

6. Mastikhin V. M., Lapina O. B., Lyakhovs V. F. — React. Kinet. Catal. lett., 1980, vol. 14, № 3, p. 323.
7. Иваненко С. В. — Изучение процесса диоксида серы на ванадиевых катализаторах. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. М., МХТИ, 1977.
8. Липочкин С. В. — Разработка трубчатых (экструзионно-кольчатых) ванадиевых катализаторов для окисления сернистого ангидрида. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., МХТИ, 1977.
9. Костюченко В. В. — Разработка промышленных низкотемпературных катализаторов СВБ для окисления диоксида серы. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. М., МХТИ, 1981.
10. Илларионов В. В., Озеров Р. П., Кильдишева Е. В. — ЖНХ, 1960, т. 5, № 12, с. 2802.
11. Горбунов Ю. Е., Линде С. А. — ДАН СССР, 1980, т. 250, № 2, с. 350.
12. Culbe K., Mann R. — Structure of vanadium-phosphores Oxides Katalist. Depart of physics. Mates, Iniversity Received, 1973, 21 mach.
13. Линде С. А., Горбунов Ю. Е., Лавров А. В. — ЖНХ, 1983, т. 23, № 1, с. 29—32.
14. Bullataud D., Bordes E., Caurtline P. — Mater Res. Bull., 1982, vol. 17, № 4, p. 519—526.
15. Никитина Е. А. — Гетерополисоединения. М., Госхимиздат, 1962, с. 240.

, Армянский химический журнал, т. 40, № 1, стр. 27—31 (1987 г.)

УДК 546.719:543.2.062

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ АКРИДИНОВЫМ ЖЕЛТЫМ

Л. А. ГРИГОРЯН, А. Г. ГАЙБАКЯН, Р. Г. ДАЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 VII 1985

В основу метода определения рения положено измерение яркости флуоресценции дихлорэтан-ацетоновых экстрактов перрената акридинового желтого. Оптимальный рН водной фазы 2,0—4,5 (среда фосфорнокислая). Предел обнаружения 4 нг/мл. Метод отличается простотой, высокой избирательностью и применен к анализу ренийсодержащих руд и промышленных отходов.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 9.

Для экстракционно-флуориметрического определения рения были применены родаминовые красители [1—3], сафранин Т [4], феносафранин [5], а также акридиновые красители. Метод с применением сафранина—Т ($C_{min} = 5 \text{ нг/мл}$), отличающийся низким пределом обнаружения, мало избирателен. При применении родамина С ($C_{min} = 2 \text{ нг/мл}$) определению рения мешает молибден. Акридиновые красители—акридиновый оранжевый ($C_{min} = 5 \text{ нг/мл}$) и акрифлавин ($C_{min} = 7 \text{ нг/мл}$) [6] — превосходят вышеуказанные по избирательности, а родамин 6Ж [3] и этилродамин С [2]—также и пределом обнаружения. Акрифлавин, будучи более избирательным по отношению к вольфраму и ванадию, уступает акридиновому оранжевому избирательностью по отношению к молибдену.

Настоящее сообщение посвящено исследованию флуоресцентной реакции рения с акридиновым желтым (АЖ) с целью разработки эк-

стракционно-флуориметрического метода определения нанограммовых количеств ренния, превосходящего по пределу обнаружения методы с применением акридинового оранжевого и акрифлавина, и по избирательности—с применением родаминовых красителей.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор перрената готовили растворением навески перрената калия или аммония в дистиллированной воде. Титр раствора устанавливали гравиметрически [7]. Раствор реагента красителя готовили растворением навески акридинового желтого марки «ч. д. а.» в воде. Равновесный pH водной фазы измеряли стеклянным электродом (потенциометр ЛПУ-01). Спектры поглощения растворов снимали спектрофотометром СФ-4А, спектры флуоресценции—спектрофотометром «Перкин-Элмер МРФ-43». На рис. 1 приведены спектры светопоглощения и флуоресценции дихлорэтан-ацетоновых экстрактов перрената АЖ.

Максимум спектра поглощения—455 нм, а флуоресценции—500 нм. Спектры скрещиваются при 480 нм. Суммарную яркость флуоресценции экстрактов измеряли на приборе, сконструированном по несколько видоизмененной схеме флуориметра ФО-1 [8]. Флуоресценцию возбуждали лампой накаливания и регистрировали под углом 90° фотоумножителем ФЭУ-38. В качестве светофильтров использовали образцовые цветные стекла: первичный СЭС—21+СС—4, вторичный ЖС—18+ЖС—4. Критерием для выбора оптимального экстрагента служило отношение дифференциальной и фоновой интенсивностей флуоресценции экстрактов. Из ряда испытанных органических растворителей лучшим оказался 1,2-дихлорэтан. Добавление к нему ацетона приводит к повышению дифференциальной интенсивности флуоресценции экстрактов. В табл. 1 приведены результаты измерения флуоресценции экстрактов, полученных из фосфорно-, серно- и солянокислых водных фаз с применением дихлорэтан-ацетоновых смесей разных составов. В дальнейшем экстракцию проводили из фосфорнокислых растворов смесью дихлорэтан-ацетон (3:1).

