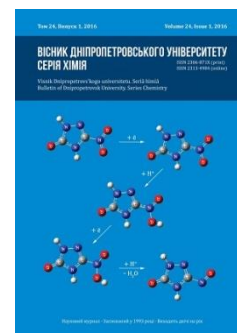




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, *e*-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 543.43:54.412.2

VISUAL TEST AND COLORIMETRIC DETERMINATION OF GOLD(III) WITH THE USE OF INDICATOR PAPER

Svetlana N. Khudyakova*, Ekaterina L. Kolesnikova, Juliya A. Kholodelshchikova
Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72 Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49010, Ukraine

Received 12 November 2015; revised 27 January 2016; accepted 12 February 2016; available online 15 August 2016

Abstract

A visual test method has been proposed for the evaluation of the gold content. It is based on the linear dependence between the length of the colored zone on an indicator paper and gold(III) concentration. Indicator paper was covered by a polymer film and was in contact with the solution tested along one edge during analysis. It was impregnated by 3-phenyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone or by precipitate of its complex with copper(II). Besides Cu(II) can be replaced by the Au(III) ion tested in the composition of this complex. The concentration ranges for Au(III) determination were equal to 0.02–2 mg·L⁻¹ or 4–590 mg·L⁻¹, respectively, in the presence of excess of the transition and noble metals. It was demonstrated the effectiveness of the dynamic preconcentration of Au(III) for the subsequent colorimetric determination on paper filter for the concentration range 0.005–0.3 mg·L⁻¹ (DL 0.02 mg·L⁻¹) by using a sample volume of 10 mL. The developed procedures were successfully utilized for the determination of gold in synthetic mixtures, in auriferous quartz (RSD < 5%), and in ore from Zyryanovsk's mine (Kazakhstan) with RSD < 8%.

Keywords: gold(III); dimercaptothiopyrone derivatives; sorption; colorimetry; reagent indicator paper; visual test determination.

ВІЗУАЛЬНО-ТЕСТОВЕ ТА КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЗОЛОТА(III) З ВИКОРИСТАННЯМ ІНДИКАТОРНОГО ПАПЕРУ

Світлана М. Худякова*, Катерина Л. Колеснікова, Юлія А. Холодельщикова
Дніпропетровський національний університет імені Олеса Гончара, просп. Гагаріна, 72,
Дніпропетровськ, 49010, Україна

Анотація

Розроблено тест-метод оцінки вмісту золота в розчинах, який ґрунтується на прямопропорційній залежності довжини забарвленої зони індикаторного паперу від концентрації золота(III). Індикаторний папір був запаяний у полімерну плівку та контактував одним кінцем з аналізованим розчином. Папір імпрегнували 3-феніл-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном або його комплексом із Cu(II). Доведено, що іони Cu(II) здатні замінюватися на іони Au(III). Інтервали визначуваних концентрацій Au(III) склали 0.02–2 мг/л або 4–590 мг/л за наявності великих надлишків кольорових або благородних металів відповідно. Продемонстровано ефективність застосування методу динамічного концентрування золота(III) для кольориметричного визначення на паперовому фільтрі в інтервалі концентрацій 0.005–0.3 мг/л із межею виявлення 0.002 мг/л у разі об'єму проби 10 мл. Розроблені методики успішно застосовано для визначення золота в штучних сумішах, золотоносному кварці ($s_r < 5\%$) і в руді Зирянівського родовища ($s_r < 8\%$).

Ключові слова: золото(III); похідні димеркаптотіопірону; сорбція; кольориметрія; реактивний індикаторний папір; візуальне тест-визначення.

*Corresponding author: tel.: +380567765934; e-mail address: khudyakova@i.ua

© 2016 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081606

ВИЗУАЛЬНО-ТЕСТОВОЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА(III) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДИКАТОРНОЙ БУМАГИ

Светлана Н. Худякова*, Екатерина Л. Колесникова, Юлия А. Холодильщикова
Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72,
Днепропетровск, 49010, Украина

Аннотация

Разработан тест-метод для оценки содержания золота в растворах, основанный на прямопропорциональной зависимости длины окрашенной зоны индикаторной бумаги от концентрации золота(III). Индикаторная бумага была запаяна в полимерную пленку и имелась возможность контакта одного из ее концов с анализируемым раствором. Бумагу импрегнировали 3-фенил-2,6-димеркапто-1,4-тиопироном или осадком его комплекса с Cu(II). Доказано, что ионы Cu(II) способны замещаться на ионы Au(III). Интервалы определяемых концентраций Au(III) составили 0.02–2 мг/л или 4–590 мг/л в присутствии больших избытков цветных или благородных металлов соответственно. Показана эффективность применения метода динамического концентрирования золота(III) для его последующего цветометрического определения на бумажном фильтре для интервала концентраций 0.005–0.3 мг/л с пределом обнаружения 0.002 мг/л при объеме пробы 10 мл. Разработанные методики успешно применены при определении золота в искусственных смесях, золотоносном кварце ($s_r < 5\%$) и в руде Зырянковского месторождения ($s_r < 8\%$).

Ключевые слова: золото(III); производные димеркаптопиона; сорбция; цветометрия; реактивная индикаторная бумага; визуальное тест-определение.

Введение

Во многих природных и промышленных образцах золото находится в ультрамалых количествах на фоне больших избытков солей цветных металлов, что требует отделения и концентрирования микрокомпонента с последующим определением гибридными или комбинированными методами [1–11].

В Украине вторичное и техногенное сырье являются важнейшими источниками драгоценных металлов (ДМ). Состав отходов очень разнообразен: наряду с ДМ присутствуют цветные металлы, а также неметаллические составляющие (керамика, стекло, пластик и др.). Технологические растворы получают на различных стадиях процессов переработки электронного лома, шлиф-порошков, конденсаторов, катализаторов, смол и других материалов с использованием соляной кислоты и царской водки. Среди методов аналитического контроля минерального и вторичного сырья, содержащего ДМ, широко применяются атомно-абсорбционная спектроскопия в пламенном (ААС) или электротермическом (ЭТААС) вариантах, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), масс-спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Несмотря на высокую чувствительность современных аналитических методов, прямое определение в технологических растворах ДМ, включая золото, в ряде случаев затруднено из-за мешающего влияния компонентов матрицы в количествах, превышающих содержание определяемого

металла на несколько порядков. При этом ААС и ИСП-МС методы требуют подачи пробы в виде раствора простого матричного состава, а растворение пробы, отделение мешающих компонентов и концентрирование занимает очень длительное время.

Одной из важнейших тенденций развития современной аналитической химии является стремление к удешевлению и упрощению процедуры анализа, что возможно за счет разработки методов и средств экспресс-контроля, к числу которых относят и тест-методы [12]. Подавляющее большинство тест-методов основано на применении твердых окрашенных сорбентов. В качестве сред для проведения реакций обнаружения применяют реагентные индикаторные бумаги (РИБ). Экспресс-тесты на их основе по номенклатуре и объему производства занимают ведущее место среди других тест-средств, однако для определения ионов ДМ в литературе описаны мало.

