

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4+542.65+546.59+668.813

Н. О. Геокчян, К. Х. Авакян, А. А. Егиазарян,
Дж. А. Микаелян, А. Г. Хачатрян

**Экстракционно-абсорбциометрическое определение
золота(III) риванолом в солянокислой среде**

(Представлено академиком НАН Армении К.А.Костаняном 22/IX 1998)

Акридиновые красители ранее применялись для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств золота(III): в частности были использованы акридиновый оранжевый (1,2), акридиновый желтый (3,4) и акрифлавин (5,6) соответственно в солянокислой и сернокислой средах. Акридиновые красители являются довольно избирательными реагентами, более чувствительными, чем родаминовые красители. Кроме того, акридиновые красители отличаются также низкими пределами обнаружения золота и других элементов.

Риванол (2-этоксиг-6,9-диаминоакридина лактата-моногидрат) нашел широкое применение в медицине как наружное антисептическое средство. Он обладает более высокой активностью, чем другие производные акридина, в частности флавакридин (трипафлавин, акрифлавин) и аргофлавин. В аналитической практике риванол применялся редко, а для экстракционно-абсорбциометрического определения золота в качестве аналитического реагента применяется нами впервые.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия золота(III) с риванолом и разработке экстракционно-абсорбциометрического метода определения микроколичеств золота в рудах, катализаторах и др.

Стандартный раствор золота(III) готовили растворением навески препарата золотохлористоводородной кислоты ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 48,7%) в разбавленной (0,5 моль/л) соляной кислоте. Концентрацию полученного раствора золота(III) устанавливали с помощью красителя тиазинового ряда метиленового голубого (7). Кислотность водной фазы регулировали добавлением разбавленной соляной кислоты. Раствор риванола готовили, растворяя навеску медицинского препарата, перекристаллизованного из дистиллированной воды. Равновесные значения рН водной фазы измеряли милливольтметром рН-121.

Спектры светопоглощения органических экстрактов снимали на спектрофотометре СФ-16.

Для выбора наиболее подходящего экстрагента были испытаны различные органические растворители и их бинарные смеси. В пробирку с притертой пробкой вместимостью 25 мл отбирали стандартный раствор хлораурата(III), соляной кислоты, риванола, доводили объем до 6,0 мл дистиллированной водой и добавляли 6,0 мл органического растворителя-экстрагента. После одноминутного встряхивания и разделения фаз измеряли оптическую плотность органических экстрактов. Аналогичным способом готовили "холостые", не содержащие золота(III) экстракты. Наиболее подходящим экстрагентом оказался дихлорэтан, который обеспечивает максимальную оптическую плотность экстрактов ионных ассоциатов при минимальной оптической плотности "холостых" экстрактов.

На спектрах светопоглощения водного раствора риванола, дихлорэтановых экстрактов хлораурата(III) красителя и экстрактов простой соли риванола ("холостых" экстрактов) максимальное светопоглощение наблюдается при длине волны 370 нм, что косвенным образом подтверждает факт образования ионного ассоциата.

Интервал кислотности, в котором наблюдаются исключительно низкие значения оптической плотности "холостых" экстрактов и высокие – образующегося ионного ассоциата, рН 3,0-0,5 моль/л. В дальнейшем экстракцию проводили при кислотности водной фазы 0,5 моль/л по соляной кислоте исходя из практических соображений.

Для количественного извлечения образующегося соединения достаточно однократного экстрагирования в течение одной минуты. Степень извлечения $R=85,0\%$. Органические экстракты устойчивы в течение суток. Практически полное извлечение хлораурата(III) риванола в органическую фазу имеет место при концентрации красителя $(2,0-3,1) \cdot 10^{-3}$ моль/л в конечном объеме водной фазы.

В найденных оптимальных для образования и экстракции хлораурата(III) условиях зависимость $A=f(C)$ прямолинейна при содержании золота(III) 0,3-1,8 мкг в 1,0 мл водной фазы. Среднее значение молярного коэффициента светопоглощения, рассчитанное из данных градуировочного графика, $E_{(370)} = 3,0 \cdot 10^4 = 3,0 \cdot 10^4$.

Молярное соотношение компонентов в экстрагирующемся ионном ассоциате было установлено методом прямой линии Асмуса. Зависимость $1/VRn=f(1/A)$ прямолинейна только для $n=1$, что позволяет утверждать, что хлоридный анионный комплекс золота(III) – тетрахлораурат(III) взаимодействует с катионом риванола в молярном соотношении 1:1.

В оптимальных условиях образования и экстракции хлораурата(III) риванола было изучено влияние ряда катионов и анионов на избирательность экстракции. Данные сведены в таблицу.

