

氯乙酸缓冲体系在稀土测定中的应用研究

张燕辉，杜若冰，王振兴，陆人杰，毛婷婷，肖吉昌*

(中国科学院上海有机化学研究所 有机氟化学重点实验室，上海 200032)

摘要：研究了氯乙酸/氢氧化钠缓冲体系在分光光度法测定稀土中的应用。以偶氮胂Ⅲ($0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)为显色剂，比较了氯乙酸/氢氧化钠、甲酸/氢氧化钠、乙酸/乙酸钠缓冲体系灵敏度的差异，考察了pH值、偶氮胂Ⅲ对摩尔吸光系数的影响。并在氯乙酸/氢氧化钠体系下确定了测定单一稀土元素的最佳条件(缓冲溶液为氯乙酸/氢氧化钠，加入量为2 mL；显色剂为偶氮胂Ⅲ，加入量为2 mL)，找到了测定每种稀土元素的最佳pH值。分光光度法与ICP-AES法测试基本吻合，可以简捷快速地测定稀土元素总量。

关键词：氯乙酸；分光光度法；稀土

中图分类号：O652.1 文献标识码：A 文章编号：1000-4343(2013)05-0636-05

稀土元素因其独特的物理化学性质而被应用于电子、陶瓷、玻璃制造、催化、冶金、核能及航空航天等领域^[1]，已成为生产生活中必不可少的战略资源。在稀土应用领域，稀土含量的测定有着重要意义，其方法主要有称量法、容量法、分光光度法，其中分光光度法因其简单快捷而被广泛应用，通常使用偶氮类显色剂测定钍、锆、铪、稀土等元素^[2]。然而，分光光度法测定镧系元素所使用的甲酸或乙酸缓冲体系在测定过程中的最佳pH值是不稳定的，从1.0~1.2^[3]变化到2.9~3.1^[4]，同时摩尔吸光系数也存在着差异性。在加入乙醇或二噁烷后，以元素La为例，摩尔吸光系数由 4.9×10^4 变为 1.3×10^5 ^[5]，根据比尔定律，在其他条件固定的前提下，摩尔吸光系数应为常数，上述结果显然是矛盾的。近20年来，新的检测方法^[6]及偶氮类试剂^[7~10]的涌现丰富了稀土元素的光度法测定，并通过双波长^[11]、正交回归多元标准的方法^[9]，提高了测试的灵敏度及准确性。

本文旨在寻找一种采用分光光度计高灵敏度测定单一稀土的方法。以偶氮胂Ⅲ为显色剂，比较

了氯乙酸/氢氧化钠、甲酸/氢氧化钠、乙酸/乙酸钠缓冲体系灵敏度的差异，并考察了pH值对摩尔吸光系数的影响。

1 实验

1.1 溶液与试剂

单一稀土元素的储备液由稀土氧化物(纯度为99.99%)在6 mol·L⁻¹盐酸条件下，加热溶解制得，其浓度皆为1 g·L⁻¹。将上述溶液稀释相应倍数制得25, 15, 10, 2.5 mg·L⁻¹的标准溶液。偶氮胂Ⅲ配制为0.5 g·L⁻¹的水溶液。配制pH值为2.6~3.3的氯乙酸/氢氧化钠、甲酸/氢氧化钠、乙酸/乙酸钠缓冲溶液。配制用以调节pH值的氢氧化钠溶液0.1 mol·L⁻¹、盐酸溶液0.1 mol·L⁻¹。以上试剂皆为分析纯。

1.2 仪器

UV3600紫外可见分光光度计，比色皿l=1 cm，Severn multi pH计，电感耦合等离子体发射光谱仪。

1.3 内容及方法

将平衡水相(萃取实验得到的萃余水相)稀释到

收稿日期：2012-12-12；修订日期：2013-07-11

基金项目：国家973计划项目(2012CBA01200)资助

作者简介：张燕辉(1984-)，男，硕士研究生；研究方向：萃取与分离技术

* 通讯联系人(E-mail: jehxiao@sioc.ac.cn)

