

文章编号: 1009 - 0258 (2000) 02 - 0044 - 04

# 钇镧共存时利用一阶导数分光光度法进行钇的测定

白雪冰

(山东省地质科学实验研究院, 山东 济南 250013)

**摘要:** 在稀土元素钇、镧共存时, 以变色酸双偶氮类试剂为显色剂, 在 pH 为 2 的介质中, 加入乙醇, 利用溶剂化效应, 提高 Y、La 络合物性质的差异, 从而可在一阶导数光谱上消除 La 的影响而直接测定 Y。测定波长 675nm, 摩尔吸光系数为  $1.73 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 九次测定变异系数为 1.92%,  $\text{Y}^{3+}$  含量在 0 ~ 400  $\mu\text{g/L}$  范围内符合比耳定律, 该方法快速简便, 适合于矿物原料、钢铁、合金中钇的测定。

**关键词:** 分光光度法; 一阶导数分光光度法; 钇的测定; 偶氮氯膦

**中图分类号:** O657.3; O614.32<sup>+2</sup>

**文献标识码:** A

稀土应用研究发现, 在钢铁、合金及其他材料中加入稀土元素钇或镧其作用和效果是不同的<sup>[1,2]</sup>, 但目前还缺乏一种简便有效的分析稀土元素的方法<sup>[3]</sup>, 矿物原料中钇的测定也是如此。本研究采用导数技术方法, 不加掩蔽剂, 以变色酸双偶氮类试剂为显色剂, 在酸性介质中加入乙醇, 利用溶剂化效应, 提高稀土元素络合物性质的差异, 使 La、Y 络合物吸收曲线发生变化, 即两吸收峰的峰高与半峰宽之比差值扩大, 解决了吸收曲线严重重叠干扰的问题, 从而在一阶导数光谱曲线上消除 La 的影响而直接测定 Y。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

(1) 岛津 UV - 3000 型双波长双光束分光光度计。

(2) NaAc - HAc 缓冲溶液。

(3) 95% 乙醇。

(4)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  标准溶液: 准确称取光谱纯  $\text{Y}_2\text{O}_3$  0.2000g 于小烧杯中, 加盐酸 (1 + 1) 使其溶解, 移入 200mL 容量瓶中, 用盐酸 (1 + 1) 将其稀释至刻度, 摇匀, 此溶液为 1mg/mL 的标准储备液。工作液: 抽取标准储备液用盐酸 (1 + 1) 稀释成 10 $\mu\text{g/mL}$ 。

(5)  $\text{La}_2\text{O}_3$  标准溶液: 准确称取光谱纯  $\text{La}_2\text{O}_3$  0.2000g 于小烧杯中, 配制成 1mg/mL 的标准储备液 (配制手续同  $\text{Y}_2\text{O}_3$  标准溶液)。工作液: 抽取标准储备液稀释成 10 $\mu\text{g/mL}$ 。

收稿日期: 2000 - 03 - 31; 修订日期: 2000 - 05 - 31; 编辑: 游文澄

作者简介: 白雪冰 (1966 - ), 女, 山东招远人, 工程师, 主要从事岩矿测试工作。

(6) 偶氮氯膦 溶液:0.02%水溶液。

(7) 偶氮氯膦 PN 溶液:0.2%水溶液。

(8) 偶氮胂 溶液:0.05%水溶液。

(9) 乳化剂 OP 溶液:3%水溶液。

氯化十六烷基吡啶溶液: $5 \times 10^4$  mol/L 水溶液。

溴化十六烷基三甲基铵溶液:0.01 mol/L 水溶液。

## 1.2 试验方法

吸取一定量的  $Y_2O_3$  标准溶液于 25 mL 比色管中,加入 pH 为 2 的 NaAc - HAc 缓冲溶液 5 mL,95%乙醇 8 mL,摇匀;加入 0.02%偶氮氯膦 溶液 5 mL,以去离子水稀释至刻度,摇匀。10 min 后,以试剂空白作参比,用 1 cm 比色皿,在  $\lambda$  为 9 nm,狭缝 S 为 1 nm,扫描速度为 50 nm/min 的条件下,于 700 ~ 600 nm 波长范围内进行扫描,作一阶导数光谱图,测得 675 nm 处的一阶导数数值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 显色体系

