

## 化学发光法测定岩矿中痕量铊

金继红 丁海芳 李淑玲 赵锦端 何应律

中国地质大学应用化学系, 武汉, 430074

**摘要** 本文研究了鲁米诺-KI-Tl(Ⅲ)体系的化学发光反应条件以及用泡沫塑料吸附分离干扰元素, 化学发光分析岩矿中痕量Tl的方法。对Tl的检出限为  $2 \times 10^{-10}$  g/ml, 线性范围为  $2 \times 10^{-10}$ — $10^{-8}$  g/ml。

**关键词:** 化学发光, 铊, 鲁米诺, 碘化钾。

化学发光法测定痕量Tl, 方法简便、灵敏度较高<sup>[1]</sup>。鲁米诺在碱性条件下可被某些氧化剂氧化, 发出波长为425nm的淡蓝色的光<sup>[2]</sup>。我们利用Tl(Ⅲ)氧化I<sup>-</sup>生成I<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>再氧化鲁米诺产生化学发光。实验表明, 发光值CL与Tl(Ⅲ)的浓度有线性关系, 可用作Tl(Ⅲ)的定量测定。

采用泡沫塑料分离, 消除共存离子的干扰<sup>[3]</sup>。方法用于岩矿样品中痕量Tl的测定, 结果符合要求。

### 实验部分

#### 一、仪器和主要试剂

YHF-1型液相化学发光分析仪(西安无线电八厂)。

函数记录仪(上海大华仪器厂)。

鲁米诺储备液( $1.4 \times 10^{-2}$  mol/L): 称取0.6198g鲁米诺溶于250ml 0.1mol/L NaOH溶液中, 放置3天后使用。

鲁米诺分析液( $3.5 \times 10^{-3}$  mol/L): 取储备液25ml, 调节pH值至12.5, 以二次蒸馏水定容至100ml。

NaAc-HCl缓冲液(pH为2.8): 用1mol/L的NaAc溶液和1mol/L HCl溶液配制, 用酸度计测pH值。

Tl(Ⅲ)标准溶液:  $0.1 \mu\text{g/ml}$ 。

本实验所用水均为二次蒸馏水, 所用玻璃仪器均用HNO<sub>3</sub>浸泡过夜, 然后洗净。

#### 二、实验方法

准确分取一定量的含Tl(Ⅲ)溶液于10ml比色管中, 以甲基橙做指示剂, 用NaOH及HCl调节溶液至红色, 加入2.5ml缓冲溶液, 15%的KI溶液3ml, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置1h。

吸取上述溶液3ml于发光仪的试样贮管中, 1ml鲁米诺分析液于发光仪的试剂管中, 开动函数记录仪, 旋动试样贮管活塞, 使试样流入反应池与鲁米诺试剂混合, 记录反应的发光值CL。

### 结果与讨论

#### 一、鲁米诺溶液的pH值及浓度的选择

按实验方法对不同pH值的鲁米诺溶液进行试验, 结果如图1。溶液pH值在12—13时, 发光值最大且保持不变, 故选用pH为12.5。

在pH为12.5时, 配制不同浓度的鲁米诺分析液进行试验, 发现鲁米诺浓度在 $3.0 \times 10^{-3}$ 至 $4.0 \times 10^{-3}$  mol/L时, 发光值较大且变化较小, 选用其浓度为 $3.5 \times 10^{-3}$  mol/L。

#### 二、Tl(Ⅲ)试液pH值对发光值的影响

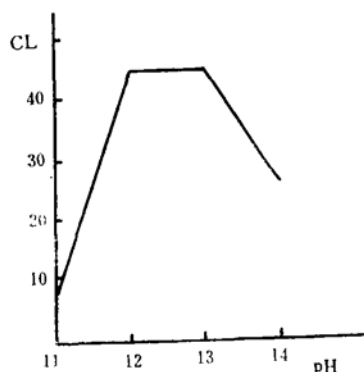


图 1 鲁米诺溶液pH值对发光值的影响  
Tl(Ⅲ):  $2.0 \times 10^{-9} \text{g/ml}$

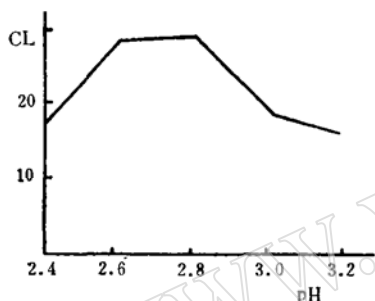


图 2 含Tl(Ⅲ)试液pH值对发光值的影响  
Tl(Ⅲ):  $1.0 \times 10^{-9} \text{g/ml}$

含Tl(Ⅲ)试液pH值对发光值影响很大(图2)。选用pH为2.8。为保证试液的pH值,加入pH为2.8的缓冲溶液控制,缓冲液用量在1—3ml内不影响发光值。

### 三、反应液体积对发光值的影响

由于发光反应是在仪器内的反应池中瞬时完成,体系的pH值测定不很方便。因此采用分别控制鲁米诺试液的pH值、Tl试液的pH值及它们二者的体积比以使发光值达最大。通过试验表明二者体积比为1:3时发光值最大。

