

二阶导数等值点荧光光度法同时测定 岩矿中钨和钼^①

朱玉伦^② 裴世桥

地矿部岩矿测试技术研究所 北京 100037

摘要 在 W(Mo)-茜素磺酸钠荧光体系中,加入一定量乙醇后,可使 W、Mo 的荧光强度明显增加,Mo 比 W 的灵敏度提高更加显著,为 W、Mo 在同一体系中进行测定提供了条件。在 $\lambda_{em}=603nm$ 时,W 的二阶导数荧光值不随含量变化而变化,成为 W 等值点,而 Mo 的二阶导数荧光值则有良好的线性关系。同时, $\lambda_{em}=613nm$ 时成为 Mo 等值点,而 W 的二阶导数荧光值有良好的线性关系。基于上述事实,提出用等值点法实现导数荧光光谱仍相互重叠情况下同时测定 W 和 Mo。方法经标准样品分析验证,结果与推荐值吻合。

关键词 钨 钼 二阶导数等值点荧光光度法

用来测定 W、Mo 的荧光试剂种类不多,同时测定 W、Mo 的荧光试剂研究较少^[1]。文献^[2]曾用茜素磺酸钠荧光光度法测定微量 W。

本文研究发现,在茜素磺酸钠荧光体系中,W 比 Mo 灵敏度高,但仍不能达到痕量分析的要求。当加入一定量乙醇后,可使 W、Mo 的荧光络合物的荧光值明显增加,而 Mo 比 W 的灵敏度提高更加显著,这就为 W、Mo 在同一体系中进行测定提供了条件。但是 W、Mo 的荧光络合物 λ_{ex} 均为 465nm, λ_{em} 分别在 608nm 和 617nm,荧光光谱相互干扰严重。其二阶导数荧光光谱中虽仍存在重叠,但当 $\lambda_{em}=603nm$ 时,W 的二阶导数荧光值不随含量变化而变化,成为 W 的等值点,而 Mo 的二阶导数荧光值则有良好的线性关系,因此 Mo 可测。同样,在 $\lambda_{em}=613nm$ 处,Mo 的二阶导数荧光值为等值点,而 W 的二阶导数荧光值则有良好的线性关系,因此 W 可测。基于此,本文提出了二阶导数等值点荧光光度法在一个体系中同时测定 W 和 Mo。

本文还根据文献^[3,4]进行了地质样品中 W、Mo 的 α -苯偶姻盐的溶剂萃取的分离富集实验。方法经地质标准样品分析验证,结果与推荐值吻合。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

650-40 日立荧光光度计,056 记录仪,650-0178 数据处理器。

W、Mo 标准溶液:常法配制 200 $\mu g/ml$ 的 W、Mo 标准溶液。逐步稀释至 2 $\mu g/ml$ 、1 $\mu g/ml$ 、0.4 $\mu g/ml$ 的 W、Mo 工作溶液。

荧光试剂:称取 0.04g 茜素磺酸钠溶于 100ml 水中,该溶液可稳定 1 星期。

pH 6.0 的缓冲溶液:用水溶解 220g NH_4Ac ,滤入 100ml 容量瓶中,加入 8.2ml HAc ,水稀释至刻度。

α -苯偶姻盐:0.15% 的氯仿溶液。

1.2 实验方法

在 10ml 比色管中分别加入 0~4 μg W、Mo 标准溶液,用水稀释至约 4ml,加入 1 滴

① 本课题为地质行业科研基金资助项目(89006)。

② 朱玉伦 男,研究员。裴世桥 男,助理研究员。近年研究工作内容均为光度分析,分离富集技术和联用技术。

酚酞指示剂,滴入2% HCl 调节至溶液红色褪尽,加入2ml pH 为6.0的HAc-NH₄Ac缓冲溶液,2ml 95%乙醇溶液,0.5ml 0.04%茜素磺酸钠(每加完一种试剂后均要摇匀),用水稀释至刻度,摇匀。30min后在650-40荧光分光光度计上选用 λ_{ex} 为465nm, $\Delta\lambda = 10$ nm,入射和出射通带均为6nm, λ_{em} 起始为500nm,扫描速度120nm/min,响应时间2s,10mm 荧光池,记录二阶导数荧光光谱。在603nm处测Mo,613nm处测W。

