

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

REDUKČNÍ STANOVENÍ ZLATA NA UHLÍKOVÉ PASTOVÉ ELEKTRODĚ POMOCÍ ROZPOUŠTĚČÍ ANALÝZY S KONSTANTNÍM PROUDEM

JIŘÍ KONVALINA* a KAREL VYTRÁS

Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, e-mail: Karel.Vytras@upce.cz

Došlo dne 3.VIII.2000

Klíčová slova: stanovení zlata, rozpouštěcí analýza, uhlíková pastová elektroda

Úvod

Stanovení zlata pomocí rozpouštěcí analýzy s konstantním proudem (CCSA podle anglické terminologie constant-current stripping analysis) je z pohledu této techniky více než zajímavé, a to hned z několika důvodů. Většina kovů bývá stanovována na elektrodě ze skelného uhlíku pokryté tenkým rtuťovým filmem, což v případě zlata vzhledem k hodnotě jeho standardního oxidačně redukčního potenciálu není realizovatelné. Ušlechtilější kovy tudíž bývají stanovovány právě na zlatých elektrodách (používají se zlaté mikroelektrody nebo skelný uhlík potažený zlatým filmem). I když prostá akumulace zlata na skelném uhlíku je u filmových elektrod běžná, její využití pro analytické účely je z hlediska špatné výtěžnosti¹ tohoto postupu nemožné. To vede autory k tomu, aby hledali jiné materiály, popřípadě modifikovali akumulaci proces na elektrodách ze skelného uhlíku.

První publikovaná práce na toto téma se zabývala stanovením zlata v průtokovém uspořádání s využitím uhlíkového a platinového vlákna jako pracovních elektrod¹. Tetrachlorozlatitanový anion byl redukován na elektrodách současně s měďnatými a rtuťnatými kationty po dobu několika málo vteřin s následnou vteřinovou reoxidací vyloučené rtuti a mědi. Akumulační krok se tak skládal z určitého počtu cyklů nutných pro nahromadění dostatečného množství kovového zlata. To bylo posléze s dobrou výtěžností reoxidováno konstantním proudem. Autoři dále srovnali oba typy elektrod a doporučili používat spíše uhlíkové vlákno z důvodu vyššího přepětí vůči vodíku a náchylnosti platiny k tvorbě intermetalických sloučenin, například s antimonem.

Při stanovení zlata v geologických vzorcích² (opět technikou CCSA) byla jako základní elektrolyt použita směs zředěných kyselin chlorovodíkové a dusičné. Samotná akumulace probíhala v tomto případě pouze v přítomnosti měďnatých

iontů bez jakýchkoliv dalších speciálních kroků v jejím průběhu s reprodukovatelností výsledků do $\pm 10\%$. Uhlíková elektroda a CCSA technika byla použita také pro stanovení zlata v elektronických součástkách (odpadech)³.

Cílem této práce je ukázat na modelových a praktických vzorcích redukční postup stanovení zlata metodou CCSA, který je založen na akumulaci zlata ve formě tetrachlorozlatitanu na uhlíkové pastové elektrodě. Tetrachlorozlatitan ochotně tvoří extrahovatelné iontové páry s lipofilními protioionty, což se hojně využívá při spektrofotometrickém stanovení zlata⁴. Takové extrakty mohou být také využity jako elektroaktivní složky membrán iontově-selektivních elektrod s kapalinovými/polymerními membránami⁵, případně může být elektroda obsahující organickou kapalinu použita jako indikační čidlo při potenciometrických titracích tetrachlorozlatitanu vhodným kationtovým čidlem⁶⁻⁸. U uhlíkové pastové elektrody obsahující trikresylfosfát se předpokládá, že tato pastová kapalina je v kyselém prostředí protonována a chlorozlatitan je na ní ve formě iontového páru akumulován⁹. Tento systém byl v nedávné minulosti použit při voltametrickém stanovení zlata v elektronických součástkách¹⁰ a posléze byl optimalizován pro použití v CCSA (cit.¹¹). Na rozdíl od výše citovaných prací je tudíž konstantní proud použit nikoliv k oxidaci, ale k redukci nahromaděného analytu (stojí za zmínku, že obecně akceptované terminologické výrazy rozpouštěcí či stripping analýza jsou v tomto případě zcela nevhodné, neboť k žádnému rozpouštění či svlékání nahromaděného analytu nedochází).

