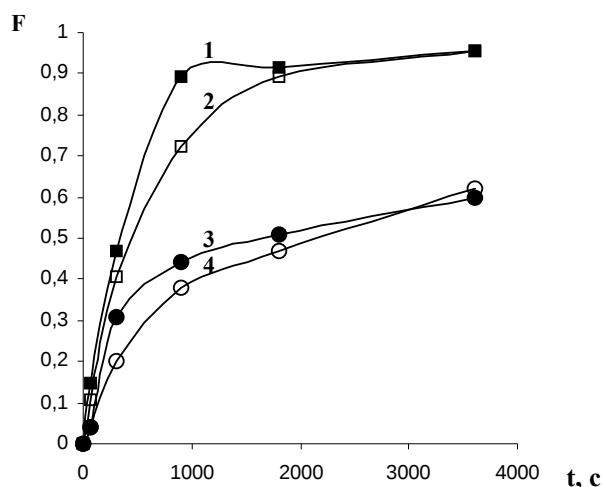


Рис. 5. Кинетика сорбции золота (1, 2) и серебра (3, 4) на анионите АН-25 из растворов: $C_{Au(I, III)}=0,08$ ммоль/л (16 мг/л); $C_{Ag(I)}=0,16$ ммоль/л (17 мг/л); $C_{KSCN}=0,25$ моль/л; pH=2.

Диаметры зерна, см:
 $0,03 \pm 0,01$ (1, 3) $0,05 \pm 0,01$ (2, 4).

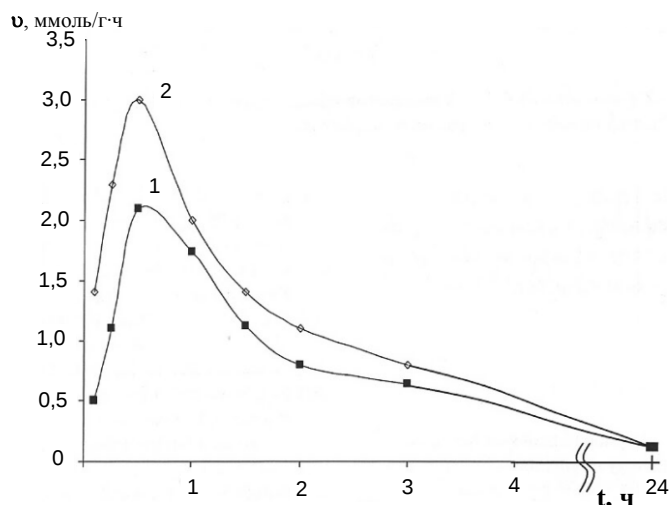


Рис. 6. Кинетические кривые насыщения углеродного адсорбента ЛК-4 тиоцианатными комплексами золота (1) и серебра (2).

$C_{Au(I, III)}=0,33$ ммоль/л (65 мг/л);
 $C_{Ag(I)}=0,35$ ммоль/л (38 мг/л);
 $C_{KSCN}=0,25$ моль/л; pH=2.

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

Золото и серебро элюировали водным раствором тиомочевины с добавлением 0,3 М серной кислоты. Как показывают результаты, представленные на рис. 7 и 8, при десорбции с АН-25, концентрации тиомочевины 30-40 г/л достаточно для элюирования более чем 96% сорбированного серебра, в то время как для десорбции того же количества золота требуется концентрация тиомочевины приблизительно 100 г/л, что, вероятно, связано с более прочным связыванием тиоцианатных комплексов золота сорбентом. Процент десорбции благородных металлов из углеродного адсорбента ЛК-4 не превышает ~50% для серебра и ~35% для золота, ввиду высокой селективности этого углеродного адсорбента.

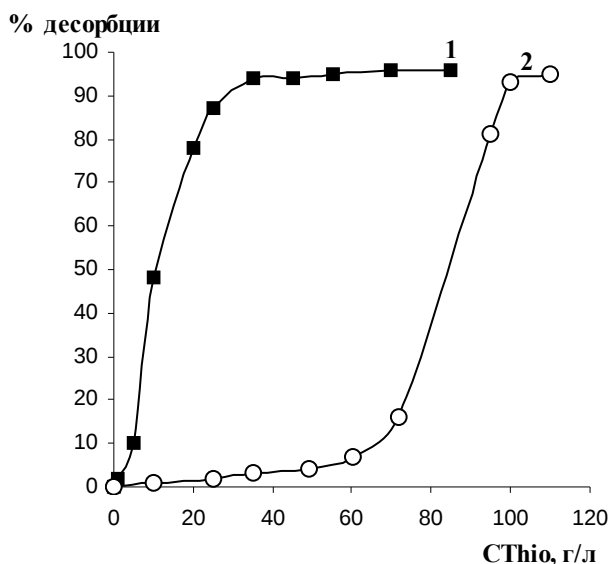


Рис. 7. Десорбция серебра (1) и золота (2) из анионита АН-25 раствором тиомочевины в 0,3 М H_2SO_4 .

