

CSPS 显色剂光度法测定微量钪的研究

王翠珍¹, 刘旭华², 周广柱¹, 赵爽¹

(1. 山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 青岛经济技术开发区 执法局, 山东 青岛 266500)

摘要:采用氯代磺酚 S 作为显色剂, 用分光光度法测定微量钪, 探索了测定的实验条件, 确定了以甲基橙为指示剂, 乙酸钠调节溶液 pH 值, 乙酸-乙酸钠缓冲溶液将 pH 值控制在 4~4.5, 测定波长 $\lambda=646$ nm。结果表明: Sc(III) 的质量浓度在 0~0.25 mg·L⁻¹, 吸光度曲线符合朗伯比尔定律, 回归方程为 $A=3.2248C_{\text{Sc(III)}}+0.0221$, 相关系数 $R^2=0.9997$, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon=1.22\times 10^5$ 。钪的加标回收率为 97.4%~102.8%, RSD 在 2.0%~3.0%。该方法简单易行, 选择性和灵敏度较高, 适合微量钪的快速测定。

关键词:钪; 氯代磺酚 S; 分光光度法

中图分类号: O657.32

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2011)06-0039-04

Study on Photometric Determination of Trace Scandium with Chromogenic Reagent CSPS

WANG Cuizhen¹, LIU Xuhua², ZHOU Guangzhu¹, ZHAO Shuang¹

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China; 2. Bureau of Law Enforcement, Qingdao Economic and Technical Development District, Qingdao, Shandong 266500, China)

Abstract: In the paper, the trace Sc(III) was determined by means of spectrophotometric method taking the chlorosulphonphenol S as chromogenic reagent. During determination, the authors used methyl orange as indicator to adjust the pH with sodium acetate (NaAc), keep the pH within 4 to 4.5 with buffer solution of acetic acid-sodium acetate (HAc-NaAc), detecting the spectrophotometer at $\lambda=646$ nm. Results show that the Lambert Beer rule is effective in the range of 0—0.25 mg·L⁻¹, and the regression equation is $A=3.2318C_{\text{Sc(III)}}+0.0209$, $R^2=0.9996$, the apparent molar absorptivity (ϵ) is 1.22×10^4 . The addition standard recovery of scandium is 97.4%—102.8% and relative standard deviation(RSD) is 2%—3%. This detecting method is suitable for rapid determination of trace scandium.

Key words: scandium; chlorosulphonphenol S; spectrophotometry

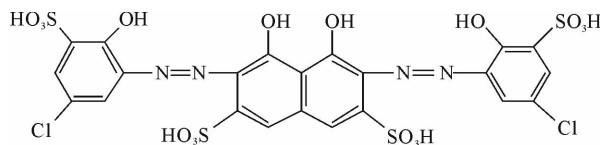
钪是一种重要的战略物质, 其优异性能使其在电光源、宇航、电子工业、核技术、超导技术等重要领域广泛应用。由于我国对稀土实行保护性开采, 近年来许多学者开始致力于从铝土矿尾矿、赤泥等工业废渣中提取钪的研究^[1-3]。因此, 寻找一种准确且快速测定微量钪含量的方法, 有非常重要的意义。钪的测定常用分光光度法, 常用显色剂如偶氮胂(III)^[4]、偶氮氯膦^[5]、铬天青 S^[6-7] 和罗丹明 B^[8] 等与 Sc 都有灵敏的显色反应。但这些测定方法步骤繁琐, 不适用于钪的快速测定。文献[1]提出在乳化剂(简称 OP)存在下, Sc-氯代磺酚 S(chlorosulphonphenol S, CSPS)络合物显色光度法测定钪, 在 $0\leq C_{\text{Sc(III)}}\leq 0.25$ mg·L⁻¹ 范围内获得较高灵敏度和良好选择性, 可用于赤泥中微量钪的测定。但在实验过程中发现, 测定结果受到测定条件的影响, 按照文献[1]所述方法并不能得到其描述的结果, 故测定条件需进一步确定。本研究基于 CSPS 显色剂法, 探索适宜测定条件, 以期对微量钪的快速测定提供参考。

收稿日期: 2011-08-21

基金项目: 山东省中青年科学家科研奖励基金项目(BS2009HZ023)。

作者简介: 王翠珍(1972—), 女, 山东泰安人, 讲师, 博士, 主要从事资源综合利用方面的研究。E-mail: wangcuizhen@163.com.