2 结果与讨论

2.1 乙醇的增敏作用及条件实验

文献^[2]曾报道茜素磺酸钠与 WO_4^{2-} 在微酸性溶液中所生成的化合物,在紫外光照射下会发生红色荧光,荧光峰在650nm。本文试验发现,当在乙醇存在下的微酸性溶液中,茜素磺酸钠与 WO_4^{2-} 和 MoO_4^{2-} 均可生成荧光络合物。

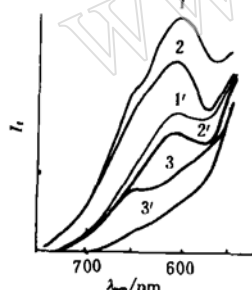


图1 零级发射光谱图

1,1'—2 μ g W; 2,2'—2 μ g Mo; 3,3'—空白。

(1,2,3为加乙醇,1',2',3'未加乙醇)

茜素磺酸钠的最大 λ_{ex} 为465nm,最大 λ_{em} 为520nm。W、Mo荧光络合物的最大 λ_{ex} 与荧光试剂相同也为465nm;但最大 λ_{em} 是:W为608nm,Mo为617nm(图1),在这些波长下,荧光试剂的荧光强度很小。在W(Mo)-茜素磺酸钠荧光体系中,加入一定的乙醇溶

液,W、Mo的分析灵敏度分别提高53%和63%,而试剂空白的荧光强度在W、Mo荧光络合物强度最大值处却增加很少(图1)。

由于W(VI)比Mo(VI)的有效水合离子半径大,故其碱性稍强,失去水合分子容易,与含羟基有机试剂的作用几率大,故显示出W(VI)比Mo(VI)同茜素磺酸钠络合物的荧光效果好。当含氧有机溶剂存在时,有利于W(VI)和Mo(VI)与多羟基试剂的荧光络合物的生成,因此乙醇的存在可增加W(VI)、Mo(VI)与多羟基茜素磺酸钠络合物的稳定性,同时阻止了W(VI)、Mo(VI)离子的水合作用,有利于进一步提高荧光体系的灵敏度。乙醇用量试验表明,随着乙醇用量增加,W、Mo荧光络合物的荧光强度也逐渐增加。实验体系中选用乙醇用量为2ml(图2)。

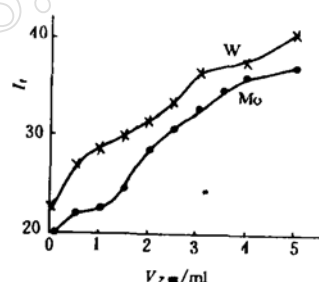


图2 乙醇用量试验

Mo荧光络合物的最佳pH为6.2,而W荧光络合物的最佳pH为5.7。为了同时获得两种荧光络合物的荧光信号,选择pH 6.0(图3),采用NH₄Ac-HAc做为缓冲溶液控制体系的酸度。

选用0.01%荧光试剂作试剂用量试验,结果表明Mo的最佳需用量为2.0ml,而W的最佳需用量为2.5ml,但随试剂用量的增加而增加了空白的荧光强度,故在两种荧光络合物同一体系中试剂最佳用量是2ml,即0.04%荧光试剂0.5ml(图4)。

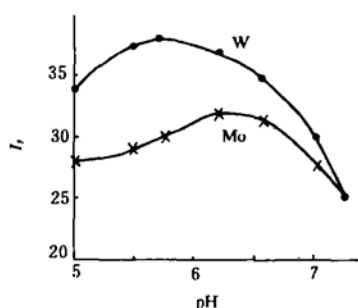


图3 酸度试验

2.2 荧光导数光谱等值点法

本文研究了 W(Mo)-茜素磺酸钠-乙醇荧光络合物的零级发射光谱图(图1)。结果表明, WO_4^{2-} 和 MoO_4^{2-} 与茜素磺酸钠生成的荧光络合物的发射荧光光谱相互严重重叠, 因此用普通的荧光光度方法不可能同时测定这两种成分。在其二阶导数荧光光谱中虽然

