

偶氮氯膦-mA 褪色光度法测定稀土中的铈含量 Spectrophotometric Determination of Cerium in Rare Earth by Chlorophosphonazo-mA

陶慧林

TAO Hui-lin

(桂林工学院材料与化学工程系, 广西桂林 541004)

(Department of Material and Chemical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要:用偶氮氯膦-mA 褪色光度法测定稀土中微量铈的含量,研究铈(IV)氧化偶氮氯膦-mA(CPA-mA)的褪色反应条件。结果表明,体系最大吸收波长在545nm处;在H₂SO₄介质中,铈(IV)量在0~3.2mg/L范围与偶氮氯膦-mA的褪色程度呈良好的线形关系,表观摩尔系数为 $\epsilon_{545} = 1.30 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,相关系数 $\gamma = 0.9989$ 。本方法应用于稀土氧化物中铈的测定,结果与原值相符,6次测定的RSD小于4.3%,平均加标回收率为97%~104%。

关键词:铈 稀土 偶氮氯膦-mA 褪色光度法

中图分类号:O657.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9164(2006)01-0040-03

Abstract: Based on the decoloring reaction of CPA-mA with cerium(IV) in H₂SO₄ medium, a new method for the determination of micro amount cerium is developed. The maximum absorption is at 545 nm. Beer's law is obeyed in a concentration rang of 0 to 3.2mg/L of cerium. Its molar absorptivity is $1.30 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The method has been applied to the determination of cerium in rare earth oxides with satisfactory results.

Key words: cerium, rare earth, chlorophosphonazo-mA (CPA-mA), decoloring spectrophotometry

由于稀土元素化学性质十分相似,因此稀土分析是无机分析中最困难最复杂的课题之一,尤其是单一稀土元素的分析。常用于测定微量铈的方法有甲胍法和8-羟基喹啉法,前者显色后有色溶液极不稳定,最大吸收波长不在可见光区,灵敏度也不高($\epsilon_{340} = 4.7 \times 10^3$);而后者操作烦琐,不利于铈的测定^[1]。利用铈(IV)的强氧化性对部分有机显色剂具有氧化褪色的特点,进行微量铈(IV)的测定已有报道^[2~7]。本文研究铈(IV)氧化偶氮氯膦-mA(CPA-mA)的褪色反应条件,并借此建立一种新的测定微量铈的分光光度法。实验表明,在H₂SO₄介质中,该方法具有简便、快速、准确、选择性好的特点,应用于稀土氧化物中铈的测定,相对标准偏差 $\leq 4.3\%$ ($n = 6$),平均加标回收率为97%~104%。

1 实验材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

仪器722型分光光度计(上海第三分析仪器厂生产)。

铈标准溶液: $10 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ($0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H₂SO₄介质); CPA-mA溶液: $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; H₂SO₄溶液: $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.2 实验方法

准确取适量铈标准溶液于25ml容量瓶中,加入6.0ml H₂SO₄溶液($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 6.0ml CPA-mA溶液($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),用水稀释至刻度,摇匀。在沸水浴中加热2min,取下,流水冷却至室温。于波长545nm处,用1cm比色皿,以水为参比,分别测定试剂空白和褪色溶液的吸光度A₁和A₂,并计算 $\Delta A, \Delta A = A_1 - A_2$ 。

收稿日期:2005-07-19

修回日期:2005-08-12

作者简介:陶慧林(1961-),女,广西贺州人,副教授,主要从事分析化学专业工作。

2 结果与分析

2.1 吸收光谱

在490~580nm波长处测定试剂空白和褪色溶液的吸收曲线如图1所示。从图1可以看出,不同体系的最大吸收波长均在545nm。因此本文选择测量波长为545nm。

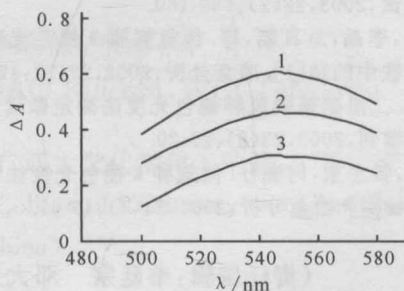


图1 吸收曲线

Fig.1 Absorption curves

1. CPA-mA/H₂O; 2. CPA-mA-40μgCe(IV)/H₂O;

3. CPA-mA-80μgCe(IV)/H₂O

2.2 反应条件的选择

2.2.1 反应介质及酸浓度

分别用HNO₃、HCl、H₃PO₄和H₂SO₄作为介质进行试验的结果表明,在H₃PO₄和HCl介质中,体系褪色程度不明显(ΔA值较小);在HNO₃介质中体系褪色较明显(ΔA值较大),但重现性差,线性范围窄。而在硫酸介质中,体系的灵敏度最高,线性范围宽且具有良好的线性关系。表1结果表明,0.2mol·L⁻¹硫酸的用量在4.0~8.0ml之间体系ΔA最大且基本恒定。本文选用6.0ml 0.2mol·L⁻¹硫酸作为反应介质。

