

SAF-CTMAB荧光猝灭法测定痕量铌

黄桂芳 陆刘宪^①

中国地质大学应化系, 武汉, 430074

摘要 本文研究了铌对水杨基荧光酮 (SAF)-CTMAB体系荧光的熄灭效应, 建立了痕量铌的荧光测定新方法。经纸色层分离, 用于矿样中痕量铌的测定, 结果满意。

关键词: 水杨基荧光酮, 铌, 荧光猝灭法。

荧光光度法测定痕量铌已有报导^[1-2]。近年来, 应用SAF与金属离子在表面活性剂存在下形成三元配合物, 使试剂SAF荧光猝灭而测定金属离子的方法也有不少资料^[3-4], 但形成Nb-SAF-CTMAB三元配合物导致荧光猝灭而测定Nb的方法尚未见报导。

本文研究了在 pH 5.3的HAc-NaAc介质中, SAF-CTMAB体系在400nm处有最大吸收, 当用钨卤素灯光照射, 在波长为400nm处激发时体系在波长为510nm处发射荧光强度最大, 当有铌存在时, 生成无荧光的三元配合物, 使体系的荧光强度减弱, 其减弱量与铌量呈线性关系, 其线性范围为Nb₂O₅ 0.2—1.0μg/25ml。算出回归方程为 $\Delta F = 35C + 16$ (C为μg/ml), 相关系数 $\gamma = 0.9988$ 。借纸色层技术可使Nb同Ta以及其它杂质分离, 实现了铁矿中痕量Nb的测定。

实验部分

一、主要仪器与试剂

1. 930型荧光光度计 (上海第三分析仪器厂)。
2. Nb₂O₅标准溶液 10μg/ml (6%酒石酸溶液)。
3. 水杨基荧光酮 (SAF) 4×10^{-5} mol/L (20%乙醇溶液)。
4. HAc-NaAc缓冲溶液 pH为5.3。
5. CTMAB水溶液 5×10^{-3} mol/L。

二、实验方法

准确移取适量Nb标准溶液于25ml比色管中 (试剂空白加入相应的酒石酸用量), 加入 4×10^{-5} mol/L SAF 0.40ml, 5×10^{-3} mol/L CTMAB 1.0ml, pH 5.3缓冲溶液1.5ml, 每加入一种试剂均需摇匀, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置10min后, 在930型荧光光度计上, 用 λ_{ex} 400nm, λ_{em} 510nm, 1cm荧光池, 以试剂空白调F为100, 测定荧光强度, 求出 ΔF 值。

结果与讨论

一、激发和发射波长的选择

按照实验方法, 选用不同组的 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ 滤光片进行试验, 结果表明, 当 $\lambda_{ex} = 400$ nm, $\lambda_{em} = 510$ nm时, 体系的 ΔF 值最大。

二、酸度试验

按照实验方法对HCl、H₂SO₄、HAc-NaAc多种介质进行比较, 发现在HAc-NaAc介质中的 ΔF 值最大, pH值在5.0—5.6时配合物的 ΔF 最大且恒定, 实验选用pH为5.3的缓冲介质。

按照实验方法, 缓冲液用量在1—2ml时, 体系 ΔF 值最大且恒定, 本法选用1.5ml。

三、SAF和乙醇用量试验

SAF难溶于水, 需先用乙醇溶解, 但乙醇用量对荧光反应有影响, 实验表明, 配制

^① 89年应届毕业生。

4×10^{-5} mol/L SAF 溶液含乙醇20%为宜。称取6.8mg的SAF以100ml乙醇溶解后,用水稀释至500ml。体系中SAF用量0.25—0.50 ml为最佳,选定用量为0.40ml。

四、表面活性剂的选择

按照实验方法分别对CTMAB、CPB、SLS、吐温40、Triton X-100、聚乙烯醇等多种表面活性剂进行比较。结果表明,用CTMAB时体系的 ΔF 值最高,故选用CTMAB。且CTMAB用量在0.5—2.0ml时,体系 ΔF 值最高且恒定,故选用1.0ml。

五、荧光反应速度及稳定时间

体系在各种试剂加入后10min ΔF 即达最大值,且可稳定2h。

六、工作曲线

分取0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 μ g Nb_2O_5 于25ml比色管中,按实验方法测定荧光强度,绘制工作曲线。线性范围在0.2—1.0 μ g/25ml。算出回归方程为 $\Delta F = 35C + 16$ (C 为 μ g/ml),相关系数 $r = 0.9988$ 。