DOI: 10.11785/S1000-4343.20130515

一定浓度后，量取 1 mL 于 25 mL 容量瓶中，加入 0.5 g·L⁻¹ 的偶氮胂Ⅲ与缓冲溶液，稀释至约 20 mL 测量 pH 值，用 0.1 mol·L⁻¹ 的盐酸或者氢氧化钠调节 pH 到特定值，稀释至刻度，稳定 15 min 后测试。

2 结果与讨论

2.1 缓冲溶液的影响

通过对镧系元素的考察发现，偶氮胂Ⅲ本身的吸光峰在 540 nm 处左右，偶氮胂Ⅲ稀土络合物的吸收峰，从 630 nm 开始增加，直到在 656 nm 处出现最大值。因此测试过程中采用的吸收波长为 656 nm。

为了研究氯乙酸/氢氧化钠、甲酸/氢氧化钠、乙酸/乙酸纳缓冲溶液对吸光度的影响，其他实验条件相同，以吸光度小的 Yb 为代表。如图 1 所示，甲酸/氢氧化钠体系的吸光度最小，氯乙酸/氢氧化钠体系的吸光度最大。三种缓冲溶液本身在 656 nm 处的吸光度如图 2 所示，其中，甲酸/氢氧化钠缓冲体系的吸光度最大，乙酸/乙酸纳及氯乙酸/氢氧化钠缓冲体系的吸光度基本相同，在选择缓冲溶液时，应当考虑缓冲溶液本身的吸光度，吸光度越低则缓冲体系越好。将络合物在 656 nm 处的吸光度减去缓冲体系在 656 nm 处的吸光度，发现氯乙酸/氢氧化钠缓冲体系的吸光度为 0.479，甲酸/氢氧化钠缓冲体系的吸光度为 0.347，乙酸/乙酸纳缓冲体系的吸光度为 0.401，以上结果为 6

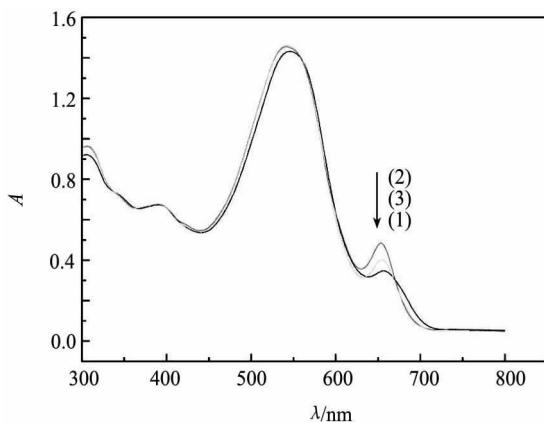


图 1 缓冲溶液对吸光度的影响

Fig. 1 Effect of buffer solution on absorbance

(1) Formic acid/Sodium hydroxide; (2) Chloroacetic acid/Sodium hydroxide; (3) Acetic acid/Sodium acetate

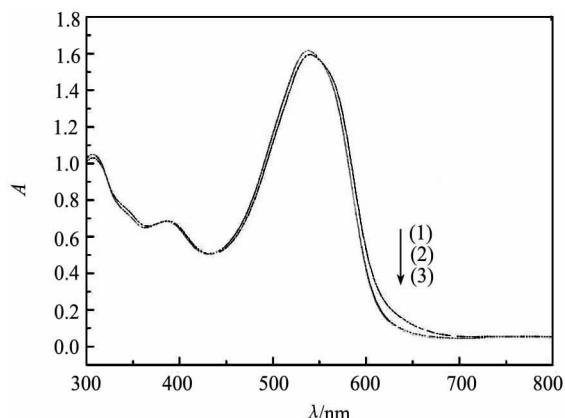


图 2 缓冲溶液的吸光度

Fig. 2 Absorbance of buffer solution

(1) Formic acid/Sodium hydroxide; (2) Chloroacetic acid/Sodium hydroxide; (3) Acetic acid/Sodium acetate

