

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Л.Н. ГУМИЛЕВ АТЫНДАҒЫ ЕУРАЗИЯ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ЖАРАТЫЛЫСТАНУ ФАКУЛЬТЕТІ

ХИМИЯ КАФЕДРАСЫ



Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің Құрметті кафедра

менгерушісі, белгілі ғалым, химия ғылымдарының докторы, профессор

ТӘШЕНОВ ӘУЕЗХАН КӘРІПХАНҰЛЫН

еске алуға арналған «Химия ғылымы мен химиялық білім берудің өзекті мәселелері»

атты Республикалық ғылыми конференция материалдарының жинағы

4 сәуір 2022 жыл

Нұр-Сұлтан
2022

ӘОЖ 54
КБЖ 24
Х- 45

ҰЙЫМДАСТЫРУ КОМИТЕТІ

Басқарма төрағасы – ректор Сыдықов Е.Б.

Ұйымдастыру комитетінің мүшелері: *Шәпекова Н.Л., Нұрпейісова Д.Т., Бейсембаева К.А., Джакупова Ж.Е., Жатқанбаева Ж.Қ., Сүйіндікова Ф.О., Омарова Н.М., Омарова Л.С., Шаймардан М.*

Ғылыми хатшы: *Тосмағанбетова К.С.*

**Химия ғылымы мен химиялық білім берудің өзекті мәселелері атты
Х-45 Республикалық ғылыми конференция материалдарының жинағы.** – Нұр-Сұлтан:
Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ, 2022. – 342 б.

ISBN 978-601-337-645-5

Жинақта химия ғылымы, химиялық білім беру, химиялық технология, жаңа материалдарды алу және анықтау, аналитикалық химия мәселелері қарастырылған.

ISBN 978-601-337-645-5

ӘОЖ 54
КБЖ 24

© Л.Н. Гумилев атындағы
Еуразия ұлттық университеті, 2022

результат. Данные средства являются высокоэффективными, обладают противомольной и бактерицидными свойствами, с приятным освежающим запахом. Составы не содержат токсичных препаратов, как этиленэтиленгликоль и при применении не вызывают риск отравления операторов. В составе нет красителей, фосфатов и хлора. Средство придает мягкой мебели свежую отдушку после чистки и не имеет запаха. Разработанные нашими профессионалами химиками средства для чистки мебели, позволяют полностью избавиться от сложных, въевшихся и застарелых загрязнений разной природы, которые практически невозможно удалить другими составами.

Разработка имеет патент на полезную модель № 4862 и соответствует всем требованиям ГОСТ.

Список литературы

1. Бухштаб З.И., Мельник А.П., Ковалёв В.М. Технология синтетических моющих средств. – М.: Легпромбытиздат, 2015. – 319 с.
2. ГОСТ 32509-2013 Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде
3. ГОСТ 32509-2013 Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде
4. ГОСТ Р 58151.1-2018 Средства дезинфицирующие противомольные и бактерицидные. Общие технические требования.
5. Абрамзон А.А., Бочаров В.В. и др. Поверхностно-активные вещества.
6. ГОСТ 32478-2013 Товары бытовой химии. Общие технические требования.

УДК 541.61+546.3

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОКИ СЕЛЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ВО ВТОРИЧНОМ СЫРЬЕ

С.С. Досмагамбетова, А.А. Багдаулетова, К.С. Тосмаганбетова,
Д.Т. Нурпейсова, Л.С. Омарова

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,
г. Нур-Султан, Казахстан
saule_ds@mail.ru

Түйіндемe: ЭТААС әдісімен анықтау үшін платина(IV), палладий(II), теллур, алтын(III)-тің еритін комплексті аммиакаттарының пайда болу шарттары, олардың тұзқышқылды, азот қышқылды ерітінділерін аммиактың сулы ерітіндісімен өңдегеннен кейін сынама негізінің атомдық-абсорбциялық анықтауға әсері зерттелді. Металдардың комплексті аммиакаттарын аналитикалық формалар ретінде пайдалану ұсынылады, олар осы металдарды ЭТААС әдісімен анықтаумен ұтымды үйлеседі. Платина, палладий, теллур, алтынның спектроскопиялық анықтауына ілеспе элементтердің әсері зерттелді.