### 四、KI用量对发光值的影响

发光强度随KI用量不同而有所变化。试验表明,加入15%的KI溶液2.5—4.0ml时,发光值最大并基本保持不变,故加入

3ml 15%的KI溶液。

### 五、试液混合顺序对发光值的影响

试液混合顺序对发光值影响也很大,采用Tl(Ⅲ)、缓冲溶液、KI顺序比Tl(Ⅲ)、KI、缓冲溶液顺序的发光值高将近1倍。

### 六、放置时间对发光值的影响

试验发现,发光值与Tl试液中加入KI后放置时间有关,随放置时间增加,发光值加大。加入KI后放置1h进行测定,发光值较高,空白值也较小。在这之后的1h内变化也不大。这种现象和反应机理有关。放置时间过短,Tl(Ⅲ)和KI反应不完全,发光值较低。放置时间过长,空气中 $\text{O}_2$ 对 $\text{I}^-$ 氧化使空白值增大。我们试验了在 $\text{CO}_2$ 气氛下放置1h和24h,发光值相同,空白值也相同。

### 七、共存离子的干扰及消除

试验表明,Fe对测定干扰严重,Cd、Ti、Cu略有干扰。采用聚氨基脂泡沫塑料吸附分离,上述元素的干扰皆可消除。取Tl(Ⅲ)的量为 $10^{-9} \text{g/ml}$ (误差为 $\pm 5\%$ 时),采用泡沫塑料分离, $10^6$ 倍的Fe、Ti、Mg、Ca、Na、K、Al, $10^5$ 倍的Zn、Cu、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ , $10^4$ 倍的Bi、Mn、Sb, $10^3$ 倍的Pt、Au、Ag、Sn、Cr、Cd、Pb、Co、As、Mo、Ga不干扰测定。

### 八、精密度、检出限、线性范围

对含Tl(Ⅲ)  $2.0 \times 10^{-9} \text{g/ml}$ 的试液进行10次平行测定,发光值为:44.5、43.0、47.0、46.0、47.0、46.0、52.0、45.0、52.0、44.0,其标准偏差 $\sigma=2.9$ ,变异系数6.3%。

体系对Tl(Ⅲ)的检出限为 $2 \times 10^{-10} \text{g/ml}$ ,线性范围为 $2.0 \times 10^{-10}—1.0 \times 10^{-8} \text{g/ml}$ 。工作曲线的回归方程为 $Y=2.76X+1.88$ ,相关系数0.997。

### 样品分析

称取0.3—0.5g样品于塑料坩埚中,加

8ml浓HNO<sub>3</sub>, 10ml HF, 1ml 1:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 置电热板上蒸至SO<sub>3</sub>白烟冒尽。取下, 加1:1王水3ml, 水10ml, 加热使盐类溶解。将溶液转入150ml锥形瓶中, 加水至50ml, 向锥形瓶中逐滴加入溴水直到溶液呈浅黄色并不再褪去, 温热10min, 取下冷却, 补加4滴溴水。加入一块约0.15g事先用1mol/L HCl煮0.5h的聚氨脂泡沫塑料, 塞上瓶塞, 置振荡器上振荡20—30min, 取下。取出泡沫塑料洗净, 挤干, 放入盛有5ml 5%的Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液的比色管中, 沸水浴保温10min, 取下, 将溶液转入10ml小烧杯中, 用少量水吹洗泡沫塑料, 洗涤液并入小烧杯中, 再加入4滴H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 置电热板低温蒸至白烟冒尽, 取下烧杯, 用1mol/L HCl洗烧杯数次, 洗涤液转入10ml比色管中, 用1mol/L HCl稀至5ml刻度。

取上述溶液1ml于10ml比色管中, 以下手续同“实验方法”。

工作曲线: 取100ng/ml的Tl(Ⅲ)标准溶液0.0、0.6、1.2、1.8、2.4、3.0ml于150ml锥形

瓶中, 加入1:1王水3ml, 加水至50ml, 以下同样品分析。

测定结果见下表。

表 标样分析结果对照(Tl: ppm)

| 样号    | 推荐值<br>(1983) | 本 法 结 果 |       |       | 变异<br>系数<br>% |
|-------|---------------|---------|-------|-------|---------------|
|       |               | 分次测定    |       | 平均值   |               |
| GSD-1 | 0.609         | 0.520   | 0.525 | 0.663 | 16            |
|       | ±0.077        | 0.789   | 0.590 | 0.617 |               |
| GSD-6 | 1.075         | 0.975   | 1.08  | 1.09  | 6             |
|       | ±0.102        | 1.08    | 0.950 | 1.03  |               |
| GSD-8 | 0.725         | 0.662   | 0.589 | 0.738 | 9             |
|       | ±0.121        | 0.587   | 0.700 | 0.655 |               |

#### 参 考 文 献

- 〔1〕 耿征、马朝东、章竹君, 《分析化学》, 16(10), 935—937, 1988。
- 〔2〕 章竹君、吕九如、张新荣, 《化学试剂》, 9(3), 149, 1987。
- 〔3〕 胡开静、罗教元, 《分析化学》, 13(3), 226, 1985。

〈收稿日期: 1990年4月7日〉

## Determination of Trace Thallium by Chemiluminescence Analysis

Jin Jihong, Ding Haifang, Li Shuling, Zhao Jinduan and He Yingliu

(Department of Applied Chemistry, China University of  
Geosciences, Wuhan, 430074)

A new chemiluminescence system, Tl-KI-Luminol, for determination of thallium was developed. The reaction conditions have been studied. A linear range is obtained from  $2.0 \times 10^{-10}$  to  $1.0 \times 10^{-8}$  g/ml and detection limit is 0.2 ng/ml. This method is rapid, simple, selective, sensitive and accurate. Interfering ions can be separated with polyurethane foam. It has been applied successfully for determination of trace thallium in rocks.

**Key words:** chemiluminescence, luminol, thallium determination.