

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ЗОЛОТА ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ — АКРИФЛАВИНОМ

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

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

Поступило 2 X 1979

Для экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств золота предложен основной краситель акридинового ряда — акрифлавин (АФ). Хлораурат АФ экстрагируется дихлорэтаном из солянокислых растворов в интервале рН 0—2,7 в присутствии красителя АФ. Предел обнаружения золота 0,01 мкг/мл . Определению мешают сурьма, таллий и палладий.

Рис. 3, табл. 4, библи. ссылок 11.

Экстракционно-флуориметрические методы определения золота являются наиболее чувствительными. В качестве флуоресцентных реагентов часто применяются родаминовые красители: родамин С [1], родамин 6Ж [2], этилродамин С [3] и др. Предел обнаружения золота 0,05—0,1 мкг/мл . Применяя бутилродамин С и экстрагируя бензолом из 6 М сернокислого раствора, авторы [4] определили золото при его содержании 0,02—0,2 мкг/мл . Экстракция бромаурата родамина 6Ж из слабокислых растворов бутилацетатом [5] привела к расширению диапазона определяемых содержаний (0,02—1,1 мкг/мл), но не к снижению предела обнаружения. Недостатком родаминовых красителей является малая избирательность. С целью повышения избирательности определения и снижения предела обнаружения предложен трудоемкий прием: предварительная экстракция хлораурата кристаллическим фиолетовым с дальнейшей реэкстракцией бутилродамином С [6].

Описанные в литературе методы с применением коевой кислоты [7] и *n*-диметиламинобензилиденроданина [8] не перспективны из-за высокого значения предела обнаружения, низкой избирательности и малой устойчивости образующихся флуоресцирующих соединений.

Акридиновые красители, ранее предложенные нами в качестве реагентов для экстракционно-флуориметрического определения некоторых элементов [9, 10], отличаются высокой избирательностью и низким пределом обнаружения. Настоящее сообщение посвящено изучению флуоресцентной реакции золота с акридиновым красителем АФ и разработ-

ке экстракционно-флуориметрического метода определения микрограммовых количеств золота.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор золота готовили растворением навески золотохлористоводородной кислоты в разбавленной соляной кислоте. Титр раствора устанавливали меркуроредуктометрически с амперометрической индикацией конечной точки титрования. Раствор реагента-красителя готовили растворением соответствующей навески АФ в дистиллированной воде. Равновесные значения pH водной фазы измеряли на потенциометре ЛПУ-01. Спектры поглощения экстрактов снимали на спектрофотометре СФ-4А, а спектры флуоресценции—на спектрофлуориметре с двумя монохроматорами марки «Хитачи MF-2» (рис. 1)

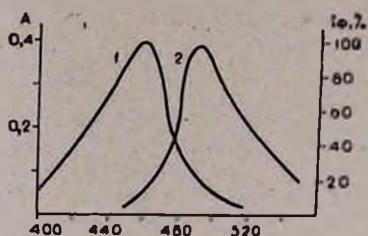


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) хлораурата акрифлавина в дихлорэтано.

Максимум спектра поглощения дихлорэтановых экстрактов хлораурата АФ и самого акрифлавина находится в области 457—460 нм, а спектра флуоресценции — 490 нм. Измерение интенсивности флуоресценции экстрактов проводили на приборе, сконструированном по видоизмененной схеме объективного флуориметра ФО-1 [11]. Флуоресценцию возбуждали лампой накаливания (8 в, 25 вт), питаемой стабилизированным источником. Интенсив-

ность флуоресценции регистрировали фотоэлектронным умножителем ФЭУ-38. В качестве светофильтров применяли образцовые стекла (ГОСТ 9411—60); первичные СЭС-21 + СС-4, вторичный ЖС-17.

С целью выбора оптимального экстрагента были испытаны различные органические растворители и их смеси. В пробирки с притертыми пробками объемом в 25 мл вводили стандартный раствор хлораурата, раствор АФ, объем доводили до 10 мл и добавляли 10 мл органического растворителя. Интенсивность флуоресценции экстрактов измеряли после 2-минутного встряхивания и разделения фаз.

Аналогично готовили «холостые», не содержащие золото, растворы. Основным критерием в выборе оптимального экстрагента служило отношение аналитического сигнала (ΔJ) к фоновому излучению ($J_{\text{хол}}$), обусловленному экстракцией простой соли красителя (табл. 1).

