

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.217+546.683+668.813.1

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ТАЛЛИЯ  
АКРИДИНОВЫМ ЖЕЛТЫМ

В. Ж. АРЦРУНИ и В. М. ТАРАЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса  
Ереванский государственный университет

Поступило 28 IV 1973

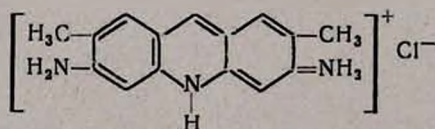
Исследовано взаимодействие хлороталлат-аниона с основным красителем акридинового ряда — акридиновым желтым (АЖ). Образующееся трехкомпонентное соединение таллия с АЖ экстрагируется дихлорэтаном. Оптимальная кислотность водной фазы 0,01—1,0 н по соляной кислоте. Максимум на спектрах поглощения дихлорэтановых экстрактов хлороталлата АЖ наблюдается при длине волны 450—452 нм. Подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается от 0,1 до 50,0 мкг таллия в 10 мл дихлорэтана. Среднее значение кажущегося мольного коэффициента погашения соответствующих экстрактов равно  $5 \cdot 10^4 \pm 1,5 \cdot 10^3$ .

Установлено влияние некоторых сопутствующих и посторонних ионов на избирательность экстракции микрограммовых количеств таллия с АЖ. Разработан метод экстракционно-фотометрического определения таллия в таллийсодержащих образцах.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 1.

Ранее для экстракционно-фотометрического определения таллия были применены основные красители акридинового ряда: акридиновый оранжевый и акрифлавин [1].

Данная работа посвящена изучению возможностей применения для той же цели основного красителя акридинового желтого (АЖ).



Исходный раствор таллия (I) готовили растворением гарантийного препарата нитрата таллия в дистиллированной воде. Титр раствора устанавливали броматометрическим методом. Для окисления таллия (I) в таллий (III) использовали свежеприготовленную хлорную воду. Ввиду некоторой неустойчивости раствора АЖ во времени, применяли свежеприготовленные его растворы. Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-4А.

Установлено, что в солянокислой среде хлоридный анионный комплекс таллия (III) взаимодействует с катионом основного красителя АЖ с образованием ионного ассоциата, легко экстрагируемого органическими растворителями.

В качестве экстрагентов были изучены различные растворители. Из них наилучшим оказался дихлорэтан.

Спектры поглощения водных растворов красителя, а также экстрактов хлороталлата с АЖ аналогичны. В обоих случаях максимум светопоглощения отмечается в области спектра 450—452 нм (рис. 1).

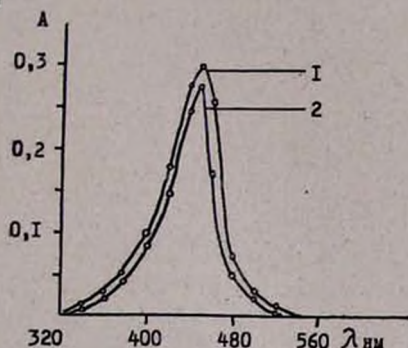


Рис. 1. Спектры поглощения водного раствора АЖ (кр. 1) и дихлорэтанового экстракта соединения хлороталлата АЖ (кр. 2; измерено по отношению к экстракту „холостого“).

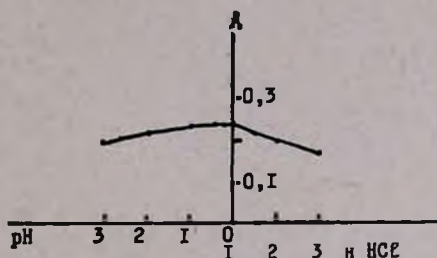


Рис. 2. Зависимость оптической плотности дихлорэтановых экстрактов хлороталлата АЖ от кислотности водной фазы.

Для выяснения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость величины оптической плотности дихлорэтановых экстрактов от кислотности водной фазы. Максимальная экстракция соединения таллия (III) с АЖ достигается в широком интервале кислотности водной фазы (0,01—1,0 н НСl), где поглощение экстракта холостого опыта незначительно ( $A=0,02-0,03$ ) (рис. 2).

Достаточно высокий коэффициент распределения ионного ассоциата хлороталлата АЖ между органической и водной фазами позволил ограничиться однократной экстракцией\*. Оптическая плотность экстрактов при соотношении фаз ( $V_{орг.}/V_{водн.}$ ) от 1:1 до 1:3 не изменяется и тем самым создается возможность концентрирования исходных таллийсодержащих растворов.

Оптическая плотность экстрактов достигает максимального и постоянного значения в интервале  $3,6 \cdot 10^{-5} - 1,5 \cdot 10^{-4}$  М концентрации реагента в конечном объеме водной фазы.

