

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.211/215+546.683

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
 ТАЛЛИЯ АКРИФЛАВИНОМ

В. М. ТАРАЯН, Л. А. ГРИГОРЯН, Ф. В. МИРЗОЯН и Ж. В. САРКИСЯН

Ереванский государственный университет

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 27 II 1973

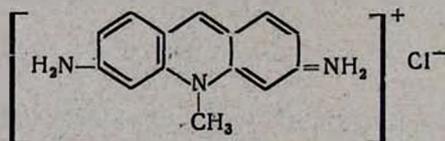
Исследована возможность применения акрифлавина для экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств таллия (III).

Установлены условия, при которых наблюдается максимальная интенсивность флуоресценции дихлорэтановых экстрактов исследуемого соединения: длина волны флуоресцентного излучения (490 мμ), кислотность водной фазы (рН 1,2—2,5), концентрация реагента красителя ($>7 \cdot 10^{-5}$ М), число экстракции (однократная), интервал концентрации таллия (III), при котором наблюдается прямолинейное изменение яркости флуоресценции экстрактов (0,025—5,0 мкг Тl в 10 мл водного раствора).

Разработан простой, высокочувствительный и избирательный метод экстракционно-флуориметрического определения таллия (III).

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 6.

Настоящая работа посвящена выяснению возможности экстракционно-флуориметрического определения таллия (III) красителем акридинового ряда—акрифлавином (АФ):



Измерялась яркость флуоресценции дихлорэтановых экстрактов ионного ассоциата хлороталлат-иона с катионом АФ. Возможность использования АФ для экстракционно-абсорбциометрического определения таллия (III) описана ранее [1].

Исходный раствор таллия готовили растворением гарантийного препарата нитрата таллия (I) в воде. Титр раствора устанавливали броматометрическим методом [2,3]. Рабочие растворы таллия заданной концентрации получали разбавлением исходного раствора после предварительного окисления Тl (I) до Тl (III) хлорной водой [4]. Рабочий раствор АФ готовили растворением соответствующей навески в воде.

Для подбора скрещенных светофильтров сняты спектры поглощения и флуоресценции дихлорэтановых экстрактов исследуемого тройного соединения (рис. 1).

Спектр флуоресценции был снят на монохроматоре СФ-4 с фотоумножителем ФЭУ-38 с введением соответствующих поправок. Флуоресценция возбуждалась ртутно-кварцевой лампой ПРК-4. Спектр поглощения был снят на спектрофотометре СФ-4А.

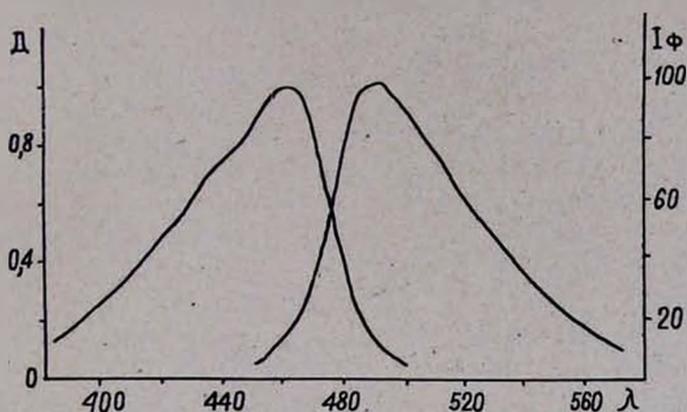


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) дихлорэтановых экстрактов хлороталлата АФ.

Максимальное светопоглощение наблюдается в области 460 нм, а максимум флуоресцентного испускания при 490 нм. Яркость флуоресценции измерялась на флуориметре, смонтированном по несколько видоизмененной схеме флуориметра ФО-1, с фотоумножителем ФЭУ-38. Возбуждение флуоресценции осуществлялось лампой накаливания (8 в, 25 вт). Первичным светофильтром служили образцовые цветные стекла СЗС—22+СС—4, вторичным светофильтром—стекло ЖС-18, обеспечивавшие максимальную яркость свечения и сигнал, прямо пропорциональный концентрации таллия (III). Для определения оптимальных условий экстракции и последующего флуориметрирования были исследованы зависимости яркости флуоресценции экстрактов от рН водной фазы и концентрации реагента красителя.

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности флуоресценции дихлорэтановых экстрактов ионного ассоциата хлороталлат-ионов с АФ от рН водной фазы (по HCl).

