

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БРОМИДНОГО АЦИДОКОМПЛЕКСА ТАЛЛИЯ (III) С САФРАНИНОМ Т

Дж. А. МИКАЕЛЯН, В. Ж. АРЦРУНИ и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет  
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 3 X 1988

Определены оптимальные условия экстракции бромталлата сафранина Т изоамилацетатом: кислотность водной фазы в интервале рН 4,0—2,0 и по серной кислоте, концентрация бромид-ионов  $2,0 \cdot 10^{-6}$ — $2,0 \cdot 10^{-8}$  моль/л, концентрация сафранина Т  $(0,8—2,0)10^{-5}$  моль/л, время экстракции 1 мин. Максимум флуоресценции наблюдается при 560 нм. Прямолинейная зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов от концентрации таллия сохраняется в интервале 0,05—2,5 мкг таллия в 10 мл водной фазы.

Разработана методика экстракционно-флуориметрического определения таллия в халькопиритовой руде.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 2.

Ранее было показано [1], что хлорталлат-ион взаимодействует с сафранином Т с образованием ионного ассоциата. Органические экстракты интенсивно окрашены и могут быть использованы как для экстракционно-фотометрического, так и для экстракционно-флуориметрического определения микроколичеств таллия [2].

Вместе с тем, при отделении таллия от мешающих ионов, а также при окислении таллия (I) до таллия (III) бромом, он присутствует в растворах в виде бромталлат-ионов. В этой связи представляется целесообразным исследовать реакционную способность бромталлат-ионов при их взаимодействии с сафранином Т.

Измерения интенсивности флуоресценции органических экстрактов проводили на спектрофлуориметре МРФ-43 фирмы «Перкин-Элмер», равновесные значения рН водных фаз измеряли при помощи рН-метра-милливольтметра рН-121 со стеклянным электродом.

В качестве экстрагентов были испытаны представители различных классов органических растворителей, лучшим из которых оказался изоамилацетат, обеспечивающий в оптимальных условиях высокие значения интенсивности флуоресценции экстрактов ионного ассоциата бромталлат—сафранин Т и практически не извлекающий простую соль данного красителя.

На спектрах светопоглощения и флуоресценции изоамилацетатных экстрактов бромталлата сафранина Т максимум наблюдается при 525 и 560 нм, соответственно (рис. 1).

Установлено, что в оптимальном интервале кислотности водной фазы от рН 4,0 до 2,0 и по серной кислоте (рис. 2) образующийся ионный ассоциат максимально извлекается в органическую фазу путем однократной экстракции из  $2,0 \cdot 10^{-6}$ — $2,0 \cdot 10^{-8}$  моль/л по бромид-

нонам и  $(0,8-2,0) \cdot 10^{-6}$  моль/л по сафранину Т растворов в течение одной минуты при соотношении объемов водной и органической фаз 1:1.

Интенсивность флуоресценции образующегося соединения остается неизменной в течение 48 ч.

Прямолинейная зависимость между интенсивностью флуоресценции и концентрацией таллия наблюдается в интервале 0,05 мкг ( $S_T = 0,11$ )—2,5 мкг ( $S_T = 0,06$ ) таллия в 10 мл водной фазы.

Была изучена избирательность извлечения бромталлата сафранина Т изоамилацетатом в оптимальных условиях (табл. 1). Экстракционно-флуориметрическому определению таллия мешают золото (III) и сурьма (V).

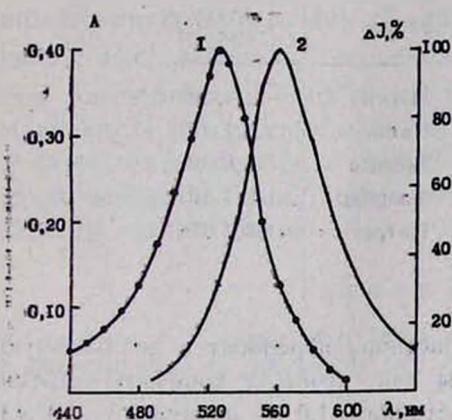


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) изоамилацетатных экстрактов бромталлата сафранина Т:  $C_{Т1} = 9,8 \cdot 10^{-7}$  моль/л,  $C_{\text{красителя}} = 3,4 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{Br}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л, рН 0 по серной кислоте.

