



УКРАЇНА

(19) UA (11) 31168 (13) C2

(51) 6 G01N30/48

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ТАЛІЮ У ВОДІ

1

2

(21) 98073824

(22) 15.07.1998

(24) 15.08.2002

(46) 15.08.2002, Бюл. № 8, 2002 р.

(72) Сухан Василь Васильович, Набиванець Богдан Йосипович, Трохименко Ольга Митрофанівна, Іщенко Володимир Борисович

(73) Київський університет імені Тараса Шевченка

(56) SU 1709196, 30.01.1992Украинский химический журнал. -1996.-62, №3 с.47-51Журнал аналитической химии.- 1991.-46, №12. с. 2325-2327

(57) Спосіб визначення талію у воді шляхом сорбції, десорбції та наступного фотометрування елюату, який відрізняється тим, що пінополіуретановий сорбент модифікують протягом 70 хв молібдофосфатом при рН 1,0-2,5 та молярному співвідношенні $C_{Mo}:C_P=20-200$, сорбцію здійснюють при $3 \leq pH \leq 9$, десорбцію - водним розчином HNO_3 чи H_2SO_4 з рН 0,8-0,4.

Винахід належить до аналітичної хімії, зокрема» до способів визначення талію, і може бути використаний заводськими та науково-дослідними лабораторіями для контролю вмісту талію в техногенних процесах та в об'єктах довкілля.

Широке застосування талію в різноманітних галузях народного господарства і науки, висока токсичність його сполук потребують високочутливих і надійних методів визначення талію в складних об'єктах.

При низькому вмісті талію в об'єктах, що аналізуються, у відомих способах використовують його попереднє концентрування осаждением [1], співосадженням [2], екстракцією [3]. Недоліком осаждения є низька чутливість; співосадження - висока концентрація солей в розчинах концентратів, які негативно впливають на наступне визначення талію; екстракції - застосування токсичних органічних розчинників (хлороформу на стадії попереднього концентрування і толуолу на стадії екстракційно-фотометричного чи екстракційно-флуориметричного визначення).

Найбільш близьким до пропонованого за технічною суттю та результатами, що досягаються, є сорбційно-десорбційно-атомно-абсорбційний спосіб [4]. Цей спосіб ґрунтується на окисненні талію(I) до талію(III) сорбції талію(III) пінополіуретаном (ППУ) з 0,1М розчину HCl фотометруванні ацетонового десорбату. До недоліків відомого способу можна віднести:

недостатню чутливість, обумовлену кінетикою

сорбції при високих співвідношеннях об'єму досліджуваного розчину до маси сорбенту;

низьку точність, що обумовлена заважаючим впливом органічного розчинника при атомно-абсорбційному визначенні талію в ацетонових десорбатах.

В основу винаходу поставлено задачу підвищення чутливості та точності в способі визначення талію у воді. Це досягається шляхом попередньої іммобілізації реагенту на сорбенті, сорбції талію (I) та його десорбції, що забезпечує чутливість визначення 0,1мкг талію в пробі при точності 15%. Поставлена задача вирішується тим, що в способі визначення талію у воді талій (I) сорбують модифікованим молібдофосфатом (МФ) ППУ, десорбують талій і фотометрують елюат. Модифікацію ППУ МФ здійснюють при рН 1,0 - 2,5, $C_{Mo}:C_P = 20 - 200$, часі контакту фаз 70 хв. Сорбцію талію(I) здійснюють на 0,2 - 0,05г модифікованого ППУ при $3 \leq pH \leq 9$, десорбцію - водним розчином HNO_3 чи H_2SO_4 з рН 0,8 - 0,4.

Відмінними ознаками способу, що заявляється, є: попередня іммобілізація МФ на ППУ протягом 70 хв при рН 1,0 - 2,5 і $C_{Mo}/P = 20 - 200$, сорбція талію(I) на модифікованому МФ ППУ з водних розчинів при $3 < pH < 9$ та десорбція талію водним розчином HNO_3 чи H_2SO_4 з рН 0,8 - 0,4.

В основу пропонованого способу визначення талію у воді покладено виявлений ефект сорбції на ППУ, попередньо модифікованому МФ, слідо-

(13) C2

(11) 31168

(19) UA

вих кількостей талію(I) з слабокислих, нейтральних і слаболужних розчинів та його десорбції розчинами кислот.

