

文章编号:1673-0062(2012)01-0079-03

间接荧光光度法测定痕量铈

王晓娟,魏传晚,丁娟,杨泽权,朱西祥,张颖

(南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001)

摘要:基于在无荧光性的铈(IV)体系中加入抗坏血酸后生成有特征荧光的铈(III)离子,体系中再加入一定浓度的甲醛溶液后,新体系的荧光性得到更大强度的增敏.据此建立了一种间接测定痕量铈(IV)离子的新方法.利用该方法铈(IV)离子浓度在 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系,检出限为 $7.2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$.此方法具有操作简便、灵敏度高、选择性好等优点.

关键词:荧光光度法;增敏;铈;抗坏血酸;甲醛

中图分类号:0657.31 **文献标识码:**A

Determination of Trace Cerium by Indirect Fluorescent Spectrophotometry

WANG Xiao-juan, WEI Chuan-wan, DING Juan, YANG Ze-quan,
ZHU Xi-xiang, ZHANG Ying

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China,
Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: This paper describes a new method for determination of trace amounts of cerium. The principle of the method as follows: Ce (IV) system which was absent of fluorescence became a characteristic fluorescence of Ce (III) ion by adding ascorbic acid into Ce (IV) system, and re-adding a certain concentration formaldehyde solution, the new system had greater fluorescence intensity of the sensitizer. Thereby a new method of an indirect determination of trace cerium (IV) ion was established. With this method Cerium (IV) ion concentration in the $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ range showed good linearity, and detection limit was $7.2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$. This method is simple, sensitive and selective.

key words: fluorescence spectrophotometry; sensitization; cerium; ascorbic acid; formaldehyde

铈是稀土矿中丰度最大的轻稀土元素之一,它在冶金、光学陶瓷、石油、超导材料、引火合金材料及储氢材料等领域都有着重要的作用^[1]. 铈有

Ce (III) 和 Ce (IV) 两种价态. 在化学发光分析中研究较多的是 Ce (III), 但无荧光的 Ce (IV) 具有较强的氧化性. 近年来关于 Ce (IV) 的报道

收稿日期:2011-11-07

作者简介:王晓娟(1978-),女,山东荣成人,南华大学化学化工学院讲师,硕士. 主要研究方向:无机及分析化学.

大多数都是利用动力学分光光度法^[2-4]. 本文利用抗坏血酸在水溶液中能将无荧光的铈(IV)离子还原成能发射特征荧光的 Ce(III)离子^[5-6], 同时加入甲醛溶液^[7], 可使体系的荧光强度显著增强, 由此建立了一种测定痕量铈^[8]的新方法. 该法用于自来水中痕量铈的测定, 操作简便, 结果满意.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

荧光分光光度计(港东科技 WGY-10 型) 酸度计(pHS-2 型上海雷磁仪器厂) 硫酸高铈(AR 湘中地质研究所)、抗坏血酸标准品(AR 广东光华化学厂有限公司)、甲醛(AR 沙安泰精细化工实业有限公司)、浓硫酸(AR 衡阳市迅源化学试剂有限公司)、二次蒸馏水(实验室自制).

Ce(IV)标准储备液: 1.0×10^{-2} mol/L, 准确称取 0.202 g 硫酸高铈粉末, 加入 1.0 mol/L 硫酸至溶解完全, 定容至 50 mL 容量瓶. 使用时按需要浓度进行适当稀释即可.

抗坏血酸标准储备液: 1.0×10^{-2} mol/L, 准确称取 0.088 g 抗坏血酸, 加入少许水至充分溶解, 定容至 50 mL 容量瓶中. 放置于 2~8℃ 冰箱中保存, 使用时按需要浓度进行适当稀释即可.

1.2 实验方法

在 10 mL 比色管中, 分别加入一定量抗坏血酸标准储备液, 一定量 Ce(IV) 标准储备液(或待测液)和一定量甲醛溶液, 然后用蒸馏水稀释定容至 10.0 mL, 摇匀并放置 10~30 min. 在激发波长 260 nm, 发射波长 350 nm 处, 于 1 cm 比色皿中测定荧光强度, 狭缝宽度均为 10 nm.