#### (1) 显色剂的选择及用量

分别以偶氮胂,偶氮氯膦,偶氮氯膦 PN 为显色剂,进行酸度试验。由实验发现:在三者之中,偶氮胂与 Y 的络合物吸光度偏低,偶氮氯膦 PN 作显色剂时所要求的最佳酸度较小,而偶氮氯膦则较好,且灵敏度高,故选用偶氮氯膦为显色剂。

按试验方法,在 pH 为 2 的条件下,加入不同量的 0.02%偶氮氯膦 溶液,测其吸光度,由实验得知显色剂用量在 3 ~ 6 mL 范围内 Y 络合物的吸光度稳定。由于显色剂用量减小会生成 型络合物,因此用量选择为 5 mL。

#### (2) 表面活性剂的选择及溶剂化效应试验

由于稀土元素离子性质极为相近,其吸收光谱严重重叠,故本研究从不同角度提高稀土离子络合物性质的差异。试验分别加入了乳化剂 OP、氯化十六烷基吡啶、溴化十六烷基三甲基铵和乙醇等,发现在体系中加入乙醇后,钇和镧的吸收光谱的峰形发生了变化,其峰高和半峰宽之比增大了,而在氯化十六烷基吡啶、溴化十六烷基三甲基铵及乳化剂 OP 中,只是吸光度略有提高而峰形基本无变化,所以在此实验中加入乙醇,利用溶剂化效应,来提高轻重稀土元素络合物性质的差异,采用一阶导数光谱,消除镧的影响测定钇。

按试验方法,加入不同量乙醇,测定 Y 和 La 络合物的吸光度,计算两元素吸收曲线的峰高与半峰宽之比及差值。由试验结果得知,乙醇用量为 8 mL 时,Y 和 La 络合物吸收曲线的峰高与半峰宽之比的差值较大,其导数的分辨率和灵敏度较好。

#### (3) 酸度试验

按试验方法,在不同的酸度条件下,测得 Y 和 La 络合物的吸光度。由试验结果得知,酸度增大,吸光度降低;酸度降低,则 Y 易与显色剂形成 型络合物,吸光度不稳定。故本方法选择在 pH 为 2 的介质中测定。

#### (4) 络合物的稳定性试验

该显色体系较稳定,显色完全所需时间短,室温下 10min 吸光度达到最大值,即可进行测定,至少在 3h 内吸光度稳定不变。

## 2.2 导数光谱及其影响因素

### (1) 零级、一级光谱图

利用导数光谱测定可以提高钇的测定灵敏度,消除干扰元素影响,但并不是任何两个光谱都可以利用导数解决重叠问题,本实验中未加乙醇时, Y 和 La 的吸收光谱完全重叠在一起,峰高与半峰宽之比的差值为 0.00798,故其一阶导数光谱也严重重叠;加入乙醇后,由于溶剂化效应,原吸收曲线峰形改变,峰高与半峰宽的比值差为 0.166,所以用一阶导数可消除镧对钇的影响。

### (2) 阶数的影响

本试验做出了一、二、三、四阶导数吸收曲线,随着阶数的增加,灵敏度降低,所以本法应用一阶导数。

### (3) 波长变化率( $\Delta\lambda$ )与狭缝(S)的影响

扫描速度不变时,按试验方法,以仪器的导数条件为因素做了正交试验,由实验得出:当  $\Delta\lambda$  为 9nm,狭缝 S 为 1nm 时,一阶导数曲线较为平滑,且 Y 和 La 络合物的导数图谱分辨情况也较好;随着  $\Delta\lambda$  减小,导数阶数增大,导数图谱受噪音影响干扰较大,狭缝 S 的变化影响不大。故本实验所取得的仪器导数条件为  $\Delta\lambda$  为 9nm,狭缝 S 为 1nm。

## 2.3 共存离子的干扰试验

在不同测定条件下对不同量的  $Y_2O_3$  标准溶液进行测定,当测定误差均低于 10% 时各干扰元素的最大允许量:  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Th^{4+}$  为  $10\mu g$ ;  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  为  $50\mu g$ ;  $Ca^{2+}$  为  $60\mu g$ ;  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$  为  $20\mu g$ ;  $V^{5+}$  为  $70\mu g$ ;  $W^{6+}$ ,  $Cr^{3+}$  为  $100\mu g$ ;  $Mo^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$  为  $15\mu g$ ;  $Bi^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  为  $5\mu g$ ;  $PO_4^{3-}$  为  $500\mu g$ 。

