

# 高浓度锆共存下的镧分光光度测定

吴彩云, 杨晓峰\*, 庞明丽, 陈志萍, 侯梦雪

(中北大学理学院, 山西太原 030051)

**摘要:**依据  $\text{H}_2\text{O}_2$  优先和  $\text{Zr}^{4+}$  络合的原理, 以偶氮胂 III 为显色剂, 建立了  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  共存下  $\text{La}^{3+}$  含量的分光光度测试方法。结果显示, 在高质量浓度  $\text{Zr}^{4+}$  存在下, 以  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的体积比为 9:1 的溶液为溶剂, 可实现对  $\text{Zr}^{4+}$  的掩蔽; 在最佳实验条件下,  $\text{La}^{3+}$  离子工作曲线方程式为:  $A = 0.3969c + 0.03954$ , 相关系数  $R = 0.9991$ , 线性范围为  $0.2 \sim 1.6 \mu\text{g}/\text{mL}$ , 回收率在  $100\% \sim 101\%$  之间。

**关键词:**分光光度法;  $\text{La}^{3+}$  含量;  $\text{Zr}^{4+}$  含量

中图分类号: 0657.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)12-0206-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.12.050

## Spectrophotometric detection of lanthanum accompanied by high concentration of zirconium

WU Cai-yun, YANG Xiao-feng\*, PANG Ming-li, CHEN Zhi-ping, HOU Meng-xue

(School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** On account of  $\text{H}_2\text{O}_2$  preferentially complexing with  $\text{Zr}^{4+}$ , a new spectrophotometric detection method is established to determine the content of  $\text{La}^{3+}$  accompanied by  $\text{Zr}^{4+}$ . In this method, arsenazo III is used as chromogenic reagent. The results reveal that  $\text{Zr}^{4+}$  is efficiently sheltered by using a solution that the volume ratio of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  is 9:1, with the presence of high concentration of  $\text{Zr}^{4+}$ . Under the optimum experimental conditions, the working curve equation for lanthanum ions is  $A = 0.3969c + 0.03954$  ( $c: \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ), with a correlation coefficient of 0.9991. The relationship between concentration and absorption for lanthanum ions is linear in the range of  $0.2 \sim 1.6 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , and the recovery rate is between 100% and 101%.

**Key words:** spectrophotometry; concentration on zirconium ions; content of lanthanum ions

$\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  基二元或多元复合氧化物功能陶瓷材料具有耐高温、抗烧结、高耐磨等性能。广泛应用于固体电解质、负载催化剂、燃气发电机等领域<sup>[1]</sup>。如  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  用作四元储氧材料<sup>[2]</sup>;  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  用作热障涂层陶瓷层材料<sup>[3]</sup>。该类复合氧化物中金属离子含量的测定对于其合成指导和性能分析具有重要的意义。目前,  $\text{La}^{3+}$  含量的测定方法主要有分光光度法<sup>[4-5]</sup>、X 射线荧光光谱法<sup>[6-7]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[8]</sup>、IPC-MS 法<sup>[9-10]</sup> 和 ICP-AES 法<sup>[11]</sup> 等。其中 X 射线荧光光谱法、原子吸收光谱法、IPC-MS 法和 ICP-AES 法等仪器昂贵, 需特定的实验设备, 测试成本高, 不适合常规分析和推广普及。分光光度法具有选择性高、准确度高和适用

浓度范围广等特点。吴俊等<sup>[12]</sup> 以偶氮胂 III 为显色剂, 同时加入  $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD) 增敏剂, 以提高方法的灵敏度, 建立了紫外-可见光谱法测定微量  $\text{La}^{3+}$  的方法。刘玉玲等<sup>[13]</sup> 以甲基红为显色剂, 在  $\text{pH} = 3.5$  的  $\text{HAc}$ - $\text{NaAc}$  缓冲溶液中,  $\text{La}^{3+}$  与甲基红的络合物被萃取到聚乙二醇 2000 (PEG) 相中, 建立了非共价作用双水相萃取分光光度测定  $\text{La}^{3+}$  含量的方法, 使体系的准确度得到改善。但是这些方法的建立都是基于  $\text{La}^{3+}$  与有机试剂发生络合反应。在  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  共存的情况下测定  $\text{La}^{3+}$  含量尚未有文献报道。