Experimentální část

Roztoky

Standardní roztok 0,01 M $[\text{AuCl}_4]^-$ byl připraven rozpouštěním odpovídající navážky $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Fluka) v 0,1 M-HCl. V průběhu práce byly používány roztoky o koncentraci $1 \cdot 10^{-4}$ M a $1 \cdot 10^{-5}$ M $[\text{AuCl}_4]^-$, které byly připravovány vždy před zahájením měření zředěním standardního roztoku deionizovanou a poté destilovanou vodou. Ta byla používána v průběhu všech experimentálních měření. Z dalších roztoků byly používány koncentrované roztoky HCl, HNO_3 , 2 M-HCl, 1 M-KF a 0,1 M-EDTA (připraveny vesměs z preparátů čistoty p.a., Lachema Brno).

Přístrojová technika

Měření byla prováděna pomocí analyzátoru PSU22 ve spojení se stanicí SAM 20 (obojí Radiometer Analytical S. A., Francie), která je osazena držákem pro elektrické míchadlo a tříelektrodový systém. Ten se skládal z uhlíkové pastové elektrody (měrná), nasycené kalomelové elektrody (srovnávací) a platinové elektrody (pomocná). Analyzátor byl řízen

* Současná adresa: Material Research and Development, Lear Corporation Czech s.r.o., Husova 1097, 334 01 Přeštice

počítačem prostřednictvím obslužného programu TAP2 TraceTalk (Radiometer Analytical S. A., Francie).

Pracovní elektroda

Uhlíková pasta byla připravena důkladným smícháním 0,25 g uhlíkového prášku CR 5 (Tesla Lanškroun) a 0,1 ml trikresylfosfátu (směs izomerů, Fluka) v porcelánové třecí misce. Vzniklý materiál byl naplněn do těla teflonového držáku¹² opatřeného pístem pro vytlačování pasty otvorem o průměru 3 mm. Použitá pasta byla po vytlačení otřena vlhkým filtračním papírem, který byl využit i pro finální přešetření nového povrchu.

Modelové vzorky

Modelové vzorky sloužily jednak k ověření teoretické výtěžnosti stanovení zlata a jednak ke zpřesnění výsledků analýz praktických vzorků. V prvním případě byly k základnímu elektrolytu 0,1 M-HCl v měrné nádobce pipetovány přídatky standardního roztoku $1,0 \cdot 10^{-5}$ M $[\text{AuCl}_4]^-$, ve druhém pak byly přídatky pipetovány k roztoku, který obsahoval reálnou matici v podobě jistého objemu mineralizátu daného vzorku.

Praktické vzorky

Obsah zlata byl stanovován ve zlatonosných zeminách, které byly upravovány k analýze dvěma způsoby. Jeden přístup představovalo vyloučení zlata roztokem lučavky královské (za studena) s následným odpipetováním určitého objemu vzniklého roztoku (po usazení materiálu) do základního elektrolytu (v tomto případě k roztoku KF, acidita byla zajištěna kyselinami obsaženými ve vyluhu). Ve druhém případě byly analyzovány dodané mineralizáty zemin, které byly připraveny rozkladem jistého množství vzorku v lučavce královské v mikrovlnném zařízení. Celkový objem měřeného roztoku byl 9 ml, což bylo nejnižší minimum pro práci v daném uspořádání.

