

Jerzy Czernieo, Zbigniew Gregorowicz  
Barbara Niżnik

## OZNACZENIE TALU W PYŁACH PRZEMYSŁOWYCH

**Streszczenie.** W pracy omówiono warunki oznaczania talu w pyłach przemysłowych przy zastosowaniu rodaminu B.

Na szczególne podkreślenie zasługuje zastosowany sposób utleniania jonów talowych przy użyciu roztworu azotynu sodowego. Jako reduktor nadmiaru utleniacza zastosowano nasycony roztwór mocznika.

Gazy i pyły emitowane do atmosfery z hut i zakładów przetwórczych cynku i ołowiu, zawierają między innymi połączenia talu. W celu wykonania analizy, pyły opadające zbiera się w lejach sedimentacyjnych. Po odpowiednim czasie ekspozycji zawartość lejów odparowuje się do sucha i spala.

Oznaczenie zawartości talu w pyłach opadających wymaga odpowiednio czułej metody z uwagi na niską jego zawartość, która stanowi 0,001-0,005% pyłów. Początkowo do oznaczania talu zastosowano metodę ekstrakcyjno-kolorymetryczną opisaną przez MARCZENKO [2], która zaleca ekstrakcję jonów talu wraz z jonami ołowiu, następnie ponowną mineralizację w celu rozłożenia ditizonianów ołowiu i talu, oraz utlenianie jonów talowych przy pomocy wody bromowej do talowych. Zawartość talu oznacza się za pomocą rodaminu B w ekstrakcie benzenowym. Podobne postępowanie stosowane było przez szereg innych autorów [4-6].

W trakcie odtwarzania tego przepisu stwierdzono, że czynnikiem decydującym o prawidłowym przebiegu reakcji jest sposób utleniania jonów talowych. Przy niedokładnym usunięciu nadmiaru bromu powstaje ekstrakt o kolorze żółtym zamiast rozpuszczalnego w benzenie czerwono-fioletowego połączenia jonów talu z rodaminą B. Całkowite usunięcie bromu wymaga długiego czasu odparowywania i dużej uwagi. Poza tym w trakcie odparowywania zmienia się stężenie kwasu solnego w badanych roztworze, co jest zjawiskiem niepożądanym, gdyż ma wpływ na powtarzalność wyników oznaczeń [4]. Według KORENMANA [1] i BOŻEWOLNOWA [7] intensywność zabarwienia związku talu z rodaminą B zależy od stężenia kwasu w fazie wodnej. Istnieją dwa zakresy stężeń kwasu, które spełniają wymagane warunki ekstrakcji. Są to roztwory: 0,5 N oraz bardziej rozcieńczony w granicach 0,02 do 0,2 N.

Jak już wspomniano, nadmiar bromu przeszkadza reakcjom charakterystycznym oznaczenia jonów talu. Usuwanie wolnego bromu przez podgrzewanie roztworu nie daje zadowalających rezultatów, przy czym autorzy prac [1, 4] przestrzegają, że długi czas ogrzewania może powodować redukcję jonów talowych. Badania nad wiązaniem nadmiaru bromu fenolem wykazały duży wpływ

fenolu na intensywność zabarwienia ekstraktu benzenowego ochlorotanu rodamin B [4]. W związku z czym do ekstrakcji w miejsce benzenu stosowano toluen, ksylen lub octan amylu [1].

Zasadniczym zamierzeniem autorów był dobór optymalnych warunków utleniania talu, w czym dopatrywali się podwyższenia czułości metody oznaczenia przy użyciu rodamin B. W poszukiwaniu dogodniejszej metody utleniania jonów talawych najkorzystniejszy okazał się układ: jako utleniacz roztwór azotynu sodowego, a jako reduktor nadmiaru utleniacza roztwór moczniaka. Sposób ten stosowany przez KORENMANA [1] w mało rozpowszechnionym oznaczaniu jonów talu przy użyciu fioletu metylowego znacznie uprościł postępowanie oraz pozwolił na oznaczenie śladowych ilości talu w opadzie pyłów przemysłowych.

### 1. Część doświadczalna

#### Odczynniki

Kwas azotowy roztwór 2 N w wodzie redestylowanej

Kwas nadchlorowy 60-70% oz.d.a.