笔者根据  $\text{H}_2\text{O}_2$  优先和  $\text{Zr}^{4+}$  络合实现对  $\text{Zr}^{4+}$  的掩蔽这一原理。以偶氮胂 III 为显色剂, 建立了在高

收稿日期: 2017-06-08

基金项目: 山西省自然科学基金会(2015011025); 山西省高校“131”领军人才项目(2016); 山西省留学人员科技活动择优资助项目(2016); 纳米功能复合材料山西省重点实验室开放基金(NFCM201606)

作者简介: 吴彩云(1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向为固体电解质合成及其应用, 1013983911@qq.com; 杨晓峰(1976-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为无机/有机功能材料制备及性能, 通讯联系人, xiaofengyang2008@126.com。

质量浓度  $Zr^{4+}$  共存下  $La^{3+}$  含量的分光光度测试法, 并对该方法的准确度和灵敏度进行了分析。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

硝酸镧( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ )、氯化锆( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ )、偶氮胂Ⅲ, 均为分析纯, 阿拉丁试剂生产; 浓盐酸, 分析纯, 天津市申泰化学试剂有限公司生产; 30%双氧水( $H_2O_2$ ), 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司生产。

UV-2300 紫外-可见分光光度计, 上海天美仪器有限公司生产。

### 1.2 储备液的配制

$La^{3+}$  储备液: 准确称取在  $70^\circ C$  下真空干燥 6 h 并冷却到室温的  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  0.3138 g, 用蒸馏水溶解并定容至 100 mL 容量瓶, 配成 1 mg/mL  $La^{3+}$  溶液, 稀释为 0.1 mg/mL  $La^{3+}$  储备液。

$Zr^{4+}$  储备液: 准确称取  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  0.3530 g, 用 2 mol/L 盐酸于  $50^\circ C$  水浴溶解 10 min, 并冷却至室温, 转移至 100 mL 容量瓶, 并用蒸馏水定容, 配成 1 mg/mL  $Zr^{4+}$  溶液, 稀释为 0.02 mg/mL  $Zr^{4+}$  储备液。

偶氮胂Ⅲ溶液: 准确称取 0.05 g 偶氮胂Ⅲ, 用蒸馏水溶解并定容到 100 mL 容量瓶中, 配成 0.5 mg/mL 的溶液。

### 1.3 溶液吸光度的测试

量取一定体积的  $La^{3+}$ 、 $Zr^{4+}$  混合溶液, 置于 10 mL 的容量瓶中, 加入 1 mL 30%  $H_2O_2$  和 600  $\mu L$  0.5 mg/mL 偶氮胂Ⅲ溶液, 再用蒸馏水定容, 以  $La^{3+}$ 、 $Zr^{4+}$  混合的  $H_2O_2$  水溶液 ( $V(H_2O):V(H_2O_2)=9:1$ ) 为试剂空白作参比, 测定其吸光度。

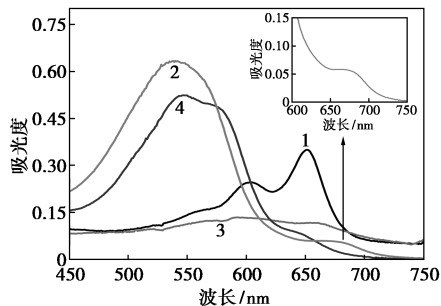
## 2 结果与讨论

### 2.1 $Zr^{4+}$ 对 $La^{3+}$ 测定的影响

为了考察  $Zr^{4+}$  对  $La^{3+}$  与偶氮胂Ⅲ配合物吸光性质的影响, 以偶氮胂Ⅲ为显色剂, 蒸馏水为溶剂, 分别配制  $La^{3+}$  溶液 (0.6  $\mu g/mL$ )、 $Zr^{4+}$  溶液 (0.6  $\mu g/mL$ )、 $Zr^{4+}$  与  $La^{3+}$  混合溶液 (0.27  $\mu g/mL$   $Zr^{4+}$ 、0.6  $\mu g/mL$   $La^{3+}$ ) 和偶氮胂Ⅲ溶液 (25  $\mu g/mL$ ), 并用分光光度法分别测定其吸光度, 结果如图 1 所示。