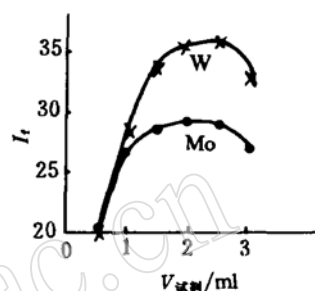


图4 荧光试剂用量试验

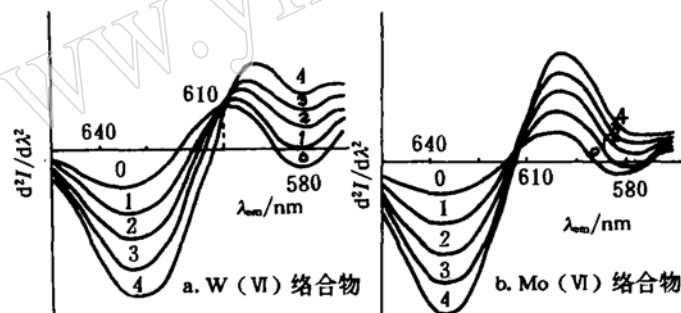


图5 W、Mo 荧光络合物二阶导数光谱图

(0、1、2、3、4 表示相应的 μg 数)

关于荧光导数光谱中“等值点”法尚未见报道。正是基于这一事实, 本文在 W、Mo 络合物荧光光谱及荧光导数光谱彼此严重干扰的情况下, 实现了 W、Mo 同时选择性测定。

2.3 工作曲线

按实验方法作工作曲线, 含量为 0.2~

仍存在重叠, 但当 $\lambda_{em}=603\text{nm}$ 时, W 的二阶导数荧光值不随其含量而变化, 成为 W 等值点(图 5-a), 而 Mo 的二阶导数荧光值则有良好的线性关系, 因此 Mo 可测。同时, 在当 $\lambda_{em}=613\text{nm}$ 时, Mo 的二阶导数荧光值为等值点(图 5-b), 而 W 的二阶导数荧光值则有良好的线性关系, 同样 W 也可测。

4 μg W、Mo 的荧光络合物在二阶导数测量发射波长处信号分别与其含量成正比。利用等值点法分别在 603nm 及 613nm 处测定 Mo (h_1) 和 W (h_2) 如图 6 所示。对二者共存体系进行了标准回收试验, 结果如表 1。

表 1 二元混合物中 W、Mo 的测定

W/Mo (重量比)	W(μg)			Mo(μg)		
	加 入	测 得	相对误差%	加 入	测 得	相对误差%
10 : 1	4.00	4.00	0.0	0.40	0.42	5.0
5 : 1	2.00	1.90	5.0	0.40	0.42	5.0
3 : 1	3.00	2.90	3.3	1.00	1.03	3.0
2 : 1	2.00	2.01	0.5	1.00	1.02	2.0
1 : 1	2.00	2.05	2.5	2.00	2.00	0.0
1 : 2	1.00	0.98	2.0	2.00	1.92	4.0
1 : 3	1.00	1.02	2.0	3.00	2.95	1.7
1 : 5	0.40	0.37	7.5	2.00	1.97	1.5
1 : 10	0.40	0.40	0.0	4.00	4.20	5.0

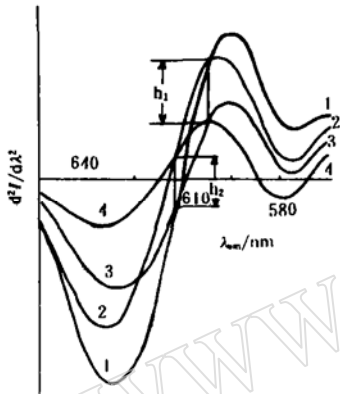


图 6 W、Mo 及混合物的二阶导数荧光光谱图
1—2μg W+2μg Mo; 2—2μg W; 3—2μg Mo, 4—空白。

2.4 共存物质的干扰情况及消除
在反应体系中试验了地质物料制备液中

表 2 干扰分离效果

干扰物质 及量(μg)	W(μg)			Mo(μg)		
	加 入	测 得	相对误差%	加 入	测 得	相对误差%
无干扰物	10	10.5	5.0	10	9.7	3.0
	15	15	0.0	15	14.5	3.4
Cr(VI) 342,	10	10.2	2.0	10	10.7	7.0
Zr(IV)、Nb(V)、 V(V) 100	15	14.6	2.7	15	15.5	3.3

