

О. А. Запорожец, Л. С. Иванько, В. В. Сухан

ЭКСТРАКЦИЯ ТЕТРАБРОМИДА ТЛ(III) ДИЦИКЛОГЕКСИЛ-18-КРАУН-6

Изучено взаимодействие бромида таллия(III) с цис-син-цис-дициклогексил-18-краун-6 в водно-мицеллярной среде и в двухфазной системе вода-хлороформ. Определены состав комплекса и константа экстракции. Разработаны методики фотометрического и экстракционно-фотометрического определения таллия с пределом обнаружения соответственно 80 и 4 мкг/дм³.

18-Членные краун-эфиры широко используются для экстракционного извлечения ионов щелочных, щелочноземельных металлов, свинца (II) и таллия (I) [1]. Одним из наиболее эффективных экстрагентов является цис-син-цис-дициклогексил-18-краун-6 (R) [2]. Ранее изучено его взаимодействие с ионами Pb(II) в присутствии противоионов различной природы, в том числе галогенид-ионов, и предложены высокочувствительные экстракционно-фотометрические методики определения свинца [3,4]. Среди однозарядных ионов металлов наиболее эффективно краун-эфирами экстрагируется Tl(I) [1], что обусловлено соответствием диаметра катиона размерам полости реагента [2]. Однако определение Tl(I) является малоизбирательным по отношению к близким по размеру ионам K(I) и Pb(II). Таллий(III) относится к ионам, диаметр которых не соответствует размеру полости R. Ранее показано [2], что и в этом случае могут образовываться устойчивые комплексы в частности соединения сендвичевой структуры. Данные о комплексообразовании ионов Tl(III) с 18-членными краун-эфирами в литературе не обнаружены.

В данной работе изучено взаимодействие Tl(III) с R в присутствии бромид-ионов с целью разработки методики его определения в водах различных категорий.

Использовали цис-син-цис-дициклогексил-18-краун-6, синтезированный в Институте физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины, TlBr₃·4H₂O, синтезирован по [5], HBr и TlNO₃ ("о.с.ч"), ОП-10 ("ч"). Очистку хлороформа "фарм" и воды осуществляли в соответствии с [6,7]. Исходные растворы H₂SO₄ (2,5·10⁻¹ M) и смеси бромида (1,66·10⁻² M) и бромата (8,4·10⁻² M) калия готовили из фиксаналов. Раствор HBr (2,2·10⁻¹ M) готовили разбавлением концентрированной HBr и стандартизовали титриметрически. Хлороформный и водный растворы R (1·10⁻² M), водные растворы TlNO₃ (1·10⁻² M) и ОП-10 (2 г/дм³) готовили растворением навесок соответствующих соединений. Раствор TlNO₃ стандартизировали, как описано в [8]. Исходный раствор TlBr₃ (1,4·10⁻³ M и 5·10⁻⁴ M) готовили растворением навесок соли соответственно в 0,22 M HBr и 0,25 M H₂SO₄. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных перед проведением эксперимента. Для предотвращения гидролиза раствор TlBr₃ разбавляли смесью HBr (2,2·10⁻³ M) и H₂SO₄ (3,9·10⁻³ M).

Спектры поглощения растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26 (*l* = 1 см), величину pH растворов – иономером ЭВ-74.

Таллий(III) образует с галогенид-ионами ацидокомплексы, устойчивость которых возрастает в ряду Cl⁻ < Br⁻ < I⁻ [10]. Поскольку иодид-ионы легко окисляются кислородом воздуха в кислой среде, для экстракции Tl(III) краун-эфиром использовали бромидные растворы. Спектры поглощения водного раствора

тетрабромида таллия и его хлороформного экстракта в присутствии R, приведенные на рис. 1, свидетельствуют об образовании в органической фазе комплекса Tl(III) с краун-эфирам.

