

钽钼杂多酸-碱性染料多元缔合物体系的研究

李祖碧^①

王加林

徐其亨

云南大学函授夜大部 昆明 650091

云南大学化学系

摘要 在PVA、OP或Tween-60存在下,采用平衡移动法确定了碱性染料亚甲基蓝、耐尔蓝(NB)、罗丹明B(RB)、丁基罗丹明B(BRB)、结晶紫(CV)、乙基紫(EV)与Ta的摩尔比是1:1至7:1;考察了NB(或BRB)-钽钼杂多酸缔合物的红外光谱,初步探讨了反应机理;比较了几个碱性染料-钽钼杂多酸缔合物体系的光度特性,筛选出两个摩尔吸光系数 $>2 \times 10^6$ 的分析体系,并用于合金钢和地质标样中痕量Ta的测定,方法可行。

关键词 钽 杂多酸 碱性染料 高灵敏显色反应

TaF₆⁻-碱性染料离子缔合物是萃取光度法测定Ta的基础^[1],钽钼蓝曾用于光度测定Ta^[2],但灵敏度低,稳定性差。Ta(V)-SCN⁻-EV-PVA体系^[3]测定Ta, ϵ 值高达 1.9×10^7 , 30余种阳、阴离子及大量Nb不干扰测定,但操作较严使应用受到限制。碱性染料-杂多酸缔合物已用作Si、P、As、Ge、V等元素的测定^[4-8],灵敏度高、选择性好。作者考虑在合适条件下,碱性染料-钽钼杂多酸也可能形成可用作光度分析的离子缔合物,并在研究NB-钽钼杂多酸-聚乙烯醇(PVA)体系^[9]时得到证实。

本文进一步研究了CV、EV、RB、BRB、NB和亚甲基蓝-钽钼杂多酸在水溶性高分子和非离子表面活性剂中的组成及光度性质,考察了NB、BRB-钽钼杂多酸体系的红外光谱,初步探讨了反应机理,拟定了高灵敏测定痕量Ta的新方法。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

Ta标准溶液:按文献^[3]方法配制含Ta

100 μ g/ml的储备液。以4% (NH₄)₂C₂O₄溶液逐级稀释成含Ta 1.0 μ g/ml的工作溶液。

72型分光光度计,岛津IR-450S红外光谱仪。

1.2 实验方法

移取适量含Ta标准溶液于25ml比色管中,加入2.5ml 10% (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O溶液,以0.5mol/L H₂SO₄调节至钽钼杂多酸形成酸度并稀释至约10ml,混匀,放置5~10min。依次加入适量4.5mol/L H₂SO₄, 2.0ml 2% PVA(或非离子表面活性剂溶液),适量碱性染料水溶液,用水稀释定容。于72型光度计上,用0.5cm比色皿,在各自的最大吸收波长处测量吸光度。

2 结果与讨论

2.1 碱性染料-钽钼杂多酸缔合物组成

几种碱性染料同钽钼杂多酸(记作TMHA)缔合物在PVA、Tween-60或OP体系中的组成分别用平衡移动法测定,由直线斜率求得染料对Ta的摩尔比,并计算表观稳定常数列入表1。图1绘出NB、BRB体系的部分

① 李祖碧 女,教授,从事杂多酸显色体系及结构的研究。王加林 男,讲师,化学专业。徐其亨 男,教授。

摩尔比图。

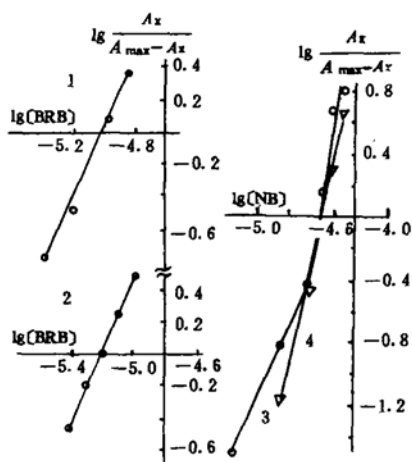


图1 平衡移动法测定缔合物组成

1-BRB-OP; 2-BRB-PVA;
3-NB-Tween-60; 4-NB-OP。

表1 碱性染料-钼钼杂多酸缔合物组成

染料(BD)	PVA		Tween-60		OP	
	BD:	pK	BD:	pK	BD:	pK
	TMHA		TMHA		TMHA	
亚甲基蓝	2:1	8.70	2:1	8.70	1:1	4.39
			4:1①	17.80	3:1①	12.39
耐尔蓝	3:1	15.00	2:1	9.00	5:1	23.35
			7:1②	32.27		
罗丹明 B③	3:1	13.65	3:1	13.80	2:1	9.24
丁基罗丹明 B④	2:1	10.60	2:1	10.32	2:1	10.00
乙基紫⑤	1:1	4.46	2:1	8.39	2:1	8.23

