

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.211/215+546.719

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
 РЕНИЯ ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ АКРИФЛАВИНОМ

В. М. ТАРАЯН и А. Г. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

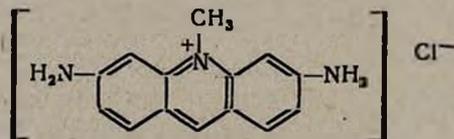
Поступило 7 II 1973

Исследовано взаимодействие перренат-иона с катионом акридинового красителя акрифлавина (АФ). При оптимальной кислотности водной фазы (рН 2,0—7,0 по  $H_3PO_4$ ) перренат-ион практически полностью переходит в органическую фазу однократной экстракцией. Подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается до 20 мкг/10 мл экстрагирующей бинарной смеси (1,2-дихлорэтан : ацетон=4 : 1). Величина кажущегося коэффициента мольного погашения экстракта равна  $4,2 \cdot 10^4$ .

Перренат-ион взаимодействует с катионом АФ в мольном отношении 1:1. Изучено влияние сопутствующих элементов: молибдена, ванадия и вольфрама на избирательность экстракции соединения рения.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 1.

Ранее был разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения микрограммовых количеств рения основным красителем акридинового ряда—акридиновым оранжевым [1]. Данное исследование посвящено изучению возможностей применения (для той же цели) аналога акридинового оранжевого—основного красителя акрифлавина (триафлавина—АФ).



Экспериментальная часть

Запасной  $5,4 \cdot 10^{-3}$  М водный раствор перрената аммония готовили из дважды перекристаллизованной соли. Использовали  $2 \cdot 10^{-3}$  М водный раствор АФ.

Органические растворители: 1,2 дихлорэтан, ацетилацетон и ацетон предварительно перегоняли. Измерения оптических плотностей экстрактов образующегося трехкомпонентного соединения проводили на

спектрофотометре СФ-4А. Равновесные значения рН водной фазы измеряли на потенциометре ЛПУ-01.

Из апробированных растворителей в качестве экстрагентов наиболее пригодными оказались бинарные смеси дихлорэтана с ацетилацетоном или ацетоном, извлекающие ионный ассоциат рения и почти не извлекающие простую соль реагента (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость оптической плотности экстрактов от состава экстрагирующей смеси и природы кислоты в водной фазе\*,  
 $[ReO_4^-] = 5,4 \cdot 10^{-6}$  М,  $[АФ] = 1,9 \cdot 10^{-4}$  М, рН 2,0

Среда	Экстрагирующая смесь	$A_0$	$A$
$H_3PO_4$	1,2-Дихлорэтан : ацетилацетон, 9,5 : 0,5	0,035	0,17
	1,2-Дихлорэтан : ацетилацетон, 9,0 : 1,0	0,072	0,20
	1,2-Дихлорэтан : ацетилацетон, 4,0 : 1,0	0,090	0,23
$H_3PO_4$	1,2-Дихлорэтан : ацетон, 9,5 : 0,5	0,025	0,14
	1,2-Дихлорэтан : ацетон, 9,0 : 1,0	0,045	0,17
	1,2-Дихлорэтан : ацетон, 4,0 : 1,0	0,036	0,23
$H_2SO_4$	1,2-Дихлорэтан : ацетон, 9,5 : 0,5	0,025	0,14
	1,2-Дихлорэтан : ацетон, 9,0 : 1,0	0,030	0,20
	1,2-Дихлорэтан : ацетон, 4,0 : 1,0	0,050	0,22
HCl	1,2-Дихлорэтан : ацетон, 9,5 : 0,5	0,025	0,15
	1,2-Дихлорэтан : ацетон, 9,0 : 1,0	0,060	0,14
	1,2-Дихлорэтан : ацетон, 4,0 : 1,0	0,020	0,14

\*  $A_0$  — оптическая плотность „холостого“ опыта, измеренная по отношению к экстрагенту.

$A$  — оптическая плотность экстракта ионного ассоциата, измеренная по отношению к „холостому“ опыту.

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что наибольшее извлечение образующегося соединения рения как из фосфорнокислой, так и из сернокислой и солянокислой водных фаз наблюдается при соотношении дихлорэтан : ацетилацетон = 4:1 и дихлорэтан:ацетон = 4:1.

Спектр поглощения экстракта ионного ассоциата при его извлечении из фосфорнокислой, сернокислой и солянокислой водных фаз идентичен, и максимум светопоглощения (независимо от природы кислоты и состава экстрагирующей смеси) наблюдается при одной и той же длине волны—465 нм (рис. 1).