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

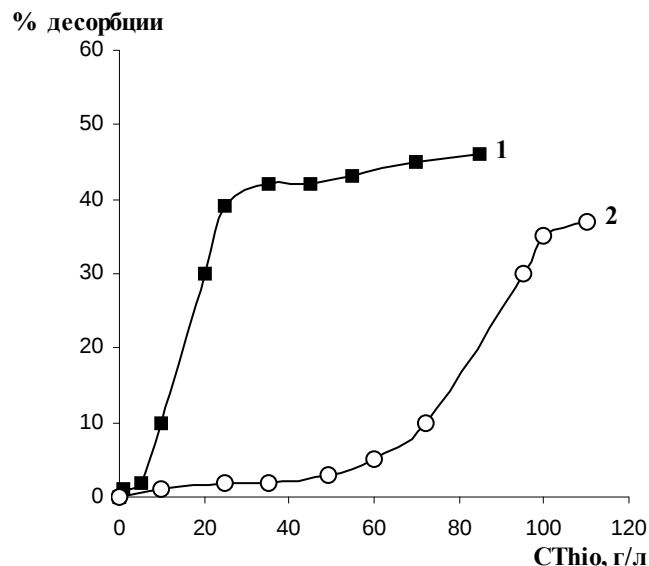


Рис. 8. Десорбция серебра (1) и золота (2) из углеродного адсорбента ЛК-4 раствором тиомочевины в 0,3 М H_2SO_4 .

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

С целью интенсификации процесса десорбции на угле к используемому десорбенту был добавлен этиловый спирт (20-30 масс. %), после чего десорбция обоих металлов увеличилась: золота до ~50-55% и серебра до ~70-75%.

Более полной десорбции золота и серебра добивались путем использования щелочного тиомочевинного раствора (0,1-0,2 М $NaOH$) и нагревания до температуры 145-150°C. Степень десорбции обоих металлов повышается до ~95%, причем, варьируя концентрацию десорбента можно добиться полного разделения золота и серебра также как и в случае анионита АН-25.

Таким образом, раздельная десорбция растворами тиомочевины в серной кислоте осуществляется посредством использования различных концентраций тиомочевины. 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.

Сорбционно-спектроскопическое определение золота

Из-за высокой селективности сорбентов к ионам золота и серебра, их разделение после сорбции и последующее аналитическое определение становится затруднительным. Поскольку после десорбции серноокислыми растворами тиомочевинны 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.

Подобраны сорбционно-аналитические системы на основе комплексообразующих анионитов для определения золота методом спектроскопии диффузного отражения: *AB-17-8–Au(I,III)–HCl–родамин 6Ж*; *АН-25–Au(I,III)–HCl–SnCl₂*; *АН-25–Au(I,III)–KSCN–SnCl₂*.

При выборе сорбционно-аналитической системы для определения золота было изучено влияние различных факторов на формирование аналитического сигнала: кислотность среды, время контакта фаз и развития окраски, способ получения окрашенного соединения, влияние мешающих ионов, тип сорбента.

В выбранных оптимальных условиях построены градуировочные графики для определения золота в фазе сорбентов АВ-17-8 и АН-25 методом спектроскопии диффузного отражения. Характеристики разработанных методик приведены в табл. 7.

Таблица 7

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	HCl	родамин 6Ж	10/0,2	520	0,38	1-19	30
АН-25	HCl	SnCl ₂	10/0,2	610	0,014	1-19	20
АН-25	KSCN	SnCl ₂	10/0,2	440	0,1	1-10	10

Определению золота (I, III) сорбционно-спектроскопическим методом 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. Определению золота (I, III) с хлоридом олова (II) в тиоцианатной среде не мешает только Co (II) в отношении 1:1, остальные компоненты мешают в любых количествах, поэтому перед проведением анализа их необходимо маскировать.

Разработанные методики апробированы на модельных и производственном золотосодержащем растворе, табл. 8.