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, самые высокие значения $\Delta J/J_{\text{хол}}$ имеют изобутил- и бутилацетатные, а несколько ниже 1,2-дихлорэтановые экстракты. Однако сравнение значений ΔJ , полученных для этих экстрактов, говорит в пользу последнего. Поэтому в дальнейшем применяли дихлорэтан. Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов от кислотности водной фазы изучали в широкой области кислотности: от pH 3,6 и до 7 М HCl (рис. 2). В указан-

ной области кислотности максимумы спектров поглощения и флуоресценции не смешаются. Интенсивность флуоресценции остается постоянной при экстракции из водной фазы с рН от 0 до 2,7. Во всех последующих опытах экстракцию ионного ассоциата проводили из водной фазы с рН 1,0. Интенсивность флуоресценции достигает максимального значения при концентрации АФ, равной 5-кратному его избытку (рис. 3). Дальнейшее ее увеличение не приводит к изменению дифференциальной интенсивности флуоресценции. Фактор извлечения (R) хлораурата АФ дихлорэтаном в найденных оптимальных условиях, определенный методом повторного экстрагирования, равен 0,96. Интенсивность флуоресценции экстрактов остается постоянной более двух суток. Предел обнаружения, оцененный по 3 σ критерию, составляет 0,01 мкг/мл. Градуировочный график сохраняет прямолинейность в интервале 0,01—0,5 мкг/мл. Значения стандартного отклонения результатов в указанном интервале концентрации приведены в табл. 2

Таблица 1

Интенсивность флуоресценции экстрактов хлораурата АФ.
 $[Au(III)] = 2,03 \cdot 10^{-6}$ г-ион л, $[АФ] = 1,93 \cdot 10^{-4}$ М, рН 1,0,
 $V_{\text{в}} = V_0 = 10$ мл

Растворитель	ΔJ , %	$\Delta J/J_{\text{хол.}}$
Изобутилацетат	30	5,5
Бутилацетат	43	5,4
1,2-Дихлорэтан	67	4,2
Четыреххлористый углерод + ацетилацетон (1:1)	100	2,6
Изоамилацетат	44	1,9
Амилацетат	54	1,3
Дихлорэтан + ацетилацетон (9,5:0,5)	54	1,0
Этилацетат	85	0,6
Хлороформ	8	0,6
Ацетилацетон	30	0,03
м-Ксилол	4,5	0,0
Толуол	3	0,0
Бензол	0	0,0
Трихлорэтилен	0	0,0

Изучена избирательность экстракционно-флуориметрического метода определения золота с применением акридинового красителя АФ (табл. 3).

Ионы в мольных отношениях, указанных в табл. 3, изменяют результат определения менее чем на 5%. Определению мешают сурьма и таллий. Эквимольные с золотом количества палладия (II) завышают результат определения на 10%. Нитрат-ион до $1,25 \cdot 10^{-2}$ М его кон-

центрации практически не влияет на результат определения золота. На основании полученных результатов разработан экстракционно-флуориметрический метод определения микроколичеств золота в природных образцах и промышленных отходах (табл. 4).

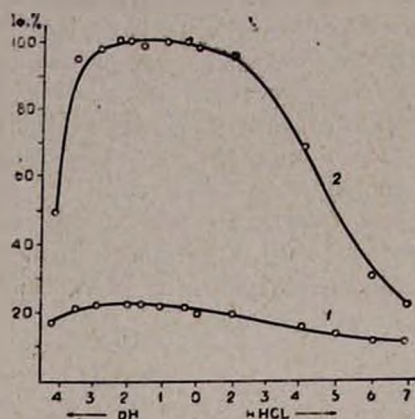


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов акрифлавина (1) и хлораурата акрифлавина (2) от кислотности водной фазы. $[Au(III)] = 2,5 \cdot 10^{-6}$ М; $[АФ] = 2,85 \cdot 10^{-5}$ М, pH 1,0.

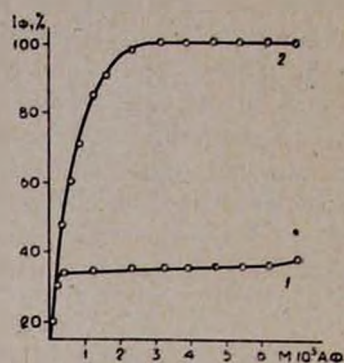


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов акрифлавина (1) и хлораурата акрифлавина (2) от содержания красителя в водной фазе. $[Au(III)] = 5,71 \cdot 10^{-6}$ М, pH 1,0.

Таблица 2
Стандартные отклонения результатов определения золота ($n=5$)

Золото, $\mu\text{кг}/10 \text{ мл}$		S	Sr	
введено	найдено			
	c			$\bar{c}$
0,2	0,225; 0,163; 0,217; 0,228; 0,176	0,202	0,03	0,15
0,5	0,531; 0,465; 0,472; 0,541; 0,528	0,507	0,036	0,07
0,1	1,012; 0,974; 0,988; 1,106; 1,003	1,016	0,05	0,05
3,0	2,981; 3,100; 2,994; 3,018; 2,875	2,994	0,08	0,03
5,0	5,06; 5,02; 4,94; 4,69; 5,11	4,93	0,09	0,02

Таблица 3

Избирательность флуориметрического определения золота
основным красителем акрифлавином

$[Au(III)] = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $[AF] = 2,85 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $pH = 1,0$

Сопутствующий ион	[Ион] : [Au]	Сопутствующий ион	[Ион] : [Au]
Cd (II)	20 000	Ir (III)	1000
Co (II)	135 000	Rh (III)	1000
Ni (II)	10 000	SeO ₃ ²⁻	1000
Cu (II)	10 000	TeO ₃ ²⁻	2000
Zn (II)	15 000	VO ₃ ⁻	150
Ga (II)	200	WO ₄ ²⁻	200
Fe (III)	100		

Таблица 4

Определение золота в природных и промышленных образцах ($n=5$, $P=0,95$)

Объект анализа	Опреде- лено про- бирным методом, г/т	m , г	m'^*	$\bar{c}$, г/т	S_r	$\bar{c} \pm \delta$, г/т
Медно-сульфидная руда № 8584	1,03	3,0	0,2	1,21	0,03	$1,21 \pm 0,04$
Промышленный концентрат без номера	4,3	0,5	0,25	4,37	0,02	$4,4 \pm 0,1$

* Доля навески пробы, соответствующая аликвотной части раствора, взятой для определения.