Известен тест-метод с применением реакции восстановления Au(III) до элементного состояния солью Мора в присутствии комплексообразующих веществ с образованием на бумаге окрашенных пятен синего цвета [13]. По диаметру пятна определяли 4–24 мкг Au(III). Возможно определение данного иона на бумажной матрице, импрегнированной диметиламинобензилиденроданином [14].

Концентрирование определяемого вещества путем пропускания определенного объема жидкой пробы через РИБ с помощью прокачивающего устройства и инструментальное детектирование цветометри-

ческих характеристик позволяют улучшить метрологические характеристики тест-методик [14; 15]. Поиск новых органических реагентов-модификаторов матрицы для преодоления основных недостатков РИБ (ограниченная избирательность аналитического реагента, малые объемы жидких проб для концентрирования микрокомпонента на бумажные фильтры) дает возможность решить данную аналитическую задачу.

Показано, что производные димеркаптопирона (DT) являются эффективными модификаторами матриц различной природы, включая бумажную. Предложены экспрессные, чувствительные и селективные методики для визуально-тестового и сорбционно-цветометрического определения, включая денситометрическое, ионов осмия, палладия, платины [16; 17]. Разработан новый гибридный органополимерный сорбент на основе метилкремниевой кислоты, модифицированной 3-метил-(или 3-фенил-)2,6-димеркапто-1,4-тиопирином (MDT или PhDT), для определения микропримесей Pd(II) в варианте индикаторной трубки [18].

Комплексообразование ионов Au(I) и Au(III) с DT описано в работах [19; 20], однако в литературе отсутствуют сведения об использовании этой аналитической реакции в тест-варианте. Цель настоящего исследования – разработка тест-метода обнаружения и определения золота(III) в растворах с использованием индикаторной матрицы, заклеенной в полимерную пленку; получение бумажных фильтров для концентрирования золота(III) и последующего цветометрического определения.

Результаты и их обсуждение

PhDT представляет собой двухосновную слабую органическую кислоту ($pK_1 = 4.5$, $pK_2 = 6.5$). Ввиду низкой растворимости в воде и повышенной способности к иммобилизации данный реагент был выбран в роли модификатора бумажной матрицы. Согласно [16] сорбцией реагента на хроматографической бумаге из его растворов в хлороформе с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л получена РИБ, окрашенная в насыщенный желтый цвет.

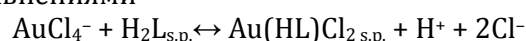
В ходе разработки тест-метода исходили из особенностей комплексообразования Au(III) с PhDT. Согласно [19; 20] в слабокислой среде (рН 2–6) образуется желтый комплекс с молярным соотношением лиганда к металлу,

равном 3:2, а из среды HCl с концентрацией 2–5 моль/л были выделены в индивидуальном виде комплексы с монодепротонированным лигандом состава $Au(HL)Cl_2$ и $Au(HL)_2Cl$, окрашенные в коричневый цвет. При этом в большом избытке реагента установлено образование комплекса $Au(HL)_3Cl$. В сернокислой среде (2–8 моль/л H_2SO_4) отмечается увеличение реакционной способности частиц $AuCl_4^-$, что приводит к образованию комплекса с полностью депротонированным лигандом состава $Au(L)Cl$ при соотношении реагирующих компонентов в растворе $Au(III):PhDT \geq 1:1$. При этом, независимо от кислотности среды, в системах Au(III)–PhDT отсутствует восстановление Au(III) до Au(I), что часто имеет место при комплексообразовании Au(III) с органическими реагентами, в том числе и твердофазными, содержащими сульфгидрильные группы.

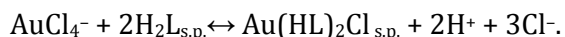
По результатам предварительных опытов установлено, что образцы РИБ, не заклеенные в пленку, после 10 с контакта с растворами Au(III) в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л в HCl (3–5 моль/л) изменяли окраску на светло-коричневую, а при увеличении концентрации Au(III) до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдалось осветление исходной желтой окраски. В случае контакта РИБ с растворами Au(III) с концентрацией от $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л на фоне H_2SO_4 (2 моль/л) или при рН 4.2 интенсивность окраски РИБ также уменьшалась по сравнению с исходной.

Визуальные эффекты, наблюдаемые на поверхности РИБ в зависимости от концентрации аналита и природы фонового электролита, связаны с комплексообразованием Au(III) с PhDT в водном растворе.

На желтых тест-полосках, запаянных в полимерную пленку и контактирующих одним концом с растворами Au(III) с концентрацией от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л в 5 М HCl, образуется контрастная реакционная зона коричневого цвета. Установлено, что ее длина в этом интервале зависит от концентрации Au(III) и изменяется от 1 до 12 мм. Учитывая, что в среде HCl (5 моль/л) единственной химической формой Au(III) является комплекс состава $AuCl_4^-$ [21], индикаторные реакции в твердой фазе (бумажной матрице) можно представить уравнениями

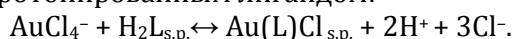


или



При контакте тест-полосок с раствором Au(III) с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л появлялась светло-желтая реакционная зона с размытой границей, и измерение ее длины было затруднено.

Образование осветленной зоны отмечали и на тест-полосках, контактирующих с $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л растворами Au(III) на фоне H_2SO_4 (2 моль/л) или при pH 4.2. В этом случае возможно образование комплекса с депротонированным лигандом:



Таким образом, оказалось возможным определение золота на тест-полоске с применением принципа осадочной хроматографии при контакте с растворами Au(III) в среде HCl. В оптимальных условиях зона РИБ, окрашенная продуктами реакции в коричневый цвет, имеет четкие границы как во влажном состоянии, так и после высушивания. При условии выдерживания тест-полосок в анализируемом растворе в течение 15–20 мин высокая контрастность твердофазной реакции и достаточно высокая степень закрепления на матрице продуктов комплексообразования позволили контролировать концентрацию Au(III) в интервале от 0.02 до 2 мг/л. При этом градуировочный график зависимости длины окрашенной зоны тест-полоски от концентрации данного иона при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ на фоне HCl удовлетворительно описывается степенной функцией (табл. 1).

