

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК: 543:547:546.59

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА С ТИОКЕТОНОМ МИХЛЕРА И ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ СООСАЖДЕНИЕМ С ТЕЛЛУРОМ

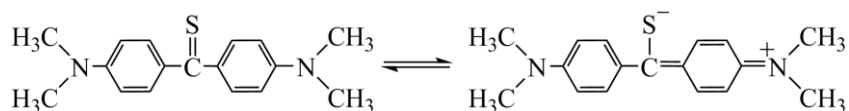
Ю.А Красильникова., Ю.В. Чурсанов, А.В. Старовойтов,
В.И. Луцик

Тверской государственный технический университет
Кафедра химии

Предложена и испытана методика фотометрического определения золота с тиокетоном Михлера в водно-изопропанольной среде после выделения соосаждением с носителем теллуrom.

Ключевые слова: золото, тиокетон Михлера, соосаждение, теллуrom.

Тиокетон Михлера и его взаимодействие с золотом. Тиокетон Михлера (4,4'-бис(диметиламино)тиобензофенон; ТКМ) является высокочувствительным реагентом для спектрофотометрического определения благородных и платиновых металлов [1–5]. Образующиеся комплексные соединения характеризуются большой прочностью с высокими значениями молярных коэффициентов поглощения [4; 5].



Тиокетон Михлера является одним из тиокетонов серии диметилметана и представляет собой рубиново-красное кристаллическое вещество с температурой плавления 201–202 °С [5]. Молярная масса 284,4 г/моль. ТКМ практически нерастворим в воде, хорошо растворяется в бензоле, кетонах, диметилформамиде, хлороформе, спиртах [4; 5]. Наибольшая растворимость (5.60 г на 100 г растворителя) в хлороформе, самая низкая (0.07 г на 100 г растворителя) в спиртах [5]. Однако растворы ТКМ в хлороформе менее светостойчивы, чем спиртовые. Электронные спектры поглощения в среде различных растворителей характеризуются полосой поглощения в области 430–450 нм [5].

Тиокетон Михлера обладает восстановительными свойствами. В сильных минеральных кислотах тиокетон разлагается, переходя в кетон Михлера. Добавление растворов перманганата, дихромата, периодата калия, хлорамина Б, солей железа (III) и ванадия (V) при pH < 2 в

этанольный раствор ТКМ приводит к образованию дисульфида тиокетона, окрашенного в синий цвет [5].

Взаимодействие Au (III) с тиокетоном Михлера сопровождается восстановлением до Au (I) с последующим образованием комплексов. Число, входящих в комплекс, молекул реагента соответствует координационному числу металла и для Au (I) равно двум [5]. В табл. 1 представлены комплексы золота с тиокетоном Михлера, полученные с использованием разных растворителей [5].

Т а б л и ц а 1

Химико-аналитические характеристики комплексов золота

Растворитель	Оптимальное рН образования	Состав комплекса	λ_{max} , нм	$\epsilon_{\text{max}} \times 10^{-5}$	Предел обнаружения (мкг/10см ³) $l = 2.0$ см
Хлороформ (Cl ⁻)	0.5 – 4.5	[Au(TKM) ₂] Cl	525	0.62	0.80
Хлороформ (I ⁻)	2.7 – 3.5	[Au(TKM) ₂] I	525	1.20	0.40
Бутанол	1.8 – 3.3	[Au(TKM)(Solv) ₃] ⁺	540	1.60	0.30
Хлороформ-бутанол	1.5 – 3.5	[Au(TKM)(Solv) ₃] ⁺	540	1.50	0.35
Этанол (50-60 %)	2.0 – 3.8	[Au(TKM)(Solv) ₃] ⁺	550	1.65	0.30
Этанол (25 %)	2.0 – 3.8	[Au(TKM) ₂] ⁺	550	–	–
ДМФА (30-40 %)	2.0 – 3.2	[Au(TKM)(Solv) ₃] ⁺	560	2.15	0.25
ДМФА (15 %)	2.0 – 3.2	[Au(TKM) ₂] ⁺	560	–	–

Методы выделения и преимущества выделения с теллуrom. В литературе для подготовки пробы перед определением с ТКМ используют экстракцию различными растворителями и их смесями [3–5].

