

## 苯甲酸稀土配合物的制备及性能表征 ——基于应用化学专业人才培养的综合化学实验案例分析

宝金荣<sup>1,\*</sup>, 张景林<sup>1</sup>, 李文先<sup>1</sup>, 朱晓伟<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> 内蒙古大学化学化工学院, 呼和浩特 010021

<sup>2</sup> 内蒙古医科大学药学院, 呼和浩特 010010

**摘要:** 为了有效提升应用化学专业学生的综合知识运用能力和综合实验完成能力, 推荐并开设综合型化学实验“苯甲酸稀土配合物的制备及性能表征”。该实验涉及稀土有机配合物的制备、组成测定及发光性质研究, 还包括了EDTA配合滴定分析、红外光谱、热重分析、荧光光谱等仪器的使用及分析。通过实验不仅巩固了学生的基础实验能力, 还提升了学生的综合实验能力, 并使学生进一步掌握稀土元素电子层结构及光谱性质。

**关键词:** 应用化学; 人才培养; 综合实验; 教学改革

**中图分类号:** G64; O6

## Preparation and Characterization of Rare Earth Benzoate Complexes: A Case Study of Comprehensive Chemistry Experiments in Talent Development for Applied Chemistry Majors

Jinrong Bao<sup>1,\*</sup>, Jinglin Zhang<sup>1</sup>, Wenxian Li<sup>1</sup>, Xiaowei Zhu<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China.

<sup>2</sup> College of Pharmacology, Inner Mongolia Medical University, Hohhot 010110, China.

**Abstract:** In order to effectively improve the ability of students majoring in applied chemistry to apply comprehensive knowledge and complete experiments, we recommend and implement a comprehensive chemistry experiment titled “Preparation and Characterization of Rare Earth Benzoate Complexes”. This experiment involves the preparation and composition analysis of rare earth organic complexes, along with the study of their luminescent properties. Additionally, students are introduced to various instrumental techniques, including EDTA complexometric titration, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and fluorescence spectroscopy. Through this experiment, students not only consolidate their basic experimental skills, but also develop their overall experimental capabilities while gaining a deeper understanding of the electronic structure and spectral properties of rare earth elements.

**Key Words:** Applied chemistry; Talent training; Comprehensive experiments; Teaching reform

应用化学专业是化学学科与工程技术相结合的交叉学科, 旨在培养化学、化工及食品科学、材料科学、环境科学等相关交叉学科领域的“应用技术型”“基础研究型”和“创新创业型”人才<sup>[1,2]</sup>。我校应用化学专业的培养目标是: 培养具有高度社会责任感与安全意识、良好科学素养与文化素养:

收稿: 2024-09-30; 录用: 2024-10-23; 网络发表: 2025-01-15

\*通讯作者, Emails: jinrongbao@imu.edu.cn (宝金荣); zwxtd@sina.com (朱晓伟)

基金资助: 第二批国家级/内蒙古自治区一流课程“无机化学A”(线下)建设项目; 内蒙古自治区教育科学规划课题项目(NGJCH2022421); 内蒙古大学创新训练项目(202213276)

扎实掌握化学、化工的基础知识、基础理论、基本方法技能；富有较强的创新创业精神和科学研究与实践能力，能够灵活运用所学知识提出和解决化学及相关学科问题的毕业生。

内蒙古大学应用化学专业注重学生的全面培养，通过理论与实验教学相结合的方式，全面提升学生的科研素养和创新能力<sup>[3-6]</sup>。为进一步提升人才培养水平，并响应一流课程建设的要求<sup>[7,8]</sup>，在大学二年级开设了综合实验“苯甲酸稀土配合物的制备及性能表征”。该实验共24学时，学生通过共沉淀法制备稀土苯甲酸配合物，利用EDTA配合配位滴定法、酸碱滴定法和热重分析法确定配合物的组成，并使用荧光分光光度计测定其荧光光谱，探究荧光性质。该实验自2016年开设以来，学生反映良好。

## 1 实验设计

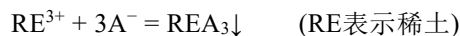
### 1.1 实验目的

- (1) 能够说明配位化学有关知识和共沉淀法制备稀土有机配合物的原理和方法；
- (2) 能够采用EDTA配合配位滴定法分析稀土配合物的组成；
- (3) 能够使用红外光谱仪、热重分析仪及荧光光谱仪进行分析表征；
- (4) 能够说明稀土有机配合物荧光性能及发光原理。