Согласно данным рисунка, в интервале рН 1,2—2,5 экстракт исследуемого трехкомпонентного соединения обладает постоянной яркостью свечения в течение 5 час. Во всех последующих сериях опытов рН водной фазы поддерживали постоянным, равным 1,5. В сравнительно более кислой среде (рН 1,0), при которой заметно возрастает сигнал «холостых» опытов, исследование системы нецелесообразно вследствие расхождения в результатах измерений.

Результаты изучения влияния концентрации АФ в водной фазе на яркость свечения дихлорэтановых экстрактов приведены на рис. 3 и показывают, что постоянная яркость свечения наблюдается при концентрации АФ $> 7 \cdot 10^{-5}$ М. Достаточно высокое значение коэффициента распре-

деления образующегося трехкомпонентного соединения* между водной и органической фазами позволяет увеличить чувствительность определения сокращением объема экстрагента.

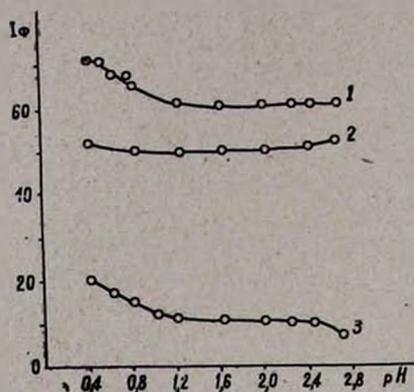


Рис. 2. Влияние кислотности водной фазы на интенсивность флуоресценции дихлорэтановых экстрактов хлороталлата АФ. $[Tl(III)] = 1,4 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л; $[АФ] = 9 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 1 — Хлороталлат АФ+раствор сравнения; 2 — раствор сравнения; 3 — хлороталлат АФ.

Изучение зависимости яркости флуоресценции экстрактов соединения хлороталлат-ионов с АФ от концентрации таллия (III) в условиях оптимальной кислотности водной фазы показали, что в 6 мл экстракта можно определять до 5,0 мкг Тl.

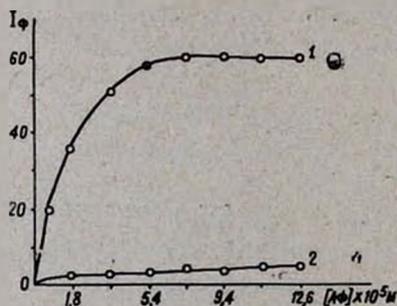


Рис. 3. Влияние концентрации АФ на интенсивность флуоресценции экстракта хлороталлата АФ; рН 1,5.

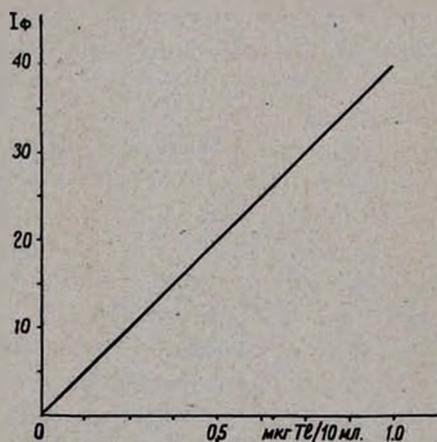


Рис. 4. Калибровочный график определения таллия $[АФ] = 9 \cdot 10^{-5}$ моль/л; рН 1,5.

Чувствительность метода была оценена по удвоенному значению средней квадратичной ошибки десяти параллельных, не содержащих тал-

* Установлено методом рекстракция по И. А. Блюму [5].

лий «холостых» экстрактов, что в соответствии с данными рис. 4 составляет 0,025 мкг Тl/ в 10 мл водной фазы.

Сравнение этого результата с полученным при применении акридинового оранжевого (0,012 мкг Тl в 10 мл водной фазы) [6] показывает, что метод с применением АФ по чувствительности несколько уступает методу с акридиновым оранжевым.

Было исследовано влияние некоторых посторонних и сопутствующих таллию элементов на яркость свечения экстрактов соединения АФ с хлороталлат-ионами. Полученные при этом результаты приведены в таблице. Сопоставление последних с аналогичными данными, полученными ранее в случае применения акридинового оранжевого, указывает на некоторую разницу в избирательности.

Таблица

Влияние посторонних и сопутствующих таллию ионов на интенсивность флуоресценции (I_{Φ}) хлороталлата АФ. $[Tl(III)] = 1,4 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л;
 $[АФ] = 7 \cdot 10^{-5}$ М; рН 1,5—1,7.

