

钽钼酸-丁基罗丹明B-PVA体系 光度法测定痕量钽^①

罗宗铭 梁洁贞^②

广东工学院化工系, 广州, 510090

摘要 Ta(V)与钼酸盐在pH 3.7形成钽钼酸,并在0.29mol/L的H₂SO₄介质中,与丁基罗丹明B(BRHB)形成离子缔合物,其组成比为Ta:Mo:BRHB=1:6:3。有聚乙烯醇(PVA)存在时,该缔合物能稳定存在于水溶液中。缔合物的最大吸收在588nm, $\epsilon_{588}=3.62 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Ta在0—5 μg /25ml范围符合比尔定律。方法应用于硅酸盐岩石中痕量Ta的测定,结果满意。

关键词 钽 钽钼杂多酸 丁基罗丹明B 硅酸盐岩石 分光光度法

用苯萃取Ta₂F₇与碱性染料的缔合物,是光度测定痕量Ta的常用方法^[1]。在水相光度测定痕量Ta,除PAR^[2]及5-Br-PADAP^[3]外,三羟基荧光酮作为Ta的灵敏显色剂研究较多^[4-7]。

最近,Ф. В. Мирзоян等^[8]将钽钼酸根与碱性染料缔合沉淀离心分离后,再溶于丙酮中光度测定Ta,摩尔吸光系数可达 $2.5 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。虽然有人^[9]曾将钽钼酸还原成钽蓝测定Ta,但灵敏度比前者差一个数量级,且选择性也欠佳。

本文研究了在聚乙烯醇(PVA)介质中,钽钼酸根与丁基罗丹明B(BRHB)形成水溶性缔合物的各种条件与光谱特性。拟定了光度测定痕量Ta的方法,摩尔吸光系数高达 $3.62 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,是目前水相光度测定痕量Ta的高灵敏与简便的方法。

实验部分

一、试剂及仪器

Ta标准溶液 用KOH熔融Ta₂O₅

(99.95%以上),配成在4mol/L KOH介质中浓度为200 μg Ta/ml的溶液,使用时以4mol/L KOH稀释成2 μg Ta/ml的工作溶液。

0.025mol/L Na₂MoO₄溶液 称15g Na₂MoO₄·2H₂O配成250ml溶液(含4mol/L KOH 1ml)。

0.05mol/L邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液 pH 3.7。

0.7%聚乙烯醇(PVA-124,日本进口分装,广州化学试剂批发部供应)溶液。

$1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 丁基罗丹明B(BRHB)溶液。

721型分光光度计。

pHS-3型酸度计。

二、试验方法

移取2.6 μg Ta标准溶液于25ml容量瓶中,加入2.0ml Na₂MoO₄溶液,用水补至约8—10ml,加1滴0.1%溴甲酚绿,用3.6mol/L H₂SO₄调至溶液刚出现黄色,加3.0ml pH 3.7的缓冲溶液,摇匀,放置20min。

① 本文在第四届全国难熔金属及钛合金分析学术会议上宣读, 1989.11, 广州。

② 现在广州市雄鹰糖果厂工作。

加2.0ml 3.6 mol/L H_2SO_4 , 4ml 0.7% PVA, 摇匀, 加3.0ml BRHB溶液, 用水稀至刻度, 摇匀。25min后在588nm处, 用1cm比色皿, 试剂空白作参比, 测定吸光度。

结果与讨论

一、缩合物的吸收光谱

取3.6 μ g Ta标准溶液, 按试验方法操

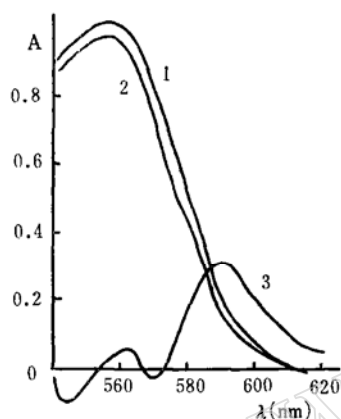


图1 吸收光谱

1—试剂空白(水参比);
2—无PVA存在的试剂空白;
3—缩合物(试剂参比)。

(曲线1和2, $[BRHB] = 6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,
 $b = 0.5 \text{ cm}$)

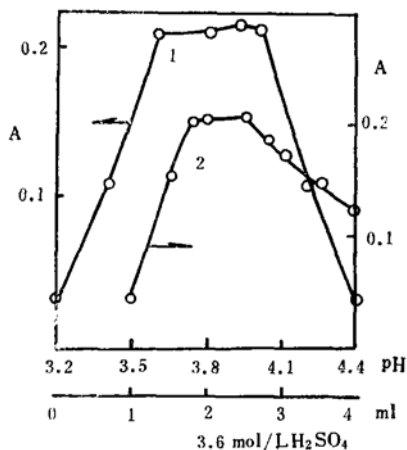


图2 钽钼杂多酸及缩合物形成酸度

1—A—pH关系图(钽钼杂多酸形成);
2—A— $[H_2SO_4]$ 关系图(缩合物形成)。

作, 所得吸收光谱曲线如图1。试剂的最大吸收峰为558nm, 缩合物的最大吸收峰在588nm。

二、反应条件

1. 钽钼杂多酸的形成 按试验方法控制形成钽钼杂多酸时不同的pH值, 从图2曲线1可以看出: pH在3.6—4.0时是钽钼杂多酸形成的最佳范围。由于HAc—NaAc或一氯醋酸缓冲体系都将使体系的吸光度降低, 故本文选用邻苯二甲酸氢钾缓冲体系控制pH为3.7。