Таблица 1
Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов перрената АЖ от природы экстрагента $C_{\text{Re}}=1,08 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{АЖ}}=1,92 \cdot 10^{-4}$ М, pH 3,0

Экстрагент	Среда					
	H_3PO_4		H_2SO_4		HCl	
	$\Delta I, \%$	$\Delta I/I_x$	$\Delta I, \%$	$\Delta I/I_x$	$\Delta I, \%$	$\Delta I/I_x$
1,2-Дихлорэтан (ДХЭ)	10	5,9	8	2,6	14	4,2
ДХЭ + ацетон (9:1)	17	6,1	14	2,7	32	4,2
• • (4:1)	91	6,8	9,5	4,0	92	4,5
• • (3:1)	100	7,2	100	4,2	100	5,5
• • (3:2)	64	4,0	75	3,5	86	5,2
• • (1:1)	75	3,9	72	2,8	78	5,0

Влияние кислотности водной фазы на извлечение перрената АЖ изучали в интервале рН 0,3—7,0. Требуемое значение рН создавали ортофосфорной кислотой или фосфатным буфером. Как видно из графика (рис. 2), экстракты, полученные из водных фаз с рН 2,0—4,5, имеют максимальное и постоянное значение дифференциальной интенсивности флуоресценции. В дальнейшем экстракцию проводили из растворов с рН 3,0.

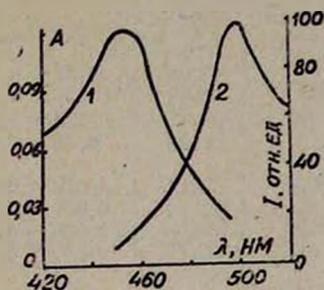


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) экстрактов перрената АЖ.

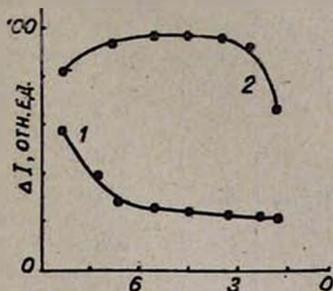


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов акридинового желтого (1) и перрената акридинового желтого (2) от кислотности водной фазы.

$$C_{Re} = 1,07 \cdot 10^{-8} \text{ M}, \quad C_{AJ} = 3,64 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

Изучение влияния концентрации реагента-красителя на дифференциальную интенсивность флуоресценции экстрактов показало, что для практически полного извлечения перренат-иона требуется не менее 7-кратного избытка красителя. Равновесие распределения ионного ассоциата между органической и водной фазами наступает уже при 1-минутном встряхивании. Фактор извлечения, определенный методом повторной экстракции, равен 0,90. Интенсивность флуоресценции экстрактов остается неизменной в течение суток.

Градуировочный график остается прямолинейным до концентрации рения $5 \text{ мкг}/10 \text{ мл}$ ($n = 5$, $Sr = 0,06$). Предел обнаружения (C_{min} , 0,95), определенный по 3s-критерию, равен $4 \text{ нг}/\text{мл}$ ($V_{водн.} = 10 \text{ мл}$, $V_{орг.} = 6 \text{ мл}$, $n = 20$), что в 125 раз меньше по сравнению с абсорбциометрическим вариантом [9]. Нижняя граница определяемых содержаний рения равна $6 \text{ нг}/\text{мл}$ ($n = 6$, $Sr = 0,1$).

Учитывая специфику вскрытия ренийсодержащих проб, способствующих удалению многих мешающих элементов, избирательность акридинового желтого изучена по отношению к молибдену, вольфраму и ванадию. В установленных оптимальных условиях определению 1 мкг рения не мешают 600-кратные мольные количества молибдена, 100-кратные—вольфрама и 300-кратные—ванадия. Полученные результаты показывают, что АЖ является более избирательным реагентом по отношению к вольфраму и ванадию, чем акридиновый оранжевый, а по отношению к молибдену—чем акрифлавин. Применение АЖ приводит также к некоторому снижению предела обнаружения рения. На основа-

нии полученных результатов разработан экстракционно-флуориметрический метод определения рения, который применен для анализа медно-молибденовых руд и промышленных отходов (табл. 2).