次平行试验的平均值，由此可见氯乙酸/氢氧化钠缓冲体系灵敏度较高。对上述三种缓冲体系进行重复试验，结果表明，氯乙酸体系的稳定性及重现性较好，因此选择氯乙酸缓冲体系测试样品。

为了检测氯乙酸加入量对吸光度的影响，以 Yb 为代表。如图 3 所示，当氯乙酸/氢氧化钠加入量为 2 mL 时，络合物在 656 nm 处的吸光度最大，可能是缓冲溶液的 pH 值对测试结果产生的影响，因此考察氯乙酸/氢氧化钠加入量为 2 mL，偶氮胂Ⅲ加入量为 2 mL 时，pH 值对吸光度的影响。

2.2 氯乙酸体系中 pH 值的影响

尽管稀土元素的性质相近，但其与偶氮胂Ⅲ的

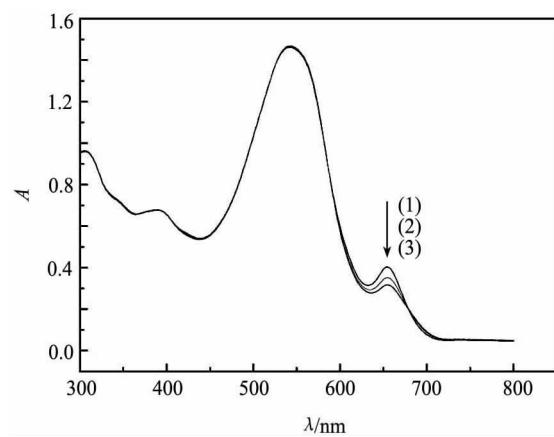


图 3 氯乙酸用量对吸光度的影响

Fig. 3 Absorbance affected by amount of chloroacetic acid

(1) 2 mL; (2) 1 mL; (3) 3 mL

络合物在测定过程中所需的最佳 pH 值是不同的，每种元素的摩尔吸光系数在特定 pH 范围内具有相对的稳定性，表 1 列出在氯乙酸/氢氧化钠缓冲体系中，每种元素最佳 pH 值的摩尔吸光系数。图 4 为氯乙酸/氢氧化钠缓冲体系的摩尔吸光系数与稀土元素离子半径关系，随着稀土离子半径的增大，摩尔吸光系数呈现出倒“V”状，这可能与稀土元素的特殊电子结构有关。由于镧系收缩，稀土元素离子半径随原子序数增大而减小，而水化离子半径却相反^[8]。稀土元素在与偶氮胂Ⅲ络合过程中可能因为 pH 值的差别，导致络合物构型不同，从而使得摩尔吸光系数呈现出一定的规律性，从轻稀土

表 1 最佳 pH 下的摩尔吸收系数

Table 1 Molar absorbance coefficient of the optimum pH value

Elements	pH	$\varepsilon \times 10^4$
La	3.1~3.6	5.1 ± 0.2
Ce	2.6~3.1	5.0 ± 0.1
Pr	2.5~3.0	5.4 ± 0.1
Nd	3.0~3.9	5.4 ± 0.1
Sm	2.6~3.5	5.6 ± 0.1
Eu	2.8~4.2	6.6 ± 0.1
Gd	2.7~3.9	6.8 ± 0.1
Tb	3.1~4.3	7.0 ± 0.1
Dy	2.9~4.1	5.9 ± 0.1
Ho	2.8~3.7	5.9 ± 0.1
Er	3.1~4.0	5.7 ± 0.2
Tm	2.8~4.5	5.1 ± 0.1
Yb	3.2~4.3	4.4 ± 0.2
Lu	3.1~4.8	4.4 ± 0.2
Y	3.2~3.8	5.2 ± 0.2