Аммиактың сулы ерітінділеріндегі бір үлгіден платинаны, палладийді, алтынды, теллурды атомдық-абсорбциялық анықтаудың селективті экспрессті әдістері жасалынды, оларды анықтаудың градуирленген графиктері салынды және сол бойынша алтын мен күмістің аффинажы кегінде асыл металдардың мөлшері анықталды. Статистикалық өңдеу жүргізу мақсатында кектің әр түрлі массаларында анықтаулар жүргізілді.

Олардың мөлшері жеткілікті жоғары болатын нысандардағы асыл металдарды талдау үшін қатты фазалы спектроскопия және оңай балқитын органикалық заттардың экстракциясы негізінде біріктірілген әдіс жасалды.

Жұмыста белгілі бір нысанның элементтік құрамын зерттеудің химиялық және физикалық әдістері қолданылды: атомдық-абсорбциялық спектрометрия (ЭТААС), растрлық электронды микроскопия (РЭМ), рентгенқұрылымдық талдау, гравиметрия, спектрофотометрия, қатты фазалық спектроскопия.

Ключевые слова: благородные металлы, платина, палладий, золото, теллур, атомноабсорбционная спектроскопия, экстракция, твердофазная спектроскопия, вторичные материалы, кеки аффинажа золота, серебра, электролиты, шламы.

Введение

Широкое применение благородных металлов в постоянно развивающихся различных областях народного хозяйства требует вовлечения в промышленность все большего их количества. Однако в настоящее время потребление благородных металлов не перекрывается

их добычей из рудного сырья. Поэтому использование вторичного сырья в современном мировом производстве благородных металлов быстро и неуклонно растет.

Критический анализ технологий переработки техногенного, вторичного сырья показал, что механические и пирометаллургические способы переработки не гарантируют селективного и глубокого извлечения благородных металлов, гидрометаллургические процессы также недостаточно селективны, приводят к потерям благородных металлов с растворами. В связи с этим поставлена цель разработать селективные экспрессные методики атомно-абсорбционного определения платины, палладия, золота, теллура из одной аликвоты в водных растворах аммиака и на основе полученных результатов построить схему распределения металлов в системах твердая фаза-раствор и раствор-раствор с применением недорогих, доступных реагентов и использованием наиболее простых приемов выделения.

Экспериментальная часть

Исходные растворы платины(IV), палладия(II), теллура (IV), золота(III), серебра(I), железа(III), меди(II), никеля(II) готовили из стандартных растворов соответствующих металлов, приготовленных в заводских условиях в запаянных ампулах.

Азотная, соляная кислоты, х.ч. Водный раствор NH_3 (14М), х.ч, растворы с концентрацией 1М и 0,1М готовили разбавлением бидистиллированной водой

Аммиачные буферные растворы готовили согласно [1]. Аммиачные растворы платины(IV), палладия(II), золота(III), серебра(I), железа(III), меди(II), никеля(II) с различными значениями рН готовили добавлением 1М NH_3 или хлоридно-аммиачных буферных растворов к соответствующим кислым растворам. Для приготовления растворов использовали деионизованную воду, которую получали на Деионизаторе-301 фирмы «Аквилон».

Осадки отделяли центрифугированием. рН водного раствора измеряли на иономере «Эксперт-001» с комбинированным стеклянным электродом, точность измерения $\pm 0,02$ единицы рН.

Атомно-абсорбционное определение платины(IV), палладия(II), золота(III), серебра(I), железа(III), меди(II), никеля(II) в фильтрах выполняли на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-Z.ЭТА» с электротермическим атомизатором. Использовали графитовые трубки («SGLCarbon», Германия), Лампы с полым катодом фирмы «Кортек», кюветы пирографитовые и с платформой. Объем вводимой пробы 5 мкл. Измерения абсорбционности с зееманской коррекцией неселективного поглощения проводили при спектральной ширине щели монохроматора 0,5 нм. В качестве защитного газа использовался аргон высокой чистоты. Графитовая кювета предварительно подвергалась многократному обжигу.