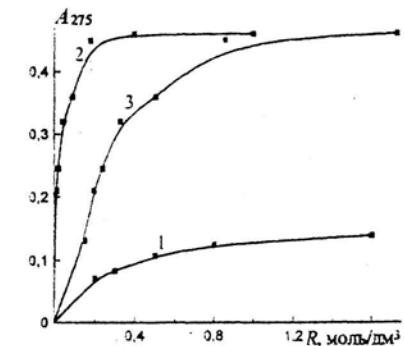
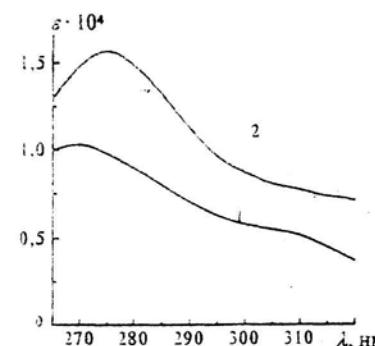


Рис. 1. Спектры поглощения водного раствора TlBr₃, при pH 2 (1) и хлороформного раствора ионного ассоциата (RH⁺)TlBr₄⁻ (2). Исходная концентрация в водном растворе, моль/дм³: Tl(III)–3,43·10⁻³ (1,2), HBr–7·10⁻³ (1,2), 5·10⁻⁵ (3); HBr–2,2·10⁻² (1,2); R–2·10⁻⁴ (1,2); R–2·10⁻³ (3); pH 2,0

Рис. 2. Зависимость светопоглощения хлороформных экстрактов комплекса от исходной концентрации R (1), Tl(III) (2) и Br⁻ (3). Исходная концентрация в водном растворе, моль/дм³: Tl(III)–1·10⁻⁵ (1), 5·10⁻⁵ (3); HBr–2,2·10⁻² (1,2); R–2·10⁻⁴ (1,2); R–2·10⁻³ (3); pH 2,0

Для установления оптимальных условий экстракционного извлечения Tl(III) изучили зависимость его распределения от концентрации HBr и R в водном растворе. Оптимальными оказались концентрации, моль/дм³: R ≥ 2·10⁻⁴; Br⁻ ≥ 7·10⁻³; H₂SO₄–(5–10)·10⁻³.

Состав экстрагирующегося комплекса определяли методом сдвига равновесия [9]. На рис. 2 приведены зависимости светопоглощения экстрактов от концентрации Tl(III), бромида и краун-эфира в водном растворе. Видно, что молярное соотношение компонентов в комплексе равно R : Tl(III) : Br⁻ = 1 : 1 : 4. Учитывая константы образования комплексных соединений Tl(III) с гидроксо- и бромид-ионами [10], а также коэффициент распределения R в системе хлороформ–вода [11], процесс экстракции можно представить следующим образом:



$$K_\alpha = \frac{[(RH^+)TlBr_4^-]_0}{[R] \cdot [TlBr_4^-]_E \cdot [H^+]_E}$$

Равновесную концентрацию комплекса в органической фазе рассчитывают по формуле:

$$[(RH^+)TlBr_4^-]_0 = A_t \cdot C_{TlBr_3} \cdot P / A_{max}$$

где *C_{TlBr₃}* – исходная концентрация TlBr₃ в водном растворе; *A_t* – светопоглощение экстракта, полученного обработкой хлороформом водного раство-

ра с постоянной концентрацией таллия и переменной концентрацией R ; A_{max} – светопоглощение экстракта в области насыщения кривой (рис. 2, 1). Степень извлечения таллия (P) при равенстве объемов водной и органической фаз в условиях эксперимента была постоянной и равной $0,81 \pm 0,01$.

Равновесные концентрации TiBr_4^- в водном растворе и R в хлороформе рассчитывали по уравнениям:

$$[\text{TiBr}_4^-]_{(s)} = \frac{(C_{\text{Ti}(\text{III})} - [(\text{RH}^+) \text{TiBr}_4^-]_{(o)}) \cdot \beta_4 \cdot [\text{Br}^-]^4}{1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i \cdot [\text{Br}^-]^i},$$

$$[R]_{(o)} = (C_R - [(\text{RH}^+) \text{TiBr}_4^-]_{(o)}) \cdot D / (D+1),$$

где C_R – исходная концентрация краун-эфира в водной фазе; $D = 2,6 \cdot 10^{-3}$ – коэффициент распределения R в системе хлороформ–вода [11].

