

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61+543.426+546.59+549.289+547.972

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
 ЗОЛОТА РОДАМИНОМ 6Ж

Л. А. ГРИГОРЯН, Дж. А. МИКАЕЛЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет
 Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 VII 1976

Разработан экстракционно-флуориметрический метод определения микрограммовых количеств золота основным красителем родамином 6Ж. Оптимальная кислотность рН 1—3. Экстрагент—бутилацетат. Однократной экстракцией в органическую фазу извлекается 98% золота.

Яркость флуоресценции экстрактов, полученных в оптимальных условиях, остается постоянной в течение 24 час. Прямолинейность калибровочного графика сохраняется до 1,0 мкг Au в 1 мл водной фазы. Чувствительность определения равна 0,02 мкг/1 мл. Изучена избирательность определения золота родамином 6Ж. Мешают платина и палладий. Метод применен к определению золота в золотосодержащих рудах. Коэффициент вариации не превышает 10%.

Рис. 2, табл. 3, библиографических ссылок 13.

Флуориметрические методы определения золота обладают несомненным преимуществом перед абсорбциометрическими, т. к., сохраняя достоинства последних в отношении простоты выполнения и точности результатов, они обеспечивают более высокую чувствительность.

Для флуориметрического определения золота были предложены коевая кислота [1, 2], *n*-диметиламинобензильденроданин [3], роданин С [4—6] и бутилроданин С [7—10].

Исследовалась также возможность применения ксантенового красителя роданина 6Ж. Однако авторы, извлекая золото из 0,5—15 *n* сернокислой водной фазы, пришли к выводу, что интенсивность свечения соответствующего экстракта слаба [9].

Ранее при исследовании флуоресцентной реакции роданина 6Ж с перренат-ионом [11] было показано, что чувствительность определения можно повысить при извлечении из водной фазы с относительно низкой кислотностью, используя в качестве экстрагента более оптимальные по сравнению с бензолом органические растворители. Настоящее исследование посвящено разработке экстракционно-флуориметрического метода определения микрограммовых количеств золота основным красителем родамином 6Ж.

Экспериментальная часть

Запасной раствор золота получали растворением навески золото-хлористоводородной кислоты в разбавленной соляной кислоте. Титр устанавливали меркуроредуктометрически с амперометрической индикацией конечной точки титрования [12—13].

Раствор реагента-красителя готовили растворением соответствующей навески родамина 6Ж в дистиллированной воде. Равновесные значения рН водной фазы измеряли стеклянным электродом на потенциометре ЛПУ-01. Спектры поглощения экстрактов снимали на СФ-4А, а спектры флуоресценции—на монохроматоре СФ-4 с пристроенными фотоумножителем ФЭУ-38 и ртутно-кварцевой лампой ПРК-4. Для измерения яркости флуоресценции экстрактов был сконструирован прибор по несколько видоизмененной схеме флуориметра ФО-1. Источником возбуждения служила лампа накаливания (8в, 25 вт). Яркость флуоресценции регистрировали фотоумножителем ФЭУ-38. В качестве первичного светофильтра применяли образцовые цветные стекла СС4 + СЗС — 21 (х2) + ЖС17, а вторичного—ОС13 (х2).

С целью выбора подходящего экстрагента были испытаны некоторые органические растворители. Экстракцию проводили в пробирках емкостью 25 мл с притертыми пробками, в которые вводили определенное количество стандартного раствора золота (III). Создавали заданную кислотность, вводили расчетные количества бромид-иона* и красителя, доводили объем до 10 мл и встряхивали 1—2 мин. с равным объемом органического растворителя. После разделения фаз измеряли поглощение экстракта при $\lambda = 530$ нм. Одновременно проводили «холостые» опыты. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1
Зависимость оптической плотности экстрактов бромаурата родамина 6Ж от природы экстрагента. $[Au] = 7,2 \cdot 10^{-6}$ М, $[Br^-] = 10^{-3}$ М, $[Р6Ж] = 3,5 \cdot 10^{-4}$, рН=1,0

Органический растворитель	A	A ₀
Бензол	0,30	0,02
Толуол	0,33	0,00
о-Ксилол	0,23	0,00
Изоамилацетат	0,35	0,07
Бутилацетат	0,42	0,04
Трихлорэтилен	0,25	0,07

A — оптическая плотность экстракта бромаурата родамина 6Ж, измеренная по отношению к „холостому“ опыту.