Изучение объектов исследования – проб вторичного сырья проводилось с применением методов растровой электронной микроскопии (РЭМ), энергодисперсионного анализа (ЭДА), рентгеноструктурного (РСА), гравиметрического анализа и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Исследование элементного состава и структурных особенностей анализируемых проб проводилось с использованием растрового электронного микроскопа HitachiTM3030 с системой микроанализа BrukerXFlashMINSVE при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ESO с использованием излучения рентгеновской трубки с Cu – анодом и графитового монохроматора на дифрагированном пучке. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов 30–100° 2 θ , шаг 0,01° 2 θ .

Экстракцию проводили в термостатируемом экстракционном сосуде (Термостат-U1 ТЖ-0-03). Спектры диффузионного отражения и поглощения снимали на приборе Cary 100 ScanUV – VisibleSpectrophotometer.

Результаты и обсуждение результатов

Изучение условий атомно-абсорбционного определения благородных металлов.

Существующие методы разложения обеспечивают перевод проб в кислые растворы, чаще в хлоридные, что вызывает ряд проблем, ограничивающих применение атомно-абсорбционной спектроскопии [2,3]. Это обуславливает необходимость поиска универсального и экспрессного отделения основы пробы с получением растворимых форм золота, платины, палладия, теллура, удобных для последующего атомно-абсорбционного определения. Поэтому поставлена цель изучить возможность атомно-абсорбционного определения указанных элементов с учетом характерных для них свойств образования растворимых аммиакатов и литературных данных, в аммиачной среде. Для сравнения получены результаты атомно-абсорбционного определения в среде соляной и азотной кислот. На основе этих исследований найдено, что наиболее оптимальной является аммиачная среда. Полученные значения абсорбции градуировочных точек изученных металлов в 0,1 М растворе аммиака приведены в табл. 1.

Таблица 1. - Значения абсорбции градуировочных точек ионов металлов в 0,1 М растворе аммиака. Спектральная ширина щели 0,5 нм; $\lambda(\text{Pt}) = 265,9 \text{ нм}$; $\lambda(\text{Pd}) = 340,5 \text{ нм}$; $\lambda(\text{Au}) = 242,8 \text{ нм}$; $\lambda(\text{Te}) = 214,3 \text{ нм}$.

| Концентрация, мг/л | Абсорбция | | | | | | | | |
|--------------------|--------------------------------------|---------|----------------------------|---------|--------------------|----------------------|---------|----------------------------|---------|
| | Платина | | Палладий | | Концентрация, мг/л | Золото | | Теллур | |
| | Единичные результаты | Среднее | Единичные результаты | Среднее | | Единичные результаты | Среднее | Единичные результаты | Среднее |
| | 0,0024 0,0029 0,0034 | 0,0029 | 0,0007 0,0009 0,0010 | 0,0009 | 0 | 0,0082 0,0084 | 0,0083 | 0,0066 0,0061 | 0,0064 |
| 0 | 0,0323 0,0338 0,0358 | 0,0340 | 0,0780 0,0778 0,0755 | 0,0771 | 10 | 0,2388 0,2410 | 0,2399 | | |
| 00 | 0,0546 0,0581 0,0617 | 0,0581 | 0,1367 0,1398 | 0,1382 | 20 | 0,5216 0,5244 | 0,5230 | 0,1811 0,1746 0,1781 | 0,1779 |
| 50 | 0,0928 0,0878 0,0803 0,0879 | 0,0879 | 0,1845 0,1869 0,1903 | 0,1872 | 30 | 0,7905 0,8000 | 0,7953 | | |
| 00 | 0,1065 0,1094 0,1169 | 0,1109 | 0,2381 0,2444 0,2282 | 0,2369 | 40 | | | 0,2985 0,2910 | 0,2947 |
| 50 | | | 0,2832 0,2881 0,2910 | 0,2874 | 60 | | | 0,3727 0,3725 0,3956 | 0,3803 |

Рассмотрено влияние ряда элементов на атомно-абсорбционное определение изученных металлов в аммиачной среде. В табл. 2 представлены сводные данные по результатам изучения влияния сопутствующих элементов на атомно-абсорбционное определение платины.