Таблица 8

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

Реагент (среда)	Раствор	Содержание Au (I, III), мг/л		S _г	$\pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$	ε, %
		Введено	Найдено			
AB-17-8						
Родамин 6Ж / <i>HCl</i>	модель- ный	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
	производ- ствен- ный	8,1-8,6	8,2±0,8	0,04	0,8	+1/-5
AH-25						
Хлорид олова (II) / <i>HCl</i>	модель- ный	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
	производ- ствен- ный	8,1-8,6	6,0±0,6	0,04	0,6	-26/-30
AH-25						
Хлорид олова (II) / <i>KSCN</i>	производ- ствен- ный	8,1-8,6	8,5±0,8	0,04	0,8	-1/+5

Ввиду того, что твердофазное определение благородных металлов разработано в небольшой степени, в основном с использованием полимерных носителей или химически модифицированных кремнезёмов, предлагаемые методики определения золота в фазе комплексообразующих анионитов, приобретают важное 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, 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 pH 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 линеен 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 линеен 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 линеен в диапазоне

концентраций 1-10 мг/мл. Предел обнаружения составляет 0,10 мкг/мл. Определению золота не мешает Со (II) в отношении 1:1.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Даниленко Н.В., Кухто С.Г., Плотникова Е.А., Кононова О.Н., Качин С.В., Холмогоров А.Г. Сорбционно-аналитические системы для определения золота методом спектроскопии диффузного отражения // Вестник КрасГУ. – 2003. – №2. – с. 123-126.
2. Nelya V. Danilenko, Olga N. Kononova, Sergey V. Kachin, Alexander G. Kholmogorov, Zhanna V. Dmitrieva. Sorption recovery of gold and silver, their separation and determination of gold by diffuse reflectance spectroscopy. // Bull. Korean Chem. Soc. – 2004. – Volume 25. – №7. – p. 1019-1024.
3. Nelya V. Danilenko, Olga N. Kononova, Sergey V. Kachin, Zhanna V. Dmitrieva, Alexander G. Kholmogorov. Recovery of Gold and Silver by Potassium Thiocyanate // Ecological Congress. – 2004. – Volume 7. – № 1. – p. 19-23.
4. Kononova O.N., Kholmogorov A.G., Danilenko N.V., Kachin S.V., Kononov Y.S., Dmitrieva Zh.V. Sorption of gold and silver on carbon adsorbents from thiocyanate solutions // Carbon. – 2005. – Volume 43. – p. 17-22.
5. Даниленко Н.В., Кухто С.Г., Плотникова Е.А., Кононова О.Н., Качин С.В., Холмогоров А.Г. Исследование совместной сорбции золота и серебра из тиоцианатных растворов. // «Молодежь и химия», материалы межд. научн. конф., Красноярск 2002г. – Изд-во КГУ, 2002. – с. 18-22.
6. Качин С.В., Кононова О.Н., Калякина О.П., Лукьянов А.Н., Даниленко Н.В., Холмогоров А.Г. Сорбционно-спектроскопическое определение ионов цветных металлов в сточных водах и промышленных растворах. // Международный форум «Аналитика и Аналитики», каталог рефератов и статей. – Воронеж, июнь, 2003. – Т.2. – с. 334.
7. Даниленко Н.В., Кононова О.Н., Качин С.В., Холмогоров А.Г., Кононов Ю.С., Пашков Г.Л. Сорбционное концентрирование золота и серебра из тиоцианатных растворов и их последующее разделение // Труды 4-ой международной конференции «БРМ-2003», Донецк, сентябрь, 2003, с. 332-334.
8. Даниленко Н.В., Кононова О.Н., Качин С.В., Климанцев В.С. Вскрытие и выщелачивание золота из упорных арсенопиритных концентратов // Сборник материалов 3-й межвузовской научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы металлургии», Екатеринбург. – 2003. – с. 22-24.
9. Даниленко Н.В., Кононова О.Н., Холмогоров А.Г. Сорбционное извлечение золота из тиосульфатных и тиоцианатных растворов // Проблемы теоретической и экспериментальной

химии: Тез. докл. XII рос. студ. научн. конф. Екатеринбург, апрель 2002г. – Екатеринбург, 2002. – с.123-124.

10. Даниленко Н.В., Кононова О.Н., Холмогоров А.Г. Сорбция золота на различных сорбентах из тиосульфатных и тиоцианатных растворов после выщелачивания. // Материалы международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам: Тез. докл. IX межд. конф. студ., асп. и мол. ученых «Ломоносов 2002». Москва, апрель 2002г. – Москва, 2002. – Т.1. – с.14.

11. Даниленко Н.В., Кононова О.Н., Холмогоров А.Г., Качин С.В., Климанцев В.С. Сорбционное извлечение ионов золота и серебра из тиоцианатных растворов // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Тез. докл. II Всеросс. научн. конф. Томск, ноябрь 2002г. – Томск, 2002. – Т.2. – с.68-69.

12. Даниленко Н.В., Климанцев В.С., Кононова О.Н., Качин С.В., Холмогоров А.Г. Исследование сорбции серебра на комплексообразующих ионитах // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Тез. докл. II Всеросс. научн. конф. Томск, ноябрь 2002г. – Томск, 2002. – Т.2. – с. 70-71.