①[亚甲基蓝] $>6.70 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; ②[NB] $>2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; ③[RB] $=1.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; ④[BRB] $=1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; ⑤[EV] $=4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

由表1可见:①碱性染料-钼钼杂多酸缔合物的组成与染料性质有关;②碱性染料-钼钼杂多酸的组成与分散剂有关,亚甲基蓝和耐尔蓝这种现象特别显著。同时,在染料浓度变化时形成的缔合物体系中染料的摩尔比数不同,染料浓度较高时缔合物中染料的摩尔数较高。

2.2 缔合物的红外光谱

2.2.1 NB-钼钼杂多酸缔合物的红外光谱

NB-钼钼杂多酸缔合物的红外光谱参见文献^[9]。

2.2.2 BRB-钼钼杂多酸缔合物的红外光谱

BRB-钼钼杂多酸缔合物晶体和纯 BRB 晶体分别以 KBr 压片,各自作红外光谱。图谱(图2)表明,在 1000 cm^{-1} 以上,缔合物和染料的图谱完全一致,两者都反映了 BRB^+ 阳离子的结构特征; 1590 cm^{-1} 处吸收峰指明苯环的存在,峰的高强度表明苯环的醌型化; 1350 cm^{-1} 处的峰表明 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 中的

$=\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动,由于 N 上的孤电子对与苯环共轭,使 $\text{C}-\text{N}$ 间电子云密度增加,因此它位于较高波数且强度较大; 1715 cm^{-1} 处的峰为芳香酯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动,由于 $\text{C}=\text{O}$ 键和苯环共轭,使 $\text{C}=\text{O}$ 键的振动频率($1750 \sim 1715$)降低。

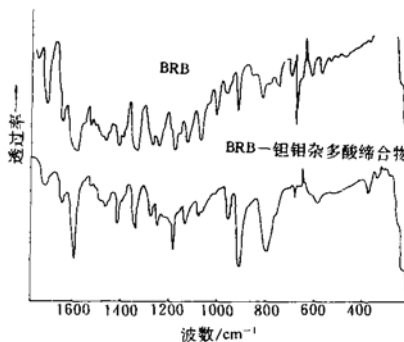


图2 红外光谱

在指纹区,缔合物和染料的红外光谱的差异也是由于阴离子(Cl^- 与 $[\text{TaMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$)不同引起。缔合物在 957 cm^{-1} 、 907 cm^{-1} 、 800 cm^{-1} 出现3个特征峰,表明 $\text{Ta}-\text{O}$ 、 $\text{Mo}-\text{O}$ 原子间的共价键性质。在 385 cm^{-1} 和 355 cm^{-1} 出现两个尖锐峰,表明有新键形成(为离子缔合键)。

上述红外光谱的研究表明,缔合物中保留了染料阳离子的结构特征,缔合物的生成基本不影响染料结构。

2.3 碱性染料-钼钼杂多酸缔合物光度性质

2.3.1 吸收光谱

缔合物吸收光谱有3种情况:①CV(或EV、RB、BRB)-钼钼杂多酸缔合物最大吸收波长红移。在实验条件下,染料和试剂空白的吸收曲线基本一致,其 $\lambda_{\max}$ 依次为430nm、430nm、505nm和505nm,缔合物的 $\lambda_{\max}$ 依次为640nm、630nm、580nm和580nm,红移200~75nm。②亚甲基蓝-钼钼杂多酸缔合物最大吸收紫移,亚甲基蓝与其试剂空白吸收曲线基本一致,其 $\lambda_{\max}$ 在红外区,缔合物 $\lambda_{\max}$ 在580nm,紫移100nm以上。③NB-钼钼杂多酸缔合物吸收光谱与染料、试剂空白有较大差异,后两者 $\lambda_{\max}$ 位于460nm,在640nm处另有一吸收峰,缔合物的 $\lambda_{\max}$ 与此峰靠得很近,位于625nm(图3)。由此可见,缔合物吸收光谱主要依赖于染料。