Окраска дихлорэтановых экстрактов соединения устойчива 4—5 час.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале 1,0—50,0 мкг Тl/10 мл дихлорэтана. На основании данных ка-

\* Для достижения равновесия достаточно встряхивать 1—2 мин.

либровочного графика было вычислено среднее значение кажущегося мольного коэффициента погашения ( $\epsilon = 5 \cdot 10^4 \pm 1,5 \cdot 10^3$ ).

Мольное отношение компонентов ионного ассоциата хлороталлата АЖ было определено методами: а) сдвига равновесия (рис. 3) и б) прямой линии (Асмуса) (рис. 4).

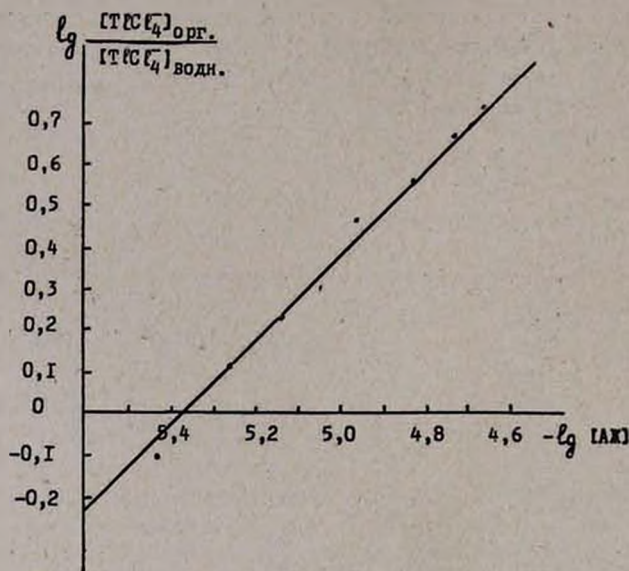


Рис. 3. Логарифмический график зависимости образования соединения таллия(III) от концентрации АЖ.  $[TlCl_4] = 4,9 \cdot 10^{-6}$  М.

Результаты, приведенные на рис. 3 и 4, однозначны и свидетельствуют о том, что хлороталлат-анион взаимодействует с катионом АЖ в мольном отношении 1:1.

Для выяснения возможностей количественного определения таллия в различных таллийсодержащих объектах было изучено влияние посторонних сопутствующих таллию ионов на экстракцию хлороталлата АЖ дихлорэтаном (табл. 1).

Определение осуществимо и в 0,5 М по сульфат-иону растворах. Au (III), Sb (V), а также нитрат-ионы мешают определению.

Поскольку экстракты флуоресцируют, реагент может быть использован и для экстракционно-флуориметрического определения таллия, чему будет посвящено следующее сообщение.

Разработанная методика экстракционно-фотометрического определения таллия АЖ проверена на некоторых таллийсодержащих образцах. Полученные результаты обработаны методом математической статистики (табл. 2).

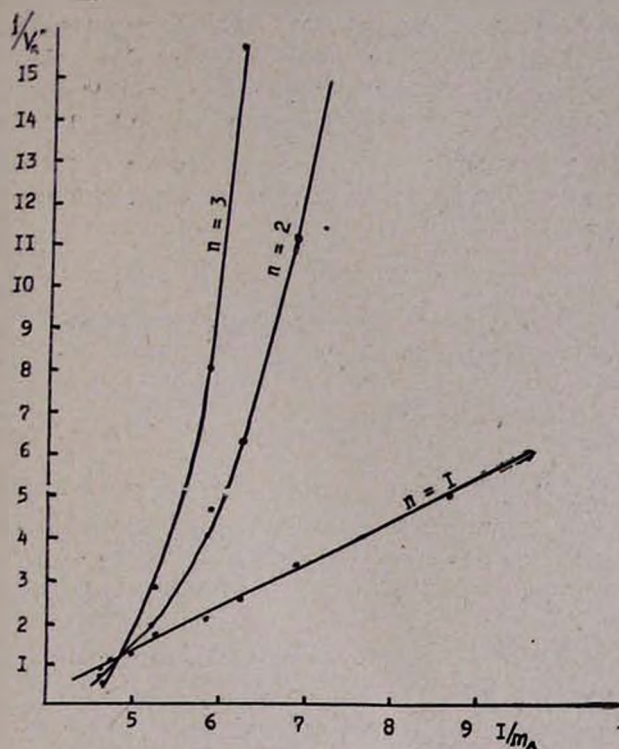


Рис. 4. Определение соотношения компонентов в хлоротеллате АЖ методом прямой линии (Асмуса).  $[TiCl_4] = 4,9 \cdot 10^{-6}$  М; при  $n=1$  функция прямолинейна.

