

УДК 543.211+546.683+668.813.1

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ТАЛЛИЯ АКРИДИНОВЫМ ЖЕЛТЫМ

Л. А. ГРИГОРЯН, В. Ж. АРЦРУНИ и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет
 Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 11 VI 1973

Исследована возможность применения основного красителя акридинового желтого (АЖ) для экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств таллия.

Установлены оптимальные условия, при которых наблюдается максимальная интенсивность флуоресценции дихлорэтановых экстрактов: длина волны флуоресцентного излучения (495 нм), кислотность водной фазы (рН 1,0—0,4), концентрация реагента красителя ($> 2,0 \cdot 10^{-5}$ М), порог чувствительности 0,003 мкг/мл. Исследовано влияние сопутствующих и посторонних ионов на яркость флуоресценции соединения таллия. Метод применен для определения таллия в алюмосиликатных породах.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылки 9.

Для определения микроколичеств таллия наиболее распространены экстракционно-фотометрические методы. Однако в последние годы для аналитического определения ряда элементов, в том числе и для таллия, успешно используются также флуоресцирующие свойства некоторых основных красителей, образующих с анионами этих элементов экстрагирующиеся органическими растворителями соединения.

Предложены методы с использованием в качестве реагентов ксантеновых красителей: родамина С и родамина 6Ж [1—6], обладающих, однако, малой селективностью и чувствительностью. Описано флуориметрическое определение Тl красителями акридинового ряда: акридиновым оранжевым и акрифлавином [7—8].

Данная статья имеет целью выяснить возможность применения основного красителя акридинового желтого (АЖ) в качестве реагента для экстракционно-флуориметрического определения таллия.

Исходный раствор таллия готовили растворением гарантийного препарата нитрата таллия (I) в дистиллированной воде. Титр раствора устанавливали броматометрическим методом. Для окисления таллия (I) в таллий (III) использовали свежеприготовленную хлорную воду. Раствор реагента-красителя (АЖ) получали растворением соответствующей его навески в дистиллированной воде. В связи с некоторой неустойчивостью водного раствора АЖ использовали его свежеприготовленные растворы.

Яркость свечения каждого экстракта измеряли на приборе, смонтированном по несколько видоизмененной схеме флуориметра ФО-1, с лампой накаливания (8 в, 25 вт). Первичными светофильтрами служили образцовые цветные стекла СЗС-22+СС-4, вторичным—стекло ЖС-17.

Спектр флуоресценции был снят на спектрофлуориметре марки «Hitachi», а спектр поглощения—на спектрофотометре СФ-4А. Максимум поглощения экстракта хлороталлата АЖ наблюдается при 450—452 нм [9], а максимум флуоресцентного испускания—при 495 нм.

Для выяснения оптимальных условий экстракций была изучена зависимость яркости флуоресценции дихлорэтанового экстракта хлороталлата АЖ от кислотности водной фазы и концентрации реагента-красителя.

Экстракты трехкомпонентного соединения таллия с АЖ обладают постоянной яркостью свечения в интервале кислотности водной фазы рН 1,0—0,4 по НСl (рис.).

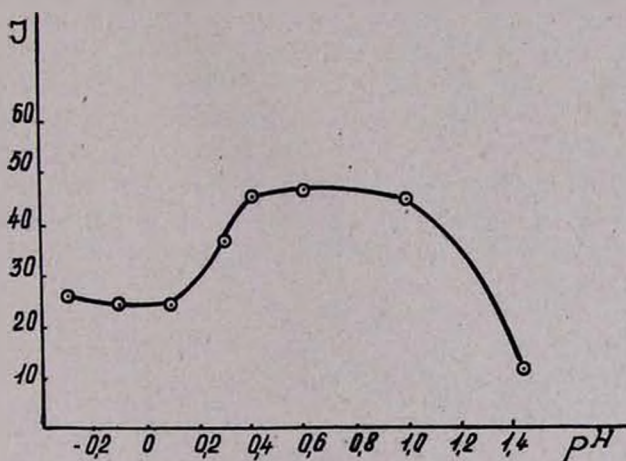


Рис. Влияние кислотности водной фазы на интенсивность флуоресценции дихлорэтанового экстракта хлороталлата АЖ. $[TiCl_4] = 2,5 \cdot 10^{-7}$ М, $[АЖ] = 2,0 \cdot 10^{-5}$ М.

Из $2,0 \cdot 10^{-5}$ М по реагенту растворов соединение таллия максимально извлекается однократной экстракцией в течение 1 мин. Полнота извлечения таллия обеспечивается использованием 6 мл экстрагента (при 10 мл водной фазы), т. е. имеет место и одновременное концентрирование таллия, за счет чего повышается чувствительность определения. Прямолинейная зависимость яркости флуоресценции экстрактов от содержания таллия показана в интервале концентрации 0,003—0,2 мкг Тl/мл водной фазы. Чувствительность метода, оцененная по удвоенному значению средней квадратичной ошибки десяти параллельных «холостых» экстрактов, составляет 0,003 мкг Тl/мл. Возможность определения указанного количества таллия была подтверждена экспериментально.

Об избирательности экстракции хлороталлата АЖ можно судить по данным табл. 1.

Метод осуществим и в 0,5M по SO_4^{2-} иону растворах. Определению мешают Sb(V) , Au(III) , Hg(II) , NO_3 . Мешающее влияние этих элементов устраняется предварительной избирательной экстракцией таллия бутилацетатом из 3 N солянокислой среды.