Ta(V)与钼酸盐在pH 3.7反应形成钽钼杂多酸所需时间, 一般在10min即可反应完全, 本文选用20—25min。

钼酸盐的用量见图3曲线2。2.5 $\times 10^{-2}$ mol/L的 Na_2MoO_4 用量在1.5—2.5ml时, 吸光度最大且稳定。 Na_2MoO_4 用量不足时, 杂多酸形成不完全, 用量太多, 可能 MoO_4^{2-} 与BRHB部分缩合, 使空白值增加致使缩合物吸光度下降。故本文选用2.5 $\times 10^{-2}$ mol/L的 Na_2MoO_4 溶液2.0ml。

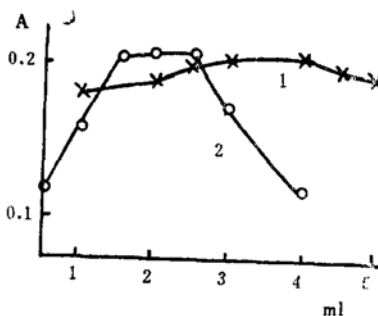


图3 试剂用量

1—BRHB ($1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$);
2— Na_2MoO_4 ($2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$)。

2. 缩合物的形成 钽钼杂多酸根阴离子与BRHB阳离子形成离子缩合物的酸度, 可从图2曲线2看出, 在25ml溶液中, 含1.8—2.5ml 3.6mol/L H_2SO_4 时, 溶液吸光度最大且恒定, 本文选用2.0ml, 即溶液 H_2SO_4 浓度为0.29mol/L。

缔合物形成的时间,在20min内可达平衡,2h内吸光度保持不变。

BRHB用量如图3曲线1所示,当 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ BRHB在2.5—4.0ml时,吸光度最大且平稳,本文选用3.0ml。

3. PVA的增溶作用 当0.7% PVA用量在3.5—5.5ml时,溶液吸光度最大且稳定,没有沉淀或混浊现象,本文选用4.0ml。实验中发现,新配制的PVA增溶增稳效果差,显色溶液吸光度不稳定,容易下降,将

PVA置5℃冰箱中保持10h或室温放置一周,增溶增稳效果最佳。

还试验了OP、吐温-80,曲通X-100,明胶或阿拉伯胶等,对本体系的增溶增稳效果都不及PVA。

4. Ta的可测范围及测定灵敏度 Ta量在0—5 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ 范围符合比尔定律,表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 3.62 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。比较表1所列的其它水相光度法,本体系灵敏度最高。

表1 几种水相光度法测定Ta的灵敏度比较

体 系	介 质 条 件	ϵ	λ_{max}	文献
		($\times 10^5$)	(nm)	
Ta(V)-H ₂ O ₂ (酒石酸)-PAR	pH 5.6	0.41	530	[2]
Ta(V)-酒石酸-5-Br-PADAP-SDS	0.5mol/L H ₂ SO ₄	0.31	565	[3]
Ta(V)-H ₂ C ₂ O ₄ -SAF-CPB	0.25—0.6mol/L HCl	2.90	510	[4]
Ta(V)-酒石酸-o-Cl-PF-CTMAB	0.36mol/L HCl	1.79	510	[6]
Ta(V)-柠檬酸-DBNPF-Triton X-100	0.5—5mol/L H ₂ SO ₄	1.76	530	[7]
Ta(V)-酒石酸-BPR-CPB	pH 2.5—2.6	1.1	615	[10]
钼钼蓝	pH 1.5—2.0形成杂多酸;1.8mol/L H ₂ SO ₄ 介质SnCl ₂ 还原。	0.18	820	[9]
钼钼酸-BRHB-PVA	pH 3.7形成杂多酸;0.29mol/L H ₂ SO ₄ 缔合。	3.62	588	本法

三、缔合物组成

用斜率比法和直线法求Ta:BRHB值,结果均为1:3。用摩尔比法和平衡移动法均得Ta:Mo=1:6,故缔合物组成为Ta:Mo:BRHB=1:6:3,与文献^[8]测得结果一致。据此,推测缔合物的分子式可能为[BRHB]₃[TaO(Mo₂O₇)₃]。

