

结晶紫褪色光度法测定痕量镧

柳玉英, 王 玉 金, 陈娟平

(山东理工大学 化工学院, 山东 淄博 255049)

摘 要: 基于在氯化十六烷基吡啶存在下, 稀酸介质中, $\text{La}(\text{III})$ 催化 KIO_4 氧化结晶紫的褪色反应, 建立了一个测定痕量 $\text{La}(\text{III})$ 的催化动力学光度分析法。讨论了酸度、试剂用量、温度、干扰离子等因素的影响, 优化了反应条件。该方法的线性范围为 $0.02 \mu\text{g/mL} \sim 8.0 \mu\text{g/mL}$ $\text{La}(\text{III})$, 检出限为 $0.012 \mu\text{g/mL}$ $\text{La}(\text{III})$ 。将本方法用于催化剂中痕量镧的测定, 回收率为 $96.0\% \sim 106.0\%$ 。

关键词: 动力学光度法; 结晶紫; 镧

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2012)01-0065-03

微量稀土元素是钢的良好脱氧、脱硫剂, 可以明显改善钢的质量^[1]。同时由于稀土元素具有独特的电子结构, 能提供良好的电子转移轨道, 因而使含稀土的催化剂具有良好的催化活性。在催化剂中加入一定量的镧可明显地改善催化剂的活性和稳定性, 且镧的加入量直接影响催化剂的活性、热稳定性、选择性^[2]。

微量镧的测定方法有电感耦合等离子体原子发射光谱法^[3-6]、电感耦合等离子体质谱法^[7]、光度分析法^[8-13]等。本文研究发现, 在硫酸介质中, 镧能够催化 KIO_4 氧化结晶紫的褪色反应, 适量氯化十六烷基吡啶的存在可以提高测定的灵敏度, 从而建立了一种测定痕量镧的新方法。该方法用于催化剂中镧的测定, 获得满意结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

722 分光光度计(上海第三分析仪器厂); 电热恒温水浴锅(江苏金坛荣华仪器厂)。

镧标准溶液: $1000 \mu\text{g/mL}$, 用时稀释成 $10 \mu\text{g/mL}$ 标准工作溶液; 结晶紫溶液: 0.1% 的水溶液; 硫

酸: 0.1mol/L ; KIO_4 溶液: 0.01mol/L ; 氯化十六烷基吡啶(CPC): 0.1% 。

所用试剂均为分析纯, 水为二次石英亚沸蒸馏水。

1.2 实验方法

取规格一致的 25mL 具塞比色管两支, 一支作为空白(非催化反应, 吸光度为 A_0), 另一支加入适量 $\text{La}(\text{III})$ 标准溶液, 然后依次向两个比色管中分别加入结晶紫溶液 1.0mL , 氯化十六烷基吡啶 0.80mL , 高碘酸钾溶液 2.0mL 和 H_2SO_4 溶液 2.5mL , 最后定容至刻度, 摇匀。置于 80°C 的恒温水浴中加热 10min , 迅速取出冰水冷却 5min 。以 1cm 比色皿用蒸馏水为参比, 在分光光度计上, 于 590nm 波长处测定催化反应和非催化反应吸光度 A 和 A_0 , 计算反应速率 $\lg A_0/A$ 。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

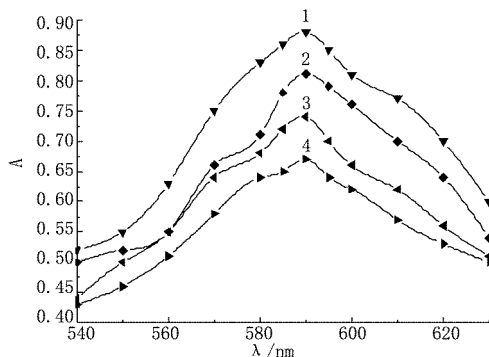
在实验条件下, 测不同溶液的吸收光谱, 如图 1 所示, $\text{La}(\text{III})$ 对 KIO_4 氧化结晶紫的反应有催化作用, 且 CPC 的存在可以提高 $\text{La}(\text{III})$ 催化效果, 各体

收稿日期: 2010-04-21

基金项目: 山东省自然科学基金项目资助(Y2008B26)