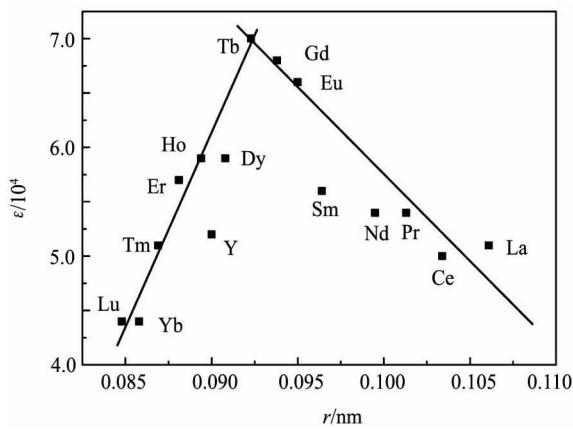


图 4 稀土元素离子半径与摩尔吸光系数关系

Fig. 4 Relationship between ionic radii of rare earths and molar absorbance

La 开始摩尔吸收系数增大，以重稀土 Tb 为转折点，摩尔吸光系数开始下降。

2.3 氯乙酸体系中偶氮胂Ⅲ的影响

为了使溶液中稀土元素全部与偶氮胂Ⅲ络合，实验过程中须保证偶氮胂Ⅲ与稀土摩尔比大于 1，使得稀土离子与偶氮胂Ⅲ全部络合。图 5 为加入氯乙酸/氢氧化钠缓冲溶液 2 mL 时，偶氮胂Ⅲ用量与吸收强度的关系，当加入 0.5 g·L⁻¹ 的偶氮胂Ⅲ 1 mL 时，656 nm 处络合物的吸收强度略低；偶氮胂Ⅲ用量为 2, 3, 4 mL 时，络合物在 656 nm 处的吸光度相当。随着偶氮胂Ⅲ用量的增加，显色剂本身的吸光度增大。当加入 4 mL 偶氮胂Ⅲ时，曲线峰值呈现不光滑状态，经 50 次试验检验，是由于吸光度过大出现的不稳定状况。鉴于显色剂本身的吸光度随偶氮胂Ⅲ用量的增加而增大，这可能会导致 656 nm 处的吸光度略有增大。因此，在偶氮胂Ⅲ分别加入 2, 4 mL 时，对 5 mg·L⁻¹ 的 Ce 元素含量进行测试，同时用 ICP-AES 法进行验证，当加入 4 mL 偶氮胂Ⅲ时，分光光度法所检测的结果 5.1 mg·L⁻¹，略高于加入 2 mL 偶氮胂Ⅲ时的结果 5.01 mg·L⁻¹，ICP-AES 法测试数据与加入 2 mL 偶氮胂Ⅲ时的数据吻合。因此氯乙酸/氢氧化钠加入 2 mL、偶氮胂Ⅲ加入 2 mL 时比较理想。

2.4 分光光度法与 ICP-AES 法比较实验

为了验证紫外分光光度法在最佳实验条件下的可

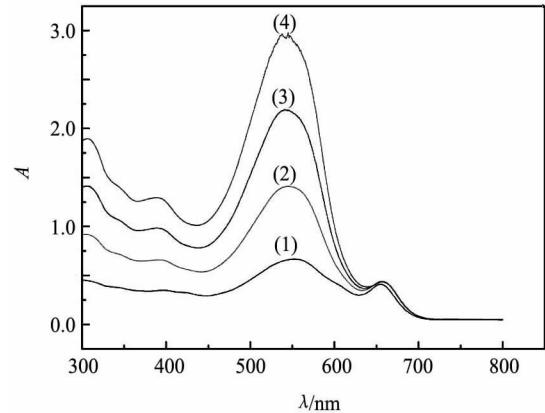


图 5 偶氮胂Ⅲ加入量对吸光度的影响

Fig. 5 Effect of Arsenazo III on absorbance

- (1) 1 mL of Arsenazo III;
- (2) 2 mL of Arsenazo III;
- (3) 3 mL of Arsenazo III;
- (4) 4 mL of Arsenazo III

