

用邻氯苯基萤光酮和溴化十六烷基三甲基铵分光光度测定微量钽

罗宗铭 沈 薇* 广东工学院化工系

各种物料中钽的光度测定法, 往常用各种三苯甲烷^[1,2]和咕吨^[3,4]染料与 TaF_6^- 形成离子对化合物, 用有机溶剂萃取测定。近年来, 一些苯基萤光酮的衍生物, 如4,5-二溴苯基萤光酮^[5], 水杨基萤光酮^[6]和邻硝基苯基萤光酮, 在有表面活性剂存在下, 可于水相直接测定钽, 灵敏度很高。

邻氯苯基萤光酮 (o-CIPF) 用于钽的分光光度测定, 尚未见报导, 我们对其与 $Ta(V)$ 的显色反应条件进行了研究, 提出了光度测定微量钽的方法, 用于几种硅酸盐岩石中微量钽的测定, 结果满意。

• 现在广州铁路局卫生防疫站工作

实验部分

一、试剂及仪器

标准钽溶液 在50 ml瓷坩埚中,用6g焦硫酸钾熔融0.1222g Ta₂O₅ (99.95%以上),熔块用30ml 15%酒石酸浸出,转移到1升容量瓶中,用15%酒石酸溶液稀至刻度,摇匀,得100 μg Ta/ml的贮备液,使用时根据需要配成含10%酒石酸的钽工作溶液。同时配制不含酒石酸的钽酸钾标准溶液,用作酒石酸浓度及络合物组成实验。

o-CIPF 乙醇溶液 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,含16 ml 4 mol/L HCl。溴化十六烷基三甲基铵 (CTMAB) 水溶液: $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 。

二、试验方法

取6.0 μg钽标准溶液,置于25ml容量瓶中,加8ml CTMAB溶液,3ml 3 mol/L HCl和2ml o-CIPF溶液,用水稀释至刻度,摇匀。用1厘米比色皿,试剂作参比,于510 nm测定吸光度。

结果与讨论

一、条件试验

1. 吸收曲线 试剂及络合物的吸收曲线如图1所示。络合物最大吸收波长为510 nm,试剂在此波长下吸光度很小。

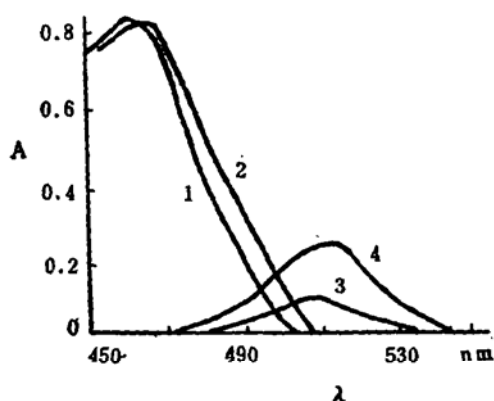


图 试剂及络合物的吸收曲线

图中1,2—试剂空白(2有CTMAB, 1无,水参比); 3—Ta(V)—酒石酸—o-CIPF络合物(试剂参比); 4—同3+CTMAB(试剂参比)。1,2用0.7cm比色皿,余为1.0cm。

2. 酸度的影响 实验表明, HCl 浓度在 $0.18-0.60 \text{ mol/L}$ 范围内,络合物吸光度为最大恒定值,以下测定选用 0.36 mol/L HCl 介质。

3. 各种试剂及其浓度的影响 试验了各种表面活性剂,如 CTMAB, 氯化十六烷基吡啶, Tween 80, 乳化剂 OP, 聚乙烯醇, 曲通 X-305 及十二烷基磺酸钠等对 Ta(V)-酒石酸-o-CIPF 体系的影响表明,以 Tween 80 及 CTMAB 对显色反应的增敏效果最佳,我们选用后者。不同试剂的适宜浓度范围及选用的浓度是: $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ o-CIPF 为 1.5—3.0 ml, 选用 2.0 ml; 10% 酒石酸 1.8—6.0 ml, 选用 2—5 ml; $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ CTMAB 溶液为 5—15 ml, 选用 8 ml。

4. 乙醇的影响 适量乙醇有利于络合物的增溶及显色反应的增敏作用,但乙醇量太大时,又将使 Ta(V)-酒石酸-o-CIPF-CTMAB 胶束络合物破坏,致使吸光度下降。本实验在 25 ml 显色液中,乙醇总量不得超过 5 ml, 否则,溶液吸光度将随乙醇量增加而降低。

5. 络合物的稳定性 室温下 3 分钟显色完全,至少稳定 1.5 h。

6. 钽的可测范围 钽在 $0-12 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ 范围内符合比尔定律。由工作曲线算得表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{510} = 1.79 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 桑德尔灵敏度为 $0.001 \mu\text{g cm}^{-2}$ 。