作者简介: 王 玉 金(1975-), 男, 山东淄博人, 硕士研究生, 主要研究方向为光谱分析。

系的最大吸收波长均为 590nm,本文选择 590 nm 作为吸收波长。



1: 结晶紫(0.5 mL) + H₂SO₄(2.5 mL); 2: 1 + KIO₄(2.0 mL);
3: 2 + La(Ⅲ)(1.0 mL); 4: 3 + CPC(0.80 mL)

图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

2.2 试剂的用量

考察了结晶紫和 KIO₄ 的用量对 $\lg(A_0/A)$ 的影响。结果表明,结晶紫的用量太大,吸光度 A 过大,超出仪器的测量范围;而结晶紫的用量太小且 KIO₄ 的用量较大时,线性范围较小。当结晶紫为 0.5 mL、KIO₄ 为 2.0 mL 时 $\lg(A_0/A)$ 较大,故本实验选择结晶紫和 KIO₄ 的用量分别为 0.5 mL 和 2.0 mL。

2.3 酸度的影响

分别试验了 H₂SO₄、HCl、H₃PO₄、NH₃ - NH₄Cl (pH = 9.2)、HAc - NaAc (pH = 5.0) 等介质对反应的影响。结果表明,在 HCl、H₃PO₄、NH₃ - NH₄Cl 中镧对反应起阻抑作用,降低了反应速率。在 HAc - NaAc 缓冲溶液中 La(Ⅲ) 具有微弱的催化作用,只有在 H₂SO₄ 介质中催化反应的灵敏度最高,且体系稳定性较好。当硫酸的用量在 2.0 mL ~ 3.0 mL 时, $\lg(A_0/A)$ 最大,因此本文选用 2.5 mL 浓度为 0.1 mol/L 的硫酸。

2.4 CPC 用量的影响

试验了表面活性剂 CPC 对反应的影响。实验结果表明, CPC 的存在可以加快反应速度,即可以提高测定的灵敏度。当 CPC 的用量为 0.60 mL ~ 1.0 mL 时 $\lg(A_0/A)$ 较大。故本实验选择 CPC 的用量为 0.80 mL。

2.5 反应温度的影响和表观活化能

实验表明,温度低于 50 ℃ 时,催化反应的速度较慢;当温度高于 50 ℃ 时,随着温度的升高,反应速

度不断加快。本文选择 80 ℃ 水浴作为加热条件,在 50 ℃ ~ 80 ℃ 的范围内,以 $-\lg(A_0/A)$ 对 $1/T$ 作图得一条直线,该直线的回归方程为 $-\lg(A_0/A) = 2.54 \times 10^3 \times 1/T - 4.03$,表观活化能为 $E = 48.63$ kJ/mol。

2.6 反应体系的稳定性

反应体系经流水冷却 5 min,室温下静置 6 h,吸光度值基本不变,结果见表 1。实验表明此方法能够有效终止化学反应,且体系稳定性较好。

表 1 反应体系的稳定性

Table 1 The stability of the reaction system

	A_0	A
静置前	0.678	0.677
静置后	0.505	0.491

2.7 共存离子的影响

当相对误差控制在 $\pm 5\%$ 以内,对 1.0 μg/mL 的 La(Ⅲ) 进行测定时,下列倍量的离子不干扰测定: K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、NH₄⁺、Cl⁻、NO₃⁻、Br⁻ (1500); Ba²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺、F⁻、PO₄³⁻ (1000); Cr³⁺、Ag⁺、Ni²⁺、Al³⁺、Co²⁺、V⁵⁺、Pb²⁺、Hg²⁺、Cd²⁺、SO₄²⁻ (500); Fe³⁺ (50)。

2.8 线性范围和检出限

按实验方法,以 $\lg(A_0/A)$ 对的 La(Ⅲ) 浓度作图。结果表明, La(Ⅲ) 的质量浓度在 0.20 μg/mL ~ 8.0 μg/mL 范围内, $\lg(A_0/A)$ 与 La(Ⅲ) 的浓度呈线性关系,其回归方程为: $\lg(A_0/A) = 0.43C + 0.015$,相关系数为 0.9968。对空白进行 11 次测定的标准偏差为 0.00172,用 3 倍的标准偏差 ($3\sigma/K$) 计算得到 La(Ⅲ) 的检出限为 0.012 μg/mL。

2.9 样品分析

准确称取 0.2000 g 的催化剂样品于聚四氟乙烯烧杯中,加少量水润湿,用 HF 加热溶解,然后蒸发至近干,用 6 mol/L HCl 重新溶解,定容至 100 mL。取适量溶液,按照实验方法进行测定,结果见表 2。