氯代磺酚 S 化学名称为 7-双(5-氯-2-羟基-3-磺基苯偶氮)-1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸, 结构式为:



在 pH 值为 4.0~5.5 的弱酸环境中, CSPS 能与钪结合成稳定的蓝色络合物^[9]。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

722 型可见分光光度计(上海元析仪器有限公司); PHS-3C 型 pH 计(上海盛磁仪器有限公司); EL204 分析天平(梅特勒-托利多公司); $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Sc 标准储备溶液配制: 称取 $0.1534 \text{ g Sc}_2\text{O}_3$ 于小烧杯中, 用 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸加热溶解, 用去离子水稀释至 100 mL ; CSPS 溶液: $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 一氯乙酸溶液: $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 抗坏血酸溶液: $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; OP 溶液: $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 甲基橙指示剂: $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 乙酸钠溶液: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 乙酸-乙酸钠缓冲溶液。实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 不控制介质酸度时的测定实验

准确移取一定量的 Sc(III) 标准储备溶液于 50 mL 容量瓶中, 依次加 2.0 mL 抗坏血酸溶液, 5.0 mL 一氯乙酸溶液, 6.0 mL CSPS 溶液和 3.5 mL OP 溶液, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 静置 10 min 。用 722 型分光光度计, 在 640 nm 波长处, 用 1 cm 比色皿, 以试剂空白作参比, 做平行样, 测定溶液的吸光度, 平行测定三次, 取其平均值作为最终测量值, 绘制浓度-吸光度曲线。

1.2.2 介质酸度优化实验

准确移取一定量的 Sc(III) 标准储备溶液于烧杯中, 滴加适量指示剂, 用乙酸钠调 pH 值, 加入 3 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液, 然后转移至 50 mL 容量瓶中, 其他操作同 1.2.1, 测定 $\text{pH}=3.5$ 、 $\text{pH}=4.0$ 、 $\text{pH}=4.5$ 、 $\text{pH}=5.0$ 时的吸光度, 绘制浓度-吸光度曲线。

1.2.3 优化条件下的测定实验

准确移取一定量的 Sc(III) 标准储备溶液于 50 mL 容量瓶中, 滴加 1 滴甲基橙, 加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸钠至溶液由橙变黄, 然后加入 3 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH 为 $4.0 \sim 4.5$)。其他试剂加入量同 1.2.1, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 静置 10 min 后用 722 型分光光度计, 在波长 $\lambda=646 \text{ nm}$ 处, 用 1 cm 比色皿, 以试剂空白作参比, 做平行样, 测定溶液的吸光度, 取其平均值作为最终测量值, 绘浓度-吸光度曲线。

2 实验结果及讨论

2.1 不控制介质酸度时的测定结果

不控制介质酸度时的实验结果如表 1 所示。由表 1 可知, 当 $0 \leq C_{\text{Sc(III)}} \leq 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸光度随 Sc(III) 浓度的变化基本符合比尔定律; 而当 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < C_{\text{Sc(III)}} \leq 0.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸光度变化逐渐减小; 当 $C_{\text{Sc(III)}} > 0.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随着浓度增大, 吸光度值变小, 不符合比尔定律。

表 1 不控制介质酸度时的测定结果表

Tab. 1 Determined results without the control of acidity

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$c/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.01	0.02	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.50	1.00	2.00	5.00	10.00
吸光度 A	0.034	0.071	0.199	0.312	0.422	0.524	0.563	0.601	0.636	0.533	0.340	0.080	0.040

由实验验证结果可知, 本实验测定结果与文献[1]所述有较大差异。经单因素实验可知, 测定时的介质酸度对测定结果影响极大。因为制备 Sc(III) 标准储备液时, 是用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl(aq) 来溶解氧化钪, 故

Sc(III)标准溶液呈较强酸性,当配制不同浓度的 Sc(III)工作溶液时,由于移取 Sc(III)标准储备溶液的体积不同,从而导致各标准样的 pH 值不同。当 $0 \leq C_{Sc(III)} \leq 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,因移取标准溶液的体积小,介质酸度差异较小,故吸光度曲线线性较好;但是随着 Sc(III)浓度的增大,移取标准溶液的体积增大,介质酸度差异变大,对测定结果产生较大的影响。因此,研究介质酸度对吸光度的影响非常必要。

2.2 探索实验结果及讨论

2.2.1 介质酸度对测定结果的影响

pH 值为 3.5、4.0、4.5、5.0 时的吸光度曲线如图 1 所示。

由实验结果可知,不同 pH 值对溶液的吸光度数值影响较大。由图 1 知,当 $\text{pH}=4.0 \sim 4.5$ 时,相关系数达 0.99 以上,特别是 $\text{pH}=4$ 时,曲线相关系数达 0.998 9; $\text{pH}=3.5$ 和 5.0 时吸光度曲线相关系数较低,这与 CSPS 与 Sc 的络合物在 pH 值为 4.0~5.5 时较稳定有关^[8];又因为 $\text{pH}=4.9$ 时 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 沉淀开始生成,故测试时应选取 $\text{pH}=4.0 \sim 4.5$ 作为最适测定条件。测定时加入 1 滴甲基橙作为指示剂,先用乙酸钠调至溶液由橙变黄,然后加入 pH 值为 4.0~4.5 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液用以控制测定时的介质酸度。