表1 H₂SO₄用量对体系(ρ_{Ce}=1.6mg/L)吸光度的影响

Table 1 The effects of H₂SO₄ volume on A

V _{H₂SO₄} (ml)	ΔA	V _{H₂SO₄} (ml)	ΔA	V _{H₂SO₄} (ml)	ΔA
2.0	0.128	5.0	0.150	8.0	0.148
3.0	0.140	6.0	0.148	9.0	0.138
4.0	0.146	7.0	0.151		

2.2.2 CPA-mA用量

由表2可知,1.0×10⁻⁴mol·L⁻¹CPA-mA加入量在5.0~7.0ml时,体系ΔA最大且基本不变。本文采用6.0ml CPA-mA溶液。

表2 CPA-mA用量对体系(ρ_{Ce}=1.6mg/L)吸光度的影响

Table 2 The effects of CPA-mA volume on A

V _{CPA-mA} (ml)	ΔA	V _{CPA-mA} (ml)	ΔA	V _{CPA-mA} (ml)	ΔA
3.0	0.138	6.0	0.148	9.0	0.126
4.0	0.150	7.0	0.150		
5.0	0.146	8.0	0.139		

2.2.3 温度

实验表明,水浴温度在20~100℃时,随着温度的升高,体系的ΔA也随着增大。本文选择在沸水浴(100℃)中进行。

2.2.4 反应时间和稳定性

在沸水浴中铈(IV)氧化CPA-mA的褪色反应在1~3min完成,此时ΔA值最大且恒定,褪色溶液的吸光度值在4h内基本稳定。本文选择在沸水浴中加热2min,流水冷却后进行测定。

2.3 工作曲线和摩尔吸光系数

按实验方法,分别取0,5μg,10μg,15μg,20μg,30μg,40μg,60μg,80μg,100μg铈标准溶液于25ml容量瓶,测定各吸光度差值,绘制工作曲线。结果表明,铈(IV)量在0~3.2mg/L呈线性关系,其回归方程为:ΔA=0.0037c+0.0018,式中c为25ml溶液中铈的微克数,相关系数γ=0.9989,表观摩尔吸光系数ε₅₄₅=1.30×10⁴L·mol⁻¹·cm⁻¹。

2.4 共存离子的影响

在实验条件下,测定40μg铈(IV)的结果表明,相对误差小于±5%时下列共存离子(mg)不干扰铈的测定:K⁺、Na⁺、NH₄⁺(>100);Mg²⁺、Ca²⁺、Zn²⁺、SiO₃²⁻、Se⁴⁺、Br⁻(85);F⁻、Cl⁻、PO₄³⁻(15);Ag⁺、NO₃⁻、Cu²⁺(8);Sn²⁺、Ti³⁺(5);W(VI)、Ba²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺(1.2);Ni²⁺、Hg²⁺(0.6);Al³⁺、Bi³⁺(0.45);V(V)、Mo(VI)(0.3);Fe³⁺(0.16);Mn²⁺(0.03);Cr³⁺(0.02)。说明锰和铬的含量转高时,将干扰测定,因此如果试样中含锰和铬,则在测定前必须除去,否则影响分析结果。

3 实例分析

3.1 样品预处理

准确称取0.1~0.5g稀土氧化物(桂林地质矿产研究院分析测定中心提供)于烧杯中,加2gK₂SO₄,3~4ml浓硫酸,盖上表面皿,加热至试样溶解完全,冷却后加50ml水,1~2ml 10g·L⁻¹AgNO₃溶液,2~3g(NH₄)₂S₂O₈摇匀,继续加热至小气泡消失后发生大气泡持续2~3min,使过量的(NH₄)₂S₂O₈分解。取下,冷却后移入100ml容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。

3.2 样品测定

准确取适量待测溶液于25ml比色管中,按实验方法进行测定,同时做样品标准加入回收试验的结果列于表3。由表3可知,本实验方法用于稀土氧化物中铈测定的结果与原值相符,6次测定的RSD值小于4.3%。平均加标回收率为97%~104%。说明本方法的准确度和精密度均较好。

表3 样品分析结果

Table 3 Analytical results of cerium in samples

样品 Sample	原含量 Content (%)	测定值 Measured value(%)						RSD (%)	本底值 Original (μg)	加入量 Added (μg)	测得量 Measured amount(μg)			平均 回收率 Average recovery rate(%)	
		1	2	3	4	5	6				平均值 Average	1	2		平均值 Average
1	0.24	0.228	0.250	0.240	0.250	0.226	0.240	0.239	4.3	28	20	47.2	47.6	47.4	97
2	0.46	0.462	0.474	0.440	0.435	0.426	0.440	0.446	4.1	37	20	58	57.6	57.8	104

参考文献:

[1] 张孙玮,吴水生,刘绍璞. 有机试剂在分析化学中的应用[M]. 北京:科学出版社,1983:183.
 [2] 陶慧林,钟福新,张成. 铈与氯代磺酞 S 的氧化褪色反应及应用[J]. 广西化工,1998,27(3):46-49.
 [3] 汪效祖,于文涛,姚成,等. 氧化罗丹明 B 褪色分光光度法测定微量铈[J]. 南京化工大学学报,1998,20(增刊):56-58.
 [4] 黄典文,张宁. 甲基绿显色分光光度法测定微量铈[J].