2.3.2 缔合物在不同分散剂中的光度性质

碱性染料-钼钼杂多酸缔合物在水溶性高分子和非离子表面活性剂中的 $\lambda_{\max}$ 、 ϵ 值及

时间稳定性列于表2。

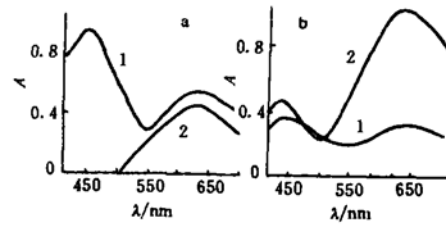


图3 吸收光谱

1—试剂空白(水参比);2—缔合物(试剂空白参比)

a—NB, Ta 2.0 μ g; b—EV, Ta 14 μ g。

由表2可见:①缔合物的最大吸收受分散剂影响较小,在不同分散剂中 $\lambda_{\max}$ 的变化幅度在20nm内;②NB体系的 ϵ 值高于其他染料体系,PVA体系的 ϵ 值高,表明PVA是优良的分散剂,其增感作用优于非离子表面活性剂是由于PVA具有三维空间立体结构,分子中的多个羟基对缔合物有选择性吸附作用,这是PVA作为杂多酸体系优良保护胶的新例。

关于碱性染料-钼钼杂多酸-PVA体系的形成条件及线性范围可参见文献^[9]。

表2 缔合物在分散剂中的光度性质

分散剂	亚甲基蓝			耐尔蓝			丁基罗丹明 B			罗丹明 B		
	$\lambda_{\max}$	$\epsilon \times 10^{-5}$	稳定性(h)	$\lambda_{\max}$	$\epsilon \times 10^{-5}$	稳定性(h)	$\lambda_{\max}$	$\epsilon \times 10^{-5}$	稳定性(h)	$\lambda_{\max}$	$\epsilon \times 10^{-5}$	稳定性(h)
TritonX-100	550	2.26	0.5	615	24.0	1	580	2.26	1	580	10.5	2
Tween-60	560	16.7	1	640	12.7	6	580	1.36	2	580	9.8	1
OP	550	6.78	0.5	615	25.8	1	580	4.07	1	575	10.3	1
PVA	570	25.3	4.5	625	29.0	7	580	10.4	4	580	25.3	>24
PVA+Tween-60	560	29.4	2.5	615	21.3	5	580	5.6	1.5	570	13.3	1

2.4 分析应用

我们详细研究了两个摩尔吸光系数 $\epsilon > 2 \times 10^6$ 体系,以单宁-HCl水解法分离Ta,用

合金钢作基体进行了Ta的标准加入回收实验(表3)和地质标样中痕量Ta的测定(表4)。有关试验报告将另文报道。

表3 Ta 的标准加入回收实验结果

试剂	试样	加入 Ta 量(μg)	本法测定结果①					Nb 的 推荐值(%)
			分次测定(μg)			RSD(%)	回收率(%)	
耐尔蓝	铌钢7010	25.0	26.3(4)	28.8(2)	27.5(2)	5.7	105	0.027
	铌钢6910	25.0	26.3(6)	25.5	25.0	1.4	104	0.034
罗丹明 B	铌钢7010	30.0	30.8	29.5	31.8	29.0	4.1	101
	铌钢6910	20.0	19.3(2)	20.8	20.0	19.8	3.1	99

① 因合金钢标样中未给出 Ta 量的推荐值,故采用标准加入法测定 Ta 量,括号中数为得此结果次数。

表4 岩矿中 Ta 的测定

 $\omega(\text{Ta})/10^{-4}$

试剂	试样	推荐值		本法结果				标准加入 Ta 量, μg	回收率 %
		Nb	Ta	分次测定			RSD(%)		
耐尔蓝	GSD-2	95	15.3	15.3(2)	16.5(3)	14.0(2)	7.6	0.2	100
	GSD-8	35	3.7	5.1(2)	5.28	4.82(2)	4.0	1.0	107
罗丹明 B	GSD-2	95	15.3	14.4	16.6	15.1	15.5	6.4	1.0