### 1.2 实验原理

#### 1.2.1 苯甲酸稀土配合物的制备

借助于苯甲酸稀土配合物在水中溶解度小的性质，采用共沉淀法，在一定量的稀土硝酸盐溶液中逐滴加入适量的苯甲酸钠溶液(苯甲酸根用 $A^-$ 表示)，调节 $pH=7.0$ 左右，苯甲酸钠的羧基氧与稀土离子通过单齿或双齿方式配位，使苯甲酸稀土配合物沉淀析出。化学反应方程式如下：



实验注意事项： $pH$ 的调节至关重要。当 $pH$ 调至7.0以上时，易形成稀土氢氧化物沉淀，影响配合物的纯度。

#### 1.2.2 苯甲酸稀土配合物的表征

稀土离子在形成配合物时，配位数在3-12间变动，配位环境不同配位数不同。所以，确定所制备的稀土配合物的配位数及配体的配位情况是必要的。本实验通过EDTA配位滴定和酸碱滴定方法确定稀土离子与苯甲酸根的配位数。

在所得苯甲酸稀土配合物 $EuA_3$ 中加入 $HNO_3$ 溶液和乙醚(或叔丁基甲基醚)形成萃取体系，分离稀土离子和配体， $RE^{3+}$ 留在水相中，采用EDTA标准溶液滴定其含量。而苯甲酸则进入有机相中，加入 $NaOH$ 溶液中和苯甲酸，通过标准 $HCl$ 溶液反滴定过量的 $NaOH$ 溶液浓度，即可算出苯甲酸百分含量，从而确定配合物的配位数，推测组成。

使用同步热分析仪测试样品的热重分析仪(TGA)信号，分析配合物在100-300 °C间的热稳定性及失重百分比，计算出结晶水或配位水的个数。结合稀土配合滴定结果确定苯甲酸稀土配合物的组成。

使用红外光谱仪(IR)分析配体和配合物在1200-1700  $cm^{-1}$ 区间的特征吸收峰，根据形成配合物后与配体的钠盐相比，配合物中羧基的对称伸缩振动 $\nu_s(COO^-)$ 峰由1410-1430  $cm^{-1}$ 移至1384-1410  $cm^{-1}$ ，反对称伸缩振动 $\nu_{as}(COO^-)$ 由1558-1582  $cm^{-1}$ 位移至1522-1556  $cm^{-1}$ 。配合物的羧基伸缩振动吸收频率差 $\Delta\nu(\nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-))$ 与相应配体钠盐的 $\Delta\nu$ 比较，可以推测配体与稀土离子的配位情况。当配合物的 $\Delta\nu$ 小于钠盐的 $\Delta\nu$ ，可以认为配合物中羧基是通过单齿方式与稀土离子配位<sup>[9]</sup>；配合物的 $\Delta\nu$ 大于钠盐的 $\Delta\nu$ ，可以认为配合物中羧基是通过双齿方式与稀土离子配位<sup>[10]</sup>。

#### 1.2.3 苯甲酸稀土配合物的荧光性能

稀土元素具有未充满的4f电子壳层和被5s、5p电子屏蔽的特性，在紫外光的照射下，稀土离子通过某种方式吸收能量电子被激发，从4f<sup>n</sup>基组态跃入到激发态(产生f-f跃迁)，从激发态回到基态或较

低能态时发射荧光。镧系元素中的一些元素都可以发射不同程度的荧光，叫稀土离子荧光，尤其是 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 可产生较强的荧光。稀土离子荧光较弱，但稀土有机配合物具有较强的荧光性质，是因为有机配体受到紫外灯照射后，电子从基态( $S_0$ )跃迁至最低激发单重态( $S_1$ )，而后经过系间窜越转移至最低激发三重态( $T_1$ )能级，当配体的三重态能级和稀土离子的激发态能级匹配时，配体会将吸收的能量传递给稀土离子，使稀土离子荧光大大增强<sup>[11]</sup>，机理如图1所示。配体吸收能量，电子从 $S_0 \rightarrow S_1$ ；从 $S_1$ 能级通过系间窜越进入三重激发态 $T_1$ 、 $T_2$ ，苯甲酸 $T_1$  ( $20964 \text{ cm}^{-1}$ )与 $\text{Eu}^{3+}$ 离子e能级 ( $17277 \text{ cm}^{-1}$ )匹配，发生 $T_1$ 向 $\text{Eu}^{3+}$ 离子e能级传递能量，最终 $\text{Eu}^{3+}$ 离子通过辐射跃迁回到基态能级，辐射处特征的f-f线状光谱<sup>[9]</sup>。

