

Химия

УДК 542.61+535.2+549.27+668.813

Н. О. ГЕОКЧЯН, М. Ж. ГЕГЧЯН, А. А. ЕГИАЗАРЯН, Д. А. МИКАЕЛЯН,
А. Г. ХАЧАТРЯН

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ РОДИЯ(III) ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ АКРИДИНОВЫМ ЖЕЛТЫМ

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса родия(III) с органическим основным красителем акридинового ряда акридиновым желтым. Образующийся ионный ассоциат экстрагируется бинарной смесью дихлорэтан-четырёххлористый углерод (1:1). Максимум светопоглощения наблюдается при длине волны 460нм. Оптимальная кислотность водной фазы – рН 2,0 по соляной кислоте. Оптимальная концентрация красителя обеспечивается добавлением 1,0–2,0мл 0,05%-го раствора акридинового желтого (АЖ). Диапазон определяемых содержаний родия(III) 0,73–14,63мкг в 10мл водной фазы. Кажущийся молярный коэффициент светопоглощения органических экстрактов родия(III) АЖ $\bar{\epsilon}_{(мл)} = 3,5 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Молярное соотношение между катионом АЖ и тетрахлорродиатом(III) в образующемся ионном ассоциате равно 1:1.

Органический основной краситель акридиновый желтый (АЖ) является представителем акридинового ряда. Ранее указанный краситель был использован для определения микрограммовых количеств золота(III) в солянокислой и серноокислой средах [1, 2], палладия(II) [3] и платины(IV) [4].

Настоящее исследование посвящено изучению возможности применения основного красителя акридинового ряда АЖ, используемого нами впервые для экстракционно-абсорбциометрического определения родия(III) в солянокислой среде.

Экспериментальная часть. Стандартный запасной раствор гексахлорродиата(III) $[\text{H}_3\text{RhCl}_6]$ готовили растворением соли $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 6М НСl, нагревая раствор около часа до 110°C. При этом получается 95%-ый раствор гексахлорродиевой кислоты. Разбавляя исходный, получаем рабочие растворы родия(III) необходимой концентрации. Водный раствор красителя АЖ готовили растворением точной навески препарата марки ч.д.а. в дистиллированной воде. Использовались органические растворители квалификации ч.д.а. и х.ч. (дихлорэтан квалификации ч. без дополнительной очистки). Объем водной фазы составлял 10мл, органической – 5мл. Кислотность водной

фазы регулировали добавлением соответствующих количеств соляной кислоты квалификации х.ч.

Равновесные значения рН водной фазы контролировали при помощи милливольтметра рН-121. Оптическую плотность (ОП) водных растворов и органических экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-16.

Результаты и их обсуждение. Из большого числа органических растворителей, а также их бинарных смесей, опробованных для извлечения образующегося тройного соединения, наиболее эффективной оказалась бинарная смесь дихлорэтана (ДХЭ) с четыреххлористым углеродом (CCl_4) в объемном соотношении 1:1 (2,5+2,5мл) соответственно, что обеспечивает максимальный полезный аналитический сигнал при минимальных фоновых значениях ($A_{\text{«хол»}}=0,04$). После экстракции наблюдается осаждение ионного ассоциата (ИА) между водной и органической фазами. После разделения фаз полученный осадок флотируется на стенках и дне делительной воронки. Осадок ИА хорошо растворяется в ацетоне. Оптимальное количество ацетона, обеспечивающее максимальные значения ОП экстрактов ИА при минимальной ОП «холостых» экстрактов, составляет 3,0мл. Так как объем органической фазы составляет 5,0мл, поэтому к такому ацетоновому экстракту добавляется еще соответственно 2,0мл ацетона. Были сняты спектры поглощения органических экстрактов, образующегося ИА, водного раствора красителя и «холостых» экстрактов. Во всех случаях максимум поглощения наблюдается при одной и той же длине волны – $\lambda=460\text{нм}$.

Для установления оптимальных условий экстракции была изучена зависимость ОП экстрактов ИА от кислотности водной фазы в интервале от рН 4,0 до 1,0 моль/л по соляной кислоте. Максимальное и постоянное значение ОП тетрахлорродиата(III) АЖ при минимальных значениях ОП «холостых» экстрактов наблюдается при кислотности водной фазы рН 2,0 по соляной кислоте. Наибольшее количественное извлечение ИА тетрахлорродиата(III) АЖ из водного раствора в органическую фазу имеет место при концентрации реагента – красителя, обеспеченной добавлением (1,0–2,0мл) 0,05% раствора АЖ.

Методом повторных экстракций было установлено, что для практически полной экстракции образующегося ИА тетрахлорродиата(III) АЖ достаточно однократное экстрагирование в течение 0,5–1,0 мин. Степень извлечения $R=92,6\%$.

Экстракт ИА тетрахлорродиата(III) АЖ устойчив в течение 2 часов. В найденных оптимальных для образования ИА и его экстракции условиях при эффективной длине волны подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале содержания родия 0,73–14,63 мкг в 10мл водной фазы. Молярный коэффициент поглощения, рассчитанный из данных калибровочного графика, равен $\bar{\epsilon}_{(460)} = 3,5 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Для определения стехиометрического соотношения реагирующих компонентов были использованы данные, полученные из кривой насыщения реагента (метод Асмуса) [5] с АЖ при $n=1$. Следовательно, молярное отношение компонентов в образующемся ионном ассоциате тетрахлорродиата(III) к

катиону АЖ равно 1:1. В установленных оптимальных условиях было изучено влияние посторонних и сопутствующих элементов на избирательность экстракции ИА родия(III) АЖ. Определению родия при его концентрации 14,6мкг/10мл не мешают 10^3 -кратные количества Zn(II), Cu(II), Co(II), Al(III), Mn(II) и CrO_4^{2-} , а для Cd(II) и Cr(VI) – $(0,4-3,0) \cdot 10^2$ -кратные. Мешают – Pt(IV), Os(IV) и Pd(II).

Математическая обработка результатов приведена в таблице.

$$n=5, P=0,95, t_a=2,78, \lambda=460\text{nm}$$

Содержание родия, мкг		$S = \sqrt{\frac{\sum(A_i - \bar{A})^2 + \dots}{(n-1)}}$	Доверительный интервал, $\bar{A} \pm t_a \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации, $\omega = \frac{S}{\bar{A}} \cdot 100\%$
введено	найдено			
A	\bar{A}			
0,23	0,226	0,0167	0,226 ± 0,02	7,39
0,24				
0,22				
0,20				
0,24				

Кафедра аналитической химии

Поступила 16.06.2004

ЛИТЕРАТУРА

1. Тараян В.М., Микаелян Дж.А. – Арм. хим. ж., 1981, № 7, с. 545.
2. Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. – Ученые записки ЕГУ, 1987, № 2, с. 105–108.
3. Микаелян Дж.А., Тараян В.М., Манучарян Л.А. – Ученые записки ЕГУ, 1985, № 2, с. 100–104.
4. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. – ДНАН РА, 1999, т. 99, № 2, с. 189–193.
5. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. 2-е изд. Л.: Химия, 1968, с. 187.

Ն. Օ. ԳՅՈՎՉԱՆ, Մ. Ժ. ԳՅՈՎՉԱՆ, Ա. Ա. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ, Զ. Ա. ՄԻՋԱՅԵԼՅԱՆ,
Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ՈՌԴԻՈՒՄԻ(III) ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՅԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-
ԱԲՏՈՐԲԵՑԻՈՍԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ
ԱԿՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԴԵԴԻՆՈՎ ԱՂԱԹԹՎԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ամփոփում

Հետազոտվել է ուղիումի(III) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը ակրիդինային դեղինի հետ: Առաջացած միացությունը լուծահանվում է դիքլորէթան-քառաքլորածխածին (1:1) քինար խառնուրդով: Էքստրակցիայից հետո առաջացած նստվածքը լուծվում է ացետոնի մեջ: Ինչպես ներկանյութի ջրային լուծույթի, այնպես էլ միացության և «կույր» էքստ-

րակտների առավելագույն լուսակլանումը դիտվում է միևնույն ալիքի տակ՝ $\lambda=460$ նմ:

Օպտիմալ թթվության պայմաններում (pH 2,0՝ ըստ ադաթթվի) ռոդիում(III)-ը գործնականորեն ($R=92,6\%$) լուծահանվում է օրգանական ֆազ (0,5–1,0 բուպե թափահարման տևողությամբ միանվագ էքստրակցիայով):

Ներկանյութի օպտիմալ քանակն ապահովվում է 1,0–2,0 մլ 0,05%-ոց լուծույթի ավելացմամբ: Իոնական ասոցիատի գունավոր օրգանական էքստրակտները ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվում են 10,0 մլ ջրային ֆազում 0,73–14,63 մկգ ռոդիում պարունակելու դեպքում:

Աստիճանավորման կորի արդյունքներից հաշվարկված լուսակլանման թվացող մոլային գործակցի միջին արժեքը հավասար է $3,5 \cdot 10^4$ լ·մոլ⁻¹·սմ⁻¹: Տետրաքլորոռոդիատի(III) և ալրիդինային դեղին կատիոնի միջև մոլային հարաբերակցությունը գոյացող իոնական ասոցիատում 1:1 է:

Ուսումնասիրվել է խանգարիչ և ուղեկցող մի շարք իոնների ազդեցությունը ալրիդինային դեղինով ռոդիում(III)-ի որոշման վրա:

Մշակված եղանակի վերարտադրելիությունը ստուգվել է մաթեմատիկական վիճակագրական եղանակով:

N. O. GEOKCHYAN, M. J. GEGCHYAN, A. A. EGHIAZARYAN, J. A. MICKAELYAN,
H. G. KHACHATRYAN

EXTRACTION-ABSORBTIOMETRIC DETERMINATION OF MICROGRAM AMOUNTS OF RHODIUM(III) BY BASIC DYE OF ACRIDINE ROW ACRIDINE YELLOW

Summary

Rhodium(III) interacts with acridine yellow in hydrochloric acid solutions. The formed ion associate could be extracted by the dychlorethan–carbon tetrachloride (2,5+2,5) binary mixture, maximal extinction is observed at the value of wavelength 460nm. Optimal acidity of aquans solutions is pH 2,0 by HCl. The optimal quantity of dye is 1,0–2,0ml of 0,05% solutions. The coefficient of extraction is 92,6%. The range of determined concentration is 0,73–14,63mcg of Rh(III) in 10ml of aqueous phase. The value of seeming coefficient of acridine yellow tetrachlorrhodiate(III) ionic associates organic extracts molar extinction $\bar{\epsilon}_{(460)} = 3,5 \cdot 10^4$ l·mol⁻¹·cm⁻¹.

The molar ratio beetwin acridine cation and tetrachlorrhodiate(III) is 1:1.