

2-(2'-噻唑偶氮)-5-二乙胺基 苯酚-乳化剂 OP 胶束增溶 光度法测定微量铀

何国荣 姚富森 王永焯 吴铁民

本文研究了用 2-(2'-噻唑偶氮)-5-二乙胺基苯酚 (简称 TAE) 和乳化剂 OP (简称 OP) 胶束增溶光度法测定铀。显色适宜 pH 范围为 4.70—7.75, U(VI)-TAE 在 576 nm 处呈吸收峰, $\epsilon_{576\text{nm}} = 4.68 \times 10^4$ 。温度高于 27°C 时, 络合物在水-醇或水-OP (或 Triton X-100) 中均不稳定。但加聚乙烯吡咯烷酮 (简称 PVP)。后加热显色可使之稳定。在有 Mg-CyDTA 存在下, 仅钒为正干扰; 铈、钛、氟离子、磷酸根有负干扰。矿样溶液经阴离子交换分离铀后, 本法可准确测定矿石中低至 ppm 级的铀。

关键词 铀, TAE, 乳化剂 OP, 胶束增溶光度法。

前 言

能用于光度法测定铀的有机试剂已达数百种。其中, 双偶氮变色酸类, 吡啶偶氮类、噻唑偶氮类染料, 为目前光度法测定铀的三类主要试剂。偶氮胂 I^[1]、偶氮胂 III^[2]、偶氮氯膦 III^[3]、PAN^[4]、PAR^[5]、5-Br-PADAP^[6] 和 3,5-Br₂-PADAP^[7] 都已应用于各种物料中铀的测定。而用噻唑偶氮类染料光度法测铀研究较少。国内, 仅 TAR^[8] 用于测定岩矿中的铀^[9]。

1964 年, 洪水皆、邓新鉴^[10] 合成了 TAE 并初步研究了在水-乙醇中光度法测定铀的条件。1980 年, 邓新鉴^[11] 用 TOPO 萃取铀(VI), 在水-TEA-吡啶介质中, 以 TAE 光度法测定矿石中铀。文献[10]发表十年后, Гусев^[12] 研究了九种噻唑偶氮类化合物与铀(VI)的显色反应, 并指出其中 TAE 为铀的最佳显色剂, 但他未给出测定条件和应用实例。可见, 欲建立适用于测定大批地质试样中铀的 TAE 光度法, 尚需进一步深入研究。为此, 本工作以聚氧乙烯型非离子表面活性剂中的乳化剂 OP (主要成分为聚乙二醇