**Допустимые молярные соотношения сопутствующих ионов
при экстракционно-абсорбциометрическом определении
14,4 мкг золота(III) в 6,0 мл водной фазы**

Ион элемента	Соотношение [элемент]: Au(III)]
Co ²⁺	4,1·10 ⁴
Mn ²⁺	5,0·10 ⁴
Zn ²⁺	5,0·10 ⁴
Cu ²⁺	2,5·10 ⁴
Ni ²⁺	5,0·10 ⁴
Ca ²⁺	4,5·10 ⁴
Mg ²⁺	5,5·10 ⁴
Cd ²⁺	4,1·10 ⁴
Al ³⁺	1,6·10 ⁴
Cl ⁻	2,5·10 ⁵
Определению мешают платина(IV) и сурьма(V)	

Как видно из таблицы, риванол обеспечивает высокую избирательность определения золота(III).

На основании полученных результатов разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения золота, который был апробирован на золотосодержащих производственных растворах Ереванской ювелирной фабрики. Аликвотный объем анализируемого производственного раствора (20,0 мл) переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10-25 мл смеси 10%-ных растворов соляной и азотной кислот. Упаривают содержимое колбы до объема 5-6 мл на электроплитке, время от времени перемешивая. Далее проводят денитрацию дистиллированной водой или разбавленным раствором (0,1 моль/л), снова упаривая до объема примерно 10 мл. Указанную операцию повторяют три-четыре раза. К полученному раствору объемом 10 мл добавляют 50-60 мл горячей дистиллированной воды и раствор фильтруют. Остаток на фильтре промывают горячей дистиллированной водой, собирают фильтраты и доводят общий объем до 100 мл при помощи 0,1 моль/л раствора соляной кислоты. Отбирают аликвотную часть этого раствора, создают оптимальные для экстракции условия, добавляя 2,0 мл 0,04%-ного раствора риванола, доводят объем водной фазы до 10 мл при помощи 0,5 моль/л раствора соляной кислоты, после чего добавляют 6,0 мл дихлорэтана, встря-

хивают в течение одной минуты и после разделения фаз измеряют оптическую плотность органического экстракта при 370 нм.

Содержание золота в производственных растворах определяют из градуировочного графика или методом добавок.

Ереванский государственный университет

Ն. Օ. ԳՅՈՎՀԱՆ, Կ. Խ. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ա. Ա. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ, Ջ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ,
Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ոսկու(III) էքստրակցիոն-աբսորբցիոնետրական որոշումը ռիվանոլով
աղաթթվային միջավայրում

Աղաթթվային միջավայրից ռիվանոլով քլորաուրատը լուծահանելու համար առավել արդյունավետ էքստրակցիոն է հանդիսանում դիքլորէթանը, որն ապահովում է իոնական ասոցիատի օրգանական էքստրակտների օպտիկական խտության առավել բարձր, իսկ “կույր” էքստրակտների օպտիկական խտության՝ նվազագույն արժեքներ: Լուսակլանման մաքսիմումը դիտվում է 370 նմ ալիքի տակ: Ջրային ֆազի օսլոհմալ թթվության տիրույթն է՝ рН 3,0 – 0,5 մոլ/լ ըստ աղաթթվի: Ռիվանոլի օսլոհմալ կոնցենտրացիան կազմում է $(2,0-3,1) \cdot 10^{-5}$ մոլ/լ, կորզման աստիճանը $R=85,0\%$: Իոնական ասոցիատը կայուն է մեկ օրվա ընթացքում:

Ոսկու(III) որոշվող կոնցենտրացիաների սահմաններն են՝ 0,3-1,8 մկգ ջրային ֆազի մեկ միլիլիտրում: Լուսակլանման թվացող մոլային գործակիցը՝ $E_{(370)} = 3,0 \cdot 10^4$: Փոխադրող բաղադրամասերի մոլային հարաբերությունը գոյացող իոնական ասոցիատում 1:1 է:

Ուսումնասիրվել է ոսկուն ուղեկցող և խանգարող մի շարք իոնների ազդեցությունը ռիվանոլով նրա լուծահանման գործընթացի վրա: Որոշմանը խանգարում են $Pt(IV)$ և $Sb(V)$ իոնները:

Մշակված է ռիվանոլով ոսկու որոշման էքստրակցիոն-աբսորբցիոնետրական եղանակ, որը կիրառվել է Երևանի ոսկու ֆաբրիկայի արտադրական ջրերում ոսկին որոշելու համար:

ЛИТЕРАТУРА – ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ Дж.А.Микаелян, Л.А.Мехалян, Молодой научный работник ЕГУ, №16, с.79-82 (1972). ² Дж.А.Микаелян, А.Г.Хачатрян, Уч. зап. ЕГУ, №2 (171), с.72-74 (1989). ³ В.М.Тараян, Дж.А.Микаелян, Арм. хим. журн., т.34, №7, с.545-549 (1981). ⁴ Дж.А.Микаелян, А.Г.Хачатрян, Уч. зап. ЕГУ, №2 (165), с.105-108 (1987). ⁵ В.М.Тараян, Дж.А.Микаелян, Уч. зап. ЕГУ, №3 (145), с.96-99 (1980). ⁶ Дж.А.Микаелян, А.Г.Хачатрян, Уч. зап. ЕГУ, №2 (174), с.92-95 (1990). ⁷ В.М.Тараян, Дж.А.Микаелян, Арм. хим. журн., т.21, №10, с.829-835 (1968).