2.2.2 吸收光谱曲线

由于测定时加入的甲基橙会对待测样品的吸光度产生影响,故实验中对 722 型分光光度计测定时的波长进行了检验,实验结果如图 2 所示。吸光度在 $\lambda=646 \text{ nm}$ 处达到最大值,因此,选择 646 nm 作为工作波长。

2.3 优化条件下吸光度曲线及灵敏度

将溶液调至 $\text{pH}=4.0 \sim 4.5$,甲基橙作为指示剂,在波长 646 nm 处,测得标准系列吸光度,绘制工作曲线如图 3 示。

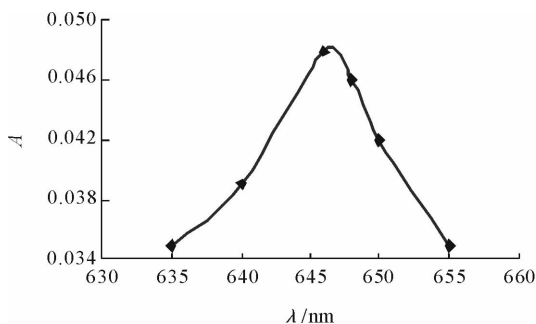


图 2 光谱曲线图

Fig. 2 The curve of spectrum

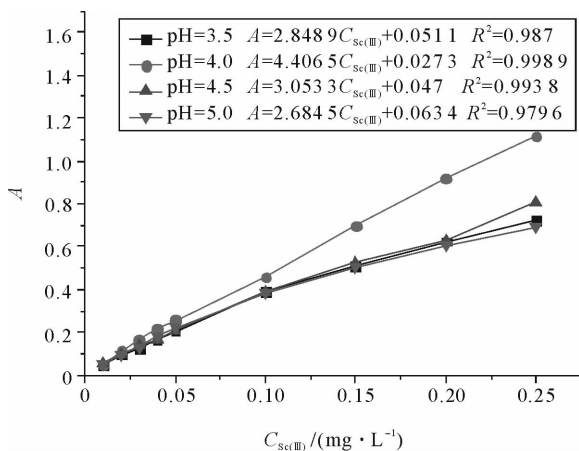


图 1 不同酸度介质 Sc(III)吸光度曲线图

Fig. 1 Absorbance curve of with different acidity medium Sc(III)

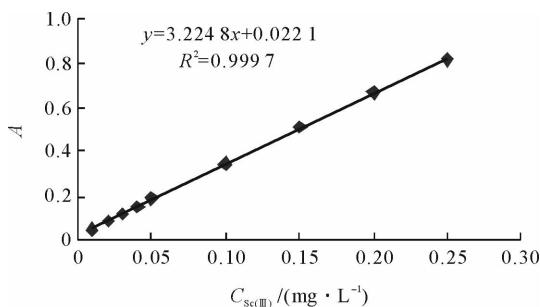


图 3 优化条件下的工作曲线图 ($\text{pH}=4, \lambda=646 \text{ nm}$)

Fig. 3 The working curve of Sc(III) under optimum conditions ($\text{pH}=4, \lambda=646 \text{ nm}$)

实验结果表明,Sc(III)的质量浓度在 $0 \sim 0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内符合朗伯比尔定律,工作曲线回归方程为 $A=3.2248 C_{Sc(III)} + 0.0211, R^2=0.9997$,表观摩尔吸光系数 $\epsilon=1.22 \times 10^5$ 。

2.4 干扰试验

在本实验条件下,对于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的钪,误差在 $\pm 5\%$ 以内,共存离子的允许量分别为大量 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 不干扰; Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 12 μg ; Al^{3+} 5 μg ; Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Co^{2+} 1 μg ; Cd^{2+} 0.8 μg ; Bi^{3+} 0.4 μg ; Y^{3+} 、 Pb^{2+} 0.2 μg ; Mo^{6+} 、 Cr^{6+} 、 Ti^{4+} 、 Th^{4+} 0.1 μg ; V^{5+} 、 Fe^{3+} 0.06 μg ; Cu^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 0.02 μg 。由于铝土矿、赤泥中 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的含量高,允许含量低,对测定有干扰。可用 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰

基-5-吡啶啉酮(PMBP)-甲苯萃取分离 Al^[8];在抗坏血酸存在下,可使 Fe³⁺ 的允许量提高到 35 mg;可实现赤泥样品中钪的分析。

3 样品分析

取赤泥和铝土矿尾矿样品,准确称取 0.5~1.0 g 样品,参照文献[1]进行消解,将溶出液转移至 100 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀,按 1.2.3 进行实验,并与偶氮胂(Ⅲ)法^[9]值相比较。由表 2 可知,与偶氮胂(Ⅲ)法测定值相比较,利用 CSPS 显色剂法测定微量钪, RSD=2.0%~3.0%,该方法测定结果可靠。续做 6 次标准加入回收试验,回收率为 97.4%~102.8%。

4 结论

利用 CSPS 显色剂法测定微量钪,以甲基橙为指示剂,用乙酸钠调节 pH 值,乙酸-乙酸钠缓冲溶液将 pH 值控制在 4.0~4.5,在波长 λ=646 nm 处用分光光度法测定,可得 Sc(Ⅲ)的质量浓度在 0~0.25 mg·L⁻¹ 范围内符合朗伯比尔定律,回归方程为 $A = 3.2248 C_{Sc(Ⅲ)} + 0.0221$, $R^2 = 0.9997$,表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 1.22 \times 10^5$ 。钪的加标回收率为 97.4%~102.8%, RSD 为 2.0%~3.0%。该方法简单易行,选择性和灵敏度较高,适用于快速测定微量钪。

参考文献:

[1]夏畅斌,黄念东,何湘柱.赤泥中微量钪的分光光度法测定[J].冶金分析,2004,24(3):54-55.
XIA Changbin, HUANG Niandong, HE Xiangzhu. Spectrophotometric determination of trace scandium in red sludge[J]. Metallurgical Analysis, 2004, 24(3): 54-55.

[2]林河成.中国金属钪材料的发展现状及其前景[J].中国有色金属,2010(2):1-5.
LIN Hecheng. Status and development prospects of domestic metal scandium material[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2010(2): 1-5.

[3]OCHSENKÜ HN-PETROPOULOU M, HATZILYBERIS T. Pilot-plant investigation of the leaching process for the recovery of scandium from red mud[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2002, 41(23): 5794-5801.

[4]江祖成,蔡汝秀,张华山.稀土元素分析化学[M].北京:科学出版社,2000.

[5]罗道成,刘俊峰.阴离子树脂萃取富集-分光光度法测定煤矸石中痕量钪[J].分析试验室,2010,29(6):108-110.
LUO Daocheng, LIU Junfeng. Spectrophotometric determination of trace scandium in coal gangue after extraction and enrichment with anion resin[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2010, 29(6): 108-110.

[6]谢建鹰,骆天青 S-氯化十四烷基吡啶—乳化剂 OP 分光光度法测定钪的研究[J].上饶师范学院学报,2002,22(6):43-45.
XIE Jianying. Study on the spectrophotometric determination of scandium with chrome azurol S in the presence of tetradecyl pyridinium chloride and emulgent OP[J]. Journal of Shangrao Normal College, 2002, 22(6): 43-45.

[7]罗道成,刘俊峰.阴离子树脂固相萃取光度法测定煤矸石中痕量钪[J].化学试剂,2010,32(11):1006-1008.
LUO Daocheng, LIU Junfeng. Spectrophotometric determination of trace scandium in coal gangue via solid phase enrichment of scandium with anionic resin[J]. Chemical Reagents, 2010, 32(11): 1006-1008.

[8]董壮龙,魏正妍,韩国防,等.二溴对羧基氯磺酚光度法测定地质物料中痕量钪[J].岩矿测试,1998,17(2):131.
DONG Zhuanglong, WEI Zhengyan, HAN Guofang, et al. Spectrophotometric determination of trace amount of scandium in geological materials with dibromo-p-carboxy-sulfochlorophenol[J]. Rock and Mineral Analysis, 1998, 17(2): 131.

[9]潘教麦,陈亚森,严恒太.显色剂及其在光度分析中的应用[M].上海:上海科学技术出版社,1988.

表 2 赤泥和铝土矿尾矿样品中钪的分析结果表

Tab.2 Analysis results of scandium in red mud and bauxite tailings samples

试样	偶氮胂(Ⅲ)法 ^[9] 值 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	本法测定值			平均值 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%
		1	2	3		
赤泥样品 1	44.9	45.6	43.5	44.9	5.2	2.6
		46.2	44.2	46.6		
赤泥样品 2	41.3	40.6	41.5	42.4	1.9	3.0
		40.3	42.8	43.6		
铝土矿尾矿样品 1	33.6	33.5	31.9	33.4	2.8	2.0
		32.9	32.2	33.1		
铝土矿尾矿样品 2	35.8	36.5	35.9	35.4	5.7	2.8
		36.9	34.2	35.1		