Таблица 2. Сводные данные по результатам изучения влияния сопутствующих элементов на атомно-абсорбционное определение платины.

| Элемент | u | e | d | u | g | n | e | i |
|----------------------------------------------------------------------|-------|-----|-----|----|----|----|------|------|
| Соотношение Pt:Me, до которого элемент не мешает определению платины | :1000 | :50 | :10 | :5 | :5 | :5 | :500 | :500 |

Из данных таблицы следует, что определению платины не мешают 500-кратные количества железа и никеля и 1000-кратное количество ионов меди. Золото, серебро, палладий не оказывают влияние на абсорбцию до соотношений 1:5. Аналогичные исследования проведены и для палладия, золота, теллура. Возможность селективного определения проверена на искусственных смесях.

Для проверки правильности предложенного метода проведена статистическая обработка результатов измерений по методу «введено – найдено», результаты представлены в табл.3.

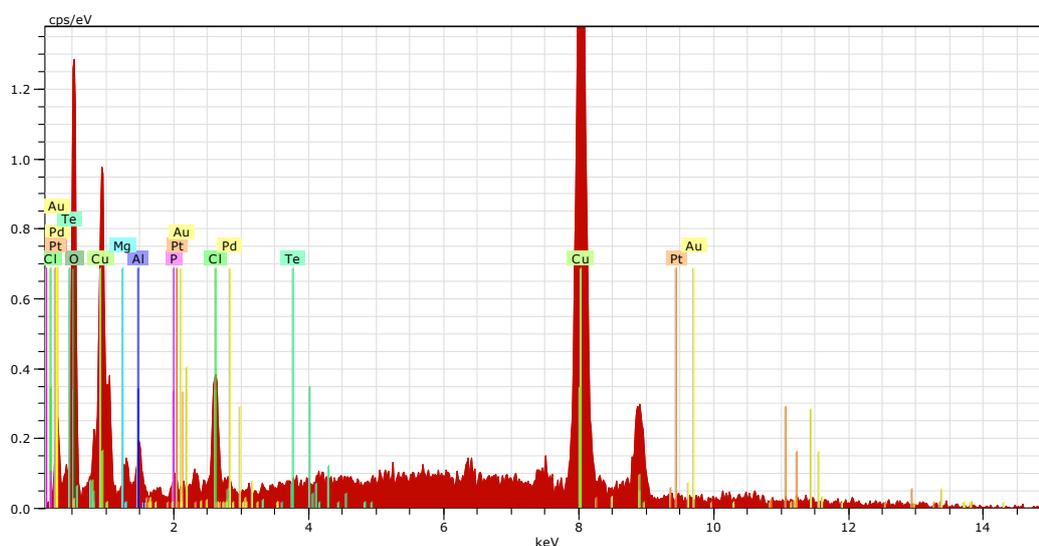
Таблица 3 – Результаты определения содержания ионов золота(III) методом «введено-найденно» (n=10, p=0,95)

| C_{Au} в аликвоте, мкг | дополнительно введено C_{Au} , мкг | должно быть C_{Au} , мкг | найденно C_{Au} , мкг | S |
|--------------------------|--------------------------------------|----------------------------|-------------------------|-------|
| 10 | 8 | 18 | 17 | 0,080 |
| 10 | 10 | 20 | 22 | 0,090 |
| 10 | 15 | 25 | 24 | 0,060 |
| 10 | 20 | 30 | 33 | 0,070 |

Из таблицы видно, что метод отличается высокой воспроизводимостью и точностью.

Разработанная методика была применена для определения благородных металлов во вторичных материалах: кеках, электролитах, шламах. В данной работе представлены результаты определения содержания элементов в кеке аффинажа золота и серебра.

На рисунке 1 приведены результаты определения содержания элементов в кеке аффинажа золота и серебра методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа.