Таблица 1. Результаты расчета константы экстракции комплекса таллия (III) с R

$C_R \cdot 10^{-5}$, М	A_i	$[(\text{RH}^+) \text{TiBr}_4^-]_{(o)} \cdot 10^{-6}$, М	$[\text{HTiBr}_4^-]_{(s)} \cdot 10^{-6}$, М	$[R]_{(o)} \cdot 10^{-5}$, М	$K_{ex} \cdot 10^6$, дм ³ /моль
0.50	0.02	1.23	4.94	0.378	6.60
0.75	0.03	1.85	4.63	0.565	7.05
1.0	0.04	2.46	4.32	0.754	7.55
1.5	0.055	3.38	3.85	1.16	7.56
2.0	0.065	4.00	3.54	1.60	7.05
2.7	0.08	4.92	3.08	2.26	7.08
3.5	0.09	5.54	2.77	2.95	6.79
4.5	0.10	6.15	2.46	3.88	6.45
5.5	0.11	6.77	2.14	4.82	6.54
7.0	0.12	7.38	1.83	6.26	6.43

Примечание. Исходная концентрация, моль/дм³: $\text{Ti}(\text{III}) = 1,1 \cdot 10^{-5}$; $\text{Br}^- = 2,2 \cdot 10^{-2}$; $A_{max} = 0,145$; $\lg \beta_1 = 9,7$; $\lg \beta_2 = 16,6$; $\lg \beta_3 = 21,2$; $\lg \beta_4 = 23,9$ [10]; $V_s = V_o = 5 \text{ см}^3$, $T = 293,0 \pm 0,5$.

Среднее значение константы экстракции составляет $K_{ex} = (6,9 \pm 0,3) \cdot 10^6 \text{ дм}^3/\text{моль}$ ($n = 10$, $P = 0,95$), что позволяет использовать R для экстракционного извлечения $\text{Ti}(\text{III})$ из бромидных растворов.

В оптимальных условиях реакции зависимость светопоглощения хлороформного экстракта от концентрации $\text{Ti}(\text{III})$ в водном растворе оказалась линейной в интервале 4–180 мкг/дм³. Уравнение градиуровочного графика имеет вид ($r = 0,999$):

$$A_{275} = 2,21 \cdot 10^{-3} + 5,05 \cdot C(\text{мг}/\text{дм}^3).$$

Предел обнаружения таллия составляет 4 мкг/дм³. Максимальный коэффициент концентрирования – 20 ($V_s = 500 \text{ см}^3$, $V_o = 25 \text{ см}^3$). В оптимальных условиях реакции определению не мешают ионы калия, а также (кратные количества, моль/дм³) Zn (II), Cd (II) (200); Cu (II) (10). В присутствии сульфат-ионов Pb (II) также не экстрагируется и не мешает определению $\text{Ti}(\text{III})$.

С целью проверки мешающего влияния основных макро- и микрокомпонентов природных вод проанализирован раствор, моделирующий усредненный состав поверхностных вод (концентрация, 10^{-4} моль/дм³: $\text{Na}^+ = 200$; NH_4^+ , $\text{Ca}^{2+} = 10$; $\text{Fe}^{2+} = 1$; K^+ , Cu^{2+} , $\text{Mn}^{2+} = 0,1$; $\text{Co}^{2+} = 0,01$; $\text{CO}_3^{2-} = 100$).

Таблица 2. Результаты экстракционно-фотометрического и фотометрического определения добавок таллия методом градиуровочного графика (А) и стандартных добавок (Б), ($n = 3$, $P = 0,95$)

Вода	Введено П, мкг/дм ³	Найдено П, мкг/дм ³	
		А	Б
Водопроводная	22	21 ± 1	22 ± 1
Модельная природная	40	42 ± 2	41 ± 2
Озерная	90	90 ± 3	91 ± 3
Озерная*	80	Не опр.	80 ± 3
р. Десна	44	32 ± 2	44 ± 3
р. Днепр	68	78 ± 2	66 ± 2

* Фотометрическое определение.