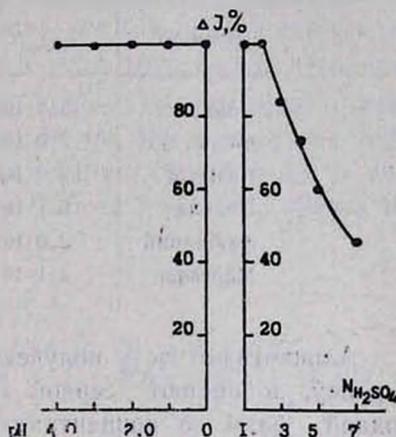


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов бромталлата сафранина Т от кислотности водной фазы:  $C_{Т1} = 9,8 \cdot 10^{-7}$  моль/л,  $C_{\text{красителя}} = 3,4 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{Br}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $l = 1,0$  см,  $\lambda = 560$  н.м.

Сопоставление полученных данных с описанными ранее [2] свидетельствует о том, что замена солянокислой среды на сернокисло-бромидную приводит к повышению избирательности экстракции таллия в виде галогенталлатов. В частности, по отношению к никелю (II), цинку, марганцу (II), магнию, кобальту (II) избирательность выше от 2,5 до 4 раз. Особенно существенно, что в данном случае выше избирательность по отношению к марганцу, поскольку основным объектом, для которого разрабатывалась методика экстракционно-флуориметрического определения микроколичеств таллия, являются оксидные и сульфидные марганцевые руды.

На основании полученных результатов разработана экстракционно-флуориметрическая методика определения таллия в сульфидной марганцевой руде.

**Ход определения.** Навеску 0,1—0,5 г тонкоизмельченной руды обрабатывают 10 мл конц. азотной кислоты в конической колбе вместимостью 100 мл. После разложения пробы раствор упаривают до суха, проводят денитрацию, доводят объем до 25 мл с помощью 3,0 М раствора серной кислоты, приливают 1 мл 10% раствора брома и оставляют на 5—10 мин. Избыток брома удаляют путем упаривания до влажных солей. После чего растворяют соли в 25 мл 3,0 М раствора серной кислоты.

Таблица

Избирательность экстракции бромталлата сафранина Т:

$$C_{Ti} = 9,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}, \quad C_{\text{красителя}} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

$$C_{H_2SO_4} = 0,5 \text{ моль/л}$$

Элемент	$C_{\text{элемент}}, C_{Ti}$	Элемент	$C_{\text{элемент}}, C_{Ti}$
Кобальт	$5,1 \cdot 10^5$	Магний	$5,1 \cdot 10^5$
Медь	$2,0 \cdot 10^5$	Цинк	$5,1 \cdot 10^5$
Кальций	$3,0 \cdot 10^5$	Железо	$2,6 \cdot 10^5$
Никель	$6,1 \cdot 10^5$	Хлориды	$5,1 \cdot 10^5$
Алюминий	$2,0 \cdot 10^5$	Нитраты	$6,1 \cdot 10^5$
Марганец	$4,1 \cdot 10^5$		

Аликвотную часть полученного раствора переносят в делительную воронку, добавляют серной кислоты так, чтобы в конечном объеме водной фазы ее концентрация составила 1,0 м, добавляют 1,0 мл 0,01 М раствора бромиды калия и 1,5 мл 0,05 % раствора сафранина Т. Доводят объем водной фазы до 10,0 мл и экстрагируют равным объемом изоамплацетата в течение 1 мин.

