

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ РОДАМИНОМ С

Л. А. ГРИГОРЯН, С. П. ЛЕБЕДЕВА и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 XII 1974

Разработан экстракционно-флуориметрический метод определения микрограммовых количества рения основным красителем—родамином С (RC). В основу метода положено измерение яркости флуоресценции изобутил.ацетат-бензольных экстрактов соединения перренат-иона с родамином С. Чувствительность определения 0,002 мкг Re/1 мл. Метод отличается простотой, высокой избирательностью и применен к определению рения в медно-молибденовых рудах.

Рис. 3. табл. 3, ссылок 3.

Ранее при исследовании взаимодействия перренат-иона с ксантеновым красителем RC было установлено, что этот реагент при экстрагировании бензолом из серноокислых и фосфорноокислых растворов образует с кислородным анионом Re (VII) непрочное соединение [1,2].

Извлечение рения проводят обычно из растворов, не содержащих галогенидов и других анионов, самостоятельно образующих экстрагируемые соединения с красителем или способных выполнить роль лиганда по отношению к элементам, содержащимся в анализируемой пробе. Это позволяет применять красители группы родаминов в сравнительно слабо-кислых растворах (экстрагирование сульфатов и фосфатов красителей относительно невелико) и обеспечивает довольно высокую избирательность определения [3]. Одновременно известно, что равновесие $\text{ReO}_4^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ReO}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$ заметно зависит от кислотности исследуемого раствора и стабилизация перренат-иона обеспечивается в слабо-кислых или нейтральных забуферированных растворах. Исходя из вышеуказанного, была предпринята попытка выяснить влияние кислотности и природы органического растворителя на экстракцию перренат-иона основным красителем RC и тем самым выяснить возможность разработки экстракционно-флуориметрического определения рения RC.

Экспериментальная часть

Запасной раствор рения (VII) готовили растворением навески перрената натрия в дистиллированной воде, титр его устанавливали гравиметрически.

метрически в виде перрената тетрафениларсония. Раствор реагента-красителя получали растворением соответствующей навески в дистиллированной воде. Равновесные значения рН измеряли стеклянным электродом на рН-метре ЛПИУ-01. Кислотность водной фазы регулировали серной или фосфорной кислотой. Во всех опытах объемы водной и органической фаз были равны $V_v = V_o = 5$ мл.

Таблица 1

Выбор органического растворителя для извлечения перрената RC

$\lambda = 560$ нм, $[Re] = 10$ мкг/5 мл, $[RC] = 1,7 \cdot 10^{-3}$ М

Органический растворитель	H ₂ SO ₄ , 5 н		H ₂ SO ₄ , 1 н		H ₂ SO ₄ , рН 0,7		H ₃ PO ₄ , рН 0,8	
	Ахол.	Адиф.	Ахол.	Адиф.	Ахол.	Адиф.	Ахол.	Адиф.
Бензол	0,010	0,007	0,017	0,028	0,025	0,033	0,090	0,040
Толуол	0,010	0,004	0,017	0,016	0,020	0,013	0,080	0,020
о-Ксилол	не экс.	—	0,017	0,013	0,020	0,015	0,077	0,008
Бутилацетат	0,055	0,035	0,150	0,185	0,100	0,250	0,065	0,295
Изобутилацетат	0,075	0	0,165	0,100	0,200	0,250	0,380	0,295
Этилацетат	0,420	0,040	1,550	0,200	1,020	0,380	0,307	0,363
Трихлорэтилен	0,067	0,033	0,105	0,095	0,210	0,030	0,042	0,125
Изобутилацетат—бензол = 1 : 1	0,085	0,015	0,117	0,133	0,137	0,203	0,020	0,200
Изобутилацетат—бензол = 2 : 1	0,055	0,025	0,117	0,093	0,198	0,142	0,270	0,345

Был опробирован ряд органических растворителей и их смесей (табл. 1). Изучение зависимости экстракции перрената RC от природы экстрагента показывает, что с увеличением диэлектрической проницаемости (ДП) органического растворителя повышается извлечение образующегося ионного ассоциата. Аналогично изменяется и экстрагируемость простой соли красителя. Из чистых растворителей наиболее подходящим экстрагентом оказался бутилацетат (в фосфорнокислой среде).

Экстрагируемость перрената заметно повышается при использовании некоторых бинарных смесей растворителей, т. е. при прибавлении к малополярным растворителям с более высокой ДП. Наилучшей бинарной смесью оказалась изобъемная смесь изобутилацетат-бензола в той же среде, поскольку она, хорошо экстрагируя образующееся трехкомпонентное соединение, обеспечивает наибольшую чувствительность определения и относительно мало извлекает простую соль красителя. Фактор извлечения, определенный методом реэкстракции [3], оказался равным 0,73. Экстракт обладает яркой желто-оранжевой флуоресценцией и максимумы спектров его поглощения и флуоресценции наблюдаются при 560 и 590 нм, соответственно.