Ион металла	[Me]/[Te]	Отклонение I_{Φ} , %	Ион металла	[Me]/[Tl]	Отклонение I_{Φ} , %
Fe(III)	2000	+60,0	Co(II)	150000	0
Fe(II)	10	+ 9,0	Ni(II)	150000	0
Al(III)	3000	-20,7	Cd(II)	150000	0
Al(III)	1500	-16,5	Zn(II)	5000	- 1,6
Al(III)	100	- 5,0	Cu(II)	1	+18,5
Ga(III)	500	+18,7	Hg(II)	1,5	+10,0
Ga(II)	200	+ 8,5	Hg(II)	1	+40,0
Ga(II)	100	+ 6,0	Au(III)	1	+60,0
			Sb(V)	4	+95,0

В отличие от метода с акридиновым оранжевым, при применении АФ заметно возрастает мешающее влияние меди и железа (III). Как и можно было ожидать, Sb(V), Hg(II) и Au(III) мешают определению и в случае применения АФ. Мешающее влияние этих элементов устраняется предварительной избирательной экстракцией таллия бутилацетатом из 3N солянокислой среды.

Таким образом, разработана методика экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств таллия с применением основного красителя АФ. Метод прост и обладает достаточно высокой чувствительностью и избирательностью.

Ход анализа. К 5 мл раствора, содержащего 0,1—5 мкг Тl, добавляется 1 мл 0,025%-ного раствора АФ. Объем доводится до 10 мл раствором HCl с учетом получить конечный раствор с рН 1,5. Добавляется 6 мл дихлорэтана, экстрагируется образующийся в водной фазе хлороталлат АФ в течение 1 мин. После разделения фаз измеряется яркость

флуоресценции обезвоженного сульфатом натрия экстракта. Содержание Tl определяется методом добавок.

**ՔԱԼԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ՖԼՈՒՈՐԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ
ԱԿՐԻՖԼԱՎԻՆԻ ԿԻՐԱՌՄԱՄԸ**

Վ. Մ. ՔԱՌԱՅԱՆ, Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ֆ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Ժ. Վ. ՍԱՐԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է թալիումի միկրոգրամային քանակների էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիկ որոշման հնարավորությունը ալկրիֆլավինի կիրառմամբ:

Հաստատված են այն պայմանները, որոնց դեպքում հետազոտվող միացության դիֆլորէթանային էքստրակտները ցուցաբերում են առավելագույն ֆլուորեսցենցիա, ֆլուորեսցենտային ճառագայթման ալիքի երկարությունը (490 նմ), ջրային ֆազի թթվությունը (рН 1,2—2,5), ներկանյութի կոնցենտրացիան ($7 \cdot 10^{-5}$ Մ), էքստրագման թիվը (միանվագ), թալիումի (III) կոնցենտրացիայի այն միջակայքը, որտեղ դիտվում է էքստրակտների ֆլուորեսցենցիայի ինտենսիվության ուղղագիծ փոփոխություն (0,025—5,0 մկգ Tl 10 մլ ջրային լուծույթում):

Մշակված է կատարմամբ պարզ ու բարձր զգայունություն և ընտրողականության ունեցող թալիումի (III) էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիկ որոշման մեթոդ:

**THE EXTRACTION-FLUORIMETRIC DETERMINATION
OF TALLIUM WITH AKRIFLAVIN**

V. M. TARAYAN, L. A. GRIGORIAN, F. V. MIRZOYAN and Zh. V. SARKISSIAN

The possibility to use akriflavine for extraction-fluorimetric determination of microgram quantities of tallium(III) has been shown. The maximum intensity is obtained at a wavelength of fluorescence (490 nm), the acidity of aqueous phase being pH 1,2—2,5 and the concentration of dye $\geq 7 \cdot 10^{-5}$ M. The rectilinear change of fluorescence brightnesses of extracts is observed within 0,025—5,0 μ kg Tl in 10 ml aqueous solution.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Н. Овсепян, В. Ж. Арцруни, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 25, 819 (1972).
2. J. M. Kolthoff, Rec. trav. chim., 41, 189 (1922).
3. H. Marshall, J. Chem. Soc. Industr., 19, 994 (1900).
4. Г. Г. Шемелева, В. Н. Петрашень, Тр. Новочеркасск. политех. ин-та 41, 35 (1956).
5. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа, Изд. Наука, М., 1970, стр. 34.
6. Л. А. Григорян, Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, ЖАХ, 28, 1962 (1973).