由图 1 可看出,  $La^{3+}$  和偶氮胂Ⅲ络合物的特征吸收峰在 653 nm 处, 与文献 [14] 中的报道相一致。 $Zr^{4+}$  和偶氮胂Ⅲ络合物的特征吸收峰在 676 nm 处

(见图 1 的插图), 与  $La^{3+}$  和偶氮胂Ⅲ络合物的特征吸收波长相差 23 nm。偶氮胂Ⅲ的特征吸收峰在 550 nm 处, 与  $La^{3+}$  和偶氮胂Ⅲ络合物的特征吸收波长相差 103 nm > 60 nm, 满足显色条件。而  $La^{3+}$ 、 $Zr^{4+}$  混合溶液的吸收曲线变的较为平宽, 较纯  $La^{3+}$  的吸收曲线发生巨大的变化。因此,  $Zr^{4+}$  对  $La^{3+}$  浓度的测定有影响。



1—0.6  $\mu g/mL$   $La^{3+}$ ; 2—0.6  $\mu g/mL$   $Zr^{4+}$ ;  
3—0.27  $\mu g/mL$   $Zr^{4+}$ +0.6  $\mu g/mL$   $La^{3+}$ ;

4—25  $\mu g/mL$  偶氮胂Ⅲ; 插图为  $Zr^{4+}$  的局部放大图

图 1  $La^{3+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Zr^{4+}+La^{3+}$  和偶氮胂Ⅲ溶液的  
吸收光谱图

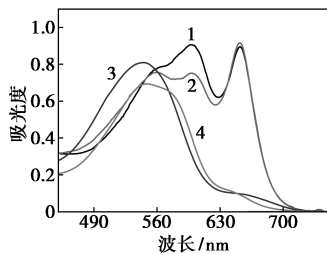
### 2.2 $La^{3+}$ 测定的条件选择— $Zr^{4+}$ 的掩蔽

由于  $La^{3+}$  的价电子构型为  $4f^0$  [15], 与外部配体轨道之间的作用很弱, 主要为静电作用; 而  $Zr^{4+}$  的价电子构型为  $4d^0$ , 较  $La^{3+}$  更易生成稳定的配合物。利用这一特点, 选取  $H_2O_2$  为配体, 通过与  $Zr^{4+}$  优先配位, 实现对  $Zr^{4+}$  的屏蔽。同时,  $H_2O_2$  作为一种过氧化物, 在过渡金属离子共存条件下可发生分解反应, 通过电子的转移 [16], 生成具有更高活性的超氧化物和羟基自由基, 与  $Zr^{4+}$  结合, 进而增强了其对  $Zr^{4+}$  的掩蔽作用。

基于上述原理, 尝试以  $H_2O_2$  水溶液 [ $V(H_2O):V(H_2O_2)=9:1$ ] 为溶剂, 分别配制偶氮胂Ⅲ (25  $\mu g/mL$ )、 $Zr^{4+}$  溶液 (0.73  $\mu g/mL$ )、 $La^{3+}$  溶液 (1.6  $\mu g/mL$ ) 和  $La^{3+}$  与  $Zr^{4+}$  混合溶液 (1.6  $\mu g/mL$   $La^{3+}$ 、0.73  $\mu g/mL$   $Zr^{4+}$ ), 并用分光光度法分别测定其吸光度, 结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 偶氮胂Ⅲ的  $H_2O_2$  水溶液的特征吸收峰在 550 nm 处, 与其在水溶液中的吸收峰位置相同, 并没有发生变化;  $Zr^{4+}$  的  $H_2O_2$  水溶液的特征吸收峰也在 550 nm 处, 与偶氮胂Ⅲ吸收峰的位置相同, 但是此处的吸光度较大, 这是由于  $Zr^{4+}$  与  $H_2O_2$  或偶氮胂Ⅲ络合形成了与偶氮胂Ⅲ特征峰相