Цукара в своей статье описал различные варианты экстракции следовых количеств золота из меди, серебра, свинца, медной окарины, медного концентрата и анодного шлама с использованием раствора три-н-октиламина (ТОА) в толуоле [3]. Пилипенко с соавторами предложили экстракцию диметилформамидом (ДМФА) и смесью бутанол–хлороформ [4; 5].

Определению металлов с помощью ТКМ мешают восстановители и окислители. Окислители влияют на оптическую плотность растворов самого тиокетона, а восстановители могут привести к изменению валентного состояния определяемого металла [5].

Наибольшая чувствительность достигается при экстрагировании комплекса бутанолом: экстракты устойчивы на свету. Максимум поглощения лежит при 540 нм, закон Бера соблюдается для 1–50 мкг Au в фотометрируемой пробе, стандартное отклонение $\pm 1,5$ мкг.

Мешают Hg, Ag, Pd, Pt [4; 5]. Присутствие железа (III), которое образует окрашенный комплекс с ацетат-ионами буфера [5] и окисляет тиокетон, в количествах, сравнимых с золотом, мешает анализу.

Несмотря на достоинства экстракции: большую скорость процесса, отделение матричных элементов пробы, высокую степень извлечения золота (например, процент извлечения при использовании смешивающихся с водой растворителей составляет более 98 % [5]), использование экстракционных методов пробоподготовки сопряжено с рядом практических трудностей:

- в большинстве случаев совместно с золотом экстрагируются многие металлы, мешающие определению с ТКМ;
- низкая светостойчивость растворов ТКМ в некоторых растворителях, таких как хлороформ;
- высокий расход реагентов при проведении массовых анализов.

Отделения золота соосаждением с теллуром в качестве носителя позволяет избавиться от влияния различных примесей, в том числе железа, и успешно применяется в широком диапазоне концентраций от 1–2 мкг/л до нескольких граммов на литр [6]. Данный метод был использован нами в совокупности с дальнейшим определением золота методом атомно-абсорбционной спектроскопии [6].

В настоящей работе исследовано влияние предварительного выделения Au соосаждением с теллуром на последующее определение с ТКМ, которое существенно расширяет возможности методики.

Оборудование и реактивы. Измерения оптической плотности растворов (А) проводили на спектрофотометре ПЭ-53008 в кювете 1 см при $\lambda = 540$ нм.

Стандартный раствор золота готовили растворением металлического золота чистотой 99,99 % в царской водке, рабочие растворы – разбавлением стандартного до концентрации 10 мкг/см³ и 1 мкг/см³ 1 М раствором HCl. Раствор, содержащий хлорид Те (IV) с концентрацией 1 мг/см³, получали растворением теллура чистотой 99,98 % в азотной кислоте с последующим переводом в хлоридные формы упариванием с концентрированной HCl. Все используемые реактивы имели квалификацию х.ч. и были проверены на наличие в них следов золота [6].

Методика соосаждения с теллуром. К аналитической пробе в виде раствора Au (III) в 1 М HCl прибавляли 1 см³ раствора тетрахлорида теллура с концентрацией 1 мг/см³. Пробу нагревали почти до кипения, восстанавливали Au и Те 20%-ным раствором хлорида олова (II) и продолжали нагревание до полной коагуляции теллура. Осадок фильтровали через стеклянный фильтр, промывали 0,1 М HCl и растворяли в 3 см³ смеси концентрированных HCl и HNO₃ (3 : 1). Полученный раствор переносили в мерную колбу на 25 см³ и доводили до метки 0,1 М HCl. Параллельно с рабочими готовили холостую пробу.

Для этого в колбу на 25 см³ вводили 3 см³ царской водки, 1 см³ раствора тетрахлорида теллура (1 мг/см³) и доводили до метки 0.1 М раствором хлороводородной кислоты [6].