岩矿测试,2003,22(2):158-160.

[5] 邹本义,李晶,王日朝,等. 偶氮氮磷 III 褪色光度法测定球墨铸铁中的铈[J]. 冶金分析,2002,22(5):47-48.
 [6] 王玉宝. 二溴硝基偶氮磷褪色光度法测定微量铈[J]. 高师理科学刊,2003,23(3):27-29.
 [7] 夏畅斌,黄念东,何湘柱. 偶氮磷 III 褪色光度法测定煤灰中微量铈[J]. 冶金分析,2004,24(4):49-51.

(责任编辑:韦廷宗 邓大玉)

(上接第36页 Continue from page 36)

(CDCl₃): 0.82(3H, d, J=2.76, 3-O-rha, -CH₃), 1.13(3H, d, J=2.71, 7-O-rha, -CH₃), 6.46(1H, d, J=1.92, H-6), 6.80(1H, d, J=1.92), H-8, 6.94(2H, d, J=8.68, H-3', 5'), 7.79(2H, d, J=8.68, H-2', 6'), 10.29(1H, s, OH-4'), 12.61(1H, s, OH-5).

经过 FAB-MS、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 分析,可以推断化合物 I 的结构式为山奈酚-3,7-O-α-L-二鼠李糖甙。

1.7.2 化合物 II 的结构鉴定

化合物 II 为淡黄色粉末;IR(KBr)cm⁻¹: 3425(-OH); 2932(-CH₂-), 1655(-C=O), 1600, 1493, 1452, 为芳环的特征吸收。FAB-MS: 621(M⁺+1), 知化合物 II 的分子量为620, 即化合物 II 的分子式为 C₂₇H₃₀O₁₆。¹³C-NMR (DMSO): 156.6(C-2), 133.9(C-3), 178.4(C-4), 161.4(C-5), 99.9(C-6), 162.0(C-7), 94.9(C-8), 158.3(C-9), 106.2(C-10), 121.7(C-1'), 115.6(C-2'), 145.7(C-3'), 149.1(C-4'), 116.2(C-5'), 121.0(C-6'); 3-Glu: 101.2, 74.7, 76.9, 70.2, 78.0, 61.4; 7-Rha: 99.9, 70.5, 70.7, 71.6, 70.4, 17.9。¹H-NMR (CDCl₃): 1.12(3H, d, 7-O-rha, -CH₃), 5.56(1H, brs, 7-O-rha, H-1), 5.48(1H, d, 3-O-glu, H-1), 6.45(1H, d, H-6), 6.83(1H, d, H-8), 6.89(1H, d, H-5'), 12.50(1H, s, OH-5)。

经过 FAB-MS、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 分析,可以推断化合物 II 为槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖7-O-α-L-鼠李糖甙。

2 结论

实验结果表明,罗汉果叶含有2种黄酮甙。分别

是:山奈酚-3,7-O-α-L-二鼠李糖甙和槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖7-O-α-L-鼠李糖甙。

参考文献:

[1] 李典鹏,张厚瑞. 广西特产植物罗汉果的研究与应用[J]. 广西植物,2000,20(3):270-276.
 [2] Tsurtematsu T, Shigenobu A. Study on the constituents from fruits of *Momordica grosvenori* [J]. J Pharm (Japan), 1983, 103: 1151-1173.
 [3] 陈全斌,义祥辉,扬瑞云,等. 不同生长周期的罗汉果鲜果中甜甙 V 和总黄酮含量变化规律研究[J]. 广西植物, 2005, 25(3): 274-277.
 [4] 余丽娟,陈全斌,义祥辉,等. 高效液相色谱法制备罗汉果甜甙 V 标准品[J]. 色谱, 2003, 21(4): 397-399.
 [5] 陈全斌,陈海燕,李俊,等. RP-HPLC 法测定罗汉果多糖的相对分子质量[J]. 中草药, 2003, 34(12): 1075-1076.
 [6] 斯建勇,常琪,等. 鲜罗汉果中黄酮甙的分离及结构鉴定[J]. 药学学报, 1994, 29(2): 114-120.
 [7] 陈全斌,杨瑞云,义祥辉,等. RP-HPLC 法测定罗汉果鲜果及甜甙中总黄酮含量[J]. 食品科学, 2003, 24(5): 133-135.
 [8] 陈全斌,汤桂梅,义祥辉. 罗汉果块根淀粉的提取及其性质研究[J]. 食品科学, 2002, 23(4): 37-41.
 [9] 陈全斌,汤桂梅,徐庆,等. 罗汉果块根中药用成份提取及其药理初探[J]. 化学世界, 2003, 44(1): 21-23.
 [10] 陈全斌,程忠泉,义祥辉. 罗汉果种仁油脂的提取及其性质研究[J]. 食品科学, 2004, 12(2): 25-27.
 [11] 陈全斌,杨建香,程忠泉. RP-HPLC 法测定罗汉果叶中总黄酮含量[J]. 广西科学, 2005, 12(1): 43-45.

(责任编辑:邓大玉)