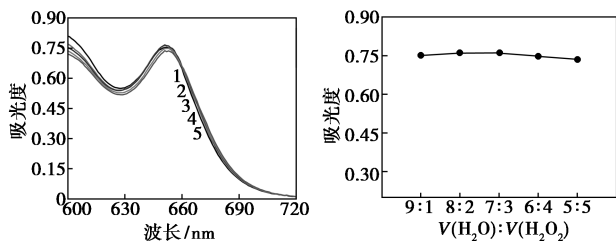
同的配合物所致,且二者在 653 nm 处的吸收曲线相交于一点。结合  $\text{La}^{3+}$  与  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Zr}^{4+}$  混合溶液的吸收曲线可见,二者在 653 nm 处的峰型完全相同,且几乎重合,可判定  $\text{Zr}^{4+}$  较  $\text{La}^{3+}$  优先与  $\text{H}_2\text{O}_2$  结合为配合物,可消除其对  $\text{La}^{3+}$  与偶氮胍 III 络合的干扰。



1—0.6 mg/mL  $\text{La}^{3+}$ ; 2—0.6 mg/mL  $\text{La}^{3+}$  + 0.27 mg/mL  $\text{Zr}^{4+}$ ;  
3—0.27 mg/mL  $\text{Zr}^{4+}$ ; 4—25 mg/mL 偶氮胍 III

图 2  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{La}^{3+}$  +  $\text{Zr}^{4+}$  和  
偶氮胍 III  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液的吸收光谱图

为了进一步考察  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量对偶氮胍 III 与  $\text{La}^{3+}$  络合物吸光度的影响,分别以 5 种不同体积分数的  $\text{H}_2\text{O}_2$  [ $V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5$ ] 为溶剂,配制  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Zr}^{4+}$  混合溶液 ( $1.6 \mu\text{g/mL La}^{3+}$ 、 $0.73 \mu\text{g/mL Zr}^{4+}$ ),并用分光光度法分别测定其吸光度,结果如图 3(a) 所示,并以水和过氧化氢的体积比为横坐标,653 nm 波长处的吸光度为纵坐标,作吸光度随体积分数的变化曲线,结果如图 3(b) 所示。



(a) 5 种体积分数的  $\text{H}_2\text{O}_2$  中  $\text{La}^{3+}$  +  $\text{Zr}^{4+}$  混合溶液的  
吸收光谱图  
(b) 5 种体积分数的  $\text{H}_2\text{O}_2$  中  $\text{La}^{3+}$  +  $\text{Zr}^{4+}$  混合溶液的  
吸光度

1—9:1; 2—8:2; 3—7:3; 4—6:4; 5—5:5

图 3 系列体积分数的  $\text{H}_2\text{O}_2$  中  $\text{La}^{3+}$  +  $\text{Zr}^{4+}$   
混合溶液的吸收光谱图

由图 3 可以看出,  $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{La}^{3+}$  混合溶液在 653 nm 处的吸光度随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  体积分数的增大没有发生变化。本实验中,选用在  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的体积比为 9:1 的溶液中测定  $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{La}^{3+}$  混合溶液中  $\text{La}^{3+}$  的含量。

### 2.3 $\text{La}^{3+}$ 络合物稳定性的考察

为了验证  $\text{La}^{3+}$  络合物的稳定时间,以蒸馏水和

30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  为溶剂 [ $V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 9:1$ ] 配制  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  混合溶液 ( $1.6 \mu\text{g/mL La}^{3+}$ 、 $0.73 \mu\text{g/mL Zr}^{4+}$ ),并用分光光度法分别测定其吸光度,结果如图 4 所示。