Table 1
The calibration plots for the determination of Au(III) using the dependence of the length of the colored zone of the test strip (y , mm) on the Au(III) concentration (x , $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Таблица 1
Градуировочные графики для определения Au(III) по зависимости длины окрашенной зоны тест-полоски (y , мм) от концентрации (x , мг/л) Au(III)

| Parameter | Value | |
|---|-----------------------|---|
| | test stripe with PhDT | test stripe with $\text{Cu}(\text{PhDT})_2$ |
| Calibration plot ($y = f(x)$) | $y = 7.936x^{0.542}$ | $y = 0.415x^{0.806}$ |
| Concentration range ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 0.02–2 | 4–590 |
| Correlation coefficients (r^2) | 0.998 | 0.990 |
| RSD (%) ($n = 6$) | 3.6 | 4.6 |
| Limit of detection ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 0.02 | 4.0 |
| Au(III) concentration ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 0.4 | 10 |

Как правило, ДТ с халькофильными металлами образуют в широком интервале

кислотности малорастворимые интенсивно окрашенные комплексные соединения с высокой термодинамической устойчивостью. В этом случае процесс комплексообразования в растворе для многовалентных ионов протекает ступенчато и зависит от многих факторов: кислотности среды, природы заместителя в реагенте, скорости взаимодействия компонентов, избытка реагента, природы металла, посторонних ионов [22]. При этом ДТ практически не вступают в реакции с ионами Zn(II), Fe(II, III), Al(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cr(III, VI). Как и следовало ожидать, наибольшее мешающее влияние на реакцию Au(III) с твердофазным PhDT при оптимальной кислотности, отвечающей 5 M HCl, оказывали ионы Cu(II), Pd(II), Te(IV), Se(IV). На индикаторной тест-полоске появлялась реакционная зона красно-коричневого цвета после контакта с индивидуальными растворами Cu(II) или Pd(II) или коричневая – в случае Te(IV) или Se(IV).

С использованием рядов растворимости осадков можно достичь более селективного определения целевого элемента. В работах [23; 24] предложено использовать тест-полоски, импрегнированные диэтилдитиокарбаминатными комплексами Zn, Fe, Pb. Ионы металла в этих комплексах способны замещаться на другие ионы, например, Cu(II), что было использовано для высоко-селективного определения последнего в различных объектах окружающей среды. При выборе оптимального состава импрегнируемого осадка с целью расширения интервала определяемых концентраций Au(III) и повышения селективности тест-метода исходили из различий в устойчивости и растворимости соединений ионов металлов с PhDT, а также особенностей протекания реакций. При проведении исследования за основу взята методика В. Г. Амелина [23] и ее несколько видоизмененная форма [24], с учетом которой рассчитывали растворимость (S) комплексов металлов с диэтилдитиокарбаминатом и степень протекания индивидуальной реакции ($СП$), которая показывает, какое количество (%) определяемого вещества вступает в реакцию с реагентом в точке эквивалентности.

Внутрикомплексные малорастворимые соединения имеют молекулярную кристаллическую структуру и переходят в раствор как в виде ионов, так и в виде

недиссоциированных молекул. В этом случае авторы [24] использовали величину ионного произведения (ИП) образующегося малорастворимого соединения для характеристики его устойчивости. Исходя из значений данной величины для комплексов PhDT с различными катионами, оказалось возможным рассчитать ряд последовательности протекания реакций для данного реагента. При этом концентрацию (моль/л) его монодепротонированной формы [HL⁻], при которой начинает образовываться каждое малорастворимое соединение, вычисляли по формуле

$$[HL^-] = \left(\frac{ИП}{0.1} \right)^{1/z},$$

где z – заряд катиона определяемого металла.

Чем меньше величина [HL⁻], тем более устойчивый комплекс образуется. Учитывая, что осаждение иона металла протекает согласно уравнению



для каждого катиона величину $СП$ вычисляли

по формуле

$$СП = 100 - \frac{S \cdot m(V_{ал.} + V_{PhDT})}{c \cdot V_{PhDT}} 100 \%,$$

где $V_{ал.}$ – объем аликвоты раствора, содержащего катионы определяемого металла, мл; V_{PhDT} – объем раствора PhDT, мл; c – концентрация определяемого металла, моль/л; m – стехиометрический коэффициент.

В стандартных условиях $V_{ал.} = V_{реак.} = 10$ мл; $c = 0.1$ моль/л, а растворимость рассчитывали по формуле

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{ИП}{m^m n^n}}.$$

Если $СП > СП_{порог.}$, равного 99.50 %, то в точке эквивалентности произойдет количественное осаждение этого иона.

Все данные, необходимые для расчета ряда последовательности протекания реакций ионов металлов с PhDT (табл. 2), были получены с использованием ИП, рассчитанных при кислотности раствора, отвечающей 0.1 М HCl [20; 22].

Table 2

Data for the calculation of row sequence of passing of reactions of metal ions with PhDT

Таблица 2

Данные для расчета ряда последовательности протекания реакций ионов металлов с PhDT

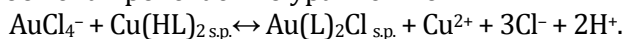
| Metal ions | Complex | The ionic product | Relative solubility, mol·L ⁻¹ | Degree of passing of reaction, % | [HL ⁻], mol·L ⁻¹ |
|------------|--------------------------------|------------------------|--|----------------------------------|---|
| Au(III) | Au(HL) ₃ | 7.08·10 ⁻⁷⁸ | 2.26·10 ⁻²⁰ | 99.9(16)55 = 100 | 4.39·10 ⁻²⁶ |
| Ag(I) | Ag(HL) | 2.82·10 ⁻¹⁸ | 1.68·10 ⁻⁹ | 99.9(4)66* | 2.82·10 ⁻¹⁷ |
| Pt(II) | Pt(HL) ₂ | 1.08·10 ⁻²¹ | 6.46·10 ⁻⁸ | 99.9(3)87 | 1.04·10 ⁻¹⁰ |
| Pd(II) | Pd(HL) ₂ | 6.19·10 ⁻²⁸ | 5.37·10 ⁻¹⁰ | 99.9(5)89 | 7.87·10 ⁻¹⁴ |
| Pb(II) | Pb(HL) ₂ | 1.06·10 ⁻¹⁶ | 3.01·10 ⁻⁶ | 99.9(2)40 | 3.26·10 ⁻⁸ |
| Cu(II) | Cu(HL) ₂ | 2.26·10 ⁻¹⁷ | 1.78·10 ⁻⁶ | 99.9(2)64 | 1.50·10 ⁻⁸ |
| Cd(II) | Cd(HL) ₂ | 1.24·10 ⁻¹⁶ | 3.14·10 ⁻⁶ | 99.9(2)37 | 3.52·10 ⁻⁸ |
| Hg(II) | Hg(HL) ₂ | 1.10·10 ⁻⁴⁰ | 3.02·10 ⁻¹⁴ | 99.9(10)39 | 3.32·10 ⁻²⁰ |
| Sn(II) | Sn(HL) ₂ | 2.33·10 ⁻²¹ | 8.35·10 ⁻⁸ | 99.9(3)83 | 1.53·10 ⁻¹⁰ |
| Bi(III) | Bi(HL) ₃ | 4.02·10 ⁻²⁸ | 6.21·10 ⁻⁸ | 99.9(3)88 | 1.62·10 ⁻⁹ |
| As(III) | As ₂ L ₃ | 2.28·10 ⁻⁵² | 1.84·10 ⁻¹¹ | 99.9(7)26 | 1.37·10 ⁻¹⁷ |
| Sb(III) | Sb(HL) ₃ | 2.77·10 ⁻³⁰ | 1.79·10 ⁻⁸ | 99.9(4)64 | 3.09·10 ⁻¹⁰ |
| As(V) | As(HL) ₅ | 2.94·10 ⁻³⁹ | 0.99·10 ⁻⁷ | 99.9(3)80 | 3.12·10 ⁻⁸ |
| Pt(IV) | Pt(HL) ₃ | 3.50·10 ⁻⁴⁰ | 6.00·10 ⁻¹¹ | 99.9(6)88 | 2.43·10 ⁻¹⁰ |
| Se(IV) | SeOH(HL) ₃ | 1.08·10 ⁻³⁵ | 7.95·10 ⁻¹⁰ | 99.9(5)84 | 4.89·10 ⁻¹² |
| Te(IV) | TeOH(HL) ₃ | 5.03·10 ⁻³² | 6.56·10 ⁻⁹ | 99.9(4)87 | 8.14·10 ⁻¹¹ |

*99.9(4)66 = 99.999966.