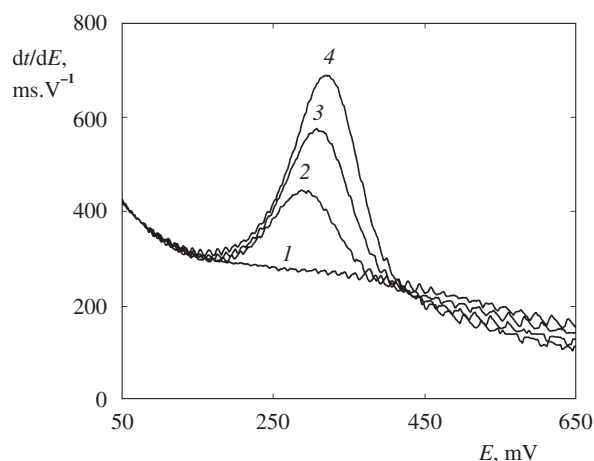
Postup měření

Čerstvě otřená pastová elektroda byla ponořena do roztoku 0,1 M-HCl. Na elektrody bylo vloženo konstantní napětí +800 mV po dobu 40 vteřin a roztok byl intenzivně míchán elektrickým míchadlem rychlostí 1500 otáček za minutu. Poté bylo míchání zastaveno a po uplynutí 10 vteřin, během nichž se roztok ustaloval, následoval záznam křivky (potenciogramu) při vloženém konstantním proudu $-3 \mu\text{A}$, přičemž sledovaný potenciálový interval byl vymezen akumulacním napětím +800 mV a koncovým potenciálem -150 mV. Takto zaznamenaná křivka sloužila k ověření správné funkce pastové elektrody a byla měřena po každém obnovení jejího povrchu (na jednom povrchu bylo finálně prováděno 5 měření: ověření funkčnosti, záznam vzorku společně se třemi standardními přídávky). Následně byly do roztoku pipetovány přídatky standardního roztoku $[\text{AuCl}_4]^-$ nebo byla zařazena měrná nádobka obsahující roztok se vzorkem. Doba akumulace u jednotlivých analýz se pohybovala v rozmezí 90 až 900 s v závislosti na koncentraci zlata v roztoku. Neznámé koncentrace byly ve všech případech vyhodnocovány metodou standardního přídatku.

Výsledky a diskuse

Optimalizované parametry popisované stanovení zlata, tak jak jsou uvedeny v předchozím odstavci, byly předmětem diskuse v dříve uveřejněných pracích^{9–11}. Jednoznačně nejdůležitějším parametrem u CCSA obecně je hodnota redukčního proudu, který nejvíce ovlivňuje výslednou citlivost stanovení. Účinná akumulace $[\text{AuCl}_4]^-$ na uhlíkové pastové elektrodě probíhá pouze v kyselém prostředí, kde dochází k protonizaci trikresylfosfátu. Díky tomu je pak možné hovořit o společném působení procesu tvorby iontových párů a extrakce na akumulaci $[\text{AuCl}_4]^-$. Jako vhodné základní elektrolyty jsou uváděny 0,1 M-HCl, popř. 0,1 M- H_2SO_4 , méně pak koncentrovanější roztoky HNO_3 , kdy dochází k nárůstu pozadí měřeného záznamu.

Před analýzou vlastních vzorků byla proměřena kontrolní výtěžnost stanovení na modelových vzorcích, jejichž příprava byla popsána výše (první typ). Typické záznamy tohoto měření (základní linie, přík modelového vzorku společně se dvěma standardními přídávky) jsou prezentovány na obr. 1. Výsledky tohoto měření jsou uvedeny v tabulce I, kde jsou uvedeny dvě hodnoty pro každé ze tří měření. První představuje koncentraci bez a druhá pak s korekcí neznámé koncentraci.

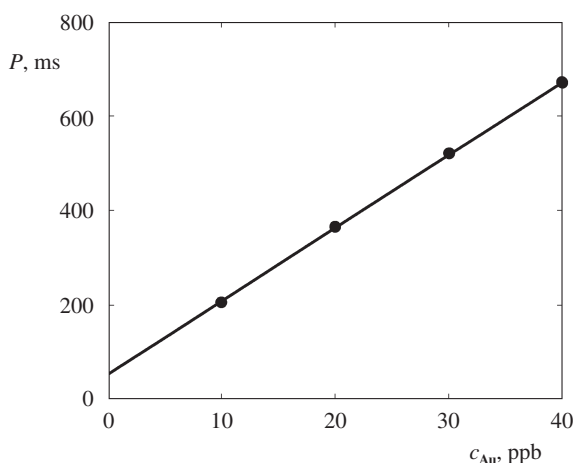


Obr. 1. Potenciogramy zaznamenané při stanovení výtěžnosti zlata v modelovém vzorku; doba akumulace 40 s, 1 – základní elektrolyt 0,1 M-HCl; 2 – testovaná koncentrace $5,0 \cdot 10^{-8}$ mol.l⁻¹; 3 – standardní přídatky 50 μl $1,0 \cdot 10^{-5}$ M $[\text{AuCl}_4]^-$; 4 – druhý standardní přídatky 50 μl $1,0 \cdot 10^{-5}$ M $[\text{AuCl}_4]^-$

