

高质量浓度镧共存下的锆分光光度测定

庞明丽¹, 杨晓峰^{1*}, 陈志萍¹, 李庆¹, 张海丽¹, 吴彩云¹, 郭灵灵²

(1. 中北大学理学院, 山西太原 030051; 2. 太原四中, 山西太原 030009)

摘要: 根据高酸度溶液中偶氮胂Ⅲ优先和 H⁺ 络合的原理, 以偶氮胂Ⅲ为显色剂, 2.0 mol/L 盐酸为溶剂, 建立了高质量浓度 La³⁺ (La³⁺ 和 Zr⁴⁺ 的浓度比大于 1.5) 共存条件下 Zr⁴⁺ 的分光光度测试方法。结果显示, 在高质量浓度 La³⁺ 存在下, 以大于 0.3 mol/L 盐酸为溶剂, 可实现对 La³⁺ 的屏蔽; 且当盐酸浓度为 2.0 mol/L 时, 灵敏度最大。在最佳的实验条件下, 锆离子的工作曲线方程式为: $A = 0.10114C - 0.00117$, 相关性系数 $R = 0.9997$, 线性范围为 0.4 ~ 2.4 μg/mL。该方法简单易行, 准确度高。

关键词: 分光光度法; 高质量镧离子; 锆离子含量; 酸度

中图分类号: O657.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)09-0201-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.09.050

Spectrophotometric determination of zirconium with high mass concentration of lanthanum

PANG Ming-li¹, YANG Xiao-feng^{1*}, CHEN Zhi-ping¹, LI Qing¹, ZHANG Hai-li¹,
WU Cai-yun¹, GUO Ling-ling²

(1. North university of China School of Science, Taiyuan 030051, China;

2. The Fourth Middle School of Taiyuan, Taiyuan 030009, China)

Abstract: Based on the principle that the azoarsenic III is priority to coordinating with H⁺ in the solution with high acidity, spectrophotometry determination of Zr⁴⁺ is performed in presence of high La³⁺ concentration (with the ratio of La³⁺ to Zr⁴⁺ higher than 1.5). The results show that La³⁺ is effectively screened when the concentration of hydrochloric acid is higher than 0.3 mol/L. Meanwhile, when the hydrochloric acid concentration reaches 2.0 mol/L, the chromogenic reaction between Zr⁴⁺ and azoarsenic III exhibits the highest sensibility. Under the optimum experimental conditions, the working curve equation for zirconium ions is $A = 0.10114C - 0.00117$, with a correlation coefficient 0.9997. The relationship of concentration and absorption for zirconium ions is linear in the range of 0.4 ~ 2.4 μg/mL. The method is simple and highly accurate.

Key words: spectrophotometry; high concentration lanthanum ions; content of zirconium ions; acidity

锂镧锆复合氧化物 (Li₇La₃Zr₂O₁₂, LLZO) 是一种石榴石型固体电解质, 其中 Zr⁴⁺ 处于八面体中心, 是骨架结构中不可或缺的一部分。该八面体和 La³⁺ 处于中心的十二面体形成锂离子传输通道。LLZO 中锆的质量分数直接影响固体电解质的骨架结构和锂离子传输通道, 进而影响 LLZO 的离子导电性能。因此, 对该类固体电解质中锆的质量分数进行定量分析显得尤为重要。在 LLZO 中, La³⁺ 和 Zr⁴⁺ 的摩尔比为 1.5; 在高质量浓度 La³⁺ 共存条件下, 选择适合测定 Zr⁴⁺ 摩尔含量的方法至关重要。目前, 锆质量分数的分析方法主要有 EDTA 络合滴定法^[1]、标准苦杏仁酸重量法^[2]、极谱法^[3]、ICP-AES 法^[4-5] 和分光光度法^[6] 等。EDTA 络合滴定法较适合于测定纯锆盐中的锆的质量分数; 标准苦杏仁酸重量法和极谱法适合于测定合金中的锆的质量分数; ICP-AES 法可以测定多种物质中的锆的质量

分数, 适合于微量样品的测试, 且测试成本高, 不能广泛应用。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。Zhai 等^[7] 利用分光光度法在 La³⁺ (质量分数为 0.05%) 共存条件下, 准确测定了 Zr⁴⁺ 摩尔含量, 相对误差 < ±5%; 但该方法仅适应于低浓度 La³⁺ 共存时 Zr⁴⁺ 的测定, 高质量 La³⁺ 共存条件下 Zr⁴⁺ 测试的方法尚未见文献报道。