Element AN Series Net un. C norm. C Atom. C Error

[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]

| | | | | | | |
|------------|-------------|------|-------|-------|-------|-----|
| Copper | 29 K-series | 7357 | 66.86 | 78.05 | 56.16 | 2.1 |
| Oxygen | 8 K-series | 1977 | 7.61 | 8.89 | 25.41 | 1.1 |
| Chlorine | 17 K-series | 842 | 5.38 | 6.29 | 8.11 | 0.2 |
| Aluminium | 13 K-series | 269 | 2.64 | 3.08 | 5.22 | 0.1 |
| Magnesium | 12 K-series | 137 | 1.84 | 2.15 | 4.04 | 0.1 |
| Phosphorus | 15 K-series | 59 | 0.41 | 0.48 | 0.71 | 0.0 |
| Tellurium | 52 L-series | 62 | 0.48 | 0.56 | 0.20 | 0.0 |
| Palladium | 46 L-series | 16 | 0.16 | 0.19 | 0.08 | 0.0 |
| Platinum | 78 M-series | 21 | 0.27 | 0.32 | 0.07 | 0.0 |
| Gold | 79 M-series | 11 | 0.16 | 0.18 | 0.04 | 0.0 |
| Carbon | 6 K-series | 0 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.0 |

Рисунок 1- Результаты определения содержания элементов в кеке аффинажа золота и серебра методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа.

По данным растровой электронной микроскопии следует, что основным компонентом является медь, ее содержание составляет порядка 77%. На кислород и хлор в сумме приходится в среднем 17%, а остальные 4,5-5, 0% составляют микрокомпоненты. Содержание теллура- 0,39; 0,56; 0,35 ;0,43%; в среднем 0,43%. Содержание палладия –0,20; 0,19; 0,44; 0,49%, в среднем 0,33%. Содержание – платины 0,32%, золота -0,18%.

На рисунке 2 приведен спектр рентгеноструктурного анализа фазы благородных металлов и дифрактограмма (рис.3) исходной пробы кека.

Из рисунков видно, что в исходной пробе кека присутствуют фазы золота, платины, палладия со степенью поликристалличности 17,9%. Содержание фазы Au_{0,5}Pt_{0,5} составляет 17,2%, тип структуры кубический, фаза Pd – 30,4%, тип структуры кубический, фаза Pt₃Te₄ - 52,4% тип структуры моноклинный.

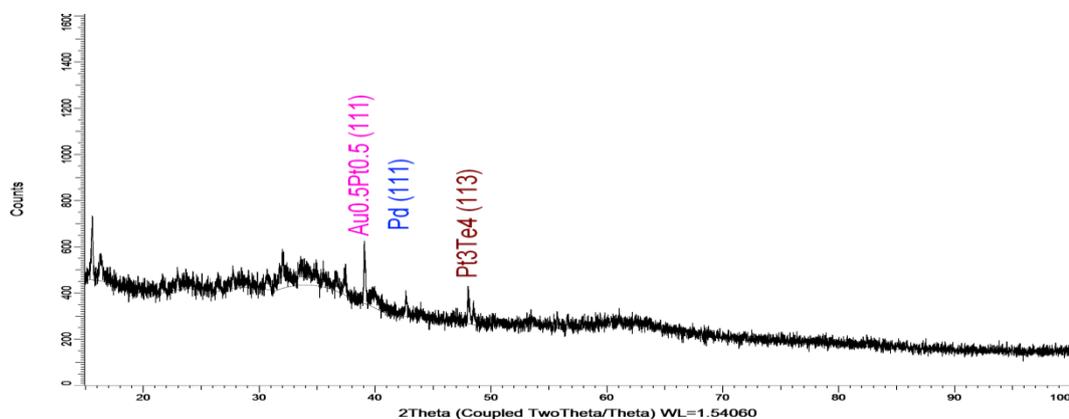


Рисунок 2. - Спектр рентгеноструктурного анализа фазы благородных металлов исходной пробы кека.