2 结果与讨论

2.1 荧光光谱

由图 1 可见, 在激发波长 260 nm 下, Ce(IV) 在 350 nm 处并无明显的特征荧光峰; 而 Ce(IV) + 抗坏血酸体系则发射出 Ce(III) 特征荧光峰, 这表明抗坏血酸将 Ce(IV) 还原成 Ce(III); 加入甲醛后, 体系荧光强度大大增强, 表明甲醛对体系的荧光强度起明显的增敏作用.

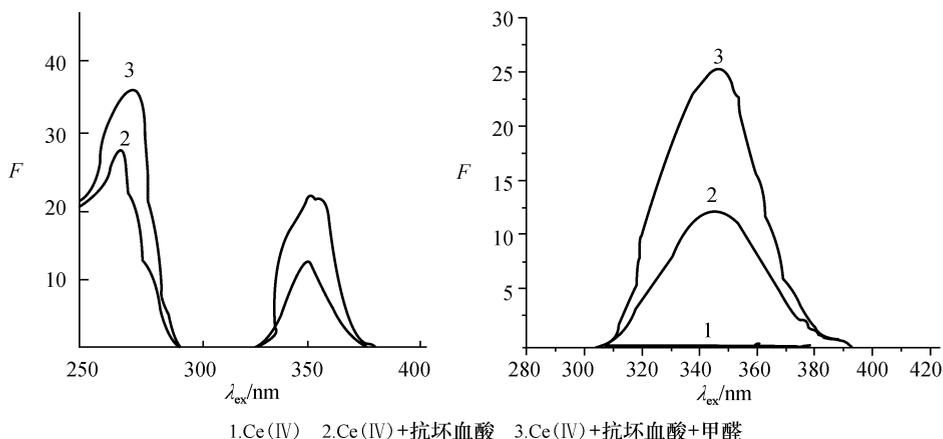


图 1 荧光光谱

Fig.1 Fluorescence spectrum

2.2 体系荧光强度的影响因素

2.2.1 酸度对荧光强度的影响

考虑到 Ce(IV) 在强碱性条件下易水解, 试验了 pH 在 2.0~11.0 范围内体系荧光强度的变化情况, 结果如图 2 所示. 由图 2 可以看出, pH 对体系的荧光强度影响较大. 当 pH 在 2.0~6.0 范围内时, 体系的荧光强度达到最大值且保持稳定, 试剂溶液能使体系的 pH 控制在该范围内, 因此该体系未采用缓冲溶液来调节体系的 pH 值.

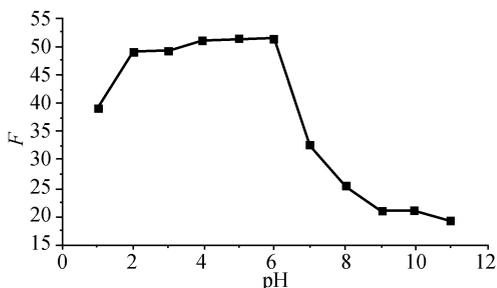


图 2 酸度对荧光强度的影响

Fig.2 The influence of acidity on fluorescence intensity

2.2.2 反应时间对荧光强度的影响

试验了放置时间对荧光强度的影响,从图3中可以看到体系荧光强度在10 min附近达到最大,并持续一个小时稳定,其荧光强度都没有很大的变化。

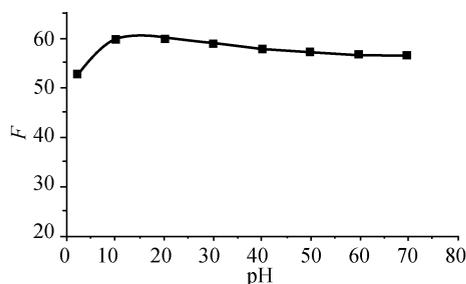


图3 反应时间对荧光强度的影响

Fig.3 The influence of reaction time on the fluorescence intensity

2.2.3 抗坏血酸浓度的影响

固定Ce(IV)的浓度为 5×10^{-4} mol/L,试验了抗坏血酸浓度对荧光强度的影响.当抗坏血酸浓度较低时体系的荧光强度是随浓度增大而增强的;抗坏血酸浓度达到 2.1×10^{-4} mol/L体系的荧光强度达到最大,抗坏血酸浓度超过 2.1×10^{-4} mol/L体系的荧光强度是随浓度的增加而减弱.因此选 2.1×10^{-4} mol/L为体系的最佳浓度值。