笔者根据在高酸度溶液中偶氮胂Ⅲ优先和 H⁺ 络合, 实现对 La³⁺ 掩蔽这一原理。以偶氮胂Ⅲ为显色剂, 建立了高质量浓度 La³⁺ 共存下 Zr⁴⁺ 的分光光度测试法, 并对方法的灵敏度和准确度进行了分析。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

氯化锆 (ZrOCl₂·8H₂O), 分析纯, 阿拉丁试剂生产; 硝酸镧 (La(NO₃)₃·6H₂O), 分析纯, 阿拉丁试剂

收稿日期: 2016-03-27

基金项目: 山西省自然科学基金(2015011025); 山西省高校“131”领军人才项目(2016)

作者简介: 庞明丽(1991-), 女, 硕士生, 研究方向为固体电解质合成及应用, 1592080811@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。

剂生产;0.5 mg/mL 偶氮胂Ⅲ,分析纯,北京昌平石鹰化工厂生产;浓盐酸,分析纯,天津市申泰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 70°C 下干燥 6 h 并冷却至室温的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1569 g,用 2 mol/L 盐酸溶解并定容到 50 mL,得 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 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 0.1765 g,用 2 mol/L 盐酸溶解后,加热煮沸溶解 5 min,冷却后转移至 50 mL 容量瓶,并用 2 mol/L 盐酸定容,得 1 mg/mL Zr^{4+} 溶液,稀释为 0.02 mg/mL Zr^{4+} 储备液。

0.5 mg/mL 偶氮胂Ⅲ溶液:准确称取 0.05 g 偶氮胂Ⅲ溶于蒸馏水中,并定容至 100 mL。

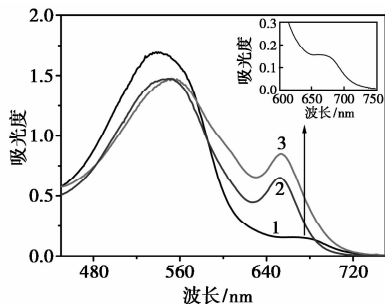
1.3 溶液吸光度测试

将一定质量浓度的 $\text{La}^{3+} + \text{Zr}^{4+}$ 混合溶液置于 10 mL 容量瓶中,加 0.5 mg/mL 偶氮胂Ⅲ溶液 1 mL,再用一定浓度盐酸定容至刻度,以试剂空白作参比,测量其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 La^{3+} 对 Zr^{4+} 测定的影响

为了考察 La^{3+} 对 Zr^{4+} 浓度测定的影响,以偶氮胂Ⅲ为显色剂,以去离子水为溶剂,分别配制 Zr^{4+} 溶液 (1.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、 La^{3+} 溶液 (2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 和 $\text{Zr}^{4+} + \text{La}^{3+}$ 混合溶液 (1.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Zr^{4+} 、4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ La^{3+}),利用分光光度法分别测定其吸光度。结果如图 1 所示。



1— Zr^{4+} ; 2— La^{3+} ; 3— $\text{Zr}^{4+} + \text{La}^{3+}$

插图为 Zr^{4+} 的局部放大图

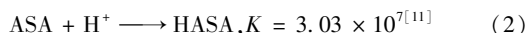
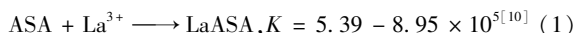
图 1 Zr^{4+} 、 La^{3+} 和 $\text{Zr}^{4+} + \text{La}^{3+}$ 混合溶液的紫外-可见吸收光谱图

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[8-9]中所报道的一致。偶氮胂Ⅲ和 Zr^{4+} 络合物的特征吸收峰在 676 nm 处(见图 1 的插图),与 La^{3+} 络合物的特征吸收波长相差 23 nm。在此波长处, La^{3+} 络合物的吸光度与其相当。同时, $\text{Zr}^{4+} + \text{La}^{3+}$ 混合溶液的特征吸收峰亦在 653 nm 处,较纯 Zr^{4+} 的特征吸收峰发生了蓝移。因此,在 La^{3+} 和 Zr^{4+} 摩尔比大于 1.5 的条件下, La^{3+} 对 Zr^{4+} 浓度测定有影响。