Результаты приведены в табл. 2. Видно, что методика характеризуется удовлетворительной точностью, воспроизводимостью и избирательностью. Апробация методики на водопроводной, речной и озерной водах (табл. 2) подтвердила ее пригодность для анализа загрязненных вод с содержанием таллия выше ПДК ($0,1 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ [12]). Мешающее влияние органических веществ учитывали методом стандартных добавок. По чувствительности предложенная методика несколько уступает методике определения $\text{Ti}(\text{III})$ с кристаллическим фиолетовым и бутилородамином С [13], однако она значительно более избирательна и менее трудоемка. Недостатком ее является необходимость использования органического растворителя.

Известно [14], что применение неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволяет в некоторых случаях заменить органические растворители на водно-мицеллярные среды. С этой целью изучено взаимодействие бромида $\text{Ti}(\text{III})$ с R в водном растворе в присутствии ОП-10. Спектр поглощения комплекса бромида таллия (III) с краун-эфиром в мицеллярной среде ПАВ (ККМ = 0,15 г/дм³ [15]) оказался идентичным спектру поглощения хлороформного экстракта $(\text{RH}^+) \text{TiBr}_4^-$ (рис. 1, 2), что свидетельствует об образовании в этих условиях аналогичного ассоциата.

Зависимость светопоглощения водно-мицеллярного раствора комплекса в оптимальных условиях его экстракционного извлечения оказалась линейной в интервале концентраций 0,08–1,8 мг/дм³ таллия (III). Уравнение градиуровочного графика имеет вид: $A_{275} = 4,4 \cdot 10^{-3} C (\text{мг}/\text{дм}^3)$ ($r = 0,998$). Предел обнаружения таллия – 80 мкг/дм³. Определению не мешают такие же количества ионов K, Zn, Cd и Cu, как и в предыдущей методике. Свинец (II) мешает определению, так как образует с краун-эфиром в присутствии Br^- комплекс, поглощающий в той же спектральной области..

Результаты фотометрического определения добавок $\text{Ti}(\text{III})$ в озерной воде, приведенные в табл. 2, свидетельствуют об удовлетворительной точности, воспроизводимости предложенной методики и пригодности ее для анализа загрязненных вод с содержанием таллия выше ПДК и Pb (II) – ниже ПДК [12]. Применение R для определения таллия (III) в водно-мицеллярной среде вместо предложенных ранее бромириогаллолового красного [16], кадиона [17] или ализаринового фиолетового [18] позволило понизить предел обнаружения в ~ 5 раз.

Экстракционно-фотометрическое определение таллия (III). В объектах окружающей среды таллий находится преимущественно в виде солей Тl (I) [19]. Поэтому его предварительно окисляли до Тl (III). Согласно данным [5] одним из лучших окислителей является бромид-броматная смесь.

В стакан емкостью 750 см³ вносили 500 см³ исследуемой воды, содержащей 0,1–5 мг таллия, добавляли 10 см³ 0,25 М H₂SO₄, 15 см³ 0,22 М HBr и 10 см³ бромид-броматной смеси, тщательно перемешивали и выдерживали в течение 10–20 мин при комнатной температуре. Раствор переносили в делительную воронку емкостью 1000 см³, вводили 10 см³ 0,01 М водного раствора R, перемешивали и экстрагировали 25 см³ хлороформа в течение 2 мин. Оптическую плотность экстрактов измеряли при 275 нм (*l* = 5 см) против раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме исследуемой воды, и проведенного через все указанные стадии. Концентрацию таллия определяли методом добавок и методом градуировочного графика. Для построения градуировочного графика стандартные растворы с содержанием 0, 20, 40, 80, 120 мкг таллия обрабатывали, как указано ранее.

