

流动注射-化学发光法测定钽

李先文^① 王屹

渭南师专化学系 陕西 714000

章竹君

陕西师大化学系 西安 710062

摘要 利用 Ta 对鲁米诺- H_2O_2 - $K_3Fe(CN)_6$ 化学发光体系的抑制作用, 建立了痕量 Ta 的化学发光分析法, 由流动注射-化学发光仪实现测定。方法的检出限是 5.0ng/ml Ta(V), 测定范围为 0.01~1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Ta(V), 测定 0.01 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Ta(V) 11 次的相对标准偏差为 3.8%。方法已应用于矿石中 Ta 的测定。

关键词 鲁米诺 化学发光 钽 流动注射分析

Ta 的化学发光分析尚未见文献报道。本实验发现, Ta 对鲁米诺- H_2O_2 - $K_3Fe(CN)_6$ 体系的化学发光反应有较强的抑制作用, 且在一定范围内试样中 Ta 的浓度与体系的化学发光减弱程度呈函数关系。在此基础上, 建立了痕量 Ta 的化学发光测定法。研究了 27 种常见共存离子的干扰情况, 其中部分离子对本方法测定 Ta 有干扰, 可用纸色谱分离后再进行测定。利用本方法对两种矿石标样中 Ta 进行测定, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

pHS-3C 型酸度计(上海第二分析仪器厂)。

流动注射化学发光分析仪(江苏电分析仪器厂), 仪器原理及优化参数如图 1 所示。鲁米诺溶液、 $K_3Fe(CN)_6$ 溶液和含 H_2O_2 的试液或空白溶液, 均经蠕动泵输送, 前两种溶液首先在混合器中混合, 然后通过六通阀定量(200 μl)注入第 3 种溶液, 它们在反应盘管中反应, 并产生化学发光。经光电倍增管进行光电转换后, 由放大器放大, 记录装置记录发光强度。

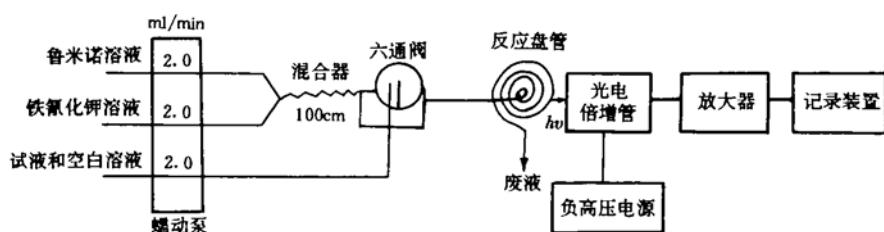


图 1 流动注射-化学发光分析示意

采样环: $\Phi 0.5\text{mm} \times 50\text{mm}$; 反应盘管: $\Phi 0.5\text{mm} \times 100\text{mm}$ 。

① 李先文 男,讲师,主要从事化学发光及电生化学发光研究;王屹 现在吉林医学院工作;章竹君 男,教授。

1.1.2 试剂

鲁米诺溶液 1.0×10^{-3} mol/L 储备液 (0.1mol/L NaOH 介质), 使用时用 1L 中含 10g NaHCO₃、4.5g NaOH 的溶液稀释至所需浓度作为分析用溶液。

Ta 标准溶液 100μg/ml [4% (NH₄)₂C₂O₄ 介质]。称取 0.1221g Ta₂O₅ 于瓷坩埚中, 加入 6.5g K₂S₂O₇, 于 750℃ 熔融, 用 4% 的 (NH₄)₂C₂O₄ 溶液 100ml 和浓 H₂SO₄ 2ml 混合液浸出熔块, 加热至溶液清亮, 冷后, 移入 1000ml 容量瓶中, 用 4% (NH₄)₂C₂O₄ 溶液定容。

1.0×10^{-2} mol/L K₃Fe(CN)₆ 溶液, 1.0×10^{-4} mol/L H₂O₂ 溶液。

1.2 实验方法

于 50ml 容量瓶中, 加入 5ml 1.0×10^{-4} mol/L H₂O₂、一定体积的 Ta 标准溶液或试液, 用蒸馏水稀释至标线, 摆匀。另一只 50ml 容量瓶中, 加入 5ml 1.0×10^{-4} mol/L H₂O₂, 用蒸馏水稀释至标线, 摆匀, 作为空白液。按图 1 所示, 测定化学发光强度 $I_{\text{空}}$ 及 I_{Ta} , 两者之差记为 ΔI , 当 ΔI 最大时, 测定的灵敏度最高。

2 结果与讨论

2.1 条件试验

2.1.1 试液的 pH 值

试液 pH 对化学发光强度 ΔI 的影响见图 2, 本实验选定 pH 值为 6.0。

2.1.2 H₂O₂ 浓度

H₂O₂ 浓度对化学发光强度 ΔI 的影响见图 3, 实验选 H₂O₂ 浓度为 1.0×10^{-5} mol/L。

2.1.3 鲁米诺浓度

鲁米诺浓度对化学发光强度的影响见图 4。本实验选鲁米诺浓度为 1.0×10^{-3} mol/L。

2.2 工作曲线

准确加入不同量的 Ta 标准溶液, 在选定的最佳实验条件下, 按操作手续测定化学发

光强度, 绘制工作曲线如图 5 所示。方法的测定范围为 0.01~1μg/ml Ta(V)。

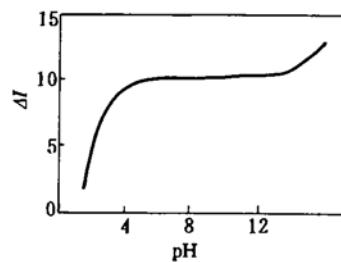


图 2 pH 的影响

$C_{\text{Ta}} 0.4 \mu\text{g}/\text{ml}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} 10^{-5} \text{ mol/L}$;
 $C_{\text{鲁米诺}} 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