Таблица 2

Определение рения в медно-молибденовой руде и в промышленном отходе
($n=5, p=0,95, m=0,2$)

Проба	m, г	Рений		$\bar{C}, \text{г/т}$	Sr	$\bar{C} \pm \delta, \text{г/т}$
		добавлено, мкг	найденно, мкг			
Руда	4,0	0,2	0,688	0,61	0,04	0,61 \pm 0,03
		0,5	0,964	0,58	0,05	0,58 \pm 0,04
		0,8	1,294	0,62	0,05	0,62 \pm 0,06
		1,0	1,448	0,56	0,06	0,56 \pm 0,08
Отвальный "хвост"	8,0	0,1	0,218	0,074	0,11	0,074 \pm 0,009
		0,2	0,398	0,061	0,14	0,061 \pm 0,010
		0,4	0,509	0,068	0,15	0,068 \pm 0,012
		0,6	0,628	0,080	0,20	0,080 \pm 0,018

Выполнение определения. Навеску тонкоизмельченной пробы смешивают с 3-кратным количеством свежeproкаленного и измельченного CaO и 0,1 г KMnO_4 . Смесь спекают в муфельной печи при 650—700° в течение 3 ч. После охлаждения спек выщелачивают горячей водой. Горячий раствор фильтруют через неплотный бумажный фильтр, промывают 3—4 раза небольшими порциями горячей воды и доводят объем до 25 мл в мерной колбе. К аликвотной части (3—5 мл) добавляют 1 мл 0,02% раствора реагента-красителя, создают оптимальную кислотность (H_3PO_4), доводят объем до 10 мл водой и экстрагируют 6 мл смеси дихлорэтана с ацетоном (3:1). Измеряют интенсивность флуоресценции органической фазы. Аналогично готовят холостые растворы. Содержание рения определяют методом добавок или с помощью градуировочного графика.

ՌԵՆԻՍԻՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖԼՈՐԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ՝ ԱԿՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԴԵՂԻՆՈՎ

Լ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Գ. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ, Ռ. Հ. ԴԱՅԱՆ և Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ

Մշակված է ռենիումի միկրոգրամային քանակների որոշման էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիական եղանակ ակրիդինային դեղինով: Եղանակը հիմնված է ակրիդինային դեղինի պերոքսիդի դիքլորէթան-ացետոնային էքստրակտների ֆլուորեսցենցիայի պայծառության չափման վրա: Զրային ֆազի օպտիմալ թթվությունն է pH 2,0—4,5 (ֆոսֆորաթթվական միջավայր), հայտնաբերման սահմանը՝ 4 նգ/մլ: Եղանակը աչքի է ընկնում պարզությամբ, բարձր ընտրողականությամբ և կիրառվել է ռենիում պարունակող հանքանյութերի թափոնների վերլուծության համար:

AN EXTRACTIVE-FLUORIMETRIC DETERMINATION OF RHENIUM WITH ACRIDIN YELLOW

L. H. GRIGORIAN, A. G. GAYBAKIAN, R. H. DAYAN and V. M. TARAYAN

An extractive-fluorimetric method for the determination of rhenium in microgram quantities using acridine yellow has been elaborated. The method is based on the measurement of the brightness of fluorescence of acridine yellow perchlorate dichloroethane-acetone extracts. The optimum pH of the aqueous phase is equal to 2.0—4.5 (phosphoric acid medium). The detection limit is 4 ng/ml. The method is distinguished by its simplicity, high selectivity, and has been used in the analysis of mines containing rhenium and industrial wastes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Блюм И. А., Брунштейн Н. А. — Зав. лаб., 1970, т. 36, № 9, с. 1032.
2. Григорян Л. А., Лебедева С. П., Тараян В. М. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 7, с. 540.
3. Григорян Л. А., Мушегян Л. Г., Тараян В. М. — Зав. лаб., 1976, т. 42, № 9, с. 1038.
4. Пилипенко А. Т., Волкова А. И., Шевченко Т. Л. — ЖАХ, 1979, т. 28, № 8, с. 1524.
5. Пилипенко А. Т., Волкова А. И., Шевченко Т. Л. — Укр. хим. ж., 1975, т. 41, № 11, с. 1990.
6. Григорян Л. А., Гайбакян А. Г., Тараян В. М. — Зав. лаб., 1974, т. 40, № 2, с. 136.
7. Тараян В. М. — Аналитическая химия рения. Ереван, Митк, 1966, с. 29.
8. Щербов Д. П., Плотникова Р. П., Капитальный М. А. — Зав. лаб., 1966, т. 32, № 4, с. 485.
9. Тараян В. М., Гайбакян А. Г. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 11, с. 934.

Армянский химический журнал, т. 40, № 1, стр. 31—35 (1987 г.)

УДК 543.544.546.86,546.87..

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОЛИЗА

I. ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА ВИСМУТА (III) и СУРЬМЫ (III)

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, С. Е. ГАСПАРЯН и А. Г. КАНКАНЯН

Институт физической и органической химии АН Грузинской ССР, Тбилиси
Ереванский государственный университет

Поступило 18 IV 1986

Методом тонкослойной хроматографии изучен гидролиз ионов Bi^{3+} и Sb^{3+} в зависимости от их концентрации, температуры и кислотности с использованием в качестве сорбента-носителя модифицированного диатомита Джрадзорского месторождения АрмССР.

Показано, что при использовании воды в качестве подвижной фазы практически полный гидролиз указанных ионов происходит при температуре 40° и выше. Установлены зависимость степени гидролиза от концентрации исследуемых ионов и HCl при использовании последней в качестве подвижной фазы, а также те минимальные концентрации H^+ -ионов, при которых гидролиз ионов Bi^{3+} и Sb^{3+} полностью подавляется.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 15.