



邻硝基苯基荧光酮显色计算机求解超定方程组分光光度法同时测定镧、铈、镨、钕

宋桂兰 刘玉亭 吴建人 段大福

(山东建材学院应用化学系,济南 250022)

摘要 研究在曲拉通 X-100 存在下,镧、铈、镨、钕与邻硝基苯基荧光酮显色反应的条件,测定配合物的最大吸收波长、摩尔吸光系数及配合比,建立了用计算机求解超定方程组分光光度法同时测定镧、铈、镨、钕的方法,编制的计算机程序用于稀土铝合金中四元素的同时测定。

关键词 超定方程 邻硝基苯基荧光酮 曲拉通 X-100 镧 铈 镨 钕

1 前言

近年来稀土元素的分光光度法测定发展迅速,广泛使用偶氮氯膦、偶氮胂类衍生物进行稀土元素的测定。但由于镧系收缩,使得稀土元素的化学性质十分相似,配合物吸收光谱严重重叠,互相干扰,因而文献所报道的方法大多为测定稀土元素的总量。随着计算机在分析化学中应用的深入,Kalman 滤波、回归正交设计、迭代目标因子转换法已用于同时测定单一稀土元素^[1-5],获得满意的结果。笔者建立了用邻硝基苯基荧光酮为显色剂,计算机求解超定方程组分光光度法同时测定镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)的方法,该法至今未见报道。用邻硝基苯基荧光酮显色,吸收光谱的选择性较偶氮氯膦、偶氮胂类好,有利于用计算机处理。所编写的计算机程序把超定方程组变为正归方程组,再用 GAUSS 全主元消去法求出各组分的浓度,简便直观,回避了矩阵求逆的复杂运算。

2 方法原理

在多组分体系中,根据比尔定律的加和性原理可表示为:

$$A_i = \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} C_j \quad (i = 1, 2, 3, \dots, m; j = 1, 2, 3, \dots, n)$$

式中: A_i ——第*i*个波长位置,试样的吸光度;

ϵ_{ij} ——第*j*个组分在波长*i*处的摩尔吸光系数;

C_j ——试样溶液中第*j*个组合的浓度。

考虑到准确度的要求,应当 $m > n$,这样(1)式就构成了超定方程组。解这个方程组即得几个组分的浓度,为此将(1)式写成矩阵形式

$$\epsilon C = A \quad (2)$$

式中: A ——吸光度列矩阵;

ϵ ——各待测组分在不同波长位置的摩尔吸光系数矩阵;

C ——各待测组分浓度列矩阵。

(2)式两端各乘 ϵ^T ,得:

$$\epsilon^T \epsilon C = \epsilon^T A$$

因为 $\epsilon^T \epsilon$ 为对称方阵, $\epsilon^T A$ 仍为列矩阵,所以可用通常的 CAUSS 全主元消去法求解。

3 实验部分

3.1 主要仪器及试剂

UV-3000 双光束/双波长自动记录分光光度计,日本岛津产;

pH S-73A 酸度计;

HP-486 计算机,美国产。

稀土元素标准溶液:按常规方法配制成 1 mg/mL 储备液,使用时逐级稀释成 5 μg/mL;

邻硝基苯基荧光酮:准确称取 0.1886 g,用 2 mL 盐酸酸化,配制成 5×10^{-4} mol/L 乙醇溶液;

曲拉通 X-100 水溶液:1%;

pH 9.5 硼砂-氢氧化钠缓冲溶液。

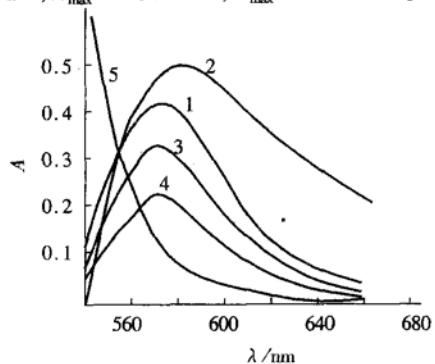
3.2 实验方法

于 25 mL 容量瓶中,分别加入一定量的稀土标准溶液和试样溶液,再依次加入 3.0 mL 5×10^{-4} mol/L 邻硝基苯基荧光酮,2.0 mL 1% 曲拉通 X-100,5.0 mL pH 9.5 硼砂-氢氧化钠缓冲溶液,摇匀,放置 15 min 用 1 cm 比色皿,以试剂空白为参比,在 UV-3000 上于 560~620 nm 之间每隔 2 nm 读取一个吸光度值输入计算机。