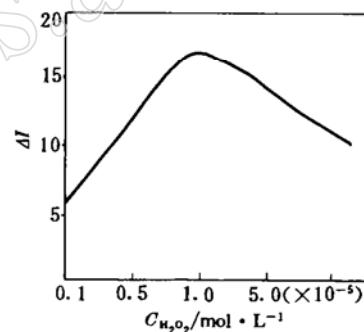


图 3 H₂O₂ 浓度的影响

pH 6.0; $C_{\text{Ta}} 0.4 \mu\text{g}/\text{ml}$;
 $C_{\text{鲁米诺}} 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

2.3 干扰实验

在选定的最佳条件下, 试验了 27 种常见共存离子对测定 Ta 的影响。结果表明: 对 100ng/ml 的 Ta(V), 1 倍量的 Nb(V)、Cu(II)、Co(II)、Ce(IV)、Sb(V)、V(V)、Mn(II)、Ti(IV) 和 Ir(III); 5 倍量的 Mo(VI)、As(III)、Sb(III)、Th(IV) 和 U(VI) 干扰测定。50 倍量的 Sn(IV) 和 Cr(VI); 100 倍量的 Se(IV)、Cd(II) 和 Pd(II); 200 倍量的 Cr(III)、Tl(I)、In(III)、Ga(III)、Al(III)、Pb(II)、W(VI) 和 Te(VI) 均不干扰测定。

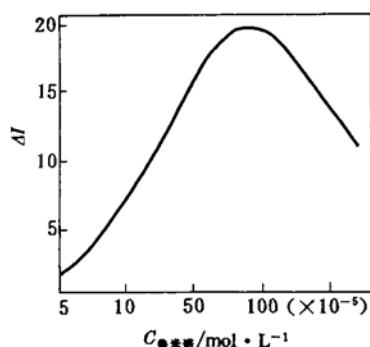


图4 鲁米诺浓度的影响

pH 6.0; $C_{\text{Ta}} = 0.4 \mu\text{g/ml}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

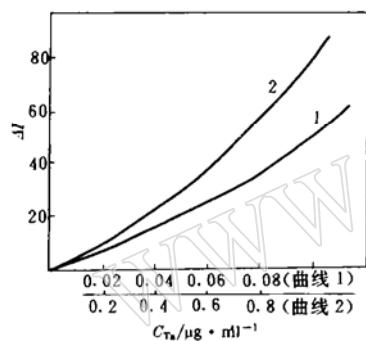


图5 工作曲线

pH 6.0; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10^{-5} \text{ mol/L}$; $C_{\text{鲁米诺}} = 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

2.4 精密度与检出限

在选定的实验条件下,对 10 ng/ml Ta 标准溶液进行 11 次测定,统计相对标准偏差(RSD)为 3.8%。按 3σ 求得的检测下限为 5.0 ng/ml Ta 。

2.5 样品分析

称取 1.000 g 标准矿样于塑料坩埚中,加

少量水润湿,加 5 ml 混酸($\text{HF} + \text{王水}, 5+1$),在水浴上加热至溶解完全,蒸发体积至 1 ml 左右。取中速色谱纸(杭州新华 1 号,裁为 $10 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$),点试样于距底边 3 cm 处,以丁酮+甲基异丁酮+ $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} = 16 + 16 + 2 + 6$ 为展开剂,展开 $1 \sim 2 \text{ h}$,取出干燥后,用浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 熏以中和酸,放置 $2 \sim 3 \text{ min}$ 后,用 2% 单宁水溶液显色。此时,顶部为浅黄色的钽带,中间为橙黄色的铌带,底部为黑色的杂质带。将钽带剪下后,放入洁净的瓷坩埚中,滴加几滴 $3+1 \text{ H}_2\text{SO}_4$,于 200°C 碳化后,升温灰化,在 750°C 灼烧 0.5 h ,取出冷却。加入适量的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,并在 750°C 熔融后,再用 4% $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 H_2SO_4 混合液浸出熔块,加热至清亮,待溶液冷却后,移入 1000 ml 容量瓶中,用 4% $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液定容^[1]。取一定体积的上述试液,按操作手续测定 ΔI ,由工作曲线查出 Ta 量后,即可求得矿石中 Ta_2O_5 的含量。对两种标准矿样分析结果列于下表。

表 分析结果 $w (\text{Ta}_2\text{O}_5) / 10^{-2}$

矿样号	标准值	本法结果			
		分	次	测	定
粤 6 中	0.102	0.101	0.110	0.104	0.104
72-Nb-01	0.0148	0.0149	0.0138	0.0140	0.0142

3 参考文献

- 1 岩石矿物分析编写小组. 岩石矿物分析. 第 2 版. 北京: 地质出版社, 1974. 492.

(收稿日期:1993-08-02,修回日期:1994-03-14)

Determination of Tantalum by FI with Ta(V)-H₂O₂-K₃Fe(CN)₆-Luminol Chemiluminescence System

Li Xianwen, Wang Yi

(Department of Chemistry, Weinan Teachers' College, Shaanxi, 714000)

Zhang Zhujun

(Department of Chemistry, Shaanxi Normal University, Xi'an, 710062)

A new method for the determination of tantalum by FI with Ta(V)-H₂O₂-K₃Fe(CN)₆-luminol chemiluminescence system has been reported. The detection limit is 5.0ng/ml tantalum. The linear range of calibration is 0.01~1 μg / ml tantalum. The relative standard deviation is 3.8% (10ng/ml tantalum, n=11). The method has been applied to the determination of tantalum in ore samples.

Key words: tantalum determination, luminol, chemiluminescence analysis