Умови модифікації сорбенту (кислотність, молярне співвідношення $C_{Mo/P}$, час контакту фаз) забезпечують максимальну ємність сорбенту по МФ, що призводить до чутливості та точності визначення.

Інтервал кислотності сорбції, що заявляється, забезпечує кількісну сорбцію талію(I) на модифікованому МФ ППУ з водних розчинів у вигляді малорозчинного молібдофосфату талію(I), закріпленого на поверхні сорбенту, що дозволяє досягти більш високої чутливості і точності визначення порівняно з прототипом.

Слід відзначити, що тільки у випадку використання, як сорбенту, ППУ з іммобілізованим на ньому МФ, досягається висока чутливість визначення, тому що без модифікації сорбенту МФ, талій (I) на ППУ практично не сорбується.

Використання, як десорбентів, органічних розчинників, зокрема ацетону, не дозволяє досягти високої точності визначення завдяки одночасній десорбції іммобілізованого МФ і заважаючому впливу ацетону на атомно-абсорбційне визначення талію в елюатах.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак пропонованого способу є достатньою для забезпечуваного винаходом технічного результату: нижня межа визначуваного вмісту - 0,1мкг талію в пробі, що аналізується, точність - 15%.

Спосіб реалізується наступним чином. Наважку 0,05 - 0,2г ППУ у вигляді кубиків 5х5х5мм поміщають у водний розчин МФ (рН 1,0 - 2,5, $C_{Mo/P} = 20 - 200$, $C_P = 5 \cdot 10^{-3}M$), придавлюють кубики скляною паличкою для видалення із них пухирців повітря і суміш перемішують магнітною мішалкою протягом 70 хв. ППУ з іммобілізованим на ньому МФ виймають з розчину, промивають дистильованою водою, віджимають між аркушами фільтрувального паперу і вносять в 1000мл води, що містить 0,1 - 100мкг талію (I). Придавлюють кубики скляною паличкою до видалення із них пухирців повітря і суміш перемішують 20 хв. магнітною мішалкою. Сорбент виймають з розчину, промивають дистильованою водою, віджимають між аркушами фільтрувального паперу і вносять в 5мл розчину HNO_3 чи H_2SO_4 з рН 0,8 - 0,4. Після пере-

мішування протягом 5 хв десорбат фотометрують атомно-абсорбційним методом в повітряно-пропан-бутановому полум'ї або з електротермічною атомізацією по резонансній лінії 276,8нм. Вміст талію розраховують по градувальному графіку.

Приклад конкретного виначення. 0,1г ППУ у вигляді кубиків 5х5х5мм поміщають у водний розчин МФ (рН 1,5, $C_{Mo/P} = 50$, $C_P = 5 \cdot 10^{-3}M$), придавлюють кубики скляною паличкою для видалення із них пухирців повітря і суміш перемішують магнітною мішалкою протягом 70 хв. ППУ з іммобілізованим на ньому МФ виймають з розчину, промивають дистильованою водою, віджимають між аркушами фільтрувального паперу і вносять сорбент в 1000мл води, що містить 20мкг талію(I). Придавлюють кубики скляною паличкою до видалення із них пухирців повітря і суміш перемішують 20 хв магнітною мішалкою. Сорбент виймають з розчину, промивають дистильованою водою, віджимають між аркушами фільтрувального паперу і вносять в 5мл розчину HNO_3 з рН 0,5. Після перемішування протягом 5 хв десорбат фотометрують атомно-абсорбційним методом в повітряно-пропан-бутановому полум'ї по резонансній лінії 276,8нм. Вміст талію розраховують по градувальному графіку. Знайдено $19,0 \pm 0,91$ мкг талію. Відносна помилка визначення талію становила 3% (табл.3, приклад 7).

Параметри способу, що заявляються для іммобілізації МФ на ППУ (рН 1,0 - 2,5, $C_{Mo/P} = 20 - 200$, час контакту фаз 70 хв) та для сорбції талію на модифікованому ППУ ($3 \leq pH \leq 9$, маса ППУ 0,20 - 0,05г, десорбція 5мл водного розчину HNO_3 чи H_2SO_4 з рН 0,8 - 0,4) вибрані з умов, що забезпечують максимальну ємність ППУ по МФ, що становить 0,13ммоль/г (табл.1, приклади 1 - 10) та кількісну сорбцію слідових кількостей талію(I) з води і кількісну його десорбцію, що дозволяє досягти чутливості і точності визначення (табл.2, приклади 1 - 13).