Kwas azotowy stężony,  $d = 1,63$  oz.d.a.

Kwas siarkowy stężony,  $d = 1,84$  oz.d.a.

Woda utleniona, roztwór 30% oz.d.a.

Ditizon, roztwór 0,01% w chloroformie

Kwas askorbinowy, roztwór 2% przygotowany bezpośrednio przed analizą

Cytranian sodowy, roztwór 30%

Cyjanek potasowy, roztwór 10%

Kwas solny, roztwór 0,2 N

Kwas solny stężony  $d = 1,18$  oz.d.a.

Azotym sodowy, roztwór 10%

Moczniak, roztwór nasycony

Rodamina B, roztwór 0,1% w 2 N kwasie solnym

Benzen oz.d.a.

#### Aparatura

Spektrokolorymetr "Spekol"

#### Wykonanie oznaczenia

Zebraną próbę pyłu przenosi się ilościowo do parownicy. Po odparowaniu waży się i następnie zawartość parownicy przenosi ilościowo do kolby Kjeł dahla za pomocą 2 N roztworu kwasu azotowego, dodaje się 5 ml stężonego kwasu azotowego oraz 5 ml stężonego kwasu nadchlorowego i silnie ogrzewając spala się. Po spaleniu nadmiar substancji utleniającej rozkłada się przez odparowanie próby z 25 ml wody destylowanej do zaniku wydzielania

się związków azotu i chloru. Zmineralizowaną próbę przenosi się do kolby miarowej.

W celu oddzielenia talu ditizonem, do kwaśnego roztworu zawierającego nie więcej niż 50  $\mu\text{g}$  Tl, dodaje się 1 ml roztworu kwasu askorbinowego. Po upływie paru minut dodaje się 5 ml roztworu cytrynianu sodowego, wodorotlenku amonowego do pH 9-10, 2,5 ml roztworu cyjanku potasowego i wody do objętości 20-30 ml. Ekstrahuje się tal trzema porcjami chloroformowego roztworu ditizonu: czas kontaktu z każdą porcją 2 minuty. W przypadku małej zawartości jonów talu w analizowanej próbce, opisane postępowanie wydzielenia talu ditizonem trzeba powtórzyć kilkakrotnie. Do połączonych ekstraktów chloroformowych dodaje się 5-6 kropel stężonego roztworu kwasu siarkowego i odparowuje chloroform. Następnie intensywnie ogrzewając dodaje się po kropli roztworu stężonego kwasu azotowego, aby zmineralizować ditizonian talawy. Jeżeli pozostałość po mineralizacji ma zabarwienie brunatne, dodaje się parę kropli perhydrolu do odbarwienia. Ostudzoną pozostałość rozwarza się w 3,5 ml 0,2 N roztworu kwasu solnego. Dodaje się 1 ml 10% roztworu azotynu sodowego i 5 ml stężonego roztworu kwasu solnego. Po upływie 5 minut dodaje się 0,5 ml nasyconego roztworu mocznika. Roztwór przenosi się do rozdzielacza i rozcieńcza wodą do 100 ml, dodaje się 2 ml rodaminu B i ekstrahuje dwiema porcjami benzenu po 20 ml każda. Czas kontaktu faz 1 minuta. Połączone ekstrakty przesąca się do kolby miarowej na 50 ml i uzupełnia do kreski benzenem. Mierzy się absorpcję przy długości fali świetlnej  $\lambda = 560$  nm, stosując jako odnośnik benzen. Dane dla linii wzorcowej przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Zależność absorpcji światła od zawartości jonów talu  
przy liczbie oznaczeń  $n = 6$

Wprowadzono Tl <sup>+</sup> $\mu\text{g}$	Średnia wartość absorpcji światła $l = 5$ cm
0	0,08
5	0,21
10	0,34
15	0,45
20	0,59

Postępując zgodnie z opisaną metodą oznaczono zawartość talu w rocznym opadzie pyłu w 3 punktach pomiarowych z terenu GOP.

Wyniki ilustruje tablica 2.