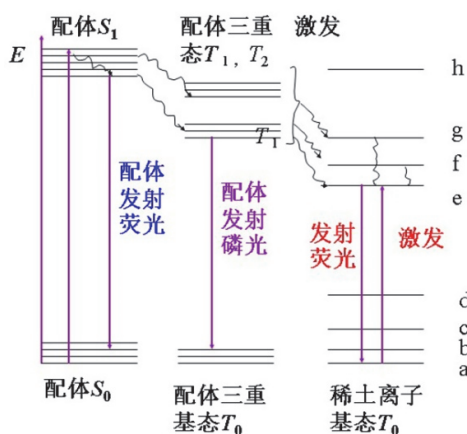


图1 含有机配体配合物的发光过程

### 1.3 仪器与试剂

实验药品：乙醚，无水乙醇，苯甲酸钠， $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (纯度为99.99%)，浓硝酸，浓盐酸，浓氨水，无水乙醇。以上试剂均为分析纯，生产厂家为国药集团化学试剂有限公司。

实验仪器：美国PerkinElmer公司STA 6000同步热分析仪；美国Nicolet公司NEXUS 670傅里叶变化红外光谱仪；日本日立公司F-4600荧光光谱仪。

### 1.4 实验内容

#### 1.4.1 苯甲酸铈配合物的制备

称取约1.6 g稀土氧化物 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ，滴加5 mL体积比1:1的HCl，并加热溶解，用小火蒸发过剩的HCl，加20 mL去离子水搅拌，用体积比为1:9的稀氨水调到 $\text{pH} = 5.0-6.0$ ，获得 $\text{EuCl}_3$ 溶液放置待用。

另取4.5 g配体苯甲酸钠溶于45 mL去离子水中，加热溶解，并将苯甲酸钠溶液加入到上述 $\text{EuCl}_3$ 溶液中，立即析出大量沉淀，静置，再加入10 mL去离子水搅拌，用玻璃砂芯漏斗抽滤，并用少量乙醇洗涤3次，再用少量乙醚洗涤两次，所得产品为含有两个结晶水的苯甲酸铈配合物( $\text{EuA}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，将其置于烘箱中 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右烘干2 h，称重，计算产率，放在干燥器中备用。

#### 1.4.2 苯甲酸铈配合物的表征

##### (1) 稀土含量的分析

精确称取0.2 g  $\text{EuA}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物于100 mL烧杯中，加入10 mL  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ 溶液搅拌，再加入10-15 mL乙醚，搅拌5-10 min。转入分液漏斗中，振荡萃取，静置分层后，将水相移入100 mL容量瓶中，再用去离子水洗涤乙醚层三次，每次5 mL，三次水相均转入容量瓶中，加去离子水至刻度。将有机相移入250 mL锥形瓶中回收。

用移液管移取稀土溶液25 mL，加溴百里酚蓝指示剂一滴，用稀 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中和过量的酸至溶液变

黄, 加入4–5 mL六次甲基四胺缓冲溶液, 加入2滴二甲酚橙指示剂, 用标准EDTA溶液( $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )滴定稀土溶液。终点由紫红变为黄色平行滴定三次, 记录滴定数据。

#### (2) 有机配体苯甲酸根的含量分析

将萃取后的有机相在通风厨中水浴加热去乙醚, 观察到锥形瓶壁有结晶析出后, 加入25.00 mL  $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准NaOH溶液, 加酚酞指示剂2滴, 用标准酸( $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl)回滴过量NaOH, 终点转为红色。记录滴定数据。

#### (3) 热重分析

取约10 mg左右所制备苯甲酸稀土配合物, 通入氮气, 在室温至 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 测定热重及热性能, 打印出热重分析图, 计算苯甲酸稀土配合物的结晶或配位水分子的个数。

#### (4) IR分析

将苯甲酸稀土配合物粉末或配体粉末样品与KBr以质量比为1:20比例混合研磨, 压片机上压片, 使用红外光谱仪检测 $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外光谱, 保存数据, 进行数据分析。通过配体与稀土离子配位前和配位后配体的官能团的红外光谱特征吸收峰的位移判断配体与稀土离子的配位方式。