Замежове зниження рН іммобілізації реагенту на сорбенті до 0,7 призводить до зниження ємності ППУ по МФ до 0,02ммоль/г завдяки кислотному гідролізу МФ у водному розчині (табл.1, приклад 11).

Таблиця 1

Приклад	рН іммобілізації МФ на ППУ	$C_{Mo}:C_P$ при $C_P = 1 \cdot 10^{-3}M$	Час контакту фаз, кв.	Ємність ППУ по МФ, ммоль/г
1	1,0	50	70	0,13
2	1,5	50	70	0,13
3	2,0	50	70	0,13
4	2,5	50	70	0,13
5	1,5	20	70	0,13
6	1,5	50	70	0,13
7	1,5	100	70	0,13
8	1,5	200	70	0,13
9	1,5	50	80	0,13
10	1,5	50	150	0,13
11	0,7	50	70	0,02

Продовження таблиці 1

Приклад	pH іммобілізації МФ на ППУ	$C_{Mo}:C_P$ при $C_P = 1 \cdot 10^{-3} M$	Час контакту фаз, кв.	Ємність ППУ по МФ, ммоль/г
12	3,0	50	70	0,01
13	1,5	15	70	0,04
14	1,5	500	70	0,05
15	1,5	50	50	0,10

Підвищення pH іммобілізації до 3,0 призводить до зниження ємності ППУ по МФ до 0,01ммоль/г завдяки лужному гідролізу МФ у водному розчині (табл.1, приклад 12).

На ємність сорбенту важливе значення має співвідношення концентрацій молібдату і фосфату у водному розчині. Замежове зниження молярного співвідношення $C_{Mo} : C_P$ до 15 призводить до зниження ємності ППУ по МФ до 0,04ммоль/г (табл.1, приклад 13) внаслідок утворення у розчині ненасичених МФ. Збільшення молярного співвідношення $C_{Mo}:C_P$ призводить до зниження ємності ППУ по МФ до 0,05ммоль/г при $C_{Mo} : C_P = 500$ (табл.1, приклад 14) за рахунок зростання конкуруючої сорбції молібдату.

Замежове зменшення часу контакту фаз призводить до зменшення ємності сорбенту по реагенту до 0,10ммоль/г (табл.1, приклад 15). Замежове збільшення часу контакту фаз не призводить до підвищення ємності ППУ по МФ, тому збільшувати час контакту фаз не раціонально.

Замежове зниження pH сорбції талію(I) до 1,0 призводить до підвищення нижньої межі визначуваного вмісту талію до мкг 1мкг (табл.2, приклад 14) внаслідок збільшення розчинності у воді сполуки талію(I) з МФ на поверхні сорбенту. Замежове збільшення pH сорбції талію(I) до 13,0 призводить до підвищення нижньої межі визначуваного вмісту до 5мкг талію (табл.2, приклад 15) внаслідок лужного гідролізу сполуки талію(I) з МФ, іммобілізованим на поверхні ППУ.

Замежове зменшення маси сорбенту ППУ, при збереженні всіх інших параметрів способу в заявлених інтервалах, супроводжується підвищенням нижньої межі визначуваного вмісту талію до 3мкг при масі ППУ 0,03г (табл.2, приклад 16) за рахунок неповної сорбції. Замежове збільшення маси ППУ призводить до підвищення нижньої межі визначуваного вмісту талію внаслідок неповної десорбції. Це призводить до підвищення нижньої межі визначуваного вмісту талію до 4мкг при масі ППУ 0,30г (табл.2, приклад 17).

Таблиця 2

Приклад	pH сорбції ТІ на ППУ, модифікованому МФ	Маса ППУ, г	pH десорбції ТІ	Нижня межа визначуваного вмісту ТІ, мкг
1	3,0	0,10	0,5	0,1
2	5,0	0,10	0,5	0,1
3	7,0	0,10	0,5	0,1
4	9,0	0,10	0,5	0,1
5	5,0	0,20	0,5	0,1
6	5,0	0,05	0,5	0,1
7	5,0	0,10	0,8	0,1
8	5,0	0,10	0,6	0,1
9	5,0	0,10	0,4	0,1
10	3,0	0,05	0,4	0,1
11	9,0	0,20	0,8	0,1
12	9,0	0,05	0,8	0,1
13	3,0	0,20	0,4	0,1
14	1,0	0,10	0,5	1,0
15	13,0	0,10	0,5	5,0
16	5,0	0,03	0,5	3,0
17	5,0	0,30	0,5	4,0
18	5,0	0,10	1M HNO ₃	8,0
19	5,0	0,10	2,0	10,0

Примітка. * Відносна похибка визначення нижньої межі визначуваного вмісту талію не перевищує 15%.