Методика безэкстракционного определения таллия (III). После пробоподготовки в стакан емкостью 50 см³ с 20 см³ воды, содержащей 2–90 мкг таллия, добавляли 0,5 см³ 0,25 М H₂SO₄, 1,0 см³ 0,22 М HBr, 0,5 см³ бромид-броматной смеси, тщательно перемешивали и выдерживали в течение 10–20 мин при комнатной температуре. Раствор переносили в колбу емкостью 25 см³, добавляли 1,5 см³ ОР-10 (2 г/дм³), 0,5 см³ 0,01 М водного раствора R, 0–1 см³ 1,4·10⁻⁴ М стандартного раствора Тl (III) и дистиллированную воду до общего объема 25 см³. Оптическую плотность растворов измеряли при 275 нм (*l* = 5 см) против раствора сравнения, для приготовления которого смешивали все компоненты, за исключением таллия (III) и бромида.

Работа выполнена при частичной поддержке Украинского научного фонда фундаментальных исследований (грант № Ф4/1653-97).

Резюме. Вивчено взаємодію тетраброміду талію (ІІІ) з цис-син-цис-діциклоексил-18-краун-6 у водно-міцелярному середовищі та в двофазній системі вода/хлороформ. Встановлені склад комплексу, що утворюється, та константа його екстракції. Запропоновані методики спектрофотометричного та екстракційно-фотометричного визначення талію з межею визначення 80 і 4 мкг/дм³ відповідно.

O. A. Zaporozhets, L. S. Ivanko, V. V. Suchan

EXTRACTION OF THALLIUM(III) TETRABROMIDE BY DICYCLOHEXANO-18-CROWN-6

Summary

The thallium (III) tetrabromide interaction with cis-syn-cis-dicyclohexyl-18-crown-6 in aqueous-micellar medium of nonanionic surfactant and on the interface of water/chloroform has been studied. The composition of complex formed and constant of its extraction have been determined. The spectrophotometric and extraction-photometric methods of thallium (III) determination have been proposed. The detection limits were 80 and 4 ppb, respectively.

Taras Shevchenko State University,
Kyiv, Ukraine

1. Пятницкий Н.В., Алексюк Н.П., Назаренко А.Ю. // Журн. аналит. химии. – 1983. – 38, № 12. – С. 2176–2180.
2. Хираока М. // Краунсоединения. Свойства и применение. – М.: Мир, 1986. – 363 с.
3. Сухан В.В., Крониковский О.И., Назаренко А.Ю. // Журн. аналит. химии. – 1988. – 43, № 11. С. 1953–1958.
4. Nazarenko A. Y., Kronikovski O.I., Fonari M.S. et al. // Supramolecular Chem. 1995. – 4. – P. 259–263.
5. Руководство по неорганическому синтезу: В 6 т. / Под ред. Г. Браузера – М.: Мир, 1985. – 3. – 392 с.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
7. Чупахин Н.С., Сухановская А.И., Красильщик В.З. и др. Методы анализа чистых химических реагентов. – М.: Химия, 1984. – 280 с.
8. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 502 с.
9. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
11. Дикковская Н.А., Назаренко А.Ю., Сухан В.В. // Журн. аналит. химии. – 1992. – 47, № 8. – С. 1410–1416.
12. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 46 с.
13. Целик Е.И., Антонович В.П., Бельтюкова С.В. // Химия и технология воды. – 1991. – 13, № 4. – С. 319–321.
14. Mc Intire G. L. // Anal. Chem. – 21, N 4. – 1990. – P. 257–278.
15. Абрамzon А.А. Поверхностно-активные вещества: Справочник. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
16. Nemcova I., Havelkova E., Suk V., Evtimova B. // Microchem. J. – 1987. – 36, N 3. – P. 301–305.
17. Hong Shui-Jui, Qinog-Xi, Yang Ming Dong // Acta chim. sin. – 1988. – 46, N 5. – P. 500–502.
18. Zhang Renge, Wang Huigong, Zianbo Wen // Anal chem. – 1988. – 16, N 2. – P. 111–113.
19. Коренман Н.М. Аналитическая химия таллия. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 172 с.

Гос. ун-т им. Тараса Шевченко,
г. Киев, Украина

Поступила 05.06.97