4 结果与讨论

4.1 配合物吸收光谱

在 pH 9.5 硼砂 - 氢氧化钠缓冲介质中, 稀土元素与邻硝基苯基荧光酮、曲拉通 X - 100 形成红色的三元配合物, 吸收光谱如图 1 所示。由图 1 可知, 各配合物的最大吸收波长分别为 $\lambda_{\max}^{\text{La}} = 574 \text{ nm}$, $\lambda_{\max}^{\text{Ce}} = 586 \text{ nm}$, $\lambda_{\max}^{\text{Pr}} = 570 \text{ nm}$, $\lambda_{\max}^{\text{Nd}} = 572 \text{ nm}$ 。



1 - 20 μg La^{+3} + 邻硝基苯基荧光酮 + 曲拉通 X - 100;
2 - 25 μg Ce^{+3} + 邻硝基苯基荧光酮 + 曲拉通 X - 100;
3 - 15 μg Pr^{+3} + 邻硝基苯基荧光酮 + 曲拉通 X - 100;
4 - 10 μg Nd^{+3} + 邻硝基苯基荧光酮 + 曲拉通 X - 100;
5 - 邻硝基苯基荧光酮 + 曲拉通 X - 100

图 1 La^{+3} 、 Ce^{+3} 、 Pr^{+3} 、 Nd^{+3} 的吸收光谱

4.2 显色酸度、缓冲体系及缓冲溶液用量的选择

试验表明, 在曲拉通 X - 100 存在下, La^{+3} 、 Pr^{+3} 、 Nd^{+3} 与邻硝基苯基荧光酮形成配合物的最佳 pH 值为 9.0~10.0, Ce^{+3} 为 9.0~11.0, 实验选用显色的 pH 值为 9.5。对 pH 9.5 的氨 - 氯化铵和硼砂 - 氢氧化钠缓冲体系进行选择的结果表明: 氨 - 氯化铵体系试剂空白较大; 硼砂 - 氢氧化钠缓冲体系试剂空白小, 配合物与试剂空白吸收光谱对比度大, 显色灵敏。因此本实验选用硼砂 - 氢氧化钠缓冲体系, 缓冲溶液的最佳用量范围为 4~10 mL, 实验选用 5 mL。

4.3 显色剂的用量

$5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 显色剂的用量在 1.0~3.0 mL 范围内吸光度最大且恒定, 用量大于 4.0 mL 溶液稳定性变差, 实验选用 2.0 mL。

4.4 表面活性剂的选择及用量

对 CTMAB、曲拉通 X - 100、吐温 - 80、吐温 - 20、乳化剂 - OP、PVA 六种表面活性剂进行选择的结果表明, 使用曲拉通 X - 100 具有较好的增敏增稳效果, 因此本文选用曲拉通 X - 100。1% 的曲拉通 X - 100 的最佳用量范围为 1.0~5.0 mL, 实验选用 2.0 mL。

4.5 配合物的稳定性及配合比

实验表明, 在曲拉通 X - 100 存在下, La^{+3} 、 Ce^{+3} 、 Pr^{+3} 、 Nd^{+3} 四元素与邻硝基苯基荧光酮所形成的配合物 10 min 吸光度达最大, 4 h 内基本不变。用摩尔比法和等摩尔连续变化法测得 La^{+3} 、 Ce^{+3} 、 Pr^{+3} 、 Nd^{+3} 与邻硝基苯基荧光酮的配合比为 1:2:1:2。