表 2 样品分析结果

Table 2 Determination results of La₂O₃ in samples (n = 11) g / 100g

样品	测得值	加标量	RSD/%	测得总量	回收率/%
1#	2.68	2.00	3.6	4.80	106.0
2#	3.10	2.00	4.4	5.02	96.0

3 结论

在酸性条件下, KIO_4 可以氧化结晶紫使其褪色, 痕量 $\text{La}(\text{III})$ 的存在可以加快其反应速度, 从而建立了一个催化动力学光度分析法测定痕量 $\text{La}(\text{III})$ 的新体系。该方法的线性范围为 $0.02 \mu\text{g/mL} \sim 8.0 \mu\text{g/mL}$ $\text{La}(\text{III})$, 检出限为 $0.012 \mu\text{g/mL}$ $\text{La}(\text{III})$ 。将本方法用于催化剂中痕量镧的测定, 获得满意结果。

参考文献:

- [1] 蒋学智, 王宝峰, 李春龙, 等. La 对纯净钢抗高温氧化性能的影响[J]. 包头钢铁学院学报, 2006, 25(1): 40-42.
- [2] 梁钰. 钕铁硼永磁材料的 X 射线荧光光谱分析[J]. 理化检验(化学分册), 1990, 26(3): 157.
- [3] Yadendra K Agrawal, Pranav Shrivastav. Solvent extraction, spectrophotometric and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopic determination of lanthanum with crown hydroxamic acid [J]. Talanta, 1997, 44: 1307-1312.
- [4] Vicente O, Masi A, Martinez L, et al. On-line preconcentration system for lanthanum determination in urine using FI-ICP-AES [J]. Anal Chim Acta, 1998, 366: 201-207.
- [5] 魏春艳, 丁美英. ICP-AES 法测定钢中微量 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 和 Sm [J]. 稀土, 2004, 25(5): 24-25.
- [6] 文旭东, 李小剑, 郭飞刚, 等. ICP-AES 法测定氧化钨中 14 种稀土杂质[J]. 稀土, 2009, 30(3): 66-68.
- [7] 陆军, 张艳, 孟平. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铸铁中镧和铈[J]. 冶金分析, 2007, 27(5): 72-74.
- [8] 韩国军, 伍星, 童坚. 膜去溶-ICP-MS 法测定高纯 Eu_2O_3 中 14 种痕量稀土杂质[J]. 分析试验室, 2009, 28(11): 91-96.
- [9] 王敏. 偶氮胂(III) 光度法测定催化剂中的镧[J]. 光谱实验室, 2004, 21(2): 390-392.
- [10] 徐志贤, 方秋生, 张贵云. 三溴偶氮胂直接光度法测定钨中镧[J]. 稀有金属与硬质合金, 2008, 36(3): 45-47.
- [11] 叶世源. PMBP 萃取分离偶氮胂(III) 光度法测定锌基稀土合金中镧和铈[J]. 理化检验-化学分册, 2001, 37(6): 281-282.
- [12] 陈瑞战, 王晓菊, 倪月生, 等. 镧(III) 中性红双氧水体催化动力学分光光度法测定痕量镧[J]. 稀土, 2000, 21(6): 46-48.
- [13] 于辉, 翟庆洲, 张晓霞. DBC-偶氮胂分光光度法测定稀土研究[J]. 稀土, 2008, 29(1): 41-43.

Spectrophotometric Determination of Trace Amount of Lanthanum by the Decolouring Reaction of Violet

LIU Yu-ying, WANG Yu-jin, CHEN Juan-ping

(Department of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: In the presence of cetylpyridium chloride, a sensitive method for the determination of lanthanum(III) by kinetic spectrophotometry was established based on the catalytic effect of trace lanthanum(III) on the discoloring reaction of crystal violet with potassium periodate. The influence of acidity, amounts of reagents, temperature and other factors on the reaction were discussed. The optimum conditions of the reaction were determined. The linear range was $0.20 \sim 8.0 \mu\text{g/mL}$ of lanthanum, and the detection limit was $0.012 \mu\text{g/mL}$. The proposed method has been applied successfully to the determination of trace lanthanum in catalyst samples, and the recovery was between 96.0% to 106.0%.

Key words: spectrophotometry; crystal violet; lanthanum