### 1.4.3 苯甲酸铈配合物的发光性质研究

在玛瑙研钵中研细所得配合物的粉末样品, 使用荧光光谱仪测试所合成的苯甲酸稀土配合物的室温荧光发射光谱和激发光谱。以 $\text{Eu}^{3+}$ 离子的最佳发射波长 $614 \text{ nm}$ 为监测波长, 扫描 $\text{Eu}^{3+}$ 的最佳激发波长, 获得激发光谱图; 再以最佳激发波长为监测波长, 扫描发射波长, 获得产物的发射光谱图, 并打印, 分析荧光光谱性质。

## 2 实验结果讨论

### 2.1 制备

所得苯甲酸稀土配合物为白色粉末, 熔点 $190\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。理论产量为 $0.64 \text{ g}$ , 实验产率可达80%。

注意事项: 氨水调节反应pH时, 搅拌下逐滴加入稀氨水, 以免局部碱性过高生成氢氧化物沉淀; 反应体系的pH不能大于7.0, 以免产生氢氧化物沉淀。

### 2.2 组成分析

#### 2.2.1 配合滴定分析

计算稀土百分含量公式为:

$$\text{Eu}\% = \frac{100}{25} \times \frac{TV}{G} \times 100\% \quad (1)$$

式中 $T$ 为EDTA溶液对稀土的滴定度( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $G$ 为样品重量( $\text{g}$ );  $V$ 为消耗EDTA的体积( $\text{mL}$ )。

计算苯甲酸根的百分含量公式为:

$$\text{A}\% = \frac{[(V_1c_1) - (V_2c_2)] \cdot T}{cG} \times 100\% \quad (2)$$

式中 $V_1$ 为NaOH标准溶液的体积( $\text{mL}$ );  $V_2$ 为标准酸溶液的体积( $\text{mL}$ );  $c_1$ 为NaOH标准溶液的浓度( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $c_2$ 为标准酸溶液的浓度( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $T$ 为NaOH溶液对苯甲酸的滴定度( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $G$ 为样品重量( $\text{g}$ )。

本实验使用的EDTA标准溶液的浓度 $c = 0.0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $c_1 = 0.0990 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $c_2 = 0.1024 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

将稀土配合滴定数据代入公式(1)和(2), 计算出 $\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{A}^-$ 的百分含量。 $\text{A}^-$ 与 $\text{Eu}^{3+}$ 的比例在2.5–3.2之间, 认为配合物的组成为 $\text{EuA}_3$ , 与热重分析结果相吻合。有一小部分学生的实验结果中,  $\text{A}^-$ 与 $\text{Eu}^{3+}$ 的比例小于2.0或大于3.5, 可能是稀土离子与配体反应不充分或产生氢氧化物沉淀有关。学生结合TGA、IR及荧光光谱分析进行实验结果分析。

#### 2.2.2 热重分析

图2为所得苯甲酸铈配合物的热重-差热分析(TGA-DTA)曲线, 从图中可以看出, 配合物的热失

重分为三个阶段。第一阶段，苯甲酸铈配合物在30–100 °C左右完成第一次失重，第一阶段的失重量为3.568%，对应苯甲酸铈配合物失去表面吸附水的重量。92–195 °C间失重5.196%，属于结晶水的失重。300–900 °C范围内发生了第三阶段的失重，失重量为56.835%，对应配合物失去苯甲酸根的重量。

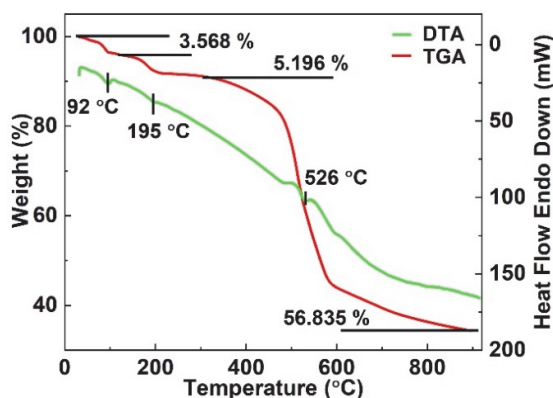


图2 所得苯甲酸铈配合物的TGA-DTA曲线

分解最终产物为氧化物 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ，根据92–195 °C间失重百分比计算出结晶水的量。结合稀土滴定分析结果推测出所制备配合物的组成为 $\text{EuA}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