Согласно правилу Н. А. Тананаева превращения осадков будут происходить в сторону образования более устойчивого соединения, т. е. стоящего в ряду левее. Поскольку медь или ее ионы как макрокомпонент наиболее часто входят в состав различных объектов, включая технологические растворы переработки платиносодержащего сырья, осадок комплекса Cu(II) с PhDT использовали для импрегнирования бумажного носителя. Можно было

ожидать улучшение селективности при определении Au(III) с помощью полученной РИБ благодаря возможности образования на поверхности носителя комплексов Au(III) с такой же стехиометрией, что и осадок Cu(HL)₂, и затруднения в комплексообразовании других многовалентных ионов на фоне 5 М HCl. В этих условиях хлоридные комплексы Pt(IV) в наибольшей степени проявляют свою инертность в реакции комплексообразования с твердофазным реагентом [17].

Большинство исследований в области разработки визуальных тестовых методик с использованием как реагента ДТ выполнено для растворов с очень малыми концентрациями ДМ – от 0.005 до 45 мг/л [16–18]. В то же время содержание ДМ в технологических растворах может быть значительно больше (до 100 мг/л и выше). В случае тест-полосок, импрегнированных комплексами Cu(II) с PhDT, оказалось возможным определение бóльших концентраций Au(III): от $2 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л на фоне 5 М HCl. На красно-коричневой тест-полоске появляется контрастная светло-желтая реакционная зона. Это обусловлено разрушением комплексов Cu(II) и образованием комплексов Au(III), по-видимому, с депротонированным лигандом. Можно предположить, что в реакционной зоне РИБ на фоне HCl реакция обмена протекает по уравнению



Градуировочный график зависимости длины окрашенной зоны от концентрации Au(III) в интервале 4–590 мг/л описывается степенной функцией (табл. 1). Максимально определяемому содержанию золота отвечала длина реакционной зоны, равная 66 мм на тест-полоске длиной 80 мм.

Определению Au(III) тест-полоской, импрегнированной PhDT или его комплексами с Cu(II) не мешают значительные избытки (до 10^4 -кратного) ионов щелочных металлов, Mg(II), Al(III), Ba(II), Ca(II), Sr(II), а также хлорид-, сульфат-, ацетат- и нитрат-ионов. Проведено детектирование 0.4 мг/л и 10 мг/л Au(III) на тест-полосках, содержащих PhDT и осадок его комплекса с Cu(II) соответственно, на фоне 5 М HCl и различных избытков сопутствующих ионов (табл. 3) с относительной ошибкой от –0.5% до +5%. В случае тест-полосок, импрегнированных комплексами Cu(II), значительно улучшена селективность определения Au(III) в присутствии Pt(IV) и Cu(II).

Использование концентрирующего устройства В. Г. Амелина обеспечивает при комнатной температуре практически полную сорбцию Au(III) из 3–5 М HCl. При прокачивании раствора со скоростью 0.5 мл/мин извлекается 100 % микрокомпонента из растворов с концентрацией $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л на фильтровальной бумаге, импрегнированной комплексом Cu(II) с PhDT, с реакционной зоной диаметром 10 ± 2 мм (объем пробы 10 мл). В ходе сорбции

отмечали равномерное распределение окраски на поверхности данного бумажного носителя.

Table 3

Effect of interfering ions on visual determination of 0.4 mg·L⁻¹ or 10 mg·L⁻¹ of Au(III) ion by using of indicator paper impregnated with the PhDT or by the precipitate of its complex with copper(II) respectively

Таблица 3

Влияние сопутствующих ионов на визуальное определение 0.4 мг/л или 10 мг/л Au(III) с использованием индикаторной бумаги, импрегнированной PhDT или осадком его комплекса с Cu(II) соответственно

| Foreign ions | Tolerated ratio (mg·L ⁻¹ / mg·L ⁻¹) |
|---|--|
| Fe(III), Cd(II), Zn(II), Mn(II), Al(III) | 5000 |
| Ni(II), Co(II) | 2000 |
| Pb(II), Ag(I), Sb(III), Sn(IV), Bi(III), As(V), Tl(I), Ga(III), V(V), W(VI), Mo(VI) | 1000 |
| Cr(III, VI) | 750 |
| Rh(III), In(III), Hg(II) | 500 |
| Pt(IV) | 50 (*200) |
| Cu(II) | 0.5(*1000) |
| Pd(II), Te(IV), Se(IV) | 0.5 (*1) |

* $c_{\text{Au(III)}} = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Разработана тест-шкала для визуального определения следующих содержаний Au(III) в 10 мл раствора (мкг): 0.08; 0.2; 0.4; 2; 10; 30. С увеличением концентрации Au(III) окраска сухих образцов изменялась от розовой к желтой. При соблюдении условий хранения шкала устойчива во времени (до 6 мес). Предложенная тест-шкала может быть использована для предварительной оценки содержания ионов золота в технологических растворах для последующего инструментального определения.

Для повышения чувствительности определения Au(III) целесообразно использовать цветометрические характеристики продуктов на поверхности носителя, например, цветометрические функции: R , G , B – координаты цвета в системе RGB. По результатам их измерений были построены градуировочные графики. Наиболее чувствительной к изменению концентрации Au(III) в 5 М HCl оказалась G -координата. В интервале концентраций 0.005–9.8 мкг/мл в 10 мл пробы зависимость данной координаты цвета от исходной концентрации (c) Au(III) удовлетворительно описывается степенной функцией $y = 154.7c^{0.042}$ ($R^2 = 0.983$). В интервале концентраций 0.005–0.3 мг/л эта зависимость линейна (табл. 4); предел обнаружения (c_{min}), рассчитанный по

3s-критерию, составляет 0.002 мг/л при объеме пробы 10 мл. При концентрировании Au(III) из 10 мл исследуемого раствора результаты его определения удовлетворительно воспроизводимы ($S_r < 0.05$).

Результаты проведенного исследования положены в основу визуальных тестовых и сорбционно-цветометрической методик определения золота в искусственных смесях, моделирующих сплавы, и в золотоносном кварце (табл. 5).