После разделения фаз измеряют интенсивность флуоресценции органического экстракта при 560 нм. Содержание таллия в анализируемом препарате определяют с помощью градуировочного графика или методом добавок.

В стандартном образце марганцевой сульфидной руды с аттестованным содержанием таллия 0,042% определено по предложенной методике ( $0,039 \pm 0,003$ )% при степени надежности  $P = 0,95$  и  $n = 5$ .

### ՔԱՆՈՒՄ (III)-Ի ԲՐՈՄԻԿԱՑԻՆ ԱՑԻԴՈՎՈՒՄՈՒԼԵՔՍԻ ԵՎ ՍԱՖՐԱՆԻՆ S-Ի ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Յ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ, Վ. Ժ. ԱՐՄՐՈՒՆԻ և Ն. Գ. ԽԱԶՍԻՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է սաֆրանին S-ի բրոմթալատի էքստրակցիան ծծրմ-բաթթվային լուծույթներից ֆլյուորիմետրական սղանակով: Համակարգում գոյացող երկուպոնենտ միացությունը լուծահանվում է իզոամիլացետատով:

Որոշվել են էքստրակցիայի օպտիմալ պայմանները (թթվությունը՝ рН 4,0-ից մինչև 2,0 և ըստ ծծմբական թթվի, բրոմիդ-իոնների կոնցենտրացիան՝  $2,0 \cdot 10^{-8}$ — $2,0 \cdot 10^{-3}$  մոլ/լ, սաֆրանին S-ի կոնցենտրացիան՝ (0,8—

—2,0). $10^{-5}$  մոլ/լ, էքստրակցիայի տևողությունը՝ 1 րոպե)։ Ֆլուորեսցենցիայի մաքսիմումը նկատվում է 560 նմ-ի տակ։ Օրգանական էքստրակտների ֆլուորեսցենցիայի ինտենսիվության և թալիումի կոնցենտրացիայի միջև ուղղագծային կախվածությունը պահպանվում է 0,05—2,5 մկգ/մլ տիրույթում։

Մշակված է խալկոպիրիտային հանքում թալիումի որոշման նոր էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրական եղանակ։

## AN INVESTIGATION OF INTERACTION BETWEEN THALIUM (III) BROMIDE ACIDOCOMPLEX AND SAFRANINE T

J. A. MIKAEKIAN, V. J. ARTSROUNI and H. G. KHACHATRIAN

Optimum of extraction conditions of bromothallate of safranin T with iso-amylacetate; acidity of aqueous phase Ph 4.0—2.0 (in respect of sulfuric acid), safranin T concentration  $(0,8-2,0) \cdot 10^{-5}$  mol/l, bromide ions concentration  $2,0 \cdot 10^{-4} - 2,0 \cdot 10^{-3}$  mol/l, the extraction time 1 min. Maximum of fluorescence was observed at 560 nm, the straight-line plot of fluorescence intensity of extracts against thallium concentration is observed within the concentration range of 0.05—2.5 mg of thallium in 10 ml of aqueous phase.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пилипенко А. Т., Нгуен Монг Шинь — ЖАХ, 1968, т. 23, № 6, с. 934.
2. Микаелян Дж. А., Арцруни В. Ж., Хачатрян А. Г. — ЖАХ, 1989, т. 44, вып. 4, с. 749.

Армянский химический журнал, т. 42, № 9, стр. 571—591 (1989 г.)

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.811+547.222

## РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

А. И. ДВОРЯНЧИКОВ, А. С. АРАКЕЛЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 III 1988

Впервые обобщены реакции  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -галогентетрагидропиранов. Библиографических ссылок 170.

В последние несколько десятилетий появилось большое число общих и частных способов получения галогенпроизводных тетрагидропиранов на основе доступного химического сырья. Благодаря этому галогентетрагидропираны стали исключительно доступными полупродуктами органического синтеза. Они применяются для синтеза феромонов, душистых веществ, стероидов, лекарственных препаратов, природных соединений и т. д.