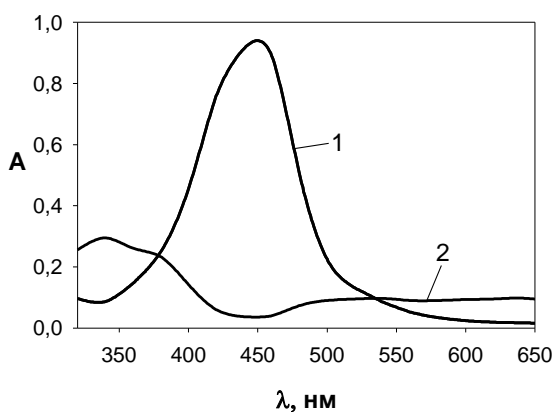
Методика определения золота с тиокетоном Михлера [7]. Отбирали аликвоту из раствора пробы, содержащей Au (III), устраняли следы азотной кислоты выпариванием с концентрированной HCl на песчаной бане. Затем приливали реагенты в следующем порядке: 5 см³ дистиллированной воды, 2,5 см³ ацетатного буфера pH = 3.0, 1.0 см³ 1×10⁻³ М раствора ТКМ в изопропанол (ИПС); 10 см³ ИПС и доводили дистиллированной водой до 25 см³. На 15 мин оставляли в темноте. После этого определяли оптическую плотность .

Приготовление ацетатного буфера pH = 3.0. Тригидрат ацетата натрия массой 50 г растворяли в 100 см³ дистиллированной воды, прибавляли 350 см³ ледяной уксусной кислоты и доводили до объема 500 см³ дистиллированной водой.

Приготовление раствора ТКМ в изопропанол. Тиокетон Михлера массой 0.0284 г растворяли в 100 см³ изопропилового спирта, получая раствор концентрацией 0.001 М. При хранении в темноте он стабилен в течение двух недель.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения фоновых растворов. На рис. 1 представлены спектры, полученные для раствора тиокетона Михлера относительно смеси вода – ИПС и раствора ТКМ с Те относительно раствора ТКМ. Видно, что максимум оптической плотности самого тиокетона Михлера приходится на другой диапазон длин волн, и не будет мешать определению золота. Добавление теллура массой 1 мг не оказывает влияния на оптическую плотность растворов ТКМ [8].



Р и с . 1 . Спектры, полученные на ПЭ-53008, кювета 1 см:
1 – ТКМ относительно холостого раствора;
2 – раствор ТКМ с Те (1 мг) относительно ТКМ

Развитие и устойчивость окраски растворов комплексов во времени. Растворы соединения золота и ТКМ в ИПС (40 %) достигают максимума оптической плотности через 10 мин после сливания компонентов при выдержке в темноте. Раствор остается стабильным в течение 30 мин, снижение оптической плотности в этот период незначительно.

Влияние соосаждения с теллуrom на спектры поглощения. На рис. 2 показаны спектры растворов золота с ТКМ, содержащие добавки теллура. При фотометрии растворов, содержащих до 1 мг Те в осаждаемой пробе, его влияние на оптическую плотность практически отсутствует. На рис. 3 приведены градуировочные графики для растворов, содержащих только золото, и золото с теллуrom (1 мг) [8].

В специальных опытах изучено влияние ионов Fe(III), Cu(II), Ni(II) на определение золота. Соосаждением с теллуrom удается практически полностью отделить указанные ионы при содержании до 1 мг в пробе, и их влияние на фотометрическое определение Au с ТКМ не обнаруживается.

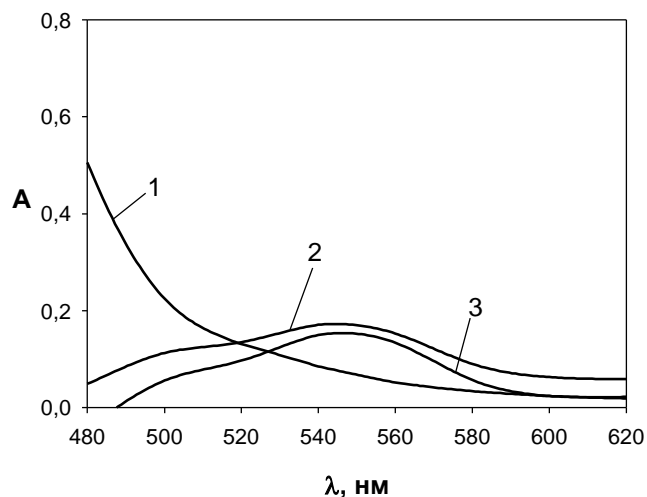
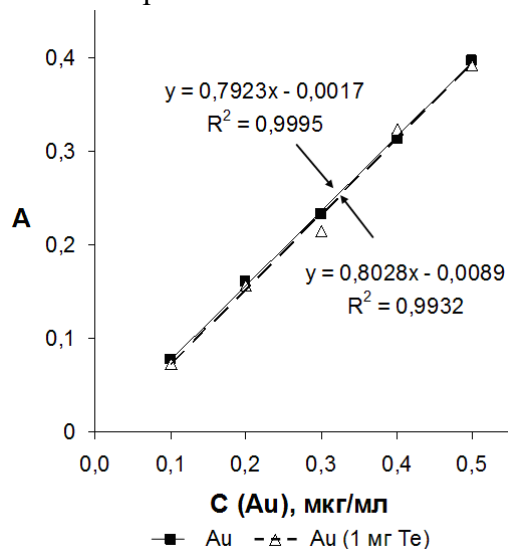


