

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №1–2, 2002 Химический журнал Армении

УДК 543.4+543.426+546.59+668.813

**ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЗОЛОТА(III) ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ
АКРИДИНОВОГО РЯДА РИВАНОЛОМ В СОЛЯНОКИСЛОЙ СРЕДЕ**

**Н. О. ГЕОКЧЯН, К. Х. АВАКЯН, А. А. ЕГИАЗАРЯН,
Дж. А. МИКАЕЛЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 18 VII 2000

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса золота (III) с органическим основным красителем акридинового ряда риванолом в солянокислой среде. Образующийся ионный ассоциат экстрагируется дихлорэтаном. Максимальное светопоглощение и флуоресценция наблюдаются при $\lambda=370$ и 490 нм, соответственно. Установлены оптимальные условия образования ионного ассоциата хлораурата (III) риванола и его экстракции в органическую фазу: кислотность водной фазы, концентрация реагента-красителя, диапазон определяемых содержаний золота (III). Изучена избирательность экстракции хлораурата (III) риванола в присутствии ряда мешающих и сопутствующих ионов.

Разработана методика экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств золота (III) в сульфидных рудах.

Табл. 1, библи. ссылок 6.

Риванол – 2-этокси-6,9-диаминоакридина лактат-моногидрат – является диаминопроизводным акридина. Он успешно применен нами для экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств благородных металлов в сульфидных рудах [1,2].

Из красителей акридинового ряда ранее для экстракционно-флуориметрического определения микроколичеств золота в качестве реагентов применялись акридиновый оранжевый, акридиновый желтый и акрифлавин [3-5]. Преимуществом акридиновых красителей перед широко распространенными родаминовыми красителями (в частности, риванола перед другими акридиновыми красителями) является низкое фоновое излучение органических экстрактов, обусловленное незначительным

извлечением простых солей при экстракции как дихлорэтаном, так и сложными эфирами уксусной кислоты. По этой причине акридиновые красители, и особенно риванол, отличаются высокой избирательностью и низкими пределами обнаружения при определении микроколичеств целого ряда элементов.

В данной работе изучена флуоресцентная реакция золота(III) с риванолом и разработан экстракционно-флуориметрический метод определения микрограммовых количеств золота в солянокислой среде.

Стандартный раствор золота(III) готовили по методике, описанной в [6]. Раствор риванола готовили путем растворения точной навески предварительно перекристаллизованного медицинского препарата в теплой дистиллированной воде. Равновесные значения pH водных фаз измеряли при помощи pH-метра-милливольтметра "pH-121". Спектры светопоглощения органических экстрактов и водных растворов снимали на спектрофотометре "СФ-16". Спектры и интенсивность флуоресценции органических экстрактов измеряли на спектрофлуориметре "MPF-43B" фирмы "Перкин-Элмер".

С целью выбора наиболее подходящего экстрагента были испробованы различные органические растворители: бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты, хлорзамещенные углеводороды, а также их бинарные смеси. Наиболее эффективным экстрагентом, обеспечивающим максимальные значения дифференциальной интенсивности флуоресценции экстрактов хлораурата(III) риванола и минимальные – фоновой флуоресценции "холостых" экстрактов, оказался дихлорэтан. Соотношение объемов водной и органической фаз 1:1 (по 5 мл каждой).

Максимумы на спектрах возбуждения и испускания дихлорэтановых экстрактов образующегося в системе ионного ассоциата хлораурата(III) риванола наблюдаются при 370 и 490 нм соответственно. Флуоресценцию возбуждали монохроматическим световым потоком, генерируемым ксеноновой лампой. В качестве диспергирующего элемента использовалась дифракционная решетка (1440 штрих/мм).

Дифференциальную интенсивность флуоресценции (разность между интенсивностью флуоресценции экстрактов хлораурата(III) риванола (I) и интенсивностью флуоресценции "холостых" экстрактов, не содержащих золото(III) (I_0)) измеряли в широком интервале кислотности водной фазы pH от 4,0 до 7,0 моль/л по соляной кислоте. Максимальную и постоянную интенсивность флуоресценции имеют экстракты, полученные из водных растворов с кислотностью pH от 1,0 до 0,5 моль/л. Исходя из практических соображений в дальнейшем экстракцию проводили из водных растворов с концентрацией соляной кислоты 0,5 моль/л. В указанной области кислотности интенсивность флуоресценции экстрактов ионного ассоциата хлораурата(III) риванола достигает максимального значения при добавлении в водную фазу 2,0-2,4 мл 0,04% раствора риванола.