七、配合物的组成

在过量CTMAB存在下,用摩尔比法及连续变化法测得配合物的组成: Nb_2O_5 :SAF=1:4

八、共存离子的影响及消除

在1 μ g Nb_2O_5 存在下,试验多种离子对测定的影响,体系中干扰元素的允许量(μ g,误差在 $\pm 10\%$ 之内)如下: Cr^{3+} (5)、 Cu^{2+} (5)、 Ge^{4+} (0.35)、 Sr^{2+} (1.2)、 $Mo(VI)$ (51)、 Ni^{2+} (100)、 $Sn(IV)$ (50)、 Fe^{3+} (0.1)、 As^{3+} (0.1)、 Ga^{4+} (0.01)、 $Cr(VI)$ (0.05)、 MgO (5)、 Al_2O_3 (0.05)、 Ta_2O_5 (0.001)。

一般样品中,Nb、Ta含量很低,据资料介绍^[5],及本实验表明用纸色层分离法,掌握好分离条件及操作,色层纸上Fe、Al等杂质基本上停留在原点可使Nb与Ta以及几乎所有伴生元素分离,是一种简便而有效的分离方法。试验用HF、甲基异丁酮、丁酮、

水(40:40:5:15)作展开剂,当HF的酸度为4—7%时,铌和钽的氟络离子的比移值(R_f)分别为0.6和0.9,纸色层分离能形成清晰的三条色带:钽带、铌带和杂质带。

九、铁矿分析

称取0.2g矿样于瓷坩埚中,加入3—5ml混合试剂(HF:王水=5:1)于电热板上溶解样品1h左右,待溶液蒸至1—2ml,用塑料吸管将试液均匀涂于距离色层纸底边5cm处(色层纸20cm $\times$ 26cm)边涂边烘干,用甲基异丁酮或丁酮洗坩埚3—4次,每次洗液涂色层纸上,烘干。纸卷筒状放入色层箱,插入箱内盛有40ml展开剂的塑料皿中,展开2h左右,待展开剂上升到离色层纸顶端2cm为止。将色层纸烘干放入盛有氨水的中和缸内,氨气中和纸上的酸约5min后取出,待氨气挥发后,喷射2%丹宁水溶液,即显出淡黄、橙、黑三条色带,剪下橙色铌带,放入瓷坩埚内,1:3 H_2SO_4 润湿纸团,移入马弗炉内,从低温升至700 $^{\circ}C$ 灼烧灰化1h,在灰化好的瓷坩埚内,加入2g焦硫酸钾,再移入马弗炉从低温升到700 $^{\circ}C$ 熔融保温0.5h,取出冷却,加6%酒石酸5ml,水10ml,在水浴上加热溶解,移入50ml容量瓶,补加6%酒石酸20ml,用水稀释至刻度,摇匀。以下同实验方法进行Nb的荧光测定。本法测定结果汇于下表,与原结果符合。

表 样品分析结果($Nb_2O_5\%$)

标样号	标准值	本法平行结果	平均值	相对标准偏差(%)
包头东矿 74-8-1	0.190	0.188 0.206 0.205 0.188 0.206 0.205	0.199	4.5
包头矿 R-716	0.048	0.050 0.050 0.050	0.050	0

参 考 文 献

- 〔1〕 Garica Alonso, J. I., [et al., Talanta, 31(5), 361, 1984.
- 〔2〕 Sanz-Medle, A., et al., Anal. Chim. Acta, 165, 159, 1984.
- 〔3〕 周名成, 杨高强, 季剑云, 《分析化学》15 (4), 361, 1987.
- 〔4〕 周名成, 谢英, 赵琳, 朱元保, 《中国化学会首届微量技术及痕量分析学术讨论会论文摘要》(下) E11, 1986, 武汉.
- 〔5〕 岩石矿物分析编写小组, 《岩石矿物分析》486—493, 地质出版社, 1974.
- 〈收稿日期: 1989年6月12日〉

Determination of Trace Nb by Fluorescence Quenching of SAF-CTMAB

Huang Guifang and Lu liuxian

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

Traces of niobium cause a marked reduction in the fluorescence of salicyl-fluorone in the presence of CTMAB at pH 5.3 (HAc-NaAc) due to the formation of a ternary complex Nb-SAF-CTMAB. The excitation and emission wavelengths are 400nm and 510nm respectively. The concentration range of linear response is 0.2—1.0 μ g Nb₂O₅/25ml. This method has been applied to the determination of Nb in rocks with satisfactory results.

Key words: SAF, niobium determination, fluorescence quenching analysis