3 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1版,北京:地质出版社,1983.436.
- 2 Guyon J C. Spectrophotometric Determination of Tantalum as Reduced 12-Molybdotantalate. *Anal. Chim. Acta*. 1964, 30: 395.
- 3 李祖碧,徐其亨.大量铌存在下乙基紫水相光度法测定钽.分析实验室.1991,10(1):11.
- 4 许生杰.碱性染料杂多酸多元络合物及其在光度分析中的应用.分析化学.1983,11(4):312.
- 5 何锡文,杨万龙,史慧明.光度分析的现状和进展.分析实验室.1987,6(5-6):1.
- 6 张贵珠,杨万龙,史慧明.光度分析的现状和进展.分析实验室.1989,8(4):86.
- 7 张红琴,许生杰.碱性染料杂多酸多元配合物显色反应的研究 VI.丁基罗丹明 B-铌钼杂多酸-聚乙烯醇-124体系.分析化学.1990,18(8):710.
- 8 张红琴,许生杰.碱性染料杂多酸多元配合物显色反应的研究 VI.丁基罗丹明 B-钼钼杂多酸-聚乙烯醇-124体系.分析化学.1991,19(4):413.
- 9 李祖碧,徐其亨.耐尔蓝-钼钼杂多酸缔合物显色体系的研究.分析实验室.1992,11(3):1.

(收稿日期:1991-07-17,修回日期:1992-09-18)

A Comparative Study on the Ion-Associate Complexes formed from Molybdotantalate Heteropoly Acid and Basic Dyes

Li Zubi and Wang Jialin

(Correspondence Department, Yunnan University, Kunming, 650091)

Xu Qiheng

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming, 650091)

The ion-associates formed from the basic dyes-Nile blue (NB), methylene blue, rhodamine B (RB), butyl rhodamine B (BRB), crystal violet and ethyl violet with molybdotantalate heteropoly acid

were studied by the equilibrium movement method in the presence of polyvinyl alcohol, Tween-60 or OP. The molar ratios of Ta(V) to the basic dyes were found to be 1:1 to 1:7. The infrared spectra of the NB(or BRB)-ion-associates were studied and the reaction mechanisms discussed. The NB(or BRB)-molybdotantalate systems are highly sensitive (molar absorptivities $> 2 \times 10^6$) and have been applied to the determination of Ta in steels and ores, the results obtained were satisfactory.

Key words: tantalum, heteropoly acid, basic dyes, high sensitive colour reaction

转 让 启 事

地矿部岩矿测试技术研究所所属北京优联光电技术开发部向您推荐澳大利亚 LAB-TAM 公司生产的顺序扫描等离子体发射光谱仪 8410。

ICP 8401 仪器的计算机系统配有 20M 硬盘及带有两个内存分别为 64k ($5\frac{1}{4}$ 英寸磁盘) 的软盘驱动器, 全部操作均由计算机来完成; 光谱范围 160~800nm, 选用二级光谱, 并带有两个光电倍增管 R166 及 R446, 分别适用于紫外及可见光区, 进样系统选用 STOPFLOW GMK 雾化器(享有专利), 对高盐溶液也不会产生堵塞现象, 提高了测定精度, 并能消除记忆效应; 炬管采用可拆卸式的, 大大延长了使用寿命; ICP 8410 仪器可直接进行无机水溶液、有机溶液及氢氟酸溶液的分析, 正向功率可达到 2kW; SLIMPAC 软件操作系统可进行干扰元素的校正, 从而大大提高了测定精度。

有关元素的测定检出限参见 1986 年《光谱学与光谱分析》; 本仪器适用于高、低含量的元素分析, 并对地质单矿物(辉钼矿)进行了系统研究, 其结果与常规分析相吻合, 参见 1987 年《光谱学与光谱分析》杂志; 另外, 为了

节省溶液, 还研究了可拆卸式半自动的循环雾化器(已申请国内专利), 1ml 溶液可连续喷雾 4min 以上, 特别适用于样品量极少的元素分析及研究, 参见 1992 年《光谱学与光谱分析》。

目前本所有意转让 ICP8410 仪器, 有愿购者请与北京优联光电技术开发部秦忠骏联系(邮编 100037), 价格面议。

仪 器 转 让

地矿部岩矿测试技术研究所拟转让下列仪器:

1. 原苏联 ДФС-13-2 四米光栅光谱仪, 光栅刻面 60mm × 120mm, 刻线 1200 条/mm, 一级倒色散率 0.2μm/mm, 暗盒 9cm × 24cm, 特别适合于稀土及多谱线元素分析。

2. 北京第二光学仪器厂 WPG-100 一米光栅光谱仪, 光栅刻线 1200 条/mm, 二块光栅, 闪烁波长 300.0μm, 570.0μm, 一级倒色散率 0.78μm/mm, 暗盒 9cm × 18cm, 适合于地质、冶金、陶瓷、建材等样品的常规分析。

有意购置者请与地矿部岩矿测试技术研究所后勤处王家汉联系, 价格可商议。

地址: 北京阜外百万庄大街 26 号, 邮编 100037。