行性, 分别对 Nd, Sm, Gd, Y, Yb 进行检测, 配置 25, 15, 10, 2.5 mg·L⁻¹ 的标准溶液, 最佳条件为: 0.5 g·L⁻¹ 偶氮胂Ⅲ加入量为 2 mL, 氯乙酸/氢氧化钠缓冲液加入量为 2 mL, Nd 的最佳 pH 值为 3.0~3.9, Sm 的最佳 pH 值为 2.6~3.5, Gd 的最佳 pH 值为 2.7~3.9, Y 的最佳 pH 值为 3.2~3.8, Yb 的最佳 pH 值为 3.2~4.3。用已知浓度为 8 mg·L⁻¹ 的样品进行测试, 同一测试样品连续测试 6 次, 进行精密度实验(表 2)。通过精密度实验发现, RSD 值均小于 5%, 证明该方法可行。同时对分光光度法与 ICP-AES 法结果进行比较, 如表 3 所示, 分光光度法测试数据与 ICP-AES 法测试数据基本吻合, 因此, 在氯乙酸缓冲体系下可以用分光光度法快速准确地进行单一稀土含量测定。

表 2 分光光度法的精密度实验

Table 2 Precision test of UV

Experimental times	Experimental values/(mg·L ⁻¹)				
	Nd	Sm	Gd	Y	Yb
1	8.01	8.02	8.00	8.01	7.99
2	8.02	8.03	7.98	8.02	8.01
3	8.00	8.01	8.01	8.01	8.01
4	8.01	8.02	7.98	8.00	8.00
5	8.02	8.00	7.99	8.01	8.01
6	7.99	8.01	7.99	8.02	8.00
Average value/(mg·L ⁻¹)	8.01	8.02	7.99	8.01	8.00
S [*] / × 10 ⁻³	11.7	10.5	11.7	7.53	8.16
RSD** / %	0.15	0.13	0.15	0.09	0.10

* S denote standard deviation; ** RSD denote relative standard deviation

表 3 分光光度法与 ICP-AES 法的比较

Table 3 Comparison of spectrophotometry and ICP-AES

Elements	Spectrophotometry/(mg·L ⁻¹)	ICP-AES/(mg·L ⁻¹)
Nd	8.01	8.01
Sm	8.02	8.00
Gd	7.99	7.98
Y	8.01	8.00
Yb	8.00	8.01

3 结 论

通过对氯乙酸/氢氧化钠、甲酸/氢氧化钠、乙酸/乙酸钠缓冲体系对灵敏度影响的考察, 发现氯

乙酸缓冲体系的灵敏度较高且稳定性好。在 25 mL 容量瓶中, 考察氯乙酸(pH 值为 2.6) 用量、偶氮胂Ⅲ(浓度为 0.5 g·L⁻¹) 用量对吸光度的影响, 当氯乙酸、偶氮胂Ⅲ用量分别为 2 mL 时, 摩尔吸收系数最大。在氯乙酸缓冲体系下, 考察 pH 值对摩尔吸收系数的影响, 得到了稀土元素测定的最佳 pH 值及稳定的摩尔吸收系数。采用氯乙酸缓冲体系, 氯乙酸用量为 2 mL, 偶氮胂Ⅲ用量为 2 mL, 对单一稀土元素含量进行检测, 其结果与 ICP-AES 法测试结果基本吻合, 可以简捷快速地测定稀土元素总量。

参考文献:

- [1] Zhao J, Bai Y, Li D, Li W. Extraction of rare earths (III) from nitrate medium with Di-(2-ethylhexyl) 2-ethylhexyl phosphonate and synergistic extraction combined with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-1-pyrazolone-5 [J]. Sep. Sci. Technol., 2006, 41(13): 3047.
- [2] Savvin S B. Analytical use of arsenazo III: Determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements [J]. Talanta, 1961, 8(9): 673.
- [3] Gladilovich D B, Kubáč V, Sommer L. Determination of the sum of rare-earth elements by flow-injection analysis with Arsenazo III, 4-(2-pyridylazo) resorcinol, Chrome Azurol S and 5-bromo-2-(2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol spectrophotometric reagents [J]. Talanta, 1988, 35(4): 259.
- [4] Savvin S B, OHIO. F T D W-P A. Arsenazo III: Methods of Photometric Determination of Actinide Elements [M]. OHIO: Defense Technical Information Center, 1968. 176.
- [5] Ivanov V M, Ermakova N V. Optical and chromaticity characteristics of arsenazo III complexes of rare-earth elements [J]. J. Anal. Chem., 2001, 56(6): 519.
- [6] Blanco M, Coello J, Gené J, Iturriaga H, Maspoch S. Diode array detectors in flow injection analysis. Simultaneous determination of rare earth metals with Arsenazo III [J]. Fresenius J. Anal. Chem., 1990, 338(7): 831.
- [7] 沈含熙, 凌蓉. 稀土-偶氮胂Ⅲ-铜-邻菲罗啉混合

- 多核配合物显色反应的研究 [J]. 中国稀土学报 , 1990 , 8(4) : 354.
- Shen H X , Ling R. Study on chromogenic reaction with rare earths-arsenazo III-copper-phenanthroline mixed polynuclear complexes [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths , 1990 , 8(4) : 354.
- [8] 沈含熙, 吴 兰. 变色酸双偶氮试剂与稀土元素 β 型共显色效应的研究 [J]. 痕量分析 , 1989 , (4) : 39.
- Shen H X , Wu L. Studies on the β -type coccolouration effect for rare earths with bisazochromotropic acid reagents [J]. Traceanalysis , 1989 , (4) : 39.
- [9] 王 勇, 于秀兰, 舒 燕, 张丽清. 偶氮胂类稀土显色剂及其在光度分析中的应用 [J]. 稀有金属与硬质合金 , 2007 , (2) : 31.
- Wang Y , Yu X L , Shu Y , Zhang L Q. Review and applications of arsenazo RE developer in photometric analysis [J]. Rare Metals and Cemented Carbides , 2007 , (2) : 31.
- [10] 于秀兰, 王之昌. 偶氮胂类稀土显色剂及其在光度分析中的应用 [J]. 稀有金属与硬质合金 , 2006 , (3) : 39.
- Yu X L , Wang Z C. Azo-phosphor RE developer and its application in photometric analysis [J]. Rare Metals and Cemented Carbides , 2006 , (3) : 39.
- [11] 李北罡. 偶氮胂-III-稀土显色反应的双波长分光光度法研究 [J]. 中国稀土学报 , 2002 , (z3) : 181.
- Li B G. Dual-wavelength spectrophotometric determination on color reaction of rare earth with arsenazo III [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths , 2002 , (z3) : 181

Research on Buffer Solution of Chloroacetic Acid in Rare Earth Detection

Zhang Yanhui , Du Ruobing , Wang Zhenxing , Lu Renjie , Mao Tingting , Xiao Jichang^{*} (Key Laboratory of Organofluorine Chemistry , Shanghai Institute of Organic Chemistry , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200032 , China)

Abstract: The chloroacetic acid/sodium hydroxide buffer system was applied in the determination of rare earth by photometric analysis. With Arsenazo III as chromogenic reagent , the sensitivity of various buffer systems was explored , including chloroacetic acid/sodium hydroxide , formic acid/sodium hydroxide and

Key words: chloroacetic acid; spectrophotometry; rare earths

acetic acid/sodium acetate. The optimal conditions for the determination of lanthanide ions in chloroacetic acid were found and the corresponding molar absorptivities , were calculated. The results of photometric analysis which can be determined simply and quickly , were agree with the data of ICP-AES.