Для выяснения оптимальных условий экстракции была исследована зависимость оптической плотности экстракта от кислотности водной фазы (рис. 2).

Кривые а,б,в на рис. 2 характеризуют зависимость экстракции соединения рения упомянутыми экстрагирующими смесями от кислотности водной фазы. Образование и экстракция соединения рения и извлечение простой соли красителя зависят как от кислотности водной фазы, так и от природы кислоты. Наиболее широкая область оптимальной

кислотности наблюдается при экстракции из фосфорнокислой среды (рН 2,0—7,0).

В области оптимальной кислотности максимальная оптическая плотность экстрактов образующегося соединения одна и та же независимо от природы кислоты в водной фазе.

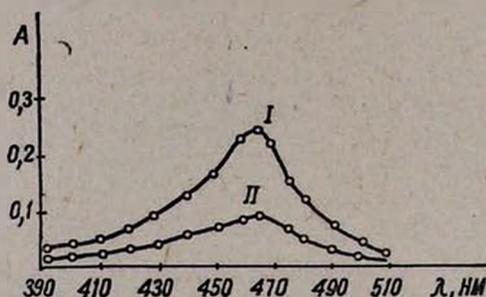


Рис. 1. Спектры поглощения экстрактов в среде  $H_3PO_4$ : I — перренат-иона с АФ; II — холодного раствора.  $[ReO_4^-] = 5,4 \cdot 10^{-6}$  М;  $[АФ] = 1,9 \cdot 10^{-4}$  М; рН 2,0;  $v_{орг} = v_{вод} = 10$  мл.

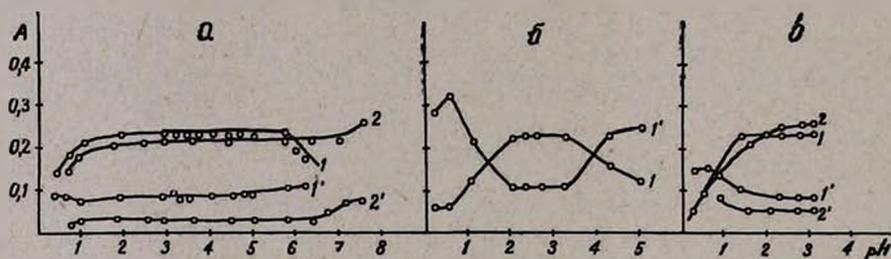


Рис. 2. Влияние кислотности на экстракцию ионного ассоциата перренат-иона с АФ в среде: а— $H_3PO_4$ ; б— $HCl$ ; в— $H_2SO_4$ . 1—Ацетилацетон: 1,2-дихлорэтан, 1:4; 2—ацетон: 1,2-дихлорэтан, 1:4. 1' и 2' — холодные растворы  $[АФ] = 1,9 \cdot 10^{-4}$  М;  $[ReO_4^-] = 5,4 \cdot 10^{-6}$  М.

Замена ацетилацетона в экстрагирующей смеси на ацетон снижает оптическую плотность экстрактов «холодых» проб.

Для достижения постоянной оптической плотности достаточно добавить 1 мл  $1,9 \cdot 10^{-3}$  М водного раствора АФ ( $1,9 \cdot 10^{-4}$  М концентрация в конечном объеме водной фазы) (рис. 3).

В найденных оптимальных условиях кислотности и концентрации реагента равновесие в исследуемой двухфазной системе устанавливается при встряхивании в течение 1 мин. ( $v_{вод} = v_{орг} = 10$  мл). Достаточно высокий коэффициент распределения ионного ассоциата между органической и водной фазами позволяет однократной экстракцией практически количественно перевести рений в органическую фазу. Оптическая плотность исследуемых экстрактов устойчива в течение суток.

Подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается до 20 мкг/10 мл экстракта.