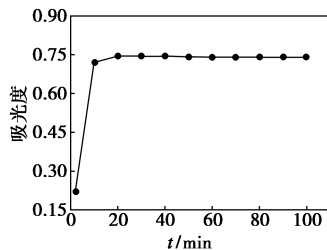
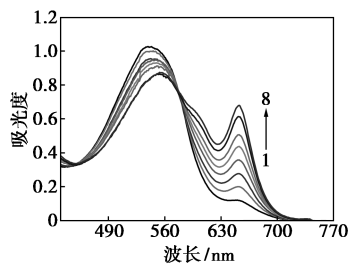


图 4  $\text{La}^{3+}$  和偶氮胍 III 络合物的稳定性

由图 4 可以看出,  $\text{La}^{3+}$  络合物吸收峰处的吸光度随着时间的增加先增大后不变,即  $\text{La}^{3+}$  和偶氮胍 III 发生络合反应 20 min 完全络合;在 20~100 min 内络合物的吸光度稳定在 0.75 左右。所以,选取 30 min 为适宜络合时间。

### 2.4 $\text{La}^{3+}$ 工作曲线的绘制

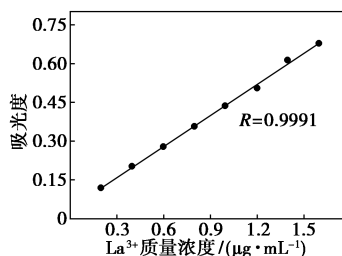
以  $\text{H}_2\text{O}_2$  的水溶液 [ $V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 9:1$ ] 为溶剂配制系列质量浓度共存  $\text{Zr}^{4+}$  ( $0.73 \mu\text{g/mL}$ ) 的  $\text{La}^{3+}$  ( $0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 \mu\text{g/mL}$  和  $1.6 \mu\text{g/mL}$ ) 混合溶液,并用分光光度法分别测定其吸光度,结果如图 5 所示。



1—0.2 mg/mL  $\text{La}^{3+}$ ; 2—0.4 mg/mL  $\text{La}^{3+}$ ; 3—0.6 mg/mL  $\text{La}^{3+}$ ;  
4—0.8 mg/mL  $\text{La}^{3+}$ ; 5—1.0 mg/mL  $\text{La}^{3+}$ ; 6—1.2 mg/mL  $\text{La}^{3+}$ ;  
7—1.4 mg/mL  $\text{La}^{3+}$ ; 8—1.6 mg/mL  $\text{La}^{3+}$

图 5  $\text{La}^{3+}$  系列浓度溶液的吸收光谱

从图 5 中可以看出,所有溶液吸收曲线的形状几乎一样,且特征吸收峰在 653 nm 处的吸光度随  $\text{La}^{3+}$  质量浓度增大而有规律的增大。在 653 nm 波长处,以  $\text{La}^{3+}$  质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标作图,绘制了  $\text{La}^{3+}$  的工作曲线,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,混合溶液中  $\text{La}^{3+}$  的质量浓度与吸光度成线性关系,其线性回归方程式为:  $A = 0.3969c + 0.03954$ ,相关性系数  $R = 0.9991$ ,线性范围在  $0.2 \sim 1.6 \mu\text{g/mL}$ 。

图6  $\text{La}^{3+}$ 的工作曲线

## 2.5 方法的准确度

利用加标回收实验检验该方法的准确度。按实验中的最佳条件对3个共存的 $\text{Zr}^{4+}$ 混合离子的不同浓度 $\text{La}^{3+}$ 溶液进行加标回收试验,计算其回收率,结果如表1所示。

表1 加标回收试验

序号	原有 $\text{La}^{3+}$ 的量/ $\mu\text{g}$	加入 $\text{La}^{3+}$ 的量/ $\mu\text{g}$	测得量/ $\mu\text{g}$	回收率/ %
1	2.5	1.0	3.51	100.29
2	5.5	1.0	6.51	100.15
3	7.5	1.0	8.50	100.00