## 2.4 工作曲线

吸取不同量的  $Y_2O_3$  标准溶液,使  $Y^{3+}$  含量分别为 0, 2, 4, 6, 8,  $10\mu g$ ,按试验方法进行显色,在 675nm 处,测其一阶导数吸光值,绘制工作曲线(图 1)。 $Y^{3+}$  含量在 0 ~  $400\mu g/L$  范围内符合比耳定律,其摩尔吸光系数为  $1.73 \times 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ,曲线的线性相关系数为 0.9998。

## 2.5 精密度及标准回收试验

在合成样品中加入一定量的  $Y_2O_3$  和  $La_2O_3$  标准溶液,使其  $Y^{3+}$  含量为  $7\mu g$ ,  $La^{3+}$  含量为  $4\mu g$ ,按试验方法重复测定 9 次,由试验结果计算相对标准偏差为 1.90%。

在合成样品中加入一定量的  $Y_2O_3$  和  $La_2O_3$  标准溶液,使其  $Y^{3+}$  含量分别为 2, 4, 6, 8,  $10\mu g$ ,  $La^{3+}$  含量分别为 4, 5, 6,  $7\mu g$ ,按试验方法进行测定,由试验结果计算标准回收率

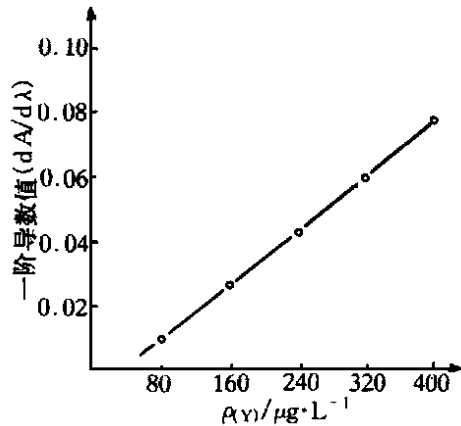


图 1 一阶导数光谱法标准曲线  
Fig. 1 Standard curve of first derivative spectrophotometric method

为 97.5 % ~ 103.2 % ,可见其精密度和准确度均较好。

### 3 样品分析

分别称取合成样品 HI - 1 ,HI - 2 各 0.1000g ,加入盐酸 (1 + 1) 10mL ,待剧烈反应后 ,加热至近沸 ,冷却过滤于 250mL 容量瓶中 ,冲至刻度 ,摇匀。移取样品溶液 2mL ,按试验方法测定 ,结果如表 1。

从表中可以看出 ,本法测得的钇的分析结果与标准值相吻合 ,且相对标准偏差小于 2.0 % ,精密度、准确度均较好 ,完全适合于轻、重稀土元素共存时钇的测定。

表 1 样品钇分析结果对比

Table 1 Analysis contrast of yttrium samples

样品	标准值	本法结果 (n = 4)		
		平均值 ( $\bar{X}$ )	标准偏差 (S)	相对标准偏差 (RSD)
HI - 1	0.62 %	0.63 %	0.01222	1.94 %
HI - 2	0.78 %	0.76 %	0.01444	1.90 %

### 参考文献

- [1] 任英. 导数分光光度法及其在无机分析中的应用[J]. 分析试验室, 1985, 5(2): 21 - 23.
- [2] 蔡汝秀, 等. 稀土元素的分析方法综述[J]. 高等学校化学学报, 1980, 7(3): 39 - 40.
- [3] 武汉大学化学系编. 稀土元素分析化学[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1986.

## Using First Derivative Spectrophotometric Method to Determine Yttrium Contents When Lanthanum and Yttrium Co - exist

BAI Xue - bing

(Shandong Institute and Laboratory of Geological Sciences, Shandong Jinan 250013, China)

**Abstract :** When lanthanum and yttrium co - exist , yttrium contents can be determined by eliminating lanthanum from first derivative spectrum. Its major points are as following : off - color acid double azo used as reagent ; ethanol added to PH value 2 medium to produce solvation effect and to enhance differentiation of Y and La chelate. The measured wave length in this experiment is 675nm ; molar absorptivity ( )  $1.73 \times 10^4$  ; variation coefficient (9 times) 1.92 % . The contents of  $Y^{3+}$  ratio from 0 to 400  $\mu\text{g}$  in 25ml solution , which is in accordance with law Beer. The method is easy and rapid to determine yttrium content and suitable to analyze it in iron and steel , and alloy.

**Key words :** Spectrophotometric method ; first derivative spectrophotometric method ; determination of yttrium ; chlorophosphonazo