Ход определения. Навеску тонкоизмельченного образца (0,5—3 г) растворяют в смеси соляной и азотной кислот (3:1). После прекращения бурной реакции добавляют соляную кислоту и выпаривают до влажных солей. Эту операцию повторяют. К остатку добавляют 3—5 мл конц. соляной кислоты и 20—30 мл воды. Раствор фильтруют и фильтр промывают горячей водой. Фильтр переносят в фарфоровый тигель и после высушивания озоляют при 600—700°. После охлаждения в тигель добавляют смесь соляной и азотной кислот. Полученный раствор выпаривают, добавляют 3—5 мл конц. соляной кислоты и вновь выпаривают. Остаток растворяют в 20—30 мл горячей воды и выпаривают до объема в 3—5 мл. Добавляют 1 мл 0,02% раствора АФ, доводят объем 0,1 М соляной кислотой до 10 мл и встряхивают в делительной воронке в течение 1 мин. с 10 мл дихлорэтана. После разделения фаз измеряют интенсивность флуоресценции экстракта. Содержание золота определяют методом добавок или с помощью градуировочного графика.

**ՈՍԿՈՒ ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՑԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-
ՖԼՅՈՒՈՐԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄՆ ԱԿՐԻՖԼԱՎԻՆՈՎ**

Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ, Զ. Ա. ՄԻԿԱՅԵԼԻԱՆ և Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ

Մշակված է ոսկու միկրոգրամային քանակների որոշման էքստրակցիոն-ֆլյուորիմետրիկ եղանակ հիմնային ներկանյութ ակրիֆլավինով (օպտիմալ թթվությունը՝ pH 0-2,7, էքստրագենտ՝ դիքլորէթան), միանվագ էքստրակցիայով օրգանական ֆազ է անցնում 96% ոսկի, էքստրակտների ֆլյուորեսցենցման պայծառությունը ստացված օպտիմալ պայմաններում մնում է հաստատուն 48 ժամվա ընթացքում:

Աստիճանավորման կորի ուղղագծությունը պահպանվում է մինչև 0,5 մկգ ոսկի 1 մլ ջրային ֆազում: Որոշման զգայնությունն է 0,01 մկգ Au/1 մլ-ում:

Ուսումնասիրված է ոսկու՝ ակրիֆլավինով որոշման ընտրողականությունը (խանգարում են անտիմոնը և թալիումը):

Մեթոդը կիրառվել է բնական հանքերում ոսկու որոշման համար:

EXTRACTIVE-FLUORIMETRIC DETERMINATION OF GOLD IN MICROGPAM QUANTITIES BY ACRIFLAVINE

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

An extractive-fluorimetric method for the determination of traces of gold by acriflavine has been worked out. The chloroaurate-acriflavine complex was extracted with dichloroethane from hydrochloric acid solutions in an interval of pH between 0—2,7 and in the presence of acriflavine dye. The determination sensitivity has been found to be 0.01 mg/ml. The selectivity of gold determination with acriflavine has been investigated. Antimony, thallium and palladium have been found to interfere with its determination.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Т. Таскарик, Д. П. Щербов, Химия и хим. технология, сб. статей аспирантов и соискателей МВ и ССО КазССР, 3—4, 208 (1965).
2. Г. С. Андришко, Сб. и. тр. Норильского вечер, индустр. ин-та, № 17, 48 (1975).
3. И. А. Блюм, Т. К. Душина, Зав. лаб., 25, 137 (1959).
4. Н. К. Подберезская, В. А. Сушкова, Е. А. Шиленко, Зав. лаб., 33, 152 (1967).
5. Л. А. Григорян, Дж. А. Микаелян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 29, 929 (1976).
6. И. А. Блюм, Н. Н. Павлова, Ф. П. Калупина, ЖАХ, 28, 55 (1971).
7. Н. К. Подберезская, Д. П. Щербов, Е. А. Шиленко, В. А. Сушкова, Исслед. цветных и флуор. реакций для опред. благ. металлов, Изд. КазИМС, Алма-Ата, 1969, стр. 108.
8. Н. К., Подберезская, Е. А. Шиленко, Д. П. Щербов, Зав. лаб., 38, 661 (1970).
9. Л. А. Григорян, А. Г. Гайбакян, В. М. Тараян, Зав. лаб., 40, 136 (1974).
10. Л. А. Григорян, Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, ЖАХ, 28, 1962 (1973).
11. Д. П. Щербов, Р. И. Плотников, М. А. Капительный, Зав. лаб., 32, 487 (1966).