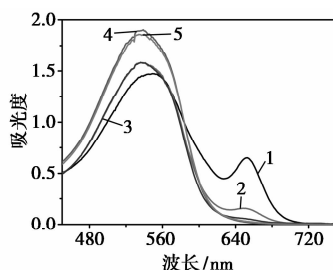
2.2 酸度的选择

偶氮胂Ⅲ是一种对称变色酸双偶氮衍生物,当溶液的 pH 小于 2.6 时,有较大的酸效应^[10]。其与 La^{3+} 、 H^+ 的络合稳定常数分别为(式中 ASA 表示偶氮胂Ⅲ):



相比之下,两者的稳定常数相差 2 个数量级;可见, La^{3+} 和偶氮胂Ⅲ的络合能力较弱。因此,在高酸度下,偶氮胂Ⅲ优先和 H^+ 络合,掩蔽 La^{3+} 的络合,从而消除了 La^{3+} 对 Zr^{4+} 测定的影响。

基于上述原理,分别选用不同浓度的盐酸 (0.01、0.1、0.3、1.0 mol/L 和 2 mol/L) 为溶剂配制 La^{3+} 溶液 (4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$),并用分光光度法测定各溶液的吸光度,结果如图 2 所示。



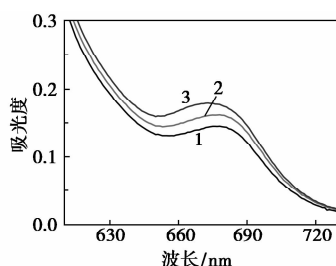
1—0.01 mol/L HCl; 2—0.10 mol/L HCl; 3—0.30 mol/L HCl;

4—1.00 mol/L HCl; 5—2.00 mol/L HCl

图 2 不同浓度盐酸中 La^{3+} 络合物的紫外-可见吸收光谱图

由图 2 可见,在 676 nm 处,当盐酸的浓度小于 0.3 mol/L 时, La^{3+} 络合物有吸收;大于 0.3 mol/L 时,吸光度几乎为零。因此,使用大于 0.3 mol/L 的盐酸能够掩蔽 La^{3+} 对 Zr^{4+} 含量测定的影响。

为了进一步考察盐酸浓度对偶氮胂Ⅲ与锆络合物吸光度的影响,分别以 3 种不同浓度的盐酸 (0.3、1.0 mol/L 和 2 mol/L) 为溶剂配制 $\text{Zr}^{4+} + \text{La}^{3+}$ 混合溶液 (1.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Zr^{4+} 、4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ La^{3+}),并应用分光光度法测量其吸光度,结果如图 3 所示。



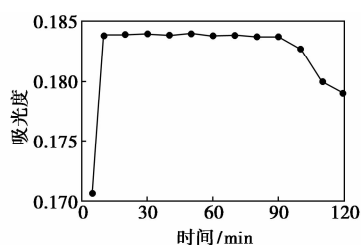
1—0.30 mol/L HCl;2—1.00 mol/L HCl;3—2.00 mol/L HCl

图3 3种浓度盐酸中 $Zr^{4+} + La^{3+}$ 混合溶液的紫外-可见吸收光谱图

由图3可知, $Zr^{4+} + La^{3+}$ 混合溶液的吸光度随着盐酸浓度的增大而增大;根据比尔定律 $A = \epsilon bc$ 可知,吸光度 A 增大即摩尔吸光系数 ϵ 增大,表明 Zr^{4+} 摩尔含量测定的灵敏度增大,在特征吸收峰处表现的尤为明显。所以,选取2 mol/L盐酸为溶剂,可较准确地测定 $Zr^{4+} + La^{3+}$ 混合溶液(La^{3+} 和 Zr^{4+} 的摩尔浓度比大于1.5)中 Zr^{4+} 摩尔含量,且灵敏度高。

2.3 Zr^{4+} 络合物稳定性的考察

为了验证 Zr^{4+} 络合物的稳定时间,根据实验的最佳条件,用2 mol/L盐酸配制 $Zr^{4+} + La^{3+}$ 混合溶液(1.6 $\mu\text{g/mL}$ Zr^{4+} 、4.0 $\mu\text{g/mL}$ La^{3+}),利用分光光度法测定其吸光度,结果如图4所示。