2.5 样品分析

准确称取 0.2~1.5g 样品,置于 50ml 聚

可能共存的一些离子允许量(μg)为: Sr²⁺ 500, Si(N) 400, Ba²⁺ 200, Ca²⁺、Mg²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺ 100, Co²⁺ 80, F⁻ 50, Zr(N) 25, As(V) 10, Ti(N)、Sb(V) 5。文献^[2]报道茜素磺酸钠与 WO₄²⁻ 离子在微酸性溶液中生成荧光络合物时, Fe³⁺、Cr³⁺、Al³⁺、MoO₄²⁻ 等离子有干扰。本文采用酸溶试样,用氯仿萃取 α-苯偶姻肟与 W、Mo 的配合物^[3,4],但 Cr(VI)、V(V)、Nb(V)、Zr(N) 等不能除去,因此,萃取前用 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ 还原 Cr(VI)、V(V),酒石酸掩蔽 Nb(V)、Zr(N),从而干扰离子不被萃取,使 W、Mo 与共存的干扰离子得以分离,其干扰分离情况如表 2 所述。

四氟乙烯坩埚中,用少许水润湿,加入 HF 10ml、1+1 H₂SO₄ 2ml、HNO₃ 5ml、HCl 10ml,置于电热板上,加热蒸发至冒尽 SO₃ 白烟。冷却后加入 1+1 HCl 5ml,温热浸取(如有不溶物,可过滤),移入 60ml 分液漏斗中,用水稀释至 30ml,加入 20% (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ 10ml,摇匀。放置几分钟种后,加入 10ml 0.15% α -苯偶姻肟;萃取 1min,放置分层后将有机相放入 100ml 烧杯中。再分别用 5ml 萃取剂萃取两次,合并于 100ml 烧杯中,水浴蒸发除去 CHCl₃,冷却。加入 0.5ml

HNO₃、0.5ml 1+1 H₂SO₄,电热板上蒸至冒尽 SO₃,再加入 0.5ml 70% HClO₄,加热至冒尽白烟,冷却。加入 5ml 4% NaOH,加热至沸、搅拌,以保证 W、Mo 完全溶解,转入 10ml 比色管中,分取适量溶液按实验方法进行测定。

按上述方法对部分 GSR、GSS 和 GSD 系列标准物质中 W、Mo 含量进行测定,结果同推荐值吻合(表 3)。GSR-1 经 8 次分析,W 的平均值为 8.5 μ g/g,RSD 为 1.8%;Mo 的平均值为 3.4 μ g/g,RSD 为 6.0%

表 3 样品分析结果

表 3 样品分析结果											$w(B)/10^{-6}$	
样品	本法										推荐值	
	W					Mo					W	Mo
GSR-1	8.7	8.3	8.5	8.6		3.3	3.8	3.1	3.4		8.4	3.5
	8.4	8.5	8.3	8.3		3.4	3.5	3.4	3.6			
GSR-3	0.50	0.40				2.5	2.6				0.40	2.6
GSS-1	3.3	3.2	3.0			1.4	1.5	1.3			3.1	1.4
GSS-4	6.3	5.7	6.0	6.2	6.2	2.6	2.8	2.5	2.5	2.6	6.2	2.6
GSS-6	92	89				18	17				90	18
GSD-10	1.8	1.7	1.5	1.6	1.7	1.0	1.3	1.3	1.2	1.2	1.6	1.2

Simultaneous Determination of Tungsten and Molybdenum in Rocks and Minerals by Second-derivative Equal Value Point Spectrofluorimetry

Zhu Yulun and Pei Shiqiao

(Institute of Rock and Mineral Analysis, Ministry of Geology and Mineral Resources, Beijing, 100037)

Tungsten and Molybdenum form fluorescent complexes with alizarin red S at pH 6.0. The addition of alcohol can improve the fluorescence intensity greatly, especially that of Mo. The analytical parameters of the second-derivative determination are at λ_{ex} 465nm, scan speed 120nm/min, response time 2s. The derivative of the Mo complex spectrum is proportional to the Mo concentration at λ_{em} 603nm, which is the derivative equal value point for W, at which the W values remain constant. The same applies when the W values are measured at λ_{em} 613nm, which is the derivative equal value point for Mo. The method has been applied to determine W and Mo in geological standard reference samples with satisfactory results.

Key words: alizarin red S, tungsten, molybdenum, second-derivative equal value point spectrofluorimetry