Tabulka I

Výtěžnost stanovení zlata v modelovém roztoku obsahujícím $5,0 \cdot 10^{-8}$ mol.l⁻¹ $[\text{AuCl}_4]^-$

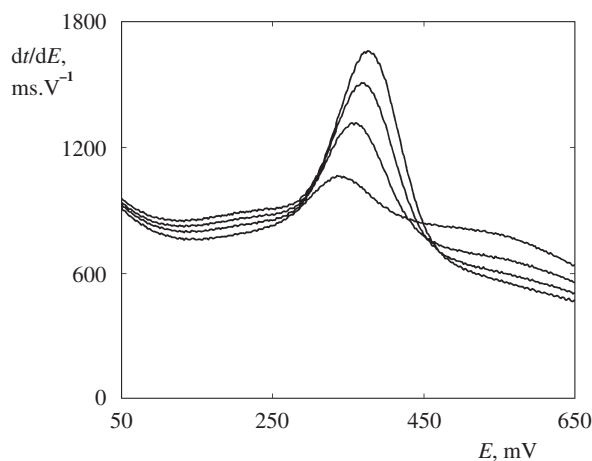
Měření	$10^8 c[\text{AuCl}_4]^-$, mol.l ⁻¹	
	bez korekce	s korekcí
1	6,20	5,12
2	5,87	5,02
3	6,05	5,01



Obr. 2. Typická kalibrační křivka zlata zaznamenaná v roztoku obsahujícím reálnou matici mineralizovaných zemín; P – plocha píku (ms), základní elektrolyt – zředěný mineralizát (HCl a HNO_3) zeminy

trance na slepý pokus, který vykazovala pracovní elektroda před přidávkou $[AuCl_4]^-$ na koncentraci $5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$. Kromě zjištění, že metoda poskytuje v ideálním případě správné a přesné výsledky (po korekci dostáváme koncentraci $(5,05 \pm 0,06) \cdot 10^{-8} \text{ M}$ na místo $(6,04 \pm 0,19) \cdot 10^{-8} \text{ M}$ před ní), byla vypočtena i reprodukovatelnost signálů, a to $\pm 6,5 \%$ a odhad detekčního limitu, který pro akumulaci čas 120 s byl $6,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ (tj. $1,2 \mu\text{g Au/l}$). Tyto výsledky byly v dobré shodě s daty zjištěnými v dřívějších měřeních.

U předložených mineralizátů zemín byl již dříve stanoven obsah zlata metodou atomové absorpční spektrometrie. Podobně byl v daných materiálech stanoven obsah mědi. Při naší experimentální práci pak bylo zjištěno, že zeminy dále obsahují jako majoritní složku železo (pravděpodobně ve formě Fe_2O_3), které bylo v roztoku přítomno ve formě Fe^{3+} . Jeho důkaz byl proveden nakápnutím vzorku na krystaly KSCN a jeho obsah se pohyboval řádově v procentech. Tudíž bylo nutné zjistit, jak mohou tyto doprovodné kovy ovlivnit samotné stanovení zlata. Při modelovém stanovení se ukázalo, že ještě stonásobný přebytek Fe^{3+} nemá vliv na pík zlata, zatímco při tisícinásobném přebytku je stanovení neproveditelné, což bylo v dobré shodě s dříve publikovanými daty¹⁰. Vliv měďnatých iontů byl při stonásobném přebytku minimální (tento přebytek pro danou situaci byl dostatečný vzhledem k obsahu mědi ve vzorcích). Vzhledem k velmi nízké koncentraci zlata bylo upuštěno od pokusů o separaci Fe^{3+} z roztoku a naopak byl hledán způsob jeho maskování přidáním vhodného činidla k základnímu elektrolytu. Jako maskovací činidla byly testovány roztoky fluoridu draselného a EDTA. U prvně jmenovaného bylo možné v jeho přítomnosti zaznamenat pík redukce Au^{III} na Au^0 při obvyklém potenciálu $\sim +330 \text{ mV}$ v příznivém potenciálovém okolí. Přídavek EDTA sice umožnil záznam píku zlata, ovšem ten se nacházel v těsné blízkosti rušivého signálu iontu Fe^{3+} , proto byl v další práci používán KF (uvedené skutečnosti jsou opět v dobré shodě s publikovanými daty). Koncentrace F^- v roztoku se pohybovala v rozmezí 0,2 až 0,4 mol.l^{-1} , a to v závislosti na množství Fe^{3+} , které se dalo



