ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVII, № 11, 1974

УДК 543+546.719

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ—АКРИДИНОВЫМ ЖЕЛТЫМ

В. М. ТАРАЯН и А. Г. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

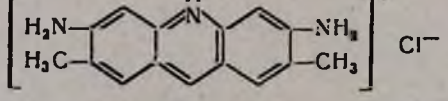
Поступило 10 VII 1974

Предложен метод экстракционно-абсорбциометрического определения рения акридиновым желтым (АЖ). В качестве экстрагента применена смесь дихлорэтан: ацетон (1:1). При оптимальной кислотности водной фазы (pH=2,3—5,3 по H_3PO_4) перренат АЖ практически переходит в органическую фазу. Подчиняемость закону Бера соблюдается в интервале 1—20 *мкг* Re в 5 *мл* экстракта. Перренат-ион взаимодействует с катионом АЖ в мольном отношении 1:1. Изучено влияние молибдена, ванадия, вольфрама на избирательность экстракции перрената АЖ.

Рис. 4, табл. 2, библ. ссылок 4.

Ранее были разработаны экстракционно-абсорбциометрические и экстракционно-флуориметрические методы определения микрограммовых количеств рения основными красителями акридинового ряда—акридиновым оранжевым и акрифлавином [1—4].

Данное исследование посвящено изучению возможностей применения аналога акридинового оранжевого и акрифлавина—основного красителя—акридинового желтого (АЖ).



Экспериментальная часть

Запасной $5{,}4\cdot10^{-3}$ М водный раствор перрената аммония готовили из дважды перекристаллизованной соли. Измерения оптических плотностей экстрактов образующегося трехкомпонентного соединения проводили на спектрометре СФ-4А. Равновесные значения pH водной фазы измеряли на потенциометре ЛПУ-01. Из апробированных растворителей в качестве экстрагентов наиболее пригодными оказались бинарные смеси дихлорэтана с 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 $[ReO_4^-] = 1{,}08 \cdot 10^{-5}$ М, [АЖ] $= 1{,}92 \cdot 10^{-4}$ М, pH = 3

Среда	Экстрагирующая смесь		A_0	A
H_3PO_4	Дихлорэтан : ацетон	9 : 1	0,007	0,106
	"	8 : 2	0,033	0,160
	"	6 : 4	0,040	0,160
	"	5 : 5	0,048	0,185
H_2SO_4	Дихлорэтан : ацетон	9 : 1	0,033	0,09
	"	8 : 2	0,039	0,155
	"	1 : 4	0,048	0,170
	"	5 : 5	0,065	0,180
HCl	Дихлорэтан : ацетон	9 : 1	0,025	0,105
	"	8 : 2	0,033	0,150
	"	6 : 4	0,032	0,166
	"	5 : 5	0,040	0,200

* A_0 — оптическая плотность „холостого" опыта, измеренная по отношению к органическому растворителю; A — оптическая плотность экстракта ионного ассоциата, измеренная по отношению к „холостому" опыту.

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что независимо от природы кислоты наибольшее извлечение образующегося соединения рения наблюдается при соотношении дихлорэтан: ацетон = 1 · 1.

Спектр поглощения экстракта перрената АЖ, полученного из фосфорнокислой водной фазы, приведен на рис. 1.

Максимум светопоглощения наблюдается при 455—460 *нм*, где поглощение «холостого» опыта незначительно.

Для выяснения оптимальных условий экстракции была исследована зависимость оптической плотности дихлорэтан-ацетоновых экстрактов перрената АЖ от кислотности водной фазы (рис. 2).

Постоянная и максимальная оптическая плотность экстракта перрената АЖ достигается при извлечении из фосфорнокислой водной фазы (pH 2,3—5,3). В условиях оптимальной кислотности однократная экстракция достаточна для практически полного извлечения рения. Фактор извлечения равен 0,92. Экстракты соединения перрената АЖ, как и экстракты «холостых» проб, устойчивы в течение 1 рабочего дня. Для достижения постоянной оптической плотности достаточно 2 *мл* $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ М водного раствора акридинового желтого в 5 *мл* водной фазы. В найденных оптимальных условиях кислотности и концентрации реагента равновесие в исследуемой двухфазной системе устанавливается при встряхивании в течение 1 мин. Подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается до 20 *мкг* рения в 50 *мл* экстракта.

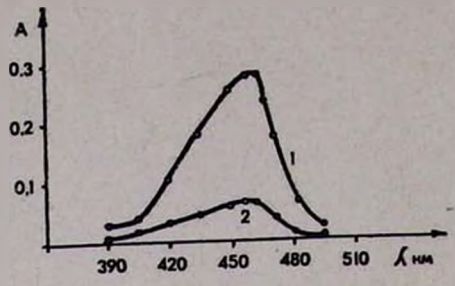


Рис. 1. Спектры поглощения дихлорэтан-ацетоновых экстрактов: 1 — перрената АЖ; 2 — „холостого" опыта.

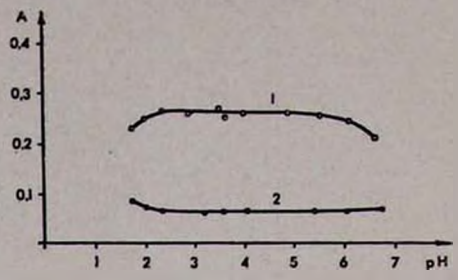


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов от кислотности водной фазы: 1 — перрената АЖ; 2 — „холостого" опыта; $[Re] = 1{,}08 \cdot 10^{-5}$ М, $[АЖ] = 1{,}92 \cdot 10^{-4}$ М. $V_{орг.} = V_{вод.} = 5$ *мл*, $\lambda = 455$ *нм*, $b = 5$ *мм*.