Таблица 1
Избирательность экстракционно-флуориметрического определения таллия АЖ,
 $[\text{TiCl}_4^-] = 2,5 \cdot 10^{-7}$, $\text{pH} = 0,6$

Ион	$K = \frac{[\text{ион}]^*}{[\text{TiCl}_4^-]}$	Ион	$K = \frac{[\text{ион}]^*}{[\text{TiCl}_4^-]}$
Co	$2 \cdot 10^6$	Fe (III)	$1,6 \cdot 10^5$
Ni	$2 \cdot 10^6$	In	$1 \cdot 10^4$
Cd	$1 \cdot 10^6$	Ga	6.10
Cu	$1 \cdot 10^6$	Al	$6 \cdot 10^5$
Zn	$3 \cdot 10^5$	As (V)	$1,3 \cdot 10^6$
Pb	$6,5 \cdot 10^3$		

* Концентрация постороннего иона.

На основании полученных данных разработан метод экстракционно-флуориметрического определения таллия в алюмосиликатных породах. Надежность и чувствительность метода проверены введением добавок (табл. 2).

Таблица 2
Результаты экстракционно-флуориметрического определения таллия
основным красителем АЖ

Исследуемый образец	Введено Ti , $\mu\text{г}$	Найдено Ti , $\mu\text{г}$	Найдено Ti в образце, $\mu\text{г}$	Содержание Ti в образце, $\% \cdot 10^5$	Доверит. интервал, $\alpha = 0,95$	Относит. квадратич. ошибка, $\%$
Кварцевый диорит № 432	0,5	0,725	0,225	5,6	$(5,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} \%$	7
	1,0	1,244	0,244	6,1		
	1,5	1,725	0,225	5,6		
	2,0	2,206	0,206	5,2		
Гранодиорит № 519	0,5	0,793	0,293	7,3	$(6,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-5} \%$	7
	1,0	1,255	0,255	6,4		
	1,5	1,758	0,258	6,5		
	2,0	2,288	0,288	7,2		

Ход определения. Навеску силиката разлагают фтористоводородной кислотой. После полного разложения породы раствор упаривают досуха и несколько раз обрабатывают конц. HCl . Остаток растворяют в 25 мл 3 N соляной кислоты. Приливают 1 мл 10% раствора нитрита натрия и оставляют на 5 мин. Избыток нитрита удаляют 0,5 мл насыщенного раствора мочевины. К этому раствору добавляют равный объем бутилаце-

тата и экстрагируют 1—2 мин. После разделения фаз полученный экстракт промывают небольшим объемом 3 н соляной кислоты и осторожным нагреванием отгоняют бутилацетат. Сухой остаток растворяют в 0,1—0,25 н соляной кислоте и доводят той же кислотой до объема 25 мл. К аликвотной части полученного раствора приливают раствор красителя до $2,0 \cdot 10^{-5}$ М его концентрации в конечном объеме водной фазы. Объем последней доводят 0,1—0,25 н HCl до 10 мл и экстрагируют 6 мл дихлорэтана 1—2 мин. Измеряют яркость флуоресценции экстракта. Содержание Tl определяют с использованием метода добавок.

ԹԱԼԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖԼՈՒՐԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ ԱԿՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԴԵԼԴԻՆՈՎ

Լ. Հ. ԴՐԻԳՈՐԻԱՆ, Վ. Ժ. ԱՐՏՐՈՒՆԻ և Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ

Մշակված է թալիումի հետքային քանակների որոշման էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիկ եղանակ, հիմնված ակրիդինային դեղինի և քլորթալատի առաջացրած միացության դիքլորէթանային էքստրակտների ֆլուորեսցենցման պայծառության չափման վրա: Էքստրակտների ֆլուորեսցենցման առավելագույն արժեքը դիտվում է 495 նմ երկարության ալիքի տակ: Դիքլորէթանով առավելագույն էքստրակցիան տեղի ունի, երբ ջրային ֆազի pH-ը 0,4—1,0 է, իսկ ակրիդինային դեղինի կոնցենտրացիան՝ $2 \cdot 10^{-5}$ Մ: Թալիումի որոշման նվազագույն սահմանը 0,005 մկգ/մլ է:

Ուսումնասիրված է նաև թալիումին տեղեկցող մի շարք տարրերի ազդեցությունը էքստրակտի ֆլուորեսցենցման պայծառության վրա:

Որոշողը կիրառված է բնական ալյումասիլիկատներում թալիումի որոշման համար:

EXTRACTIVE-FLUOROMETRIC DETERMINATION OF THALLIUM WITH ACRIDINE YELLOW

L. H. GRIGORIAN, V. Zh. ARTSRUNI and V. M. TARAYAN

An extraction-fluorometric method for the determination of traces of thallium has been worked out by measuring the intensity of fluorescence of dichlorethan extracts of thallium chloride using acridine yellow.

Maximum fluorescence is observed at 495 nm. wavelength. Maximum extraction occurs at pH 0,4—1,0, and acridine yellow concentration equal to $2 \cdot 10^{-5}$ M. Minimum limit of determination of thallium is 0,005 mg/ml.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Onishi, Bull. Chem. Soc., Japan, 30, 827 (1957).
2. R. Kluffmüller, Z. Anal. Chemie. 157, 81 (1957).
3. К. Л. Столяров, Вестник Лен. ун-та, 10, 149.

4. В. М. Владимирова, Н. К. Давидович, Методы анализа хим. реактивов и препаратов, Информ. бюлл., 4, ИРЕА, 1962.
5. В. М. Владимирова, Н. К. Давидович, Промышленность хим. реактивов, Информ. бюлл., 4, ИРЕА, 1964.
6. И. А. Блюм, А. И. Чувилова, ЖАХ, 25, 18 (1970).
7. Л. А. Григорян, Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, ЖАХ, 28, 1962 (1973).
8. В. М. Тараян, Л. А. Григорян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, Арм. хим. ж., 26, 996 (1973).
9. В. Ж. Арцруни, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 27, 106 (1974).