Obr. 3. Potenciogramy zaznamenané při stanovení zlata ve vzorcích zemín; signál pro samotný vzorek a vzorek se třemi standardními přídávky $25 \mu\text{l } 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M } [AuCl_4]^-$, doba akumulace 90 s

Tabulka II

Stanovení zlata ve třech vzorcích zemín po mikrovlnné mineralizaci materiálu, respektive po vyloužení v lučavce královské (hodnoty v tabulce představují průměrné koncentrace v jednotkách ppm s odhadem směrodatné odchylky pro $n = 2$)

Vzorek	Mineralizace		Vyloužení		AAS ETA
	bez korekce	s korekcí	bez korekce	s korekcí	
1	$1,75 \pm 0,09$	$1,18 \pm 0,06$	$0,99 \pm 0,03$	$0,67 \pm 0,02$	0,97
2	$0,28 \pm 0,04$	$0,19 \pm 0,03$	– ^a	– ^a	0,18
3	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a	0,12

^a Změřený signál je pod mezí stanovitelnosti

posoudit i podle zabarvení jednotlivých mineralizátů vzorků, jelikož byly všechny připraveny stejným způsobem. Samotný fluorid ani při těchto vysokých koncentracích nevykazoval žádný vliv na základní linii odezvy pracovní elektrody. Vyšší pozadí měření po zamaskování Fe^{3+} bylo způsobováno především přítomností HNO_3 v mineralizátech, popř. vyluzích, což nekomplikovalo měření jako takové, pouze vyhodnocované plochy píků byly vyšší. Proto bylo nutné provádět korekci výsledků, v tomto případě na modelová stanovení (druhý typ modelových vzorků), respektive kalibraci zlata v reálné matici mineralizátů. Extrapolací křivky na nulovou koncentraci zlata v roztoku byla zjištěna hodnota slepého pokusu a ta byla odečtena od ploch píků zaznamenaných v průběhu analýz (viz kalibrační křivka na obr. 2). Mírný pokles pozadí základní linie v místě píku mohl být dosažen rovněž částečnou neutralizací měřeného roztoku (tento krok nebyl používán, neboť nebyl nezbytně nutný k provedení analýzy). Na obr. 3 je patrný průběh analýzy mineralizátu, tj. záznam potenciogramu pro vzorek s následnými třemi standardními přídávky $[AuCl_4]^-$ (ze srovnání obr. 1 a 3 je patrný výše popsany nárůst pozadí měření

mezi modelovým roztokem 0,1 M-HCl a reálné matrice ve směsi HCl a HNO₃). V tabulce II jsou pak shrnuty dosažené výsledky z analýz jednotlivých vzorků a v případě nejkoncentrovanějšího vzorku i z výluhu materiálu lučavkou královskou za studena. Z ní vyplývá dobrá shoda korigovaných hodnot koncentrací s referenčními hodnotami stanovenými metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací. U vzorku 1 bylo možné provést stanovení jak v mineralizátu, tak ve výluhu díky dostatečné koncentraci zlata (už při 90 s době akumulace). Je patrné, že vyloužení lučavkou královskou za studena nebylo zřejmě kvantitativní, i přesto, že suspenze byla za občasného míchání ponechána v zábrusové nádobce do druhého dne. U vzorku 2 bylo nutné provádět až 6 minutové akumulace, přesto je výsledek korigovaného stanovení v dobré shodě s metodou AAS, ve výluhu se obsah nepodařilo stanovit. U vzorku 3 se nepovedlo stanovit obsah zlata ani v mineralizátu, ani ve výluhu, a to i přes 15 minut trvající akumulaci. Zaznamenaný pík byl malý a ke kvantitativnímu stanovení zlata nemohl být využit.