2.2.4 甲醛浓度的影响

考察了三磷酸钠、十二烷基苯磺酸钠、六偏磷酸钠、甲醛的增敏效果,发现甲醛的效果最好.试验了甲醛浓度对荧光强度的影响,从图4中可以看到体系荧光强度在甲醛质量分数 ω (HCHO)为2%时达到最大,因此选甲醛质量分数为2%。

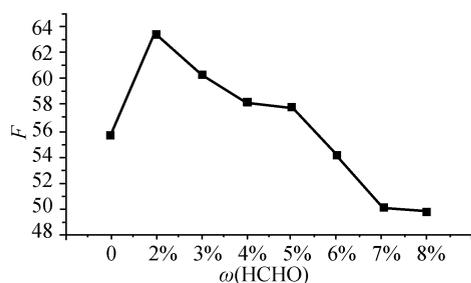


图4 甲醛浓度对荧光强度的影响

Fig.4 The influence of Formaldehyde concentration on the fluorescence intensity

2.3 线性关系与检出限

在最佳条件下,铈(IV)的浓度在 1×10^{-6} mol/L ~

1×10^{-4} mol/L之间与荧光强度有良好的线性关系.其线性方程为: $F = 315870c - 0.446$ (c 的单位: mol/L),相关系数 $r = 0.998$.检出限为: 7.2×10^{-8} mol/L.对 1.0×10^{-6} mol/L铈(IV)溶液进行十次连续平行测定,结果得出:相对标准偏差为0.16%。

2.4 样品分析

取一定量未知样品配制成Vc浓度为 2.1×10^{-4} mol/L、甲醛浓度为2%的样品液25 mL.取液于比色皿中测定其荧光强度,连续测定十次得到其最大荧光强度的平均值为2.15.将 $F = 2.15$ 代入线性回归方程 $F = 315870c - 0.446$ 中算得其中铈(IV)的浓度 $c = 8.2 \times 10^{-6}$ mol/L。

3 结论

基于抗坏血酸在水溶液中能将无荧光的铈(IV)离子还原成能发射特征荧光的Ce(III)离子,甲醛对此体系有增敏作用,建立了一种间接测定痕量铈(IV)离子的新方法.实验结果表明,该方法操作简便、灵敏度高,在上述选择的实验条件下,相对标准偏差低,准确度高,在实际样品测定中获得满意的结果。

参考文献:

- [1] 柳玉英,周丽.光度法测定铈的研究进展[J].理化检验—化学分册,2009,45(8):1008-1010.
- [2] 周之荣,张丽珍,许文苑,等.痕量铈的催化动力学光度法测定[J].理化检验—化学分册,2006,42(8):894-896.
- [3] 赵仑,王晓菊,唐栋.阻抑动力学光度法测定茶叶中痕量铈[J].中国茶叶,2010(7):22-23.
- [4] 郭飞君,王晓菊.阳离子表面活性剂增敏阻抑动力学光度法测定痕量铈(IV)的研究[J].2009,30(2):74-77.
- [5] 童裳伦,项光宏,刘维屏.铈(IV)与抗坏血酸的荧光反应及其分析应用[J].分析化学,2005,33(1):80-82.
- [6] 唐志华,熊海涛.铈(IV)-抗坏血酸-奎宁化学发光分析体系测定抗坏血酸[J].食品科学,2009,30(24):409-411.
- [7] 祝兴华,何云华,刘梅,等.锰(IV)-抗坏血酸-甲醛化学发光体系的研究[J].分析化学研究报告,2004,32(6):752-754.
- [8] 杨乡珍.光度法测定铈的研究进展[J].湿法冶金,2009,28(1):56-63.