В установленных оптимальных условиях при равных объемах водной и органической фаз фактор извлечения ионного ассоциата хлораурата(III) риванола дихлорэтаном составляет $R=85\%$. Равновесие экстракции устанавливается после встряхивания в течение одной минуты. Интенсивность флуоресценции дихлорэтановых экстрактов ионного ассоциата хлораурата(III) риванола остается постоянной в течение 2 суток.

В оптимальных для образования и экстракции хлораурата(III) риванола условиях изучена зависимость интенсивности флуоресценции указанных экстрактов от концентрации золота(III) в водной фазе. Линейная зависимость наблюдается в интервале концентраций золота(III) $0,70-4,25$ мкг/мл .

Изучено также мешающее влияние различных посторонних ионов на экстракцию ионного ассоциата хлораурата(III) риванола дихлорэтаном. Полученные данные приведены в таблице.

Таблица

**Допустимые мольные соотношения сопутствующих ионов
при экстракционно-флуориметрическом определении
золота(III) при концентрации $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л**

Ион элемента	Соотношение [элемент]/[Au(III)]
Ni^{2+}	$4,1 \cdot 10^4$
Co^{2+}	$4,1 \cdot 10^4$
Ca^{2+}	$4,1 \cdot 10^4$
Mg^{2+}	$4,1 \cdot 10^4$
Al^{3+}	$3,3 \cdot 10^4$
Cd^{2+}	$2,5 \cdot 10^4$
Mn^{2+}	$4,1 \cdot 10^4$
Zn^{2+}	$5,0 \cdot 10^4$
Cu^{2+}	$0,8 \cdot 10^3$
Определению золота не мешают также 100-кратные количества NO_3^- -ионов Определению мешают Tl(III) и Sb(V): в виде йодидного комплекса – Pt(IV) и Pd(II).	

На основании полученных результатов разработана методика экстракционно-флуориметрического определения золота в сульфидных рудах.

Ход анализа. Навеску тонкоизмельченного образца сульфидной руды или золотосодержащего концентрата (около $1,0$ г) обрабатывают 10 мл смеси (1:3) концентрированных соляной и азотной кислот. После прекращения бурной реакции добавляют соляную кислоту и упаривают до влажных солей, повторяя указанную операцию еще два-три раза. Остаток растворяют в $20-30$ мл горячей дистиллированной воды, отфильтровывают и промывают остаток на фильтре горячей водой. К фильтрату добавляют раствор,

содержащий 0,15 г теллура в виде теллурита натрия и 4-5 мл концентрированной соляной кислоты, нагревают до кипения и добавляют 15 мл 20% раствора хлорида олова(II) в соляной кислоте. Образующийся осадок отфильтровывают и на фильтре обрабатывают разбавленной (1:20) соляной кислотой, содержащей несколько капель концентрированной азотной кислоты. Фильтрат собирают в химический стакан, а осадок на фильтре промывают горячей дистиллированной водой. Фильтрат и промывные воды объединяют и добавляют 1,0 мл 30% раствора пероксида водорода, 5 мл соляной кислоты и выпаривают досуха на водяной бане при температуре 80°C. Сухой остаток растворяют в 0,1 моль/л соляной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем до метки. Переносят аликвотный объем полученного раствора в делительную воронку, добавляют 2,2 мл 0,04% раствора риванола и доводят объем водной фазы до 5,0 мл при помощи 0,5 моль/л раствора соляной кислоты. Встряхивают с 5,0 мл дихлорэтана в течение одной минуты и после разделения фаз измеряют на спектрофлуориметре интенсивность флуоресценции полученного экстракта.

Содержание золота рассчитывают из данных градуировочного графика или по методу добавок.

В стандартном образце золотосодержащей руды с паспортным содержанием золота 4,30 г/т (определено пробирным методом) найдено золота по предлагаемой методике 4,48 г/т; при числе параллельных определений $n = 6$, $P = 0,95$ и $s_r = 0,096$.