Table 4
Analytical characteristics of the colorimetric method for determination of Au(III)

| Parameter | Value |
|--|---|
| Regression equation | $y = (88.45 \pm 4.27)c + (124.29 \pm 0.61)$ |
| Linear range (mg·L ⁻¹) | 0.005–0.3 |
| Correlation coefficient (r^2) | 0.994 |
| RSD (%) (n = 6)* | 4.5 |
| Limit of detection (mg·L ⁻¹) | 0.002 |
| Volume of sample (mL) | 10 |

* $c_{Au(III)} = 0.1 \text{ mg·L}^{-1}$.

Table 5
Results of the determination of aurum in various objects (n = 5, P = 0.95)

| Object | Added, mg | Test method by the length of the colored zone in RIP | Found Au, $x \pm \Delta x$ | RSD, % |
|--|-----------|--|----------------------------|--------|
| Synthetic mixture similar to the composition of lead alloy | 0.50 | Impregnated with PhDT | 0.51 ± 0.02 | 3.7 |
| | 0.75 | | 0.75 ± 0.04 | 3.8 |
| Synthetic mixture similar to the composition of dental alloy | 69.0 | Impregnated with complex of Cu(II) with PhDT | 68.1 ± 3.6 | 4.3 |
| Auriferous quartz *(1.022 ± 0.003), % and ore from Zyryanovsk's mines (Kazakhstan) | – | Sorption-colorimetric method | 0.96 ± 0.06 | 5.0 |
| *(4.60 ± 0.05), g·t ⁻¹ | – | | 4.35 ± 0.43 | 7.9 |

*determined by the assay analysis. Data were given by Federal State Unitary Enterprise Central Research Institute of Geological Prospecting for Base and Precious Metals (FSUE TsNIGRI), Russia.

Экспериментальная часть

Реагенты, растворы и аппаратура. PhDT синтезировали и очищали по методике [25]. При изготовлении РИБ в виде тест-полосок готовили раствор PhDT (0.01 моль/л) растворением соответствующей навески реагента в хлороформе квалификации «х.ч.» или в 0.3 М NaOH в термостойком стакане при медленном нагревании до 50–60°C до тех пор, пока не образуется суспендированный слой красно-оранжевого цвета. Далее смесь фильтровали в мерную колбу емкостью 50 мл, доводили полученный раствор 0.3 М NaOH до метки. Титр раствора устанавливали амперометрическим титрованием висмутом(III) [18].

Раствор золота(III) с концентрацией 0.02 моль/л готовили из $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ «ч.» растворением навески в HCl (0.1 моль/л) и стандартизовали при pH 4.2 с помощью PhDT амперометрическим методом. Силу диффузионного тока с использованием тока окисления титранта при $E = 0.7 \text{ В}$ измеряли через 15 с после прибавления очередной порции титранта, который дозировали по 0.01–0.02 мл из микробюретки емкостью 1 мл. При этом на полученной амперометрической кривой титрования присутствует единственная точка перегиба, отвечающая соотношению PhDT:Au(III) = 3:2.

Раствор меди(II) с концентрацией 0.01 моль/л готовили растворением точной навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ «х.ч.» в растворе H_2SO_4 (0.05 моль/л). Рабочие растворы меньшей концентрации готовили перед выполнением эксперимента путем разбавления.

Для поддержания определенного значения pH анализируемых растворов использовали растворы HCl, H_2SO_4 или NaOH («х.ч.»), ацетатный буферный раствор с pH 4.2. pH контролировали на иономере И-130, применяя в качестве индикаторного и электрода сравнения стеклянный и хлоридсеребряный электроды соответственно. Амперометрическое титрование проводили в системе «графитовый микроэлектрод – насыщенный каломельный электрод» с использованием гальванометра М 95.

Полноту сорбции Au(III) контролировали, сравнивая визуально и цветометрически различие окраски дополнительного бумажного индикаторного фильтра после пропускания через него фильтрата, прошедшего через реакционную зону РИБ, и данного сорбента после контакта с таким же объемом фонового

электролита. Содержание Au(III) в фильтрате, полученном после прокачивания анализа через РИБ, контролировали амперометрически ($c_{\min}=0.1$ мкг/мл в 10 мл раствора) и методом атомно-абсорбционной спектроскопии на атомно-абсорбционном спектрометре с пламенным атомизатором Karl Zeiss AAS-30 (воздушно-ацетиленовое пламя). Для определения была использована резонансная линия 242.8 нм. Построение градуировочных графиков и расчет концентраций выполняли с помощью встроенного ЭВМ-блока. В качестве градуировочных растворов использовали стандартные образцы раствора золота ГСОМ-14 производства СКБ с ОП ФХИ АН Украины (Одесса).

Приготовление тест-полосок. В качестве подвижной фазы использовали исследуемый раствор, который поднимался за счет капиллярных сил по бумажной тест-полоске размерами 3×80 мм. Для изготовления тест-полосок, импрегнированных PhDT, использовали хроматографическую бумагу FN 5, предварительно обработанную HCl (0.1 моль/л), промытую бидистиллированной водой и высушенную тепловентилятором. Бумагу нарезают в виде полос размерами 60×80 мм и импрегнировали PhDT в одну стадию, выдерживая 15 мин в хлороформном растворе реагента. Объем раствора выбирали так, чтобы он покрывал бумагу, помещенную в чашку Петри, слоем 0.5–1.0 см. Затем бумагу промывали бидистиллированной водой, высушивали тепловентилятором, разрезали на узкие полоски размерами 3×80 мм и клеивали в термоклеевую полимерную пленку «Ogacal». Длину окрашенной зоны тест-полоски измеряли миллиметровой линейкой (ГОСТ 17435-72).

При проведении анализа обрезают по 1 мм с обоих концов тест-полоски и опускают один из концов в исследуемый раствор, помещенный во флакон из-под пенициллина, на глубину 1 мм. После поднятия фронта жидкости до второго конца измеряют длину окрашенной зоны.

Импрегнирование тест-полосок комплексами Cu(II) с PhDT осуществляли в ходе последовательной пропитки хроматографической бумаги растворами Cu(II) (0.01 моль/л), PhDT (0.01 моль/л) в KOH (0.3 моль/л) с последующим промыванием полоски HCl (3 моль/л) и бидистиллированной водой. Влажные образцы были окрашены в красно-коричневый цвет, а после

высушивания изменяли окраску на розовую. При погружении в раствор HCl они вновь приобретали красно-коричневую окраску. Высушенные полоски разрезали на узкие полоски размерами 3×80 мм и клеивали в термоклеевую полимерную пленку «Ogacal». Анализ с использованием таких тест-полосок проводили согласно описанной выше методике.