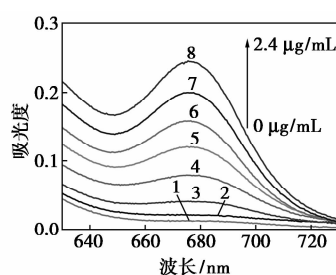
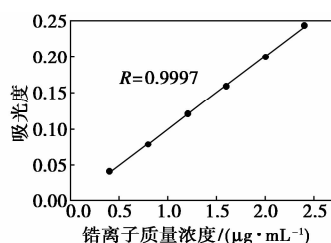
图4 Zr^{4+} 和偶氮胂Ⅲ络合物的稳定性图

由图4可知,当 Zr^{4+} 和偶氮胂Ⅲ络合10 min即能够较完全络合;在90 min内络合物的吸光度稳定在0.184左右,此后,锆络合物的吸光度开始下降。可见 Zr^{4+} 络合物的稳定时间是1.5 h。所以,选取适宜络合时间20 min进行测试。

2.4 Zr^{4+} 工作曲线的绘制

基于上述讨论,以2 mol/L盐酸为溶剂配制系列质量浓度的 Zr^{4+} (0、0.08、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 和2.4 $\mu\text{g/mL}$)、 La^{3+} (4.0 $\mu\text{g/mL}$)混合溶液,并测定其吸光度,结果如图5所示。在676 nm处,绘制了 Zr^{4+} 的工作曲线,结果如图5所示。

从图5可知,在 $\lambda_{\text{max}} = 676 \text{ nm}$ 处, Zr^{4+} -偶氮胂Ⅲ溶液的吸光度随 Zr^{4+} 质量浓度的增大而有规律的增大。在此波长处,以 Zr^{4+} 质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标作图,如图6所示。

1—0 $\mu\text{g/mL}$;2—0.08 $\mu\text{g/mL}$;3—0.4 $\mu\text{g/mL}$;4—0.8 $\mu\text{g/mL}$;5—1.2 $\mu\text{g/mL}$;6—1.6 $\mu\text{g/mL}$;7—2.0 $\mu\text{g/mL}$;8—2.4 $\mu\text{g/mL}$ 图5 Zr^{4+} 系列浓度的紫外-可见吸收光谱图图6 Zr^{4+} 的工作曲线

由图6得知,其线性回归方程为 $A = 0.10114C - 0.00117$,相关性系数 $R = 0.9997$,线性范围在0.4 ~ 2.4 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.5 方法的准确度

用加标回收实验检验该方法的准确度。按实验的最佳条件对3个不同质量浓度 $Zr^{4+} + La^{3+}$ 混合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

原有锆质量/ μg	加入锆质量/ μg	测得量/ μg	回收率/%
4.0	4.0	7.93	99.13
8.0	4.0	12.04	100.33
12.0	4.0	15.80	98.75

由表1可知,该实验方法测定锆质量的回收率为98% ~ 101%,适用于高质量浓度 La^{3+} 共存的 Zr^{4+} 摩尔含量测定。

3 结论

在高质量浓度 La^{3+} (La^{3+} 和 Zr^{4+} 的摩尔比大于1.5)存在的条件下,以大于0.3 mol/L盐酸为溶剂,可实现 La^{3+} 的屏蔽,消除 La^{3+} 对 Zr^{4+} 测定的影响;并且当盐酸浓度为2.0 mol/L时, Zr^{4+} 摩尔含量测定的灵敏度较大。在最佳的实验条件下,锆离子的工作曲线方程式为 $A = 0.10114C - 0.00117$,相关性系数 $R = 0.9997$,线性范围在0.4 ~ 2.4 $\mu\text{g/mL}$ 。

(下转第205页)

县,沧州市,任丘市。该管道全线地势平坦,地面高差不足 10 m。管道设计输量为 700 万 t/a,设计压力为 6.3 MPa,管径为 D508 × 7.1,采用 40 mm 厚硬质聚氨酯泡沫塑料保温。管道全线共有河流大型穿越工程 2 处,中型穿越工程 9 处,穿越铁路 7 处,穿越高速公路 7 处,穿越国道 2 处,穿越省级公路 6 处。

在首站、中间站和合建站均设有清管设施。津华原油管道各站里程、高程及站间容积如表 1 所示。

表 1 津华原油管道各站里程、高程及站间容积

名称	里程/ km	高程/ m	站间 距/km	与上站间理论 管容积/m ³
汇鑫油库	0	7	—	—
青县中间热泵站	113.5	5	113.5	21725
任丘合建站	188.0	8	74.5	14260