4.6 线性范围

La^{+3} 、 Ce^{+3} 、 Pr^{+3} 、 Nd^{+3} 含量在 0~1.200 mg/L 内符合比尔定律, 其最大吸收波长处的摩尔吸光系数分别为 $\epsilon_{\text{La}} = 8.01 \times 10^4 \text{ L/(mol} \cdot \text{cm)}$ 、 $\epsilon_{\text{Ce}} = 8.91 \times 10^4 \text{ L/(mol} \cdot \text{cm)}$ 、 $\epsilon_{\text{Pr}} = 8.51 \times 10^4 \text{ L/(mol} \cdot \text{cm)}$ 、 $\epsilon_{\text{Nd}} = 8.62 \times 10^4 \text{ L/(mol} \cdot \text{cm)}$ 。

4.7 最佳波长范围的选择

波长个数和波长位置都对计算结果产生影响。本实验根据四个元素配合物的吸收光谱, 在 540~650 nm 范围内分别对波长个数和波长位置进行了选择。结果表明, 在 560~620 nm 范围内每隔 2 nm 读取一个吸光度数值, 加合性好, 四个元素测定的最大相对误差不超过 7%。不同配比的溶液测定结果见表 1。

表 1 不同配比的溶液测定结果

加入量/ μg				测得量/ μg				相对误差/%			
La	Ce	Pr	Nd	La	Ce	Pr	Nd	La	Ce	Pr	Nd
5.0	5.0	5.0	5.0	4.84	4.92	5.07	4.82	3.2	1.6	1.4	3.6
10.0	5.0	5.0	2.0	9.64	4.78	5.15	2.11	3.6	4.4	3.0	5.5
10.0	2.0	2.0	5.0	9.82	1.93	2.08	5.22	1.8	3.5	4.0	4.4
5.0	10.0	2.0	2.0	4.83	9.58	2.09	2.07	3.4	4.2	4.5	3.5
2.0	15.0	2.0	2.0	1.87	14.46	2.16	1.90	6.5	3.6	7.0	5.0

4.8 共存离子的影响

在实验条件下, 以下离子不干扰 10 μg 混合溶液 (La^{+3} + Ce^{+3} + Pr^{+3} + Nd^{+3}) 的测定 (μg 计): K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- (5000); 柠檬酸、酒石酸 (35000); Ca^{2+} 、 Mg^{2+} (10); Mo(VI) 、 V(IV) 、 W(VI) 、 Cd^{2+} (5)。在 30 mg 柠檬酸存在下, Ni^{2+} (200), Cu^{2+} (50), Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} (10) 不干扰测定。 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 有干扰。

5 样品分析

称取稀土铝合金试样 0.2~0.5 g (视稀土元素的含量而定) 于 200 mL 烧杯中, 用盐酸 (1+1) 溶解, 待试样溶解完全后于低温电炉上蒸至近干。再用 100 mL 蒸馏水溶解, 加 5 mL 三乙醇胺和少许氨水, 加入 4~5 g NaOH 搅拌, 静止 15 min 后过滤。用 0.1 mol/L NaOH 溶液洗涤沉淀 8~10 次, 将沉淀转移至烧杯中, 用 HCl (1+1) 溶解沉淀, 蒸至近干。加 30



mL预热至60~70℃饱和的草酸溶液,搅拌,在60~70℃保温30 min,室温放置4 h,过滤。用1%的草酸溶液洗涤沉淀8~10次,将沉淀转移至烧杯中,加5 mL(1+1)的盐酸并滴加双氧水至沉淀完全溶解,加热赶净双氧水,冷却后转移至250 mL容量瓶中,定容摇匀。

准确移取试样溶液2~5 mL于25 mL的容量瓶中,按实验方法显色,在UV-3000上于560~620 nm之间每隔2 nm读取一个吸光度,输入计算机求得试样中La、Ce、Pr、Nd含量,结果见表2。

表2 样品中轻稀土元素测定结果($n=6$) /%

样品号	La		Ce		Pr		Nd	
	X	RSD	X	RSD	X	RSD	X	RSD
1#	0.32	2.99	0.44	2.73	0.043	4.32	0.092	2.24
2#	0.040	4.46	0.098	3.05	0.011	4.55	0.036	2.50