Получение образцов сорбцией золота(III) бумажными фильтрами. Сорбцию Au(III) проводили в динамическом режиме. Для этой цели использовали концентрирующее устройство В. Г. Амелина [14], в котором анализируемый раствор прокачивали с помощью медицинского шприца, а также бумажные фильтры «синяя лента», импрегнированные комплексом меди с PhDT согласно описанной выше методике и нарезанные в виде кубиков размерами 20×20 мм. Использование данной бумажной матрицы имеет то преимущество, что позволяет работать с большими объемами жидких проб.

Тонкослойный концентрат Au(III) на фильтре получали пропусканием 10 мл анализа со скоростью 0.5 мл/мин через фильтрующую поверхность (реакционную зону) РИБ диаметром 10±2 мм. Полученные образцы промывали бидистиллированной водой, высушивали тепловентилятором и хранили в стеклянных бюксах в защищенном от дневного света месте.

Приготовление растворов Au(III) для построения градуировочной зависимости. Для определения Au(III) с использованием тест-полосок в мерные колбы емкостью 10 мл помещали определенные объемы исходного раствора Au(III) и разбавляли до метки раствором HCl (5 моль/л), а рабочие растворы для сорбционно-цветометрического детектирования готовили в мерных колбах на 100 мл. При построении градуировочных зависимостей каждая точка отвечала усредненным результатам измерений длины реакционной зоны или величины G-координаты цвета трех образцов РИБ, контактирующих с исследуемыми растворами, в которых содержание Au(III) было одинаковым.

Цветометрические измерения. Высушенные индикаторные фильтры, полученные после прокачивания через них анализа, сканировали при помощи планшетного сканера «Samsung SCX-4200» в цветовом режиме RGB 24 бит с разрешением 1200 dpi. С

помощью графического редактора «Adobe Photoshop CS5» (версия 12.01) выделяли область диаметром 5 мм на отсканированном изображении сухого образца для получения среднего значения G -координаты цвета, выполняли команду «Image-Histogram» и считывали среднее значение цветовых координат. Математическую обработку результатов проводили с использованием программы «Origin».

Методики определения Au в реальных объектах анализа. Сорбционно-цветометрическое определение золота в золотоносном кварце. Навеску 0.1 г нагревают в 20 мл смеси конц. HCl + HNO₃ (1:1) в течение часа. Прибавляют 5 мл конц. HCl и осторожно упаривают раствор вдвое, затем прибавляют еще 5 мл конц. HCl и вновь упаривают до объема 5–7 мл. Разбавляют дистиллированной водой и нагревают до растворения солей. Остаток, который не растворился, отфильтровывают через бумажный фильтр «синяя лента» и промывают горячим раствором HCl (1:9), а затем горячей дистиллированной водой, собирая фильтрат в мерную колбу на 100 мл. Охлажденный фильтрат в колбе доводят до метки 5 М HCl. Для определения золота отбирают аликвотную часть 1 мл, помещают в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки 5 М HCl. 10 мл полученного раствора помещают в медицинский шприц, с помощью которого пропускают аналит со скоростью 0.5 мл/мин через индикаторный фильтр. После его высушивания, сканирования и измерения величины G -координаты цвета концентрацию золота определяют по градуировочному графику.

Навеску 10 г руды нагревают в 50 мл смеси конц. HCl + HNO₃ в течение часа. Прибавляют 10 мл конц. HCl и осторожно упаривают раствор вдвое, затем прибавляют еще 10 мл конц. HCl и вновь упаривают до объема 10–15 мл. Остаток, который не растворился, отфильтровывают и промывают горячим раствором HCl (1:9), а затем горячей дистиллированной водой, собирая фильтрат в мерную колбу на 100 мл, после охлаждения раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой. Отбирают аликвотную часть 20 мл, помещают в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки 5 М HCl. 10 мл полученного раствора помещают в медицинский шприц для пропускания через индикаторный фильтр и определяют золото

как описано выше. Результаты анализа представлены в табл. 5.

Визуально-тестовое определения Au(III) в модельных смесях. К 1 мл смеси ионов металлов, содержащей 0.50 мг или 0.75 мг Au(III) (состав, близкий свинцовому сплаву, (%): Au – 0.05; Pb – 55; Sb – 15; Ag – 0.3; Ga – 0.04), прибавляют 10 мл HCl (1:1), осторожно нагревают до кипения, охлаждают и сливают раствор над осадком через бумажный фильтр «синяя лента» в мерную колбу на 100 мл, дважды повторяя эту процедуру с добавлением новой порции HCl. Охлажденный фильтрат в колбе доводят до метки дистиллированной водой. Для определения золота отбирают аликвотную часть 1 мл, помещают в мерную колбу на 10 мл и доводят до метки 5 М HCl. Тестирование Au(III) проводят в небольшом объеме полученного раствора. Тест-полоску, импрегнированную PhDT, вынимают из раствора после того, как фронт жидкости достигнет ее верхнего края. Измеряют линейкой длину окрашенной зоны и рассчитывают содержание Au(III) по уравнению или заранее построенному градуировочному графику для соответствующей тест-полоски.

К 1 мл смеси ионов Au(III), Cu(II), Ag(I), Pd(II), Pt(VI), Zn(II), которая отвечает составу стоматологического сплава (17-каратное золото, (%): Au – 69.0; Cu – 10.0; Ag – 12.5; Pd – 3.5; Pt – 3.0; Zn – 2.0), прибавляют 20 мл смеси конц. HNO₃ + HCl (1:3) и нагревают до кипения, прибавляют 5 мл конц. HCl и осторожно упаривают раствор вдвое, затем прибавляют еще 5 мл конц. HCl и вновь упаривают до объема 5–7 мл. Отфильтровывают выпавший осадок, тщательно промывают его на фильтре 5 М HCl, количественно собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 100 мл, и разбавляют до метки 5 М HCl. Для определения золота отбирают аликвотную часть 10 мл, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки 5 М HCl. Тестирование Au(III) тест-полоской, импрегнированной осадком комплексов PhDT с Cu(II), проводят согласно описанной выше методике.

Количества компонентов, вводимых в смеси, моделирующие свинцовый и стоматологический сплавы, отвечали навескам последних 1.0 г и 0.1 г соответственно. Результаты анализа искусственных смесей представлены в табл. 5.

Выводы

Показана возможность использования целлюлозной бумаги, импрегнированной фенолдимеркаптопирином, для детектирования Au(III) визуально на тест-полоске или цветометрически – на индикаторном фильтре после динамического концентрирования. Предлагаемый метод позволяет анализировать любые водные растворы, включая технологические. Разработанные методики пригодны для анализа реальных золотосодержащих объектов, просты в исполнении и экспрессны – время единичного определения составляет 20 мин, при этом пробирный анализ золоторудного сырья выполняется за 24–35 ч; селективны, экономичны, не требуют дорогостоящего оборудования и специальной квалификации исполнителя. Разработанная сорбционно-цветометрическая методика по своим метрологическим характеристикам не уступает методикам спектрофотометрического и пламенного атомно-абсорбционного определения золота. Кроме того, она на два порядка чувствительнее по сравнению со спектрофотометрическим определением.