要求学生写出计算过程，熟悉TG-DTA曲线分析。

### 2.2.3 IR分析

重点分析配体和配合物在1700–1200  $\text{cm}^{-1}$ 区间的红外光谱，图3为配体苯甲酸钠和苯甲酸铈配合物的IR谱图。配体的钠盐在1422  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了羧基的对称伸缩振动 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 峰，在1554  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了羧基的反对称伸缩振动 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 峰。

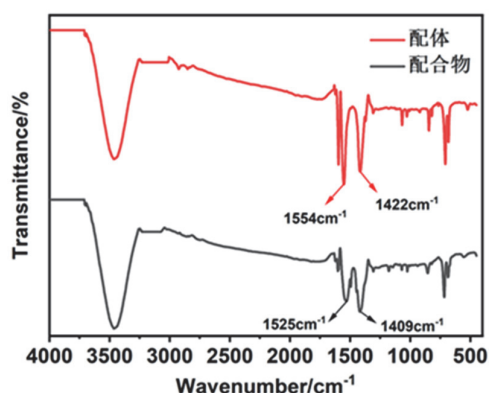
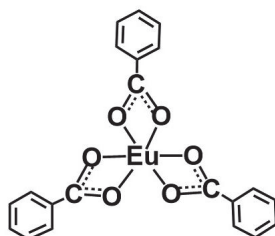


图3 配体苯甲酸钠和所得苯甲酸铈配合物的IR图谱

形成配合物后，和配体的钠盐相比，配合物中羧基的对称伸缩振动 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 峰由1422  $\text{cm}^{-1}$ 移至1409  $\text{cm}^{-1}$ ，反对称伸缩振动 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 由1554  $\text{cm}^{-1}$ 位移至1525  $\text{cm}^{-1}$ 处，配合物的羧基伸缩振动吸收频率差 $\Delta\nu(\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-))$ 为116  $\text{cm}^{-1}$ ，而钠盐的 $\Delta\nu$ 为132  $\text{cm}^{-1}$ ，表明配体苯甲酸根与稀土离子为双齿配位<sup>[10]</sup>。配合物中羧基与 $\text{Eu}^{3+}$ 配位示意图如图4所示。

图4 配合物的Eu<sup>3+</sup>离子与苯甲酸根的配位示意图

### 2.3 荧光性能分析

图5为所得苯甲酸铕配合物的室温激发和发射光谱图。在614 nm监控下，Eu<sup>3+</sup>的激发光谱由分布在200–310 nm之间的一个宽激发带和分布在310–400 nm之间的几个锐线状激发峰组成，前者属于Eu<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>电荷迁移带(CTB)吸收，后者属于Eu<sup>3+</sup>的*f-f*跃迁吸收(图5(a))。Eu<sup>3+</sup>在278 nm激发波长激发下，其发射光谱峰值由分别位于595、617、654和700 nm的4个发射峰组成，分别对应于Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (*J*=1, 2, 3, 4)能级跃迁。其中，峰值位于617 nm的红光发射归属于Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>电偶极跃迁，其跃迁强度依赖于晶格环境的对称性，对称性越弱，强度越强(图5(b))。所制备的配合物用254 nm的紫外灯照射后发射明亮的红光(图5(c))。