津华线是我国第一条常年冷热交替密闭顺序输送的原油管道,同时管道还具有大管径低输量、正反输、加热、加剂等输油工况。2017 年 10 月份之前,津华线将只输送冀东原油,其输量为 165 万 t/a。之后,津华线输量达到最大值 665 万 t/a。考虑一定的设计余量,管道设计输量确定为 700 万 t/a。反输冀中原油的输量按照冀中原油的产量,确定为 325 万 t/a。

本工程采用 SCADA 控制系统,对输油管道的生产过程进行实时监测和控制,以保证输油管道的安全、可靠和平稳低耗运行,达到正常运行时由廊坊分控中心统一调控,任丘合建站备控,能够实现分控中心自动启输、停输、事故停输的目的。

津华线所输冀东原油物性如表 2 所示,沿线地温如表 3 所示。

表 2 冀东原油物性表

20℃密度/ (g·cm ⁻³)	凝点/ ℃	50℃黏度/ (mPa·s)	28℃黏度/ (mPa·s)	含蜡 量/%	水含 量/%	沥青质+ 胶质/%
0.8524	26	28.8	437~1110	4.32	0.5	10.49

表 3 津华原油管道沿线地温

月份	1	2	3	4	5	6
深层平均地温(0.8 m)/℃	5.2	4.2	5.2	8.7	13.1	17.7
深层平均地温(1.6 m)/℃	9.3	7.7	7.2	8.6	11.2	14.5
月份	7	8	9	10	11	12
深层平均地温(0.8 m)/℃	21.2	23.0	21.9	18.1	13.4	8.8
深层平均地温(1.6 m)/℃	17.4	19.7	20.2	18.7	15.8	12.4

表 3 中数据从当地气象部门取得。从 2015 年 9 月运行至今,津华线已取得了将近 1 年的地温数据。从取得的地温数据可知,实际地温比表 3 中数据高 1~2℃。因此,全线最低地温为 7℃,最高地温为 23℃。

2 津华线清管作业情况及分析

通过总结津华线冀东原油清管的经验,分析清管过程中的问题,为以后的生产运行和清管作业提供可靠的指导。

2.1 清管时间及流速

为尽量保证管道的清管流速,清管期间,管道输量提高至 460 m³/h 左右。

(上接第 203 页)

参考文献

- [1] 黄中伟. 络合滴定法快速测定铅盐中的铅[J]. 沿海企业与科技, 2004, (1): 62-63.
- [2] HB 5297. 15—2001. 钛合金化学分析方法苦杏仁酸重量法测定铅含量[S]. 北京: 中国航空集团公司 301 所, 2001.
- [3] 陈文. 极谱法测定铝合金中铅[J]. 冶金分析, 2011, 31(8): 31-35.
- [4] 吴天良, 庞书南, 苏丽. ICP-AES 测定金红石中的二氧化铅、三氧化二铁、二氧化硅含量[J]. 光谱实验室, 2010, 27(4): 1294-1296.
- [5] 崔爱瑞, 张弘强. ICP-AES 法测定精选钨钼矿中高含量 Nb₂O₅, ZrO₂ 及稀土总量[J]. 稀土, 2009, (6): 71-73.

- [6] 杨宏, 王俐, 马小明. 二甲酚橙分光光度法测定催化剂中铅含量[J]. 辽宁化工, 2005, 34(7): 316-317, 20.
- [7] Zhai Qing-zhou. Determination of trace amount of oxalic acid with zirconium(IV)-(DBS-arsenazo) by spectrophotometry[J]. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2008, 71(2): 332-335.
- [8] 陈阳国, 方正, 宋玉梅, 等. 分光光度法测定铜汞齐中的镧[J]. 光谱实验室, 2004, 21(1): 138-141.
- [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, (2): 390-392.
- [10] 胡美仙, 王文兰. 分光光度法研究偶氮胂 III 与镧、钕的配位反应[J]. 浙江师范学院学报(自然科学版), 1988, (2): 84-88.
- [11] 周原, 刘新玲, 郭林晖. 偶氮胂 III 在光度分析中的应用[J]. 湖南有色金属, 1996, (1): 49-53. ■