A₀ — оптическая плотность экстракта „холостого“ опыта, измеренная по отношению к органическому растворителю.

* Для повышения устойчивости анионного комплекса золота (III) хлораурат-ион добавляем бромид переводили в бромаурат.

Исходя из приведенных в табл. 1 данных в дальнейших опытах для извлечения бромаурата родамина 6Ж был использован бутилацетат.

Зависимость яркости флуоресценции экстрактов от кислотности водной фазы изучалась в широком интервале кислотности. Дифференциальная яркость флуоресценции экстрактов имеет постоянное значение в области рН 1,3—3,0 (рис. 1).

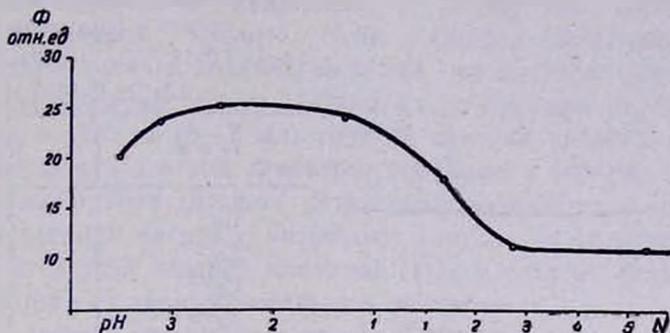


Рис. 1. Зависимость яркости флуоресценции экстрактов от кислотности водной фазы: 1 — соединения, 2 — „холодного“, 3 — дифференциальная яркость флуоресценции.

$[Au]=2,90 \cdot 10^{-8}$ М, $[Br]=2 \cdot 10^{-3}$ М, $[Р6Ж]=4,4 \cdot 10^{-5}$ М.

Дальнейшее повышение кислотности приводит к уменьшению дифференциальной яркости флуоресценции экстрактов. Поэтому в последующих опытах извлечение бромаурата Р6Ж проводили из водной фазы с рН 2,0.

Затем была снята кривая зависимости яркости флуоресценции от концентрации бромид-калия в водной фазе (рис. 2).

Как следует из приведенного на рис. 2 графика, область насыщения начинается при 60-кратном избытке бромид-иона. При дальнейшем повышении концентрации последнего оптическая плотность экстракта сохраняется постоянной.

Серия опытов посвящена выявлению зависимости яркости флуоресценции экстрактов от концентрации красителя в водной фазе. Соответствующий график имеет вид обычной кривой насыщения. Дифференциальная яркость флуоресценции экстрактов становится постоянной при содержании не менее 10-кратного избытка красителя.

В найденных оптимальных условиях методом повторного экстрагирования был определен фактор извлечения бромаурата Р6Ж бутилацетатом. При 1-кратной экстракции $R=0,98$. Яркость флуоресценции экстрактов, полученных в оптимальных условиях, остается постоянной в течение 24 час. Чувствительность метода оценивалась по удвоенному значению средней квадратичной ошибки десяти параллельных «холодных» экстрактов и оказалась равной 0,02 мкг/мл, т. е. она превышает чувствительность ранее описанных методов экстракционно-флуориметрического определения золота.

При $1,4 \cdot 10^{-4}$ М концентрации красителя прямолинейность калибровочного графика сохраняется до 5,5 мкг Au в 5 мл водной фазы.

Изучена избирательность экстракционно-флуориметрического определения золота основным красителем Р6Ж (табл. 2)

Таблица 2

Избирательность экстракционно-флуориметрического определения золота с роданином 6Ж.