На основании данных калибровочного графика было найдено среднее значение кажущегося коэффициента мольного светопоглощения для экстракта перрената АЖ при $\lambda_{455} = 3{,}5 \cdot 10^4$. Соотношение компонентов в перренате АЖ определено методом изомольных серий с применением экстракции (рис. 3) и методом «сдвига равновесия» (рис. 4). В логарифмических координатах зависимость образования исследуемого соединения от концентрации красителя и перренат-иона носит линейный характер и тангенс угла наклона близок к единице.

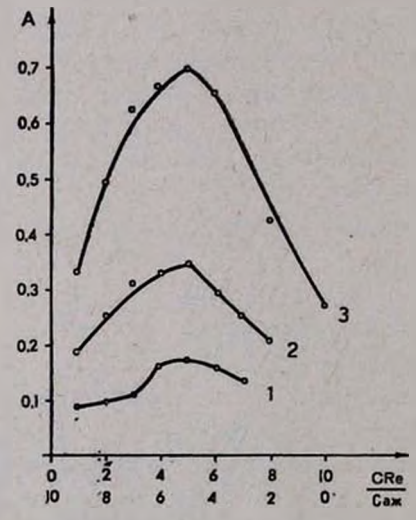


Рис. 3. Изомольная серия растворов перренат-иона и АЖ $\lambda = 455$ *нм*, $b = 5$ *мм*. Общая мольная концентрация: 1 — $4{,}03 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — $8{,}06 \cdot 10^{-5}$ М; 3 — $1{,}30 \cdot 10^{-4}$ М.

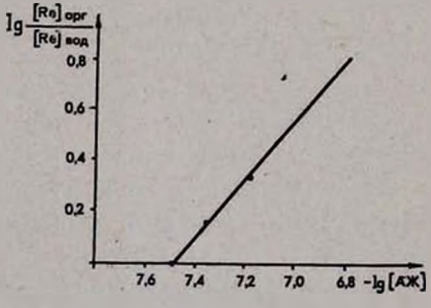


Рис. 4. Логарифмический график зависимости образования ассоциата перрената от концентрации АЖ. $[Re]_{орг.}$ — концентрация соединения перрената АЖ в органической фазе; $[Re]_{вод.}$ — концентрация перрената АЖ в водной фазе; [АЖ] — равновесная концентрация АЖ в водной фазе.

Из приведенных данных следует, что перренат-анион вступает в реакцию с катионом АЖ в мольном отношении 1:1. Установлена избирательность экстракции рения в оптимальных условиях для экстракционно-абсорбциометрического его определения. Специфика вскрытия рений-содержащих проб, т. е. предварительное спекание с окисью кальция в окислительной атмосфере и т. д., способствует удалению основной массы мешающих элементов. Поэтому избирательность экстракции перрената АЖ была исследована при наличии в водной фазе только молибдена, вольфрама и ванадия (табл. 2).

Таблица 2

Избирательность экстракционно-абсорбциометрического определения рения АЖ ($C_{Re} = 10$ *мкг*/5 *мл*)

Элемент	Кол-во, *мкг*
Mo (VI)	75
V (V)	30
W (VI)	40

Ход определения. К раствору рения добавляли 1 *мл* $9{,}6 \cdot 10^{-4}$ М водного раствора АЖ, разбавляли соответствующим фосфатным буфером до 5 *мл* и экстрагировали 1 раз 5 *мл* смеси 1,2-дихлорэтан:ацетон (1:1). После разделения фаз объем органической фазы доводили указанной смесью до 5 *мл* и фотометрировали при длине волны 455 *нм* против «холостого» опыта.

ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ–ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆՐԿԱՆՅՈՒԹ ԱԿՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԴԵՂԻՆՈՎ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ա. Գ. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ

Առաջարկված է ռենիումի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշման եղանակ ակրիդինային դեղինով. Ուսումնասիրված է մոլիբդենի, վանադիումի և վոլֆրամի ազդեցությունը ակրիդինային դեղինով պերռենատի էքստրակցիայի ընտրողականության վրա։

EXTRACTION-ABSORBTIONAL DETERMINATION OF RHENIUM WITH THE BASIC DYE ACRIDIN-YELLOW

V. M. TARAYAN and A. G. GAIBAKIAN

A method for the determination of microgramm amounts of rhenium has been worked out based on the measurement of the absorbed light

intensity by acridin-yellow perrhenate with 1,2-dichloroethane : acetone (1 : 1) extracts.

The extraction of perrhenate with acridin-yellow from phosphoric, sulphuric and hydrochloric solutions has been studied. The appearent molar extraction coefficient is found to be equal to $3{,}5 \cdot 10^4$.

The effect of accompanying foreign elements on the selective extraction of rhenium has been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. М. Тараян, А. Г. Гайбакян,* Арм. хим, ж., 23, 895 (1970).
2. *Л. А. Григорян, А. Г. Гайбакян В. М. Тараян,* ДАН Арм. ССР, 54, 229 (1972).
3. *Л. А. Григорян, А. Г. Гайбакян, В. М. Тараян,* Зав. лаб. 40, 136 (1974).
4. *В. М. Тараян, А. Г. Гайбакян,* Арм. хим. ж., 26, 812 (1973).