| Фаза | Тип структуры | Пространственная группа | (hkl) | 2θ | d, E | L, nm | Параметр ячейки, E | FWHM | Степень кристалличности, % | Содержание фазы, % | Volume, E ³ | Density, g/cm ³ |
|-------------------------------------|---------------|-------------------------|-------|--------|---------|-------|--------------------|-------|----------------------------|--------------------|------------------------|----------------------------|
| Au _{0.5} Pt _{0.5} | Cubic | Fm-3m(225) | 111 | 39.102 | 2.30181 | 18.33 | a=3.98260 | 0.510 | 17.9 | 17.2 | 63.17 | 20.529 |
| Pd | Cubic | Fm-3m(225) | 111 | 39.042 | 2.30525 | 18.08 | a=3.98865 | 0.517 | | 30.4 | 63.46 | 11.117 |

| | | | | | | | | | | | | |
|------------|----------------|--------------|-----|------------|-------------|------------|-------------------------------------------------------|------|--|------|------------|--------|
| Pt3Te 4 | Mono clinic | C2/m(1 2) | 113 | 48.12 7 | 1.889 15 | 154. 61 | a=12.01912, b=3.98911, c=6.90574, β=101.040ε | 0063 | | 52.4 | 325.1 5 | 11.191 |
|------------|----------------|--------------|-----|------------|-------------|------------|-------------------------------------------------------|------|--|------|------------|--------|

Содержание благородных металлов в пробах кека определялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Для статистики определения проводились для различных навесок кека: 2,1974; 3,1401; 4,0986; 5,2011г.

Метрологические характеристики измерения содержания металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии для навески кека массой 2197 мг приведены в табл.4.

Таблица 4. - Метрологические характеристики измерения содержания металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Масса навески кека 2197 мг. (n=10, p=0,95).

| Элемент | Платина | Палладий | Теллур | Золото |
|--------------------------------------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|
| $\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha S}}{\sqrt{n}}$, мг | 8,990 ± 0,004 | 6,4200 ± 0,005 | 9,720 ± 0,002 | 4,550 ± 0,006 |

Для анализа благородных металлов в объектах, в которых их содержание достаточно высоко, перспективно применение методов, комбинированных на основе твердофазной спектроскопии [4,5]. Наиболее оптимальным является комбинирование твердофазной спектроскопии с экстракцией легкоплавкими веществами. Это позволяет избежать многократного разбавления раствора с одновременным повышением селективности аналитического определения, а также разработать стандартные образцы, близкие(идентичные) по химическому составу с анализируемыми образцами.

Такие исследования проведены для ионов золота (III). Найдено, что ионы золота (III) извлекаются расплавом высших карбоновых кислот в достаточно кислой области (рН_{равн.} 4-5) количественно. Установлена прямо пропорциональная зависимость абсорбции и отражения (F(R)) твердых образцов на основе твердых экстрактов от концентрации ионов золота(III). Построены градуировочные графики определения содержания металла, рассчитаны значения коэффициента молярного поглощения. На основе последних установлено, что метод характеризуется, с одной стороны, достаточно высокой чувствительностью: в 5 мл органической фазы (4,700г твердого экстракта) можно определить 50 мкг ионов золота(III), а, с другой стороны, можно определять и большие его количества, более 1000 мкг, то есть, надежное определение золота возможно в широком интервале его концентраций. Аналогичные исследования проводятся и для платины, палладия, теллура. Установлена возможность их селективного определения в ряде вторичных материалов.

Литература

1. Лазарев А.И., Харламов И.П. Анализ металлов. М.: Металлургия. 1987. - 319с.
2. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3 / И.Е. Васильева. // Аналитика и контроль -. 2010.- Т. 14. - № 1. - С. 16-24.
3. Кубракова И.В., Варшал Г.М., Кудинова Т.Ф. Особенности атомно-абсорбционного определения благородных металлов при непосредственном внесении органических сорбентов в графитовую печь. // Ж. аналит. химии. 1987. Т. 42, № 1. С. 126-131.
4. 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. // Вест. КрасГУ. Серия естеств. науки – 2003.–№ 2. – С.123-126.
5. Иванов В.М., Ершова Н.И. Спектроскопия диффузного отражения иммобилизованных на силикагеле комплексов никеля с диметилглиоксимом и бензидиоксимом. // Вестн. МГУ. Серия химическая – 1999.– Т.40, № 2. – С.22-26.