$[Au] = 7,2 \cdot 10^{-7}$ М, $[Р6Ж] = 2,2 \cdot 10^{-5}$ М,

$[Br^-] = 2 \cdot 10^{-3}$ М

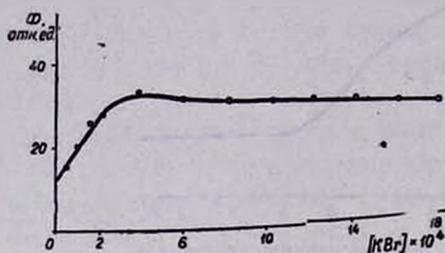


Рис. 2. Зависимость дифференциальной яркости флуоресценции экстрактов от концентрации КВг в водной фазе. $[Au] = 7,2 \cdot 10^{-6}$ М, $[Р6Ж] = 2,2 \cdot 10^{-5}$ М, рН 0,2.

И о н	$K = \frac{[ион]}{[Au]}$
Co^{+2}	$7 \cdot 10^4$
Cu^{+2}	$7 \cdot 10^3$
Ca^{+2}	$1,4 \cdot 10^4$
Fe^{+3}	$4 \cdot 10^4$
Zn^{+2}	$8,3 \cdot 10^3$
Al^{+3}	$2 \cdot 10^4$
Hg^{+2}	$4 \cdot 10^3$
Te (IV)	$1 \cdot 10^3$
Se (IV)	$8,5 \cdot 10^3$
Ni^{+2}	$7 \cdot 10^4$

Разработанный метод был применен для определения золота в некоторых золотоносных рудах (табл. 3).

Таблица 3

Результаты экстракционно-флуориметрического определения золота в рудах с применением роданина 6Ж

Руда	Навеска, г	n	Найдено, г/т	Коефф. вариации, %
1	0,5	3	3,20	10
2	0,5	3	5,02	10
3	0,5	3	52,0	9
4	0,2	3	105	5

Ход анализа

Навеску тщательно измельченной руды (0,2—1 г) переносят в коническую колбу, добавляют 20 мл смеси соляной и азотной кислот (3:1). После прекращения бурной реакции раствор выпаривают на водяной бане при периодическом перемешивании до объема 3—5 мл.

При необходимости для полного разложения добавляют небольшую порцию смеси соляной и азотной кислот, затем выпаривают до влажных солей, добавляя 20—30 мл горячей воды и 3—5 мл конц. соляной кислоты, фильтруют и промывают горячей водой. К фильтрату объемом не более 50—60 мл прибавляют около 0,15 г теллура и 4—5 мл соляной кислоты, раствор нагревают до кипения, добавляют 15 мл 10% раствора солянокислого гидразина и 5—10 мл 10% раствора SnCl_2 в соляной кислоте (1:9). Осадок промывают разбавленной (1:20) горячей соляной кислотой до полного растворения солей меди. Промытый осадок растворяют на фильтре добавлением небольшими порциями (6—7 мл) горячей соляной кислоты, содержащей несколько капель азотной. Фильтрат собирают в стакан, фильтр 2—3 раза промывают горячей водой. В фильтрат добавляют 3—5 капель 10% раствора хлорида натрия и упаривают досуха на водяной бане. Денитруют 2—3 раза соляной кислотой (1:1) и остаток разбавляют серной кислотой создавая оптимальную кислотность.

1 мл аликвоту переносят в делительную воронку, добавляют 1 мл 0,01 М раствора бромида калия, 1 мл 0,03% раствора Р6Ж ($6,6 \cdot 10^{-4}$ М), создают оптимальную кислотность (рН 2) и 0,01 М раствором серной кислоты доводят объем до 5 мл. Затем встряхивают 1—2 мин. с 5 мл бутилацетата и измеряют интенсивность флуоресценции бутилацетатного экстракта. Определение проводят методом добавок.