6 回收率实验

称取2#样0.5005 g,用(1+1)的盐酸溶解后,加入La、Ce、Pr、Nd各10 mL(100 μg/mL),按试样溶液的

制备方法制备分析液。准确移取分析液25 mL容量瓶中,按实验方法显色和测定量,减去样品中含量,求得的回收率见表3。

表3 回收率试验结果

元素	加入量/μg	初始量/μg	测得量/μg	回收率/%
La	2.0	4.00	5.92	96.00
Ce	2.0	9.81	11.72	95.50
Pr	2.0	1.10	3.22	106.00
Nd	2.0	3.60	5.57	98.50

参 考 文 献

- 王洁清,等.用回归正交法从混合稀土-二甲酚橙极谱体系中同时测定镧、铈、镨、钕的研究.分析化学,1990,18(6):530
- 赵凯元,等.用回归正交设计多波长分光光度法同时测定稀土铝合金中的镧、铈、镨、钕.冶金分析,1990,10(5):10
- 张正奇,等.Kalman滤波分光光度法同时测定稀土元素的研究.分析试验室,1992,11(1):1
- 张正奇,等.Kalman滤波分光光度法同时测定镧、铈、镨、钕.冶金分析,1991,11(6):15
- 高锦章,等.计算机在镧系络合物光谱分析中的应用.分析试验室,1987,6(1):9

SIMULTANEOUS SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF La, Ce, Pr AND Nd IN RARE EARTH ALUMINIUM ALLOY BY SOLVING SUPER-COUPLED EQUATION WITH COMPUTER

Song Guilan, Liu Yuting, Wu Jianren, Duan Dafu

(Department of Applied Chemistry, Shandong Institute of Building Materials Industry, Jinan 250022)

ABSTRACT A new spectrophotometric method for simultaneous determination of light rare earth elements by solving super-coupled equation with computer is proposed. At pH 9.0~10.0 and in the presence of triton X-100, La, Ce, Pr and Nd nonnitrophenylfluorone (No-PF) react to form ternary complex. The absorption maxima of these ternary complexes appear at 570~590 nm and their molar absorptivities are $(8.0\sim9.0)\times10^4$ L/mol·cm. Their constituents are established by the method of isomolar continuous variation and molar ratio as RE:No-PF = 1:2. Designed computer program of solving super-coupled equation has been used to determine La, Ce, Pr and Nd in rare earth aluminium alloy. The result is reliable.

KEYWORDS super-coupled equation, No-nitrophenylfluorone, triton X-100, lanthanum, cerium, praseodymium, neodyminium

(上接第2页)

DETERMINATION OF SULPHUR IN THE STANDARD REFERENCE MATERIAL OF DITHIOBISALANINE BY ION CHROMATOGRAPHY

Wang Shaoming, Jiang Wenjun

(The First-Rank Chemometric Station of the Commission of Science, Technology and Industry for National Defence, Jinan 250031)

ABSTRACT The sample is decomposed by oxygen flask method, sulphur is transformed into sulfuric acid radical anion. The anion is assayed by ion chromatography. The determined value is compared with nominal value and the result is satisfactory.

KEYWORDS ion chromatography, oxygen flask decomposition, standard reference material, sulfuric acid radical, dithiobisalanine

胶束增稳荧光法同时测定厚朴酚及和厚朴酚同分异构体

山西医科大学药学系白十红等首次选用阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)的乙酸-乙酸钠(pH=4)缓冲溶液,利用厚朴酚及和厚朴酚的荧光光谱差异特征,建立了胶束增稳荧光法,可在二者同时存在下,不增加分离手续,达到

同时测定的目的。该法具有灵敏度高、检测限低、线性范围宽等特点。将其用于兔血中痕量厚朴酚及和厚朴酚同分异构体含量的24 h检测,绘制了药时曲线,结果令人满意。

摘自《分析化学》1999(4):388