Рис. 2. Спектры растворов комплекса ТКМ с Au(III), кювета 1 см:
1 – холостой раствор тиокетона Михлера снятый относительно раствора водно-изопропанольной смеси с буфером;
2 – раствор золота (5 мкг) снятый относительно холостого раствора;
3 – раствор золота (5 мкг) и теллура (1 мг) снятый относительно холостого раствора с теллуrom (1 мг).

Метрологические характеристики фотометрического определения золота с тиокетоном Михлера с предварительным соосаждением с теллуrom приведены в таблице 2. По некоторым

показателям (например, чувствительности) данный метод не только не уступает атомно-абсорбционному определению, но и превосходит его.

Методика была опробована и с успехом использована для анализа золота в растворах с высоким содержанием железа (до 0.1 М), минерального и вторичного сырья.



Р и с . 3 . Градуировочные графики, кювета 1 см, $\lambda = 540$ нм

Т а б л и ц а 2

Метрологические характеристики методики определения золота методом ААС и фотометрии с тиокетоном Михлера

Диапазон измерений, мкг/см ³	Показатель повторяемости σ_r , %	Показатель воспроизводимости σ_R , %	Показатель правильности $\pm \Delta_c$, %	Показатель точности $\pm \Delta$, %
<i>Методика с выделением золота с носителем теллуrom и определением с ТКМ</i>				
0.06-0.55	2	5	3	12
<i>Методика с выделением золота с носителем теллуrom и определением на ААС [6]</i>				
0.007 – 0.2	4.5	6	3	7

Список литературы

1. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. 711 с.
2. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. М.: «Наука», 1973. 264 с.
3. Tsukahara, I. // Talanta. 1977. V. 24. P. 633–637.

4. Пилипенко А.Т. Рябушко О.П., Мацибура Г.С. // Журнал аналитической химии. 1979. Т. 34. Вып. 6. С. 1088–1094.
5. Пилипенко А.Т. Рябушко О.П., Мацибура Г.С. // Заводская лаборатория. 1982. Т. 48. № 5. С. 7–11.
6. Чурсанов Ю.В., Старовойтов А.В. // Вестник ТвГУ Серия: «Химия». 2013. № 15. С. 18–24.
7. Красильникова Ю.А., Старовойтов А.В. // XXIII Каргинские чтения: тез. докл. науч.-техн. конф. (Тверь, 24 марта 2016). Тверь, 2016. С.55.
8. Красильникова Ю.А. // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2016» (Москва, 11-15 апреля 2016). Москва: МАКС Пресс, 2016. 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF GOLD WITH MICHLER'S THIOKETONE AFTER SEPARATION BY COPRECIPITATION WITH TELLURIUM

Y.A. Krasilnikova, Y.V. Chursanov, S.A. Starovoytov, V.I. Lutsik

Tver State Technical University
Department of chemistry

The technique of photometric determination of gold with Michler's thioketone in water-isopropanol medium was researched after separation by coprecipitation with tellurium.

Keywords: Gold, Michler's thioketone, coprecipitation with tellurium.

Об авторах:

КРАСИЛЬНИКОВА Юлия Александровна – магистрант кафедры химии Тверского государственного технического университета, obsidiana92@mail.ru.

ЧУРСАНОВ Юрий Валентинович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии Тверского государственного технического университета, yury-chursanov@ya.ru.

СТАРОВОЙТОВ Анатолий Владимирович – аспирант кафедры химии Тверского государственного технического университета, hoplit7@yandex.ru.

ЛУЦИК Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор кафедры химии Тверского государственного технического университета, vlutsik@list.ru