Суммарную яркость флуоресценции изобутилацетат-бензольных экстрактов измеряли на флуориметре, сконструированном по несколь-

ко видоизмененной схеме объективного флуориметра ФО-1. Флуоресценцию возбуждали лампой накаливания (8 в, 25 вт) и регистрировали фотоумножителем ФЭУ-38. В качестве первичного светофильтра применяли образцовые стекла СЗС-22+ЖС-17, а вторичного—2ХОС-13.

На кривой зависимости дифференциальной яркости флуоресценции экстрактов от кислотности фосфорнокислой водной фазы максимальные и постоянные значения наблюдаются в интервале рН 0,75—1,3 (рис. 1).

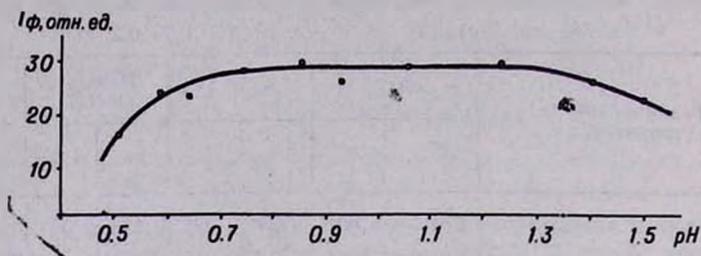


Рис. 1. Влияние кислотности водной фазы на яркость флуоресценции экстрактов перрената роданина С. Снято относительно холостого $[Re]=0,4$ мкг/мл, $[RC]=8,4 \cdot 10^{-3}$ М, $b=1$ см.

При подкислении серной кислотой чувствительность и воспроизводимость определения несколько снижаются.

Были сняты также и кривые зависимости яркости флуоресценции экстрактов образующегося ионного ассоциата от концентрации реагента-красителя в водной фазе (рис. 2).

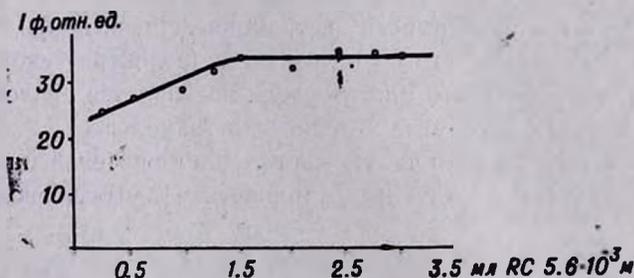


Рис. 2. Влияние концентрации роданина С в водной фазе на дифференциальную яркость флуоресценции экстрактов ионного ассоциата $[Re]=0,4$ мкг/мл, $b=1$ см, рН 0,8.

Хорошая воспроизводимость результатов обеспечивается при содержании не менее 150-кратного избытка реагента. Яркость флуоресценции экстрактов, полученных при оптимальных условиях, остается постоянной в течение 5 час. Чувствительность определения рения, оцененная по удвоенному значению средней квадратичной ошибки десяти параллельных «холостых» экстрактов, полученных однократной экстракцией, составляет 0,002 мкг Re/мл. Калибровочный график прямолинеен в интервале концентрации рения 0,01—4 мкг Re/5 мл водной фазы. Отноше-

ние компонентов в образующемся ионном ассоциате определяли методом изомольных серий и мольных отношений (в флуориметрическом варианте). Результаты однозначны $\text{ReO}_4^- : \text{RC} = 1:1$ (рис. 3) и совпадают с данными, где в качестве свойства системы использована оптическая плотность.

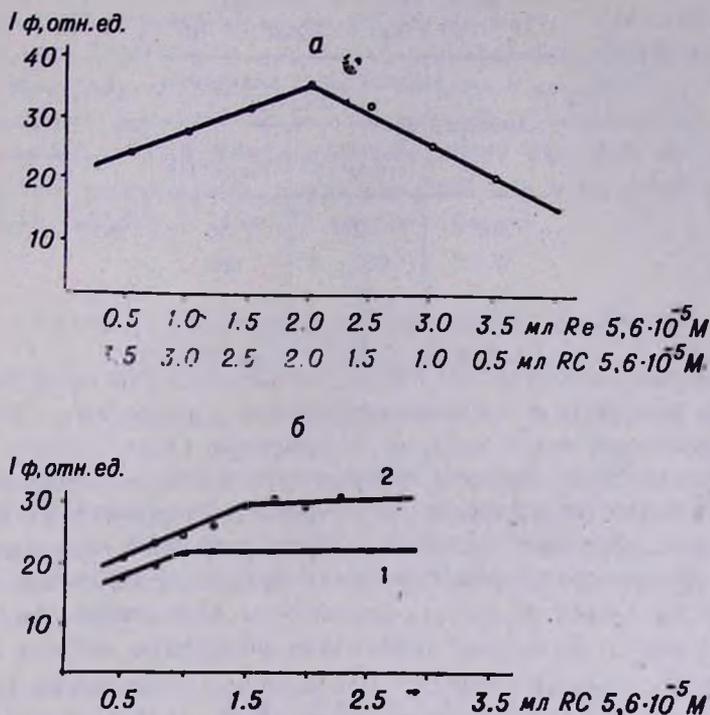


Рис. 3. Определение отношения компонентов в ионном ассоциате перрената роданина С методами: а) изомольных серий, $[\text{ReO}_4^-]$ и $[\text{RC}] = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, б) мольных отношений, $[\text{ReO}_4^-] = [\text{RC}] = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. 1 — 1 мл Re , $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 2 — 1,5 мл Re , $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, pH 0,8; $b = 1 \text{ см}$.