四、共存离子的影响

按试验方法分别加入不同试剂或金属离子,测定结果的相对误差在 $\pm 5\%$ 以内时,允许以下试剂或离子存在(mg):羟胺、Co²⁺ 5.0,酒石酸、柠檬酸 1.5,抗坏血酸、草酸、Zn²⁺ 1.0, Mg²⁺ 1.2, EDTA 0.4, Al³⁺、B(III)、Sb(III) 0.1, F⁻ 0.05, Si(IV) 0.003, P(V) 0.005。有0.4mg EDTA掩蔽剂存在时, Bi³⁺ 0.2(无掩蔽时为0.04,下同), Cd²⁺ 0.1(0.005),

Ca²⁺ 0.06 (0.005), Fe³⁺ 0.15 (0.1), Ga³⁺ 0.05 (0.0001), In³⁺ 0.1 (0.001), Ni²⁺ 0.1 (0.04), Sc³⁺ 0.075 (0.03), Th(IV) 0.2 (0.001), Ti(IV) 0.045 (0.001), U(VI) 0.25 (0.03), Zr(IV) 0.09 (0.003), RE³⁺ 0.1 (0.015)。0.4mg EDTA和0.2mg抗坏血酸存在时, Cr(VI) 0.05(0.001), Sn(IV) 0.13 (0.005), V(V) 0.2 (0.008)。有5.0mg羟胺存在时, As(III) 0.1 (0.0025)。有1.0mg草酸存在时, Nb(V) 0.1 (0.008), W(VI) 0.1 (0.02)。毫克量Ba²⁺和Ca²⁺等存在生成沉淀,滤去后测定,不影响结果。

五、硅酸盐岩石中Ta的分析

准确称取试样约0.5g于聚四氟乙烯烧杯中,加10ml HF及1ml H₂SO₄,加热溶解并蒸发至近干,再加5ml HF蒸至近干,如

此重复3次。加数滴 HNO_3 , 5ml H_2SO_4 冒烟, 加1+1 HF 10ml, 按文献^[11]用MIBK萃取Ta, 以除去样品中过多的Fe。小心蒸发除去有机溶剂, 加数滴 HNO_3 和 H_2SO_4 冒烟, 冷却。用1+5 H_2SO_4 5—10ml 溶解盐类, 移至50ml 容量瓶中, 水稀释至刻度, 摇匀。移取2.00—3.00ml于25ml容量瓶中, 加草酸 1mg, EDTA 0.4mg, 按试验方法操作, 结果列于表2。

表2 硅酸盐岩石中钽的分析结果 ($\text{Ta}_2\text{O}_5\%$)

样号	原结果 ^①	本 法 测 定				
		单 次		平均	RSD%	
B060	0.0059	0.0057	0.0057	0.0055	0.0056	1.7
		0.0056	0.0055			
178	0.012	0.0102	0.0109	0.0111	0.0107	3.7
		0.0108	0.0103			
1817	0.014	0.0133	0.0131	0.0125	0.0129	2.4
		0.0128	0.0129			

① 纸上色层孔雀绿萃取光度法结果。

参考文献

- [1] Z. 马钦科著, 郑用熙等译, 《元素的分光光度测定》, 第436页, 地质出版社, 北京, 1983年。
- [2] 罗宗铭, 《化学学报》, 38, 433, 1980。
- [3] 罗宗铭、李英华, 《化学通报》, (11), 32, 1986。
- [4] 秦光荣, 《分析试验室》, 7(5—7), 38, 1988。
- [5] 罗宗铭、许令琦, 《分析化学》, 15(1), 56, 1987。
- [6] 罗宗铭、沈薇, 《岩矿测试》, 6(3), 210, 1987。
- [7] 吴铮、胡昭圣、贾锡平, 《分析化学》, 15(9), 778, 1987。
- [8] Ф. В. Мирзоян, А. А. Карапетян и З. А. Карапетян, Ж. А. Х., 41(10), 1836, 1986。
- [9] J. C. Guyon, Anal. Chim. Acta, 30(4), 395, 1964。
- [10] 施绍银、容光, 《冶金分析》, 7(3), 6, 1987。
- [11] R. W. Moshier, "Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum", Pergamon, New York, PP76, 1964。

〈收稿日期: 1990年6月2日〉

Spectrophotometric Determination of Trace Ta with Tantalomolybdic Acid-BRHB-PVA System

Luo Zongming and Liang Jiezhen

(Department of Chemical Engineering, Guangdong Institute of Technology, Guangzhou, 510090)

Tantalum(V) forms tantalomolybdic acid with sodium molybdate at pH 3.7, and in 0.29mol/L H_2SO_4 medium the polyacid can associate with butylrhodamine B(BRHB) and form a stable ion association complex in the presence of PVA. The molar ratio of Ta:Mo:BRHB in the complex has been found to be 1:6:3. The apparent molar absorptivity is $3.62 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 588nm. Beer's law is obeyed in the range of 0—54g/25ml for Ta. This method has been applied to the determination of trace tantalum in silicate rocks with satisfactory results.

Key words: tantalum, tantalomolybdic acid, Silicate rocks, butylrhodamine B(BRHB), spectrophotometry.