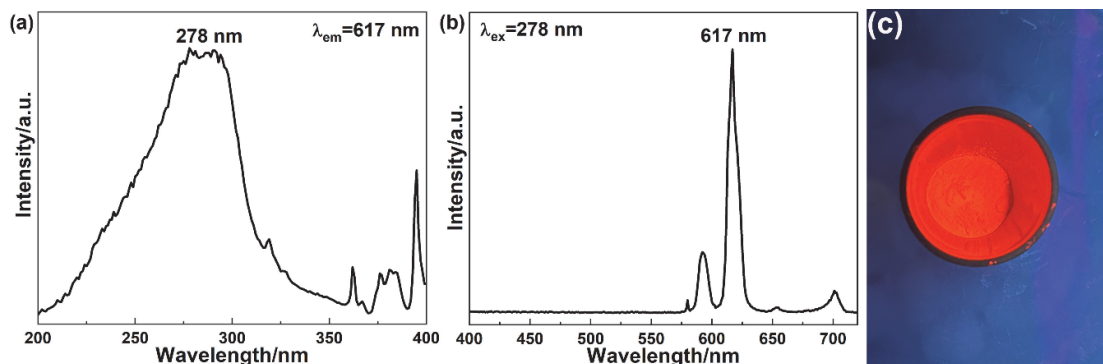


图5 苯甲酸铕配合物的荧光光谱图和紫外灯照射照片

(a) 激发光谱；(b) 发射光谱；(c) 粉末样品在254 nm的紫外灯照射下的实际照片

## 3 教学体会

我们通过设计甲酸稀土配合物制备、组成分析到荧光性质研究，开展了理论与实际相结合的综合性教学实验，达到了全面提升学生科研素养和创新能力的目标。

(1) 在苯甲酸稀土配合物的制备过程中，学生将无机化学及无机化学基础实验中关于沉淀溶解平衡的理论知识应用于实践。通过观察和讨论pH对苯甲酸铕配合物生成的影响，学生加深了对沉淀生成及转化的理解，还对配合物的稳定性有了更深刻的认识。

(2) 苯甲酸稀土配合物的表征实验中，学生运用了配合滴定、酸碱滴定、热重分析和IR分析等技术。这些实验不仅锻炼了学生在萃取、分离、滴定的基本操作，还让他们有机会接触和使用同步热分析仪和红外光谱仪等先进设备，又融入了结构表征和组成推测环节，提高了学生综合性实验技能训练。

(3) 本实验中，还开展了苯甲酸稀土配合物的荧光性质测试及分析环节，学生学习使用了荧光光谱仪，并了解荧光光谱仪的构造与原理；通过激发光谱和发射光谱中特征峰的指认，掌握了稀土离子的发光原理及特点，并深入了解稀土元素(*f*区元素)化合物的独特电子层结构及优异的光学性能。

#### 4 教学组织与实施

本实验面向应用化学专业高年级本科生开设,实验教学时长为24学时,20人为一大组,4人为一小组,组内循环。每人制备0.6 g左右苯甲酸铈配合物,用于稀土滴定分析、热重分析、红外光谱分析及荧光光谱分析测试。

为了培养学生的科学思维,加深其对理论知识的理解,本实验设置了如下思考题:

- (1) 制备苯甲酸稀土配合物时,为什么调节pH约为7.0?
- (2) 稀土配合滴定分析时,如何减少误差?
- (3) 热重分析的原理是什么?
- (4) 从物质结构与性质关系角度,谈谈稀土离子的发光原理。
- (5) 谈谈哪些有机配体适合与稀土离子配位,发出明亮的荧光?

#### 5 结语

该实验通过苯甲酸稀土配合物的制备、结构分析以及荧光性能测试等内容,使学生掌握稀土有机配合物的制备原理,熟悉化学分析、热重分析和红外光谱分析法。通过使用荧光分光光度计测定稀土配合物的荧光性质,了解f区元素化合物独特的电子层结构及优异的光学性能,并通过使用红外光谱仪、热重分析仪及荧光光谱等常规科研仪器,巩固学生对这些仪器工作原理的掌握和使用。建立学生对课堂所学稀土元素化学和配位化学基础知识与具体科学研究内容间的认知及联系,培养他们良好的科学素养及创新能力。

#### 参 考 文 献

- [1] 周建国,张磊,赵洪宾,曹凌云. 天津化工, 2023, 37 (5): 137.
- [2] 张树永,朱亚先. 中国大学教学, 2022, No. 8, 21.
- [3] 朱亚先,黄荣彬,林丽榕,郑兰荪. 中国大学教学, 2011, No. 11, 36.
- [4] 高佩琪,郑姣,陈立妙,张翼. 大学化学, 2024, 39 (6), 214.
- [5] 王琨琦,纪晓娜,张培旭,邹广玉,左妍,崔振峰. 创新创业理论与实践, 2024, No. 5, 51.
- [6] 李厚金,陈六平,张树永. 大学化学, 2022, 37 (2), 2108010.
- [7] 张树永,朱亚先. 大学化学, 2022, 36 (5), 2012036.
- [8] 张树永,戚明颖,宋爱新,李英,牛林,苑世领,郝京诚. 大学化学, 2021, 36 (1), 2008024.
- [9] 李文先,秦彩花,石晓燕,耿刚强,孙晓军,孙雪莲,柴文娟. 稀土, 2009, 30 (4), 6.
- [10] 郑灵芝,周忠诚,舒万良. 发光学报, 2006, 27 (3), 373.
- [11] 王浩,王红宇,何亮,周亮,邓瑞平. 发光学报, 2022, 43 (10), 1509.