ՈՍԿՈՒ(III) ՄԻԿՐՈՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖԼՈՒՈՐՈՄԵՏԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱՎԴԴԻՆԱՅԻՆ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ՝ ԸՆԴԱՆՈՒՄ ԱՂԱԹԹՎԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ն. Օ. ԳՅՈՎԶՅԱՆ, Կ. Խ. ԱՎԱԳՅԱՆ., Ա. Ա. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ,
Ջ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Աղաթթվային միջավայրից բիվանոլով քլորաուրատը լուծահանելու համար առավել արդյունավետ էքստրագենտ է հադիսանում դիքլորէթանը, որն ապահովում է իոնական ասոցիատի օրգանական էքստրակտների օպտիկական խտության և ֆլուորեսցենցիայի ինտենսիվության առավել բարձր, իսկ “կույր” էքստրակտների օպտիկական խտության և ֆլուորեսցենցիայի ինտենսիվության՝ նվազագույն արժեքներ: Լուսակլանման և լուսարձակման (ֆլուորեսցենցիայի) սպեկտրներում մաքսիմումները դիտվում են համապատասխանաբար 370 և 490 նմ ալիքների տակ: Ջրային ֆազի օպտիմալ թթվության տիրույթն է՝ pH 1,0 – 0,5 մոլ/լ ըստ աղաթթվի: Բիվանոլի օպտիմալ կոնցենտրացիան ապահովվում է (2,0-2,4) մլ 0,04% լուծույթի ավելացմամբ: Կորզման աստիճանը $R = 85,0\%$: Իոնական ասոցիատը կայուն է երկու օրվա ընթացքում: Ոսկու(III) որոշվող կոնցենտրացիաների սահմաններն են՝ 0,7-4,25 մկգ ջրային ֆազի մեկ միլիլիտրում: Ուսումնասիրվել է ոսկուն ուղեկցող և խանգարող մի շարք իոնների ազդեցությունը բիվանոլով

նրա լուծահանման գործընթացի վրա: Որոշմանը խանգարում են Tl(III), Sb(V), ինչպես նաև Pt(IV) և Pd(II) իոնները յոդիդային կոմպլեքսների ձևով: Մշակվել է րիվանոլով ոսկու միկրոքանակների որոշման էքստրակցիոն-ֆլուորաչափական եղանակ, որը կիրառվել է սուլֆիդային հանքերում:

EXTRACTION-FLUORIMETRIC DETERMINATION OF GOLD(III) MICROQUANTITIES USING RIVANOL ACRIDINIC BASIC DYE IN HYDROCHLORIC ACID MEDIUM

**N. O. GEOKCHYAN, K. Kh. AVAKYAN, A. A. EGHIAZARYAN,
J. A. MICKAELYAN and H. G. KHACHATRYAN**

Dichloroethane could serve as most efficient extragent for extracting chloroaurate(III) from hydrochloric acid solutions. It prove the maximal optical density and intensity of fluorescence of organic extracts leaving in the same time corresponding characteristics of "blind" extracts minimal.

The maximal optical density and intensity of fluorescence of organic extracts observed at 370 and 490 nm correspondingly.

The optimal acidity range for aqueous phases is pH 1,0 – 0,5 mol/l by hydrochloric acid. The optimal concentration of Rivanol is proved by adding of (2,0-2,4) ml 0,04% aqueous solution.

The extraction factor R = 85%. The optical density and intensity of fluorescence of dichloroethanic extracts of ionic associates are invariable during two days.

The boundaries of gold determining concentrations are 0,7-4,25 mcg per 1 ml of aqueous phase.

The influence of series of accompanying and interfering ions on the extraction of gold has been studied. It has been estimated that Tl(III), Sb(V), as well as Pt(IV) and Pd(II) by means of iodide complexes, interfere on gold determination by Rivanol.

An extraction-fluorimetric method for gold determination in the sulfide ores.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Микаелян Дж.А., Григорян Л.А.* Тезисы докладов Республиканского совещания "Физико-химический анализ неорганических соединений", Ереван, изд. ЕГУ, 1986, с. 19.
- [2] *Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* // Укр. хим. ж., 1988, т. 54, №5, с. 522.
- [3] *Григорян Л.А., Микаелян Дж.А., Тараян В.М.* // Заводская лаборатория, 1982, т. 48, №7, с. 19.
- [4] *Григорян Л.А., Микаелян Дж.А., Тараян В.М.* // Арм. хим. ж., 1980, т. 33, №7, с. 545.
- [5] *Григорян Л.А., Микаелян Дж.А., Тараян В.М.* // Журнал аналитической химии, 1980, т. 35, №1, с. 45.
- [6] *Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* // Уч. зап. ЕГУ, 1998, №2, с. 110.