**ՈՍԿՈՒ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ՅԼՅՈՒՈՐԻՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ՌՈԳԱՄԻՆ ԾՋ-ՈՎ**

Լ. Ա. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ, Զ. Ա. ՄԻՔԱՏԵԼՅԱՆ Ե Վ. Մ. ՔԱՌԱՅԱՆ.

Մշակված է ոսկու միկրոգրամային քանակների որոշման էքստրակցիոն-ֆլյուորիմետրիական եղանակ հիմնային ներկանյութ ռոդամին ԾՋ-ով: Օպտիմալ թթվայնությունը рН 1—3, էքստրագենտը՝ բուտիլացետատ: Միանվագ էքստրակցիայով օրգանական ֆազ է անցնում 98% ոսկի: էքստրակտների ֆլյուորեսցենցման պայծառությունը ստացված օպտիմալ պայմաններում մնում է հաստատուն 24 ժամվա ընթացքում: Աստիճանավորման կորի ուղղազօնությունը պահպանվում է մինչև 1,0 մկգ ոսկի 1 մլ ջրային ֆազում: Որոշման ղգայնությունն է 0,2 մկգ Au/1 մլ-ում:

Ուսումնասիրված է ոսկու ռոդամին ԾՋ-ով որոշման ընտրողականությունը: Խանգարում են պլատինը, պալադիումը:

Մեթոդը կիրառվել է ոսկու որոշման համար նրա հանքերում:

Վարիացիայի գործակիցը չի գերազանցում 10%-ից:

EXTRACTIVE-FLUOROMETRIC DETERMINATION OF GOLD
BY RODAMIN 6G

L. A. GRIGORIAN, J. A. MIKAELIAN and V. M. TARAYAN

An extraction-fluorometric method for the determination of traces of gold by rodamin 6G has been worked out and optimum conditions determined.

It was shown that the method may be used to determine gold in minerals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. К. Подберезская, Д. П. Щербов, Е. А. Шиленко, В. А. Сушкова, Сб. «Исследование цветных и флуоресцентных реакций для определения благородных металлов», Алма-Ата, 1969, стр. 108.
2. Мурата Акира, Удзихара Такаси, РЖХим, 24Д, 49 (1961).
3. Е. А. Шиленко, Н. К. Подберезская Д. П. Щербов, Сб. «Исследование цветных флуоресцентных реакций для определения благородных металлов, Алма-Ата, 1969, стр. 101.
4. J. Martnenko, J. May, Analyt. Chem., 40, 1137 (1968).
5. К. П. Столяров, Н. Н. Григорев, Р. Н. Новиков, Сб. «Анализ благородных металлов», Тр. 6-го совещания по анализу благородных металлов, Изд. АН СССР, М., 1965, стр. 21.
6. Б. Т. Таскарян, Д. П. Щербов, Сб. статей аспирантов и соискателей, Мин-во высш. и средн. спец. образования Каз. ССР, Алма-Ата, № 3—4, 208 (1965).
7. Н. К. Подберезская, В. А. Сушкова, Я. А. Шиленко, Зав. лаб., 33, 152 1523 (1967).
8. Н. К. Подберезская, В. А. Сушкова, Е. А. Шиленко, Применение органических реакторов в аналитической химии, Тр. II Всесоюз. совещания, Саратов, 1966, стр. 155.
9. Н. К. Подберезская, Е. А. Шиленко, В. А. Сушкови, Сб. «Исследование флуоресцентных реакций для определения благородных металлов», Алма-Ата, 1969, стр. 96.
10. Н. К. Подберезская, Д. П. Щербоо, В. А. Сушкова, Инструментальные методы анализа благородных металлов, ЦНИИ информации и технико-экономических исследований цветной металлургии, М., 1967, стр. 21.
11. Л. А. Григорян, Л. Г. Мушегян, В. М. Тараян, Зав. лаб., 42, 1038 (1976).
12. В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова, Г. С. Ачарян, Зав. лаб., 34, 522 (1968).
13. В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова, Г. С. Ачарян. Арм. хим. ж., 27, 350 (1974).