由表1可以看出,该实验方法测定 $\text{La}^{3+}$ 的回收率在100%~101%之间,准确度高、选择性好,适用于高浓度 $\text{Zr}^{4+}$ 共存下的 $\text{La}^{3+}$ 含量测定。

## 3 结论

在 $\text{La}^{3+}$ 和 $\text{Zr}^{4+}$ 离子共存的条件下,以偶氮胂Ⅲ为显色剂,以 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的体积比为9:1的溶液为溶剂,可实现对 $\text{Zr}^{4+}$ 的掩蔽,这样未经分离即可较准确测定其混合溶液中的 $\text{La}^{3+}$ 含量。在最佳实验条件下, $\text{La}^{3+}$ 离子工作曲线方程式为: $A = 0.3969c + 0.03954$ ,相关系数 $R = 0.9991$ ,线性范围是0.2~1.6  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,回收率在100%~101%之间。

## 参考文献

- [1] 赵禹程,郭小钧,李洒,等. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 空心陶瓷粉体的制备[J].稀有金属材料与工程,2015(s1):795-798.  
[2] 刘崇石.储氧材料 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ 的制备与性能研

究[D].长沙:湖南大学,2016.

- [3] 黄志威. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 结构调控及其大块陶瓷材料的制备研究[D].杭州:浙江大学,2014.  
[4] 陈阳国,方正,宋玉梅,等.分光光度法测定镧汞齐中的镧[J].光谱实验室,2004,21(1):138-141.  
[5] Dedkova V P, Shvoeva O P, Savvin S B. Sorption-spectrophotometric determination of lanthanum, gadolinium, and ytterbium using chlorophosphonazo III on a PANF-Chel adsorbent[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2011, 66(10):937-940.  
[6] 姚强,王燕,朱宇宏,等.X射线荧光光谱法测定稀土镁合金中镧、铈和镨含量[J].理化检验:化学分册,2013,49(12):1515-1516.  
[7] Miao X. Determination of nickel and lanthanum in nickel-based catalyst by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Petrochemical Technology, 2012, 41(5):592-596.  
[8] 严方,高文苗,罗文平,等.原子吸收法测定催化剂中的镧含量[J].中国测试,2009,35(1):81-83.  
[9] Pedreira W R, Sarkis J E S, Rodrigues C, et al. Determination of trace amounts of the rare elements in high pure lanthanum oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (HRICP-MS) and high-performance liquid chromatography (HPLC) techniques[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 344:17-20.  
[10] Fujimori E, Hayashi T, Inagaki K, et al. Determination of lanthanum and rare earth elements in bovine wholeblood reference material by-ICP-MS after coprecipitation preconcentration with heme-iron as coprecipitant[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 1999, 363(3):277-282.  
[11] 王寿虹,李小军.ICP-AES法测定氧化镧铈共沉淀物中各稀土元素含量[C].全国稀土分析化学学术报告会,2001.  
[12] 吴俊,顾颖,朱霞石. $\beta$ -环糊精增敏紫外可见光谱法测定稀土元素镧[J].分析仪器,2008(3):47-51.  
[13] 刘玉玲,卓馨,王聪.非共价作用双水相萃取分光光度法测定镧[J].光谱实验室,2012,29(1):236-239.  
[14] 张立科,张新海,付冰冰,等.曲拉通X-100与 $\beta$ -环糊精协同增敏-偶氮胂Ⅲ-分光光度法测定镧(Ⅲ)[J].理化检验:化学分册,2010,46(12):1404-1406.  
[15] 岳红,西北工业大学.无机化学[M].西安:西北工业大学出版社,2015:440.  
[16] Fidalgo A B, Dahlgren B I, Brinck T, et al. Surface reactions of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  in aqueous systems containing  $\text{ZrO}_2$ [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(3):1069-1014. ■