13. Климанцев В.С., Даниленко Н.В., Кононова О.Н., Качин С.В., Холмогоров А.Г. Сорбция серебра на комплексообразующих ионитах. // «Молодежь и химия», материалы межд. научн. конф., Красноярск 2002г. – Изд-во КГУ, 2002. – с. 26-30.

14. Кухто С.Г., Плотникова Е.А., Колчина Л.Л., Даниленко Н.В., Кононова О.Н. Некоторые сорбционно-аналитические системы для определения золота. // «Молодежь и химия», материалы межд. научн. конф., Красноярск 2002г. – Изд-во КГУ, 2002. – с. 34-37.

15. Даниленко Н.В., Плотникова Е.А., Кухто С.Г., Кононова О.Н., Качин С.В., Холмогоров А.Г. Определение золота методом твердофазной спектрофотометрии с применением некоторых анионитов. // «Молодежь и химия», материалы всероссийской конф. – Изд-во КГУ, 2003. – с. 17-19.

16. Даниленко Н.В., Кухто С.Г., Плотникова Е.А., Климанцев В.С., Кононова О.Н., Качин С.В., Холмогоров А.Г. Ионообменное извлечение золота и серебра из нецианидных растворов. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. XIII рос. студ. научн. конф. Екатеринбург, апрель 2003г. – Екатеринбург, 2003. – с.288-289.

17. Даниленко Н.В., Кононова О.Н., Качин С.В., Холмогоров А.Г. Сорбционное концентрирование золота и серебра из тиоцианатных растворов и их последующее разделение. // Материалы международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам: Тез. докл. IX межд. конф. студ., асп. и мол. ученых «Ломоносов 2003». Москва, апрель 2003 г. – Москва, 2003. – Т.1. – с. 16.

18. Качин С.В., Лопатин В.Н., Кононова О.Н., Апонасенко А.Д., Лосев В.Н., Калякина О.П., Даниленко Н.В. Методы и аппаратура для оперативного контроля состояния водных экосистем. // Тез. докл. V Всеросс. конф. по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2003». – Санкт-Петербург, октябрь 2003. – с. 148.
19. Даниленко Н.В., Кононова О.Н., Качин С.В., Холмогоров А.Г. Кухто С.Г., Плотникова Е.А. Сорбционно-аналитические системы на основе некоторых ионообменников для определения золота. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. XIV рос. студ. научн. конф. Екатеринбург, апрель 2004 г. – Екатеринбург, 2004. – С.23-24.
20. Криницын Д.О., Аристов С.С., Даниленко Н.В., Кононова О.Н., Холмогоров А.Г. Сорбция и кинетика сорбции комплексов золота (III) из хлоридных и тиоцианатных растворов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. XIV рос. студ. научн. конф. Екатеринбург, апрель 2004 г. – Екатеринбург, 2004. – С.51.
21. Даниленко Н.В., Кононова О.Н., Качин С.В., Холмогоров А.Г., Кононов Ю.С. Сорбционные эколого-аналитические системы для выделения и определения золота. // Тез. докл. VII конф. Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2004. – Новосибирск, 2004. – с. 30.
22. Даниленко Н.В., Кононова О.Н., Качин С.В., Холмогоров А.Г. Сорбционное концентрирование золота и серебра на анионитах и углеродных адсорбентах с их последующим разделением и определением золота в твердой фазе. // «Молодежь и химия», материалы межд. научн. конф., 2004г. – Изд-во КГУ, 2004. – с. 159-163.
23. Патент на изобретение № 2266342. Способ раздельного получения золота и серебра из растворов / Даниленко Н.В., Кононова О.Н., Холмогоров А.Г., Качин С.В.; Красноярский государственный университет. №2004117521/02; Заявл. 08.06.2004, Оpubл. 20.12.2005; Бюл. № 35.
24. Патент на изобретение № 2256909. Индикаторный состав для определения золота (III) в водных растворах / Кононова О.Н., Даниленко Н.В., Качин С.В., Холмогоров А.Г.; Красноярский государственный университет. №2004107800/04; Заявл. 16.03.2004, Оpubл. 20.07.2005; Бюл. № 20.
25. Патент на изобретение №2291423. Индикаторный состав для определения золота (III) в водных растворах / Кононова О.Н., Даниленко Н.В., Качин С.В., Холмогоров А.Г.; Красноярский государственный университет. №2005135280; Заявл. 14.11.2005, Оpubл. 10.01.2007; Бюл. №1.
26. Положительное решение о выдаче патента на изобретение. Индикаторный состав для определения золота (III) в водных растворах / Даниленко Н.В., Кононова О.Н., Качин С.В., Холмогоров А.Г.; заявка № 2006110023/04 (011989) от 05.04.2006.