Tablica 2

Zawartość talu w rocznym opadzie pyłu

Numer próby	Roczny opad pyłu t/km <sup>2</sup> .rok	Roczny opad Tl t/km <sup>2</sup> .rok	% Tl w rocznym opadzie pyłu
1	91	0,072	0,079
2	614	0,047	0,005
3	688	0,073	0,010

### Ocena powtarzalności wyników oznaczeń

Celem określenia powtarzalności przeprowadzono ocenę statystyczną oznaczeń wykonanych dla trzech prób. Wyniki oznaczeń ( $x_i$ ) wraz z wartościami średnimi ( $\bar{x}$ ), odchyleniem standardowym średniej arytmetycznej ( $\bar{s}$ ), współczynnikami zmienności ( $v$ ) oraz granice przedziału ufności ( $\mu$ ) przy 9 stopnia swobody podano w tablicy 3.

Istnienie wyników nie mieszczących się w granicach obliczonych przedziałów ufności spowodowane może być popełnieniem błędów przypadkowych.

Tablica 3

Ocena powtarzalności oznaczeń jonów talu o rocznym opadzie pyłu

Próba nr	Oznaczono Tl $\mu\text{g}$										x	s	v	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X				
1	9,2	9,6	8,9	8,8	9,3	9,6	8,8	9,2	9,2	7,7	9,03	0,18	0,06	9,03 $\pm$ 0,59
2	11,5	11,8	10,3	10,8	11,2	12,2	10,9	11,8	11,7	11,2	11,31	0,18	0,05	11,31 $\pm$ 0,59
3	8,8	8,8	8,1	8,0	8,2	8,9	9,0	8,2	8,7	8,5	8,52	0,11	0,04	8,52 $\pm$ 0,36

$$\bar{x} = \frac{x_i}{n}; \quad \bar{s} = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}; \quad \mu = \bar{x} \pm t \cdot \bar{s}; \quad v = \frac{s}{\bar{x}}; \quad t = 3,25$$

### 2. Wnioski

W postępowaniu dotychczas stosowanym do oznaczania jonów talu elementem budzącym najwięcej zastrzeżeń, który niewątpliwie wpływał na brak powtarzalności wyników, było stosowanie bromu jako utleniacza jonów talowych.

Opisane postępowanie w porównaniu do metody stosującej brom odznacza się większą oszczędnością, skróceniem czasu wykonywania analizy oraz znacznym jej uproszczeniem. Nie bez znaczenia pozostaje fakt całkowitej eliminacji operacji z orosem, który zastąpiony został roztworem azotynu sodowego.

Przeprowadzona ocena statystyczna precyzji zastosowanego postępowania wykazała, że współczynnik zmienności obliczony na podstawie 30 wyników oznaczeń talu w trzech różnych próbach waha się od 0,04 do 0,06.

Otrzymane wyniki pozwalają sądzić, że postępowanie to może być stosowane do oznaczania jonów talu w zakresie stężeń, jakie spotykane są w naturalnym środowisku człowieka.

#### LITERATURA

- [1] KORENMAN I.M.: "Analiticozeskaja chimija talia", IAN SSSR, Moskwa 1960.
- [2] MARCZENKO Z.: "Kolorymetryczne oznaczenie pierwiastków", WNT, Warszawa 1968.
- [3] MINCZEWSKI J., WIETESKA E., MARCZENKO Z.: Chem. Anal., 6, 515 (1961).
- [4] CYRANOWSKA M., DOWNAROWICZ J.: Chem. Anal. 12, 137 (1967).
- [5] ONISHI H.: Bull. Chem. Soc. Japan., 29, 945 (1956).
- [6] KASIURA K.: Chem. Anal. 13, 849 (1968).
- [7] BOŻEWOLNOW E.A.: "Analiza fluorymetryczna substancji nieorganicznych", WNT, Warszawa 1968.

#### МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАЛЛИЯ В ОСАЖДАЕМОЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЫЛИ

#### Р е з ю м е

Обсуждаются условия определения таллия в осаждаемой промышленной пыли при применении роданина В. Особенного внимания заслуживает применяемый способ окисления понов таллия с помощью раствора пикрита натрия. Для восстановления избытка окислителя применялся насыщенный раствор мочевины.

## THE DETERMINATION OF THALIUM IN INDUSTRIAL DUST

## S u m m a r y

The conditions of thalium determination in industrial dust using rhodamin B were under discusion.

The application of sodium nitrite solutions for thallium ions oxydation is specially worth of mention. The saturated urea solution was used to reduce of oxidant excess.