Závěr

Popisovaná metoda byla úspěšně aplikována na praktické stanovení zlata ve vzorcích zlatonosných zemín s jeho poměrně nízkým obsahem do 1 ppm. Jak ukázalo praktické měření, je-li koncentrace zlata v mineralizátu dostatečně vysoká, což v tomto případě bylo pouze u vzorku 1, pak lze samotnou analýzu provést během několika minut (vezmeme-li v úvahu fakt, že metoda poskytuje poněkud vyšší výsledky, a to o přibližně 40 % vlivem přirozeného pozadí měření v reálné matrici; pro srovnání jsou zde uvedeny výsledky modelového stanovení na koncentraci $5,0 \cdot 10^{-8}$ M před korekcí ($6,95 \pm 0,27$). 10^{-8} M a po ní ($4,70 \pm 0,30$). 10^{-8} M). Osvědčilo se rovněž prosté maskování Fe³⁺ přidávkem přebytku fluoridu, což rovněž zjednodušuje celé stanovení. Není totiž nutné z jakýchkoliv důvodů provádět separaci železa a riskovat tak ztrátu analytu. Lze tedy konstatovat, že navržená metoda může být doporučena pro orientační stanovení zlata jak ve zde zmiňovaných vzorcích zemín, tak i v jiných více či méně komplikovaných matricích.

Za finanční podporu této práce by autoři rádi vyjádřili poděkování Grantové agentuře České republiky (projekt č. 203/

99/0044) a Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekt č. VS-96058).

LITERATURA

1. Huiliang H., Jagner D., Renman L.: *Anal. Chim. Acta* 208, 301 (1988).
2. Canto Machado M. J., Alves Ferreira M. A.: *Estud., Notas Trab. Inst. Geol. Min. (Eng.)* 39, 99 (1997).
3. Karnaukhov A. I., Yosypchuk B. V.: *Ukr. Khim. Zh.* 56, 1287 (1990).
4. Vytřas K., Vytřasová J., Krajčířková L.: *Sb. Ved. Pr., Vys. Sk. Chem. Technol., Pardubice* 31, 71 (1974).
5. Ortuño J. A., Torrecillas M. C., Sánchez-Pedreño C.: *Quím. Anal.* 7, 311 (1988).
6. Vytřas K.: *Ion-Sel. Electrode Rev.* 7, 77 (1985).
7. Selig W. S.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 320, 562 (1985).
8. Vytřas K., Varmužová I.: *Chem. Listy* 84, 995 (1990).
9. Švancara I., Vytřas K.: *Anal. Chim. Acta* 273, 195 (1993).
10. Vytřas K., Švancara I., Renger F., Srey M., Vaňková L., Hvízdalová M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 58, 2039 (1993).
11. Vytřas K., Konvalina J.: *Electroanalysis* 10, 787 (1998).
12. Švancara I., Vytřas K.: *Chem. Listy* 88, 138 (1994).

J. Konvalina and K. Vytřas (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice*): **Reductive Determination of Gold at Carbon Paste Electrode Using Constant-Current Stripping Analysis**

The paper deals with the reductive determination of gold in soil samples at the carbon paste electrode with tricesyl phosphate using constant-current stripping analysis. Gold was accumulated at a potential of +800 mV as tetrachloroaurate and then reduced at a constant current ($-3 \mu\text{A}$) to Au(0). The interference of Fe(III) present in mineralized samples in large excess was overcome by addition of a fluoride to the measured solution. The standard addition method was used to evaluate unknown concentrations. Precision of the method was checked by determination of recovery of Au spiked into the real matrix. A comparison of the results with those obtained by AAS showed no statistically significant differences.