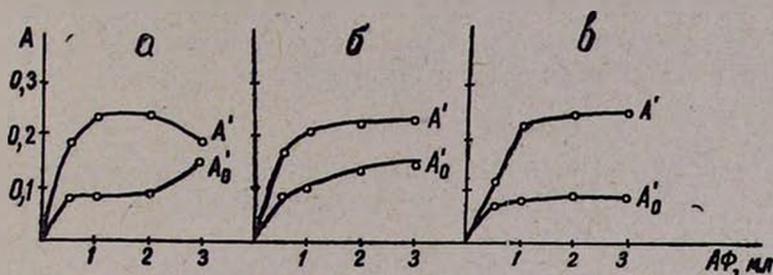


Рис. 3. Влияние концентрации реагента на оптическую плотность экстракта в среде: а —  $H_3PO_4$ ; б —  $HCl$ ; в —  $H_2SO_4$ ;  $A_0$  — холодного опыта;  $A'$  — соединения перренат-иона с АФ.  $[AF] = 1,9 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[ReO_4^-] = 5,4 \cdot 10^{-6} M$ .

На основании данных калибровочного графика найдены средние значения кажущихся коэффициентов мольного светопоглощения экстрактов образующегося ионного ассоциата ( $\bar{\Sigma} = 4,22 \cdot 10^4 \pm 1,8 \cdot 10^3$ ).

В избранных оптимальных условиях была определена избирательность экстракционного извлечения соединения рения соответствующей экстрагирующей смесью. Как известно, избирательность определения рения в природных объектах повышается при вскрытии ренийсодержащих проб спеканием с окисью кальция. В этих условиях ввиду заметной щелочности водной вытяжки в нее переходят молибдат-, вольфрамат- и ванадат-ионы. Поэтому избирательность экстракции рения в виде его ионного ассоциата с АФ была определена по отношению к перечисленным анионам (табл. 2).

Таблица 2

Избирательность экстракции перрената АФ  
 $[Re^{VII}] = 1 \text{ мкг/10 мл водной фазы, } V_{\text{вод}} = V_{\text{орг}} = 10 \text{ мл}$

Среда	Экстрагент	Добавлено, мкг		
		Mo (VI)	V (V)	W (VI)
$H_3PO_4$	1,2-Дихлорэтан—ацетил-ацетон, 4:1	20	7	4
	1,2-Дихлорэтан—ацетон	20	15	14
$H_2SO_4$	1,2-Дихлорэтан—ацетон	30	20	30

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что избирательность по отношению к вольфраму и ванадию в фосфорнокислой среде повышается при экстрагировании бинарной смесью 1,2-дихлорэтан-ацетон. Серно-кислая среда способствует дальнейшему повышению избирательности и по отношению к молибдену.

*Ход определения.* К раствору рения в делительной воронке добавляют 1 мл  $1,9 \cdot 10^{-3}$  М водного раствора АФ, затем разбавляют соответствующим буферным раствором до 10 мл, добавляют 10 мл экстрагента, взбалтывают в течение 1 мин., отделяют органический слой и измеряют оптическую плотность при соответствующей длине волны.

**ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՐՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ  
ՀԻՄՆԱՑԻՆ ՆԵՐԿ ԱԿՐԻՖԼԱՎԻՆՈՎ**

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ա. Գ. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ

*Հետազոտվել է հիմնային ներկ ակրիֆլավինի հետ պերոննատ իոնի փոխազդումը:*

*Ջրային շերտի օպտիմալ թթվության պայմաններում (pH=2,0—7,0 ըստ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-ի) պերոննատը միանվագ էքստրակցիայով գործնականորեն լրիվ անցնում է օրգանական շերտը:*

*Բերի օրենքին ենթակա լինելը դիտվում է դիֆլորէթան:ացետոն, 4:1 քի-նար խառնուրդում մինչև 20 մկգ Re/10 մլ:*

*Լուսակլանման թվացող մոլային գործակցի արժեքն է  $\bar{\Sigma}_{405} = 4,22 \cdot 10^4$ , Ռսոսմնասիրված է ուղեկցող տարրերի՝ մոլիբդենի, վանադիումի, վոլֆրամի փոխազդումը ռենիումի համակարգի էքստրակցիայի ընտրողականության վրա:*

**EXTRACTION-ABSORPTION DETERMINATION OF RHENIUM  
WITH BASIC DYE ACRIFLAVINE**

V. M. TARAYAN and A. G. GAIBAKIAN

A method for the determination of microgram amounts of rhenium has been worked out, based on the measurement of intensity of absorbed light by acriflavine perrenat 1,2-dichlorethan: acetone (4:1) extracts. Extraction of perrenate with acriflavine from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl solutions has been studied. The apparent molar extraction coefficient is found to be equal to  $4,22 \cdot 10^4$ . The effect of accompanying foreign elements on the selective extraction of rhenium has been studied.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. В. М. Тараян, А. Г. Гайбакян, Арм. хим. ж., 23, 895 (1970).