Изучено влияние сопутствующих рению элементов на яркость флуоресценции экстрактов. Учитывая специфику вскрытия рений-содержащих проб (предварительное спекание с окисью кальция в окислительной атмосфере, способствующее удалению основной массы мешающих элементов), избирательность экстракции перрената RC исследовали при наличии в водной фазе молибдена, вольфрама и ванадия. Было проверено также влияние трилона Б (ТБ) на избирательность определения рения (табл. 2).

Таким образом, добавление ТБ заметно повышает избирательность по отношению к молибдену (в 20 раз), несколько снижает ее в присутствии вольфрама и практически не влияет на ванадий. Из приведенных данных следует, что избирательность определения рения по отношению к указанным сопутствующим элементам вполне удовлетворительная.

Метод проверен на ренийсодержащих рудах.

Таблица 2

Избирательность экстракционно-флуориметрического определения рения. $[Re] = 1 \text{ мкг/5 мл}$;
 $V_n = V_0 = 5 \text{ мл}$; $b = 1 \text{ см}$; $pH \text{ } 0,8$

Элемент	Допустимые количества, мкг/мл	
	в отсут-ствии ТБ	в присут-ствии ТБ
Mo	2,4	56
W	750	600
V	40	40

Ход определения. Навеску тонкоизмельченной руды смешивали с половинным количеством перманганата калия и 3-кратным количеством свежепрокаленной окиси кальция. Полученную смесь растирали до состояния однородного порошка и сискали ее в течение 3 час. при 650—700°. Спек охлаждали, переносили в стакан и выщелачивали при нагревании дистиллированной водой. Раствор фильтровали горячим через неплотный бумажный фильтр, промывая осадок небольшими порциями горячей воды. Объем фильтрата доводили до 50 мл. К 2—3 мл бесцветного прозрачного фильтрата прибавляли фосфорную кислоту и РС, соответственно до $pH \text{ } 0,8$ и $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ в конечном разбавлении. Если была необходимость, разбавляли дистиллированной водой до 5 мл, экстрагировали 5 мл изобутилацетат-бензолной смесью в течение 1—1,5 мин. Органическую фазу отделяли и измеряли яркость флуоресценции*. Данные определения приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты экстракционно-флуориметрического определения рения родамином С
 $\alpha = 0,95, n = 7$

Медно-молибденовая руда	Содержание Re, % \bar{X}	Стандартное отклонение, S	Доверительный интервал, $\bar{X} \pm \sigma$	Коэффициент вариации, W	Погрешность, % Δ
I	$5,92 \cdot 10^{-4}$	$0,274 \cdot 10^{-4}$	$(5,92 \pm 0,253) \cdot 10^{-4}$	4,63	4,27
II	$4,64 \cdot 10^{-4}$	$0,224 \cdot 10^{-4}$	$(4,64 \pm 0,206) \cdot 10^{-4}$	4,80	4,46
III	$3,28 \cdot 10^{-4}$	$0,253 \cdot 10^{-4}$	$(3,28 \pm 0,234) \cdot 10^{-4}$	7,70	7,10

* Определение содержания рения проводили как с использованием калибровочного графика, так и методом добавок.

Ռենիումի էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիկ որոշումը
Ռոդամին C-ով

Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Պ. ԼԵԲԵԴԵՎԱ և Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ

Մշակված է ռենիումի միկրոգրամային քանակների հիմնային ներկանյութ՝ ռոդամին C-ով (RC), որոշման էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիկ եղանակ, վերջինիս հիմքում ընկած է պերոքսիդային և ռոդամին C-ի առաջացրած միացության իզոբուտիլացետատ-բենզոլային էքստրակտների պայծառության չափումը, որոշման զգայնությունը՝ 0,002 մկգ Re/1 մլ, եղանակը աչքի է ընկնում պարզությամբ, բարձր զգայնությամբ և կիրառելի է պղնձամոլիբդենային հանքերում ռենիումի որոշման համար:

EXTRACTIVE—FLUORIMETRIC DETERMINATION
OF RHENIUM USING RODAMIN C

L. A. GRIGORIAN, S. P. LEBEDEVA and V. M. TARAYAN

An extraction—fluorimetric method has been worked out for the determination of traces of rhenium by measuring the fluorescence intensity of isobutylacetate—benzene extracts of perrhenat-ion using rodamin C.

The method has been used for the determination of traces of rhenium in coppermolybdenum ores.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. А. Блюм, Т. К. Душина, Зав. лаб. 28, 903 (1962).
2. Т. А. Душина, И. А. Блюм, Материалы VIII совещания работников лабораторий геологических организаций, вып. 3, 1961, стр. 17.
3. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа, Изд. «Наука», М., 1970, стр. 34, 150.