На чутливість способу важливий вплив виявляє pH десорбції талію. Збільшення pH десорбції до 2,0 призводить до підвищення нижньої межі визначуваного вмісту талію до 8мкг (табл.2, приклад 18) за рахунок неповного руйнування сполуки талію(I) з МФ на поверхні ППУ. Замежове збільшення концентрації кислоти при десорбції до МФ HNO₃ (табл.2, приклад 19) призводить до підви-

щення нижньої межі визначуваного вмісту талію до 10мкг ймовірно за рахунок часткового руйнування іммобілізованого МФ та самого сорбенту.

Переваги запропонованого способу визначення талію порівняно з прототипом [4] відображені в табл.3, де представлені результати визначення талію при числі паралельних дослідів, рівному 5 та довірчій ймовірності 0,95. Визначення талію про-

водили за методикою, описаною у прикладі конкретного визначення.

Порівняно з прототипом [4] пропонується спосіб дозволяє знизити нижню межу визначуваного

вмісту талію з 0,25мкг в пробі до 0,1мкг в пробі та при вмісті талію 0,25мкг в пробі підвищити точність з 6% до 4%.

Таблиця 3

Приклад	Введено ТІ, мкг	Пропонований спосіб		Відомий спосіб	
		Знайдено ТІ, мкг	Відносна похибка, %	Знайдено ТІ, мкг	Відносна похибка, %
1	0,1	0,115 ± 0,020	15,0	Не визнач.	--
2	0,25	0,24 ± 0,03	4,0	0,23 ± 0,015	6,0
3	0,5	0,48 ± 0,05	4,0	0,53 ± 0,03	6,0
4	1,00	0,96 ± 0,08	4,0	1,06 ± 0,05	6,0
5	2,5	2,4 ± 0,16	4,0	2,35 ± 0,20	6,0
6	5,0	4,85 ± 0,20	3,0	4,70 ± 0,35	6,0
7	20,0	19,0 ± 0,91	3,0	18,8 ± 1,95	6,0
8	100,0	103 ± 2,63	3,0	106 ± 6,05	6,0

Примітка* Умови: об'єм водної фази 1000мл, рН 6,5, 0,1г модифікованого МФ ППУ. Десорбція 5мл водного розчину HNO_3 з рН 0,5 при числі паралельних дослідів рівному 3 та довірчій ймовірності 0,95.

Перевагою пропонуваного способу є також те, що концентрування талію здійснюють у вигляді талію(I), а не у вигляді талію(III), як у прототипі. Отже, при аналізі вод немає потреби проводити процеси окиснення-відновлення талію внаслідок того, що талій у водах може знаходитися переважно у вигляді талію(I). Талій(III), як відомо [1], при $\text{pH} > 3$ гідролізує і збирається в донних осадах. При необхідності талій відновлюють до талію(III) гідроксиламіном сірчаноокислим [Я Наближені умови сорбції до умов середовища, з якого проводять сорбцію.

Джерела інформації.

1. Коренман И.М., Аналитическая химия таллия. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 172 с.
2. Трохименко О.М., Фалендыш Н.Ф., Трачевс-

кий В.В. Соосаждение таллия(I) фосфорновольфрамовой кислотой и бромидом тетрабутиламмония и его атомно-абсорбционное определение //Укр. хим. ж. - 1996. -62, N 3. С. 47 - 51.

3. Пилииенко А.П., Терлецкая А.В., Матвеева Е.Я., Шевченко Т.Л. Фотометрическое и флуориметрическое определение таллия в поверхностных и питьевых водах //Химия и технология воды - 1991.-13, N 8. С. 689 - 692.

4. Михалюк П.И., Назаренко А.Ю., Сухан В.В. Определение следовых количеств таллия методом атомно-абсорбционной спектроскопии после его предварительного концентрирования на пенополиуретане //Журн. аналит. химии - 1991.- 46, N 12. С. 2325 - 2327.