Таблица 1  
Избирательность  
экстракции таллия АЖ;  
 $[TiCl_4] = 4,9 \cdot 10^{-6}$  М,  
 $[H^+] = 0,5$  н

| И о н   | $\frac{[ион]}{[TiCl_4]}$ * |
|---------|----------------------------|
| Co      | $3,5 \cdot 10^4$           |
| Ni      | $3,5 \cdot 10^4$           |
| Cd      | $2 \cdot 10^4$             |
| Cu      | $2 \cdot 10^4$             |
| Pb      | $1 \cdot 10^4$             |
| Fe(III) | $3 \cdot 10^4$             |
| In      | 400                        |
| Ga      | 600                        |
| Hg(II)  | 10                         |
| As(V)   | $3 \cdot 10^4$             |

\* Концентрация постороннего иона.

Таблица 2  
Результаты экстракционно-фотометрического определения таллия  
в таллийсодержащих образцах ( $n = 5$ ;  $\alpha = 0,95$ )

| Наименование пробы                  | Тl, %      |          | S                    | E                    | $E_{отн.} \%$ |
|-------------------------------------|------------|----------|----------------------|----------------------|---------------|
|                                     | содержание | найденно |                      |                      |               |
| Руда 104                            | 0,200      | 0,194    | $8,7 \cdot 10^{-3}$  | $1,11 \cdot 10^{-2}$ | 2,8           |
| Руда 105                            | 0,015      | 0,016    | $5,5 \cdot 10^{-3}$  | $7 \cdot 10^{-3}$    | 1,43          |
| Халькопирит, концентрат             | 0,042      | 0,040    | $9 \cdot 10^{-3}$    | $1,2 \cdot 10^{-2}$  | 2,9           |
| Окисная марганцевая руда.<br>119/67 | 0,006      | 0,006    | $8,07 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-2}$    | 2,0           |

где  $n$ —число определений;  $S$ —средняя квадратичная ошибка  $S = \pm \sqrt{\frac{\sum_i (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$ ,

$\alpha$ —надежность,  $E$ —точность метода  $E = \pm \frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$ ,  $E_{отн.} \%$ —относительная погреш-

ность метода  $E_{отн.} = \pm \frac{E \cdot 100}{\bar{x}} \%$ .

**Ход определения.** Навеску руды обрабатывают 10 мл царской водки при умеренном нагревании. После разложения раствор упаривают досуха и проводят денитрацию. Разбавляют 0,1—0,5 н соляной кислотой до объема 50 мл. Затем аликвотную часть раствора переносят в делительную воронку, создают оптимальную кислотность водной фазы (0,1—0,5 н HCl), вводят 1 мл  $3.6 \cdot 10^{-4}$  М красителя и экстрагируют 10 мл дихлорэтана в течение 1 мин. Оптическую плотность экстрактов измеряют при длине волны 450—452 нм.

### ԹԱԼԻՈՒՄԻ ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՅԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ ԱԿՐԻՆԻՆԱՅԻՆ ԴԵՂԻՆՈՎ

Վ. Ժ. ԱՐՇՐՈՒՆԻ և Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ

Հետազոտված է, որ ալրիդինային շարքի հիմնային ներկանյութ ալրիդինային դեղինը փոխազդում է քլորաթալատ անիոնի հետ, առաջացնելով օրգանական լուծիչի՝ դիբորոէթանի ֆազում լուծելի իոնային ասոցիատ, որի լուսակլանման առավելագույնը դիտվում է 450—452 նմ. ալիքի երկարության տակ:

Որոշված են օպտիմալ թթվության պայմանները, ռեագենտի անհրաժեշտ կոնցենտրացիան, ինչպես նաև ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները: Առաջացած բաղադրյալ միացության մարման մոլային գործակիցը հավասար է  $5,0 \cdot 10^4 \pm 1,5 \cdot 10^3$ ,

Որոշված է ալրիդինային դեղինի և թալիումի անիոնային կոմպլեքսի մոլային հաբաբերությունը (1:1):

Հետազոտված է նաև թալիումի էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշման վրա նրան ուղեկցող իոնների ազդեցությունը:

Մշակված է թալիում պարոմնակող նմուշներում ալրիդինային դեղինով էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ եղանակով թալիումի որոշման մեթոդիկա:

### THE EXTRACTION- PHOTOMETRIC DETERMINATION OF MICROGRAMME AMOUNTS OF THALLIUM (III) WITH ACRIDIN YELLOW

V. Zh. ARTSRUNI and V. M. TARAYAN

The interaction of  $TlCl_4^-$  with acridin dyes-acridin yellow has been studied. The compound formed is extracted and the absorption maximum of the extracts is determined. It has been shown that the  $TlCl_4^-$ -anion interacts with the cation of the dye, at a molar ratio 1:1.

### 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).