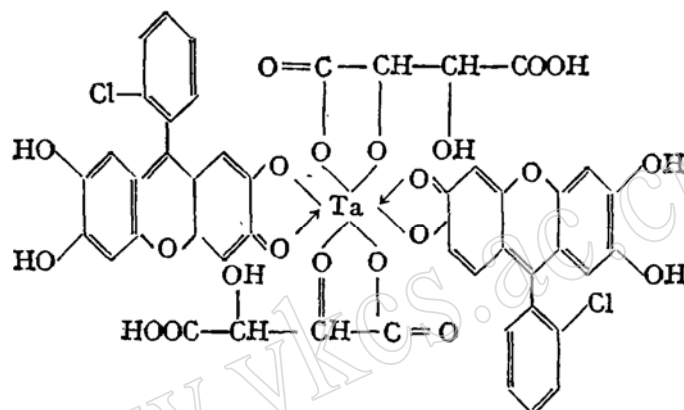
7. 干扰情况 按实验方法,加入不同离子进行试验,其允许量 (μg) 如下: Ca、Mg、Ba、Be 5000; Ni、Cu、Zn、Cd、Pb、Mn²⁺、Th、RE、B 1000; Co 800; Al、Cr³⁺、Y、U 500; Ga 300; In 150; Si 126; Sb⁵⁺ 4; Fe³⁺ 200 (有 400 mg 盐酸羟胺存在); Zr 700; V 150 均有 60 mg EDTA 存在; Sn⁴⁺ 20 (有 80 mg 次磷酸钠和 30 mg EDTA 存在); Bi 20 (有 150 mg 硫脲存在); Nb 10 (有 20 mg NTA 及 1.5 mg 草酸存在); W 6 (有 300 mg 酒石酸

和20mgNTA存在); Ti 4 (有 25mg 乳酸和 400 mg 柠檬酸存在); EDTA 8×10^4 , 盐酸羟胺、 SO_4^{2-} 、酒石酸、柠檬酸 5×10^5 , 硫脲 2×10^5 , 乳酸 5×10^4 , 次磷酸钠 1.2×10^5 , 氨三乙酸 (NTA) $\times 3 \times 10^4$, 草酸 1500, F^- 500。

二、络合物的组成与结构

用Bent-French有限对数法^[7]和 Asmus

直线法^[9]测得络合物组成为Ta(V):酒石酸: o-ClPF=1:2:2。我们曾比较 Ta(V) 的不同辅助络合剂, 发现 α 羟羧酸作Ta(V)的辅助络合剂时, 显色效果最佳^[8], 故推断酒石酸以 α 羟基与羧基同Ta(V)配位, 且Ta(V)的常见配位数为 8^[9], 所以络合物结构可如下表示:



三、硅酸盐岩石中微量钽的测定

准确称取0.2~0.3g样品,置于150ml聚四氟乙烯烧杯中,加10mlHF溶解,并蒸至近干,再加5mlHF蒸至近干,如此重复3次。然后加5mlH₂SO₄和几滴HNO₃,蒸发到冒白烟,维持15min,以驱除HF和HNO₃。

冷后,用6%酒石酸转至100ml容量瓶,稀至刻度摇匀。取10—5ml该溶液到25ml容量瓶中,加1ml 2%NTA, 0.5ml 0.3%草酸, 1ml 2.5%乳酸和2ml 20%柠檬酸,以下按实验方法操作。结果如表1。

表 1 硅酸盐岩石中微量钽测定结果

样 品	原结果 $\text{Ta}_2\text{O}_5\%$	本 法 $\text{Ta}_2\text{O}_5\%$		
		单 次	平 均	标准偏差
A110	0.032	0.030, 0.031, 0.032, 0.031 0.029, 0.029, 0.031, 0.032	0.031	0.0013
1772	0.0198	0.0201, 0.0201, 0.0201, 0.0216 0.0196, 0.0196, 0.0185, 0.0196	0.0197	0.0015
A110 + Ta	2.00 $\mu\text{g}^{(a)}$	1.94, 1.94, 1.98, 2.06 2.06, 2.00, 1.94, 2.00 μg	1.99 μg	98.5~101.3% ^(b)

(a) 加入钽量, (b) 回收率。

参 考 文 献

- [1] Grossmann, O., Z. Anal. Chem., 245, 135, 1969.
- [2] 東原巖 《分析化学》(日), 16, 583, 1967.
- [3] Дорош, В. М., Ж. А. Х., 18, 961, 1963.
- [4] Павлова Н. Н., и ДР., зав. Лаб., 32, 1196, 1966.
- [5] 秦光荣, 汤友志 《化学试剂》, 5, 347, 1983.
- [6] Антонович В. П., и ДР., Ж. А. Х., 39, 480, 1984.
- [7] Bent H. E. and French, C. L., J. Am. Chem. Soc., 63, 668, 1941.
- [8] Asmus, E. Z., Anal. Chem., 178, 104, 1960.
- [9] 罗宗铭, 李英华 《化学通报》(11), 32, 1986.
- [10] 张祥麟, 《络合物化学》, 冶金工业出版社 P6, 1979.

**Spectrophotometric Determination of Micro Amounts of Tantalum
with o-Chlorophenylfluorone and Cetyltrimethylammonium Bromide**

Luo Zong-ming Shen Wei

Tantalum forms an orange-red complex with CTMAB and o-CLPF in a 0.18—0.6 mol/L hydrochloric acid medium containing tartaric acid. The ternary complex exhibits maximum absorption at 510 nm with a molar absorptivity of $1.79 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The molar ratio of tantalum to tartaric acid and o-chlorophenylfluorone is found to be 1:2:2. Beer's law was obeyed in the range 0—20 $\mu\text{g Ta}/25 \text{ ml}$. Most other cations do not interfere. Interference from micro-amounts of Nb, W and Ti can be eliminated by masking.