Библиографические ссылки

- [1] Determination of ultra-trace gold in natural water by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry after in situ enrichment with thiol cotton fiber / M. Yu [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2003. – Vol. 479. – P. 225–231.
- [2] Electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry determination of gold, palladium, and platinum using chelating resin YPA4 as both extractant and chemical modifier / Y. Wu [et al.] // *Talanta.* – 2004. – Vol. 63, N 3. – P. 585–592.
- [3] Sorption and Separation of Thiocyanate Gold and Silver Complexes and Determination of Gold by Diffuse Reflectance Spectroscopy / N. V. Danilenko [et al.] // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 25, N 7. – P. 1019–1024.
- [4] Зайцев В. М. Кремнезем з ковалентно закріпленими групами пропілтіоетиламіну як адсорбент для концентрування іонів золота(III) та паладію(II) з хлоридних розчинів / В. М. Зайцев, О. П. Коноплицька, Г. М. Зайцева // *Методи і об'єкти хім. аналіза.* – 2008. – Т. 3, N 2. – С. 178–184.
- [5] Sorption-spectrometric determination of palladium and gold using silica chemically modified with dipropyl disulfide groups / V. N. Losev [et al.] // *J. of Anal. Chem.* – 2014. – Vol. 69, N 5. – P. 413–419.
- [6] A novel approach in dispersive liquid–liquid microextraction based on the use of an auxiliary solvent for adjustment of density UV–VIS spectrophotometric and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of gold based on ion pair formation / L. Kocúrová [et al.] // *Talanta.* – 2010. – Vol. 82, N 5. – P. 1958–1964.
- [7] Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-ЗТ / И. Е. Васильева [и др.] // *Аналитика и контроль.* – 2010. – Т. 14, N1. – С. 16–24.
- [8] A rapid method for the determination of gold in rocks, ores and other geological materials by F-AAS and GF-AAS after separation and preconcentration by DIBK extraction for prospecting studies / V. Balaram [et al.] // *MAPAN – J. of Metrology Society of India.* – 2012. – Vol. 27, N 2. – P. 87–95. – Way of Access: <http://dx.doi.org/-10.1007/s12647-012-0012-2>.
- [9] Атомно-абсорбционное определение золота и серебра в породах и рудах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи / Ю. А. Захаров [и др.] // *Аналитика и контроль.* – 2013. – Т. 17, N 4. – С. 414–422.
- [10] Afzali D. Flame atomic absorption spectrometry determination of trace amount of gold after separation and preconcentration onto ion-exchange polyethylenimine coated on Al₂O₃ / D. Afzali, Z. Daliri, M. A. Taher // *Arab. J. Chem.* – 2014. Vol. 7, N 5. – P. 770–774.
- [11] Determination of gold in ore samples by energy dispersive X-ray fluorescence after separation and preconcentration on polyurethane foam / C. S. Pereira [et al.] // *Microchem. J.* – Vol. 115. – P. 121–125.
- [12] Проблемы аналитической химии: в 18 т. / под ред. акад. Ю. А. Золотова. – М.: Наука, 2010. – Т. 13: Внелабораторный химический анализ. – 564 с.
- [13] Иванов В. М. Тест-метод для детектирования и определения золота и серебра / В. М. Иванов, Н. В. Ерохина // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Хим.* – 1994. – Т. 35, N 3. – С. 269–272.
- [14] Золотов Ю. А. Химические тест-методы / Ю. А. Золотов, В. М. Иванов, В. Г. Амелин. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
- [15] Вода. Индикаторные системы / В. М. Островская [и др.]. – М.: ФГУП ВТИИ, 2002. – 266 с.
- [16] Chmilenko F. A. Sorption-colorimetric and test determination of osmium in alloys and concentrates / F. A. Chmilenko, S. N. Khudyakova // *J. Anal. Chem.* – 2010. – Vol. 65, N 9. – P. 907–911.
- [17] Chmilenko F. A. Sorption pre-concentration and separation of palladium(II) and platinum(IV) for visual test and densitometric determination /

- F. A. Chmilenko, S. N. Khudyakova // J. Anal. Chem. – 2013. – Vol. 68, N 5. – P. 409–416.
- [18] Худякова С. М. Индикаторный порошок та індикаторна трубка на основі метилсилікатної кислоти з іммобілізованими похідними димеркаптотіопіроноу як тест-система на паладій(II) / С. М. Худякова, Ф. О. Чмиленко // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хім. – 2015. – Т. 23, вип. 1. – С. 31–39.
- [19] Тулюпа Ф. М. Изучение комплексобразования золота(III) с этилдимеркаптотіопирином спектрофотометрическим методом / Ф. М. Тулюпа, Т. В. Чуйко, А. М. Аришкевич // Журн. неорган. химии. – 1977. – Т. 22, N 8. – С. 2187–2191.
- [20] Чуйко Т. В. Димеркаптотіопирионы как аналитические реагенты на золото: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Чуйко Татьяна Вадимовна. – Д., 1976. – 125 с.
- [21] Aleksenko S. S. State of platinum group metals and gold in mineral acid solutions and the catalytic activity of these metals in the oxidation of N-methyldiphenylamine-4-sulfonic acid. / S. S. Aleksenko, A. P. Gumenyuk, S. P. Mushtakova // J. Anal. Chem. – 2004. – Vol. 59, N 2. – P. 185–190.
- [22] Аришкевич А. М. Димеркаптотіопирионы – новые аналитические реагенты, синтез, свойства, теория действия, применение в анализе: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.02 / Аришкевич Александр Максимович. – М., 1975. – 46 с.
- [23] Амелин В. Г. Применение в тест-методах индикаторных бумаг, содержащих малорастворимые комплексы металлов с диэтилдитиокарбаминатом / В. Г. Амелин // Журн. аналит. химии. – 1999. – Т. 54, N10. – С. 1088–1093.
- [24] Тест-определение меди(II) с использованием бумаг, пропитанных комплексами цинка и свинца с диэтилдитиокарбаминатом / Л. С. Егорова, В. К. Чеботарев, Л. В. Трабер, О. В. Варламова // Изв. Алтай. гос. ун-та. Сер. Хим. – 2008. – Т. 3, N58. – С. 57–61.
- [25] Arishkevich A. M. Synthesis of dimercaptopyrurone derivatives / A. M. Arishkevich, A. I. Danilevskaya, Yu. I. Usatenko // Chem. of Heterocyclic Comp. – 1965. – Vol. 1, N 2. – P. 151–152.
- using chelating resin YPA4 as both extractant and chemical modifier. *Talanta*, 63(3), 585–592.
- [3] Danilenko, N. V., Kononova, O. N., Kachin, S. V., Kholmogorov, A. G., Dmitrieva, Zh. V., & Plotnikova E. A. (2004). Sorption and Separation of Thiocyanate Gold and Silver Complexes and Determination of Gold by Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 25(7), 1019–1024.
- [4] Zaitsev, V. M., Konopliiska, O. P., & Zaitseva, G. M. (2008). [Silica with covalently immobilized groups of propylthioethyleamine as adsorbent for pre-concentration aurum(III) and palladium(II) ions from chlorhydric solutions]. *Metodi Ob'ekti Khim. Anal. – Methods Objects Chem. Anal.*, 3(2), 178–184 (in Ukrainian).
- [5] Losev, V. N., Borodina, E. V., Buiko, O. V., Maznyak, N. V., & Trofimchuk, A. K. (2014). Sorption-spectrometric determination of palladium and gold using silica chemically modified with dipropyl disulfide groups. *J. Anal. Chem.*, 69(5), 413–419.
- [6] Kocúrová, L., Balogh, I. S., Škráliková, J., Posta, J., & Andruch, V. (2010). A novel approach in dispersive liquid–liquid microextraction based on the use of an auxiliary solvent for adjustment of density UV–VIS spectrophotometric and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of gold based on ion pair formation. *Talanta*, 82(5), 1958–1964.
- [7] Vasilyeva, I. E., Pozhidaev, Yu. N., Vlasova, N. N., Voronkov, M. G., & Philipchenko, Yu. A. (2010). [Sorption-atomic-emission determination of gold, platinum and palladium in rocks and ores using sorbent PSTM 3T]. *Analitica i control' – Analytics and control*, 14(1), 16–24 (in Russian).
- [8] Balaram, V., Ramavati, M., Satyanarayanan, M., Sawant, S. S., Parijat, R., Subramanyam, K. S. V., Kamala, C. T., Anjaiah, K. V., & Ramesh, S. L. (2012). A rapid method for the determination of gold in rocks, ores and other geological materials by F-AAS and GF-AAS after separation and preconcentration by DIBK extraction for prospecting studies. *MAPAN – J. Metrol. Soc. India*, 27(2), 87–95. doi: 10.1007/s12647-012-0012-2
- [9] Zakharov, Yu. A., Okunev, R. V., Hasanova, S. I., Irisov, D. S., & Haibullin, R. R. (2013). [Atomic absorption determination of gold and silver in rocks and ores using double-stage probe atomization in the graphite furnace]. *Analitica i control' – Analytics and control*, 17(4), 414–422 (in Russian).
- [10] Afzali, D., Daliri, Z., & Taher, M. A. (2014). Flame atomic absorption spectrometry determination of trace amount of gold after separation and preconcentration onto ion-exchange polyethylenimine coated on Al₂O₃. *Arabian J. Chem.*, 7(5), 770–774.
- [11] Pereira, C. S., Mantovano, J. L., Ferreira, E. M. M., & Turci, C. C. (2014). Determination of gold in ore samples by energy dispersive X-ray fluorescence

References

- [1] Yu, M., Sun, D., Huang, R., Tian, W., Shen, W., Zhang, H., & Xu, N. (2003). Determination of ultra-trace gold in natural water by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry after in situ enrichment with thiol cotton fiber. *Anal. Chim. Acta*, 479, 225–231.
- [2] Wu, Y., Jiang, Z., Hu, B., & Duan, J. (2004). Electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry determination of gold, palladium, and platinum

- after separation and preconcentration on polyurethane foam. *Microchem. J.*, 115, 121–125.
- [12] Zolotov, Yu. A. (Ed.). (2010). [*Problems of analytical chemistry. Vol. 13. Chemical analysis outside a laboratory*], Moscow, Russian Federation: Nauka (in Russian).
- [13] Ivanov, V. M., & Erokhina, N. V. (1994). [Test-methods for detection and determination of gold and silver]. *Vestn. Mosk. Univ.: Khim. – Bull. Mosk. Univ.: Chem.*, 35(3), 269–272 (in Russian).
- [14] Zolotov, Yu. A., Ivanov, V. M., & Amelin, V. G. (2002). [*Chemical Tests*], Moscow, Russian Federation: Editorial URSS (in Russian).
- [15] Ostrovskaya, V. M., Zaporozhets, O. A., Budnikov, G. K., & Chernavskaya, N. M. (2002). [*Water: Indication Systems*], Moscow, Russian Federation: FGUP VTII (in Russian).
- [16] Chmilenko, F. A., & Khudyakova, S. N. (2013). Sorption-Colorimetric and Test Determination of Osmium in Alloys and Concentrates. *J. Anal. Chem.*, 65(9), 907–911.
[doi: 10.1134/S1061934810090042](https://doi.org/10.1134/S1061934810090042)
- [17] Chmilenko, F. A., & Khudyakova, S. N. (2013). Sorption pre-concentration and separation of palladium(II) and platinum(IV) for visual test and densitometric determination. *J. Anal. Chem.*, 68(5), 409–416.
[doi: 10.7868/S004445021305006X](https://doi.org/10.7868/S004445021305006X)
- [18] Khudyakova, S. N., & Chmilenko, F. A. (2015). [Indicator powder and indicator test-tube on the basis of methylsilicic acid immobilized with dimercaptothiopyrone derivatives as test system on palladium(II)]. *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim. – Bull. Dnipropetr. Univ.: Chem.*, 23(1), 30–39 (in Ukrainian). [doi: 10.15421/08152301](https://doi.org/10.15421/08152301)
- [19] Tulyupa, F. M., Chuiko, T. V., & Arishkevich, A. M. (1977). [Spectrophotometry of studying complex-formation of gold(III) with ethyldimercaptothiopyrone]. *J. Inorgan. Chem.*, 22(8), 2187–2191.
- [20] Chuiko, T. V. (1976). [*Dimercaptothiopyrones as analytical reagentson gold*] (Unpublished doctoral dissertation). Dnipropetrovsk National University, Dnipropetrovsk, Ukraine (in Russian).
- [21] Aleksenko, S. S., Gumenyuk, A. P., Mushtakova, S. P. (2004). State of platinum group metals and gold in mineral acid solutions and the catalytic activity of these metals in the oxidation of N-methyldiphenylamine-4-sulfonic acid. *J. Anal. Chem.*, 59(2), 185–190.
- [22] Arishkevich, A. M. (1975). [*Dimercaptothiopyrones – are new analytical reagents, synthesis, properties, theory of action, application in an analysis*] (Unpublished habil. doctoral dissertation). Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, Ukraine (in Russian).
- [23] Amelin, V. G. (1999). Indicator papers containing insoluble metal diethyldithiocarbamates: use in test methods. *J. Anal. Chem.*, 54(10), 963–968.
- [24] Egorova, L. S., Chebotarev, V. K., Traber, L. V., & Varlamova, O. V. (2008). [Test-determination of copper(II) with the use of the papers saturated with the complexes of zinc and lead with diethyldithiocarbamate]. *Izv. Altajskogo gos. univ.: Khim. – News Altaian State Univ.: Chem.*, 3(58), 57–61 (in Russian).
- [25] Arishkevich, A. M., Danilevskaya A.I., & Usatenko Yu. I. (1965). Synthesis of dimercaptothiopyrone derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1(2), 151–152.