

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
 ТАЛЛИЯ (III) ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ —
 «НИЛЬСКИМ ГОЛУБЫМ»

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и В. Ж. АРЦРУНИ

Ереванский государственный университет

Поступило 25 VI 1969

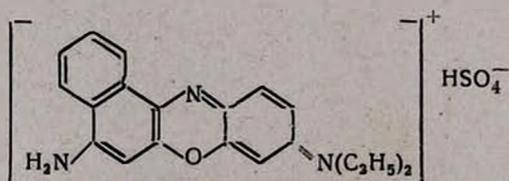
Исследовано взаимодействие хлоридного и бромидного анионных комплексов таллия (III) с красителем „нильский голубой А* (НГ). Найдены оптимальные условия кислотности и пределы подчиняемости основному закону фотометрии. Кажущийся мольный коэффициент светопоглощения экстракта ассоциата хлоридного аниона таллия с НГ равен $7,3 \cdot 10^4$ ($\lambda = 650$), а для экстракта соответствующего бромидного соединения — $8,3 \cdot 10^4$ ($\lambda = 640$). Определено стехиометрическое отношение катиона красителя к аниону определяемого элемента, изучено влияние посторонних ионов и разработана методика экстракционно-фотометрического определения таллия. Метод проверен на таллийсодержащих образцах.

Рис. 6, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Возможности фотометрического определения ряда элементов и, в особенности, сурьмы, таллия, бора, золота и тантала, значительно улучшились благодаря методам, основанным на экстракции соединений их ацидокомплексов с основными красителями, главным образом триарилметанового ряда.

Основной оксазиновый краситель — „нильский голубой“ (НГ) (кислая серноокислая соль амино-нафтодиэтиламинофеноксазина), для экстракционно-фотометрического определения элементов, образующих ацидокомплексы, пока еще достаточного применения не нашел. Описанные в литературе примеры его использования посвящены экстракционно-фотометрическому определению бора [1] и нитрат-иона [2].

Ранее были изучены возможности применения этого красителя к экстракционно-фотометрическому определению рения (VII) и золота (III) [3—4]. В данной статье описано взаимодействие хлоридного и бромидного комплексов таллия (III) с основным красителем НГ.



Экспериментальная часть

Запасной раствор таллия готовили растворением нитрата таллия (I) марки „х. ч.“ в дистиллированной воде. Титр раствора устанавливали броматометрическим методом. Разбавлением этого раствора получали рабочие растворы таллия заданной концентрации.

Окисление раствора таллия (I) осуществляли свежеприготовленной хлорной водой. В качестве реагента использовали продажный НГ. Все измерения оптических плотностей исследуемых экстрактов проводили на спектрофотометре СФ-4А. Экстрагент подбирали таким образом, чтобы он практически полностью извлекал соединение таллия и не извлекал простую соль красителя. Из всех предварительно испытанных неполярных и малополярных органических растворителей в качестве экстрагента для соединения хлоридного комплексного аниона таллия (III) с катионом реагента оказалась смесь дихлорэтан—трихлорэтилен (1 : 1), а для аналогичного бромидного соединения—бутилацетат.

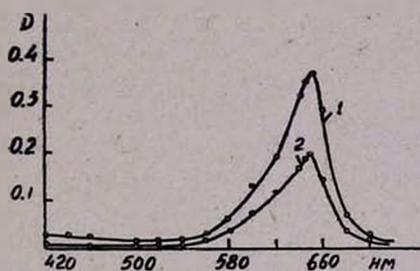


Рис 1. Кривые светопоглощения экстрактов ассоциата хлоридного аниона таллия (III) с НГ при кислотности водной фазы: 1—рН 3—0,5 н; 2—1,0 н НСl.

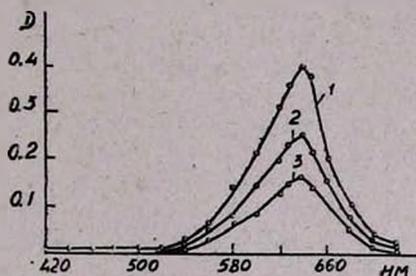


Рис. 2 Кривые светопоглощения экстрактов ассоциата бромидного аниона таллия (III) с НГ при кислотности водной фазы: 1—рН 1,0—3,0; 2—0,5 н; 3—1,0 н.

При отношении фаз, равном 1 : 1, и однократной экстракции образующиеся соединения таллия практически полностью экстрагируются 10 мл экстрагента*. При этом экстракт простой соли реагента имел незначительную, но постоянную оптическую плотность. Кривые светопоглощения полученных экстрактов приведены на рисунках 1 и 2. Максимумы на этих кривых наблюдаются при 650 нм для хлоридного и при 640 нм для бромидного соединений таллия (III).

Было изучено влияние кислотности водной фазы на оптическую плотность получаемых экстрактов в интервале рН от 3 до 1 н концентрации соответствующей кислоты (соляной или бромистоводородной). Максимальная оптическая плотность исследуемых экстрактов сохраняется постоянной в интервале рН 3,0—0,5 н НСl для ассоциата хлоридного комплекса таллия (III) с НГ (рис. 1, крив. 1), и рН 1,0—3,0

* Для достижения равновесия достаточно встряхивать 1 минуту.

для соответствующего ассоциата бромидного комплекса таллия (III) (рис. 2, крив. 1). Последнее указывает на оптимальные условия кислотности при экстракции образующихся соединений таллия (III) с НГ.

При изменении кислотности водной фазы в интервале от рН 3,0 и до 1,0 и соляной или бромистоводородной кислот максимумы на кривых светопоглощения не смещаются, т. е. в указанном интервале кислотности с испытуемым красителем (рис. 1, кр. 1 и 2) образуется только одно соединение как в случае с хлоридным, так и с бромидным анионами таллия (рис. 2, кр. 1, 2, 3). С увеличением содержания НГ в водной фазе дифференциальная оптическая плотность растет

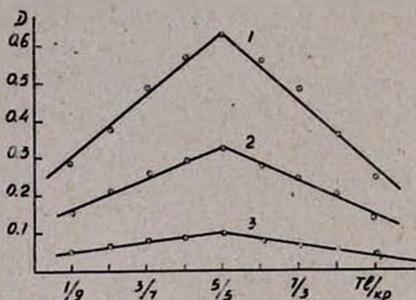


Рис. 3. Определение мольного отношения анионного хлоридного комплекса таллия (III) к катиону НГ методом изоляричных серий при суммарной мольной концентрации компонентов: 1— $2,45 \cdot 10^{-5}$ М; 2— $1,47 \cdot 10^{-5}$ М; 3— $4,9 \cdot 10^{-6}$ М.

и достигает максимального значения при концентрации реагента $2,4 \cdot 10^{-5}$ М, оставаясь с дальнейшим повышением концентрации НГ постоянной. При большом избытке реагента (свыше $4,0 \cdot 10^{-5}$ М) оптическая плотность „холостого“ становится недопустимо высокой.

Оптическая плотность экстрактов ассоциата $TlCl_4^-$ -аниона с НГ пропорциональна концентрации таллия при его содержании от 0,2 до 3,5 $\mu\text{кг/мл}$ в случае хлоридного и от 0,1 до 3,0 $\mu\text{кг/мл}$ для бромидного соединений таллия (III). Кажущиеся мольные коэффициенты све-

топоглощения, рассчитанные по данным калибровочного графика, равны $7,3 \cdot 10^4$ и $8,3 \cdot 10^4$. Оптическая плотность исследуемых экстрактов сохраняется без изменения в течение 18 часов.

Отношение $TlCl_4^-$ -аниона к катиону красителя было установлено тремя независимыми методами: изоляричных серий (рис. 3), сдвига равновесия (рис. 4) и препаративным [5]. В случае с $TlBr_4^-$ -анионом установление мольного отношения аниона к катиону было осуществлено методом изоляричных серий и методом прямой линии (рис. 5 и 6).

Полученные данные свидетельствуют о том, что $TlCl_4^-$ и $TlBr_4^-$ реагируют с катионом НГ в мольном отношении 1:1.

В условиях образования ассоциата таллия (III) с НГ изучено также поведение некоторых обычно сопутствующих таллию ионов (табл. 1).

Определению мешают: Au (III), Sb (V), Hg (II) и NO_3^- . На основании вышеизложенного разработана методика определения таллия НГ в таллийсодержащих образцах (табл. 2).

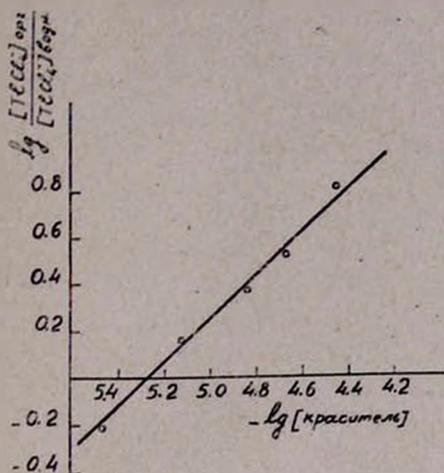


Рис. 4. Определение мольного отношения хлоридного комплексного аниона таллия (III) к катиону NH₄ методом сдвига равновесия: $C_{Tl} = 4,9 \cdot 10^{-8}$ М.

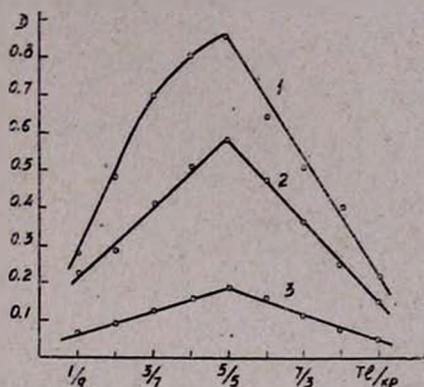


Рис. 5. Определение мольного отношения бромидного комплексного аниона таллия (III) к катиону NH₄ методом изоляричных серий при суммарной мольной концентрации компонентов: 1 — $2,45 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — $1,47 \cdot 10^{-5}$ М; 3 — $4,9 \cdot 10^{-6}$ М.

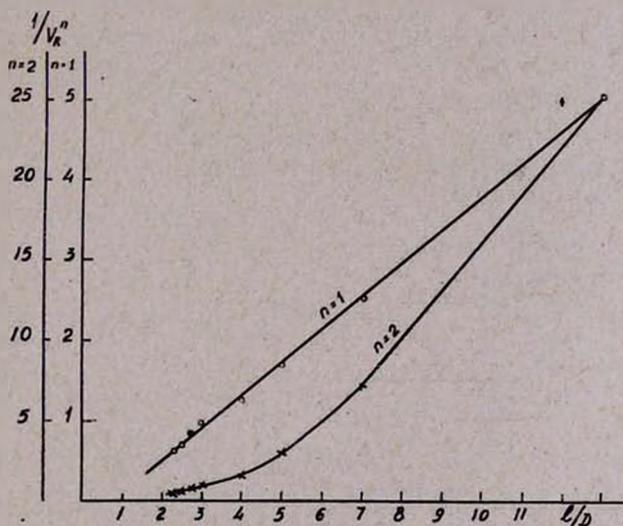


Рис. 6. Определение мольного отношения бромидного комплексного аниона таллия (III) к катиону NH₄ методом прямой линии (при $n = 1$ функция прямолинейна).

Таблица 1

Допустимые концентрации посторонних ионов при определении таллия НГ (концентрация Тl (III) = $4,89 \cdot 10^{-6}$ М)

И о н	$[\text{ион}]^*/[\text{TlCl}_4]^-$	D	$[\text{ион}]^*/[\text{TlBr}_4]^-$	D
—	—	0,360**	—	0,400**
Co	35000	0,360	35000	0,395
Ni	17000	0,360	35000	0,400
Cd	18000	0,365	18000	0,410
Cu	32000	0,370	32000	0,395
Zn	7500	0,370	22000	0,400
Pb	5000	0,365	7500	0,410
Fe (III)	30000	0,360	20000	0,400
Ga	10000	0,370	10000	0,410
In	2000	0,360	1400	0,410
AsO ₄ ³⁻	14500	0,360	14500	0,410
SO ₄ ²⁻	60000	0,360	60000	0,412

* Концентрация постороннего иона.

** Оптическая плотность таллийсодержащего экстракта в отсутствии посторонних ионов.

Таблица 2

Результаты экстракционно-фотометрического определения таллия в рудах

Наименование пробы	Содержание таллия, %	Найдено таллия, %
Халькопиритовый концентрат	0,042	0,044
Р у д а 104	0,200	0,210
105	0,015	0,015
Окисная марганцовая руда 2—49/57	0,500	0,540
" 49/67	0,100	0,102
" 46/67	0,060	0,058
" 119/67	0,006	0,006

Ход определения. 0,1—0,5 г руды обрабатывают 10 мл концентрированной HNO₃ или царской водки при умеренном нагревании. После разложения пробы раствор упаривают досуха, проводят денитрацию, разбавляют 3 н HCl до объема 50 мл. Затем к аликвотной части раствора* приливают 1 мл 10%-ного раствора нитрита натрия и оставляют на 5 минут. Избыток нитрита удаляют 0,5 мл насыщенного раствора мочевины. Раствор переносят в делительную воронку, создают

* Если руда содержит сурьму, золото и ртуть, то их следует предварительно удалить цементацией на металлической меди.

оптимальную кислотность и вводят 1 мл 0,01% раствора красителя. Объем раствора доводят дистиллированной водой до 10 мл и экстрагируют 10 мл смеси дихлорэтан—трихлорэтилен (1:1). Оптическую плотность экстрактов измеряют при 650 нм.

**ԹԱԼԻՈՒՄԻ (III) ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ
«ՆԵՂՈՍՅԱՆ ԿԱՊՈՒՅՏ» ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹՈՎ**

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Վ. Ժ. ԱՐՄԵՐՈՒՆԻ

Ա մ փ ն փ ու մ

Հետազոտված է «Նեղոսյան կապույտ» ներկանյութի հետ թալիումի քլորիդային և բրոմիդային կոմպլեքսների փոխազդումը:

Որոշված են թթվության օպտիմալ պայմանները և ֆոտոմետրիայի հիմնական օրինքին ենթարկվելու սահմանները: Միացության լուսակլանման թվացող մոլային գործակիցը քլորիդային կոմպլեքսի դեպքում հավասար է $7,3 \cdot 10^4$ ($\lambda = 650$ նմ), իսկ բրոմիդայինի դեպքում՝ $8,3 \cdot 10^4$ ($\lambda = 640$ նմ):

Որոշված է ներկանյութի կատիոնի և թալիումի անիոնային կոմպլեքսների ստեխիոմետրիկ հարաբերությունը:

Հետազոտված է նաև թալիումին ուղեկցող իոնների ազդեցությունը նրա էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշման վրա: Մշակված է թալիում պարունակող նմուշներում էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ եղանակով թալիումի որոշման մեթոդիկա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. O. B. Skaag, *Analyt. Chim. Acta*, 32, 508 (1965).
2. G. Pokorny, W. Zikussar, *Analyt. Chim. Acta*, 42, 253 (1968).
3. В. М. Тараян, С. В. Вартамян, *ДАН АрмССР*, 48, № 2, 85 (1969).
4. В. М. Тараян, Д. А. Микаелян, *Арм. хим. ж.*, 22, 308 (1969).
5. F. Culkin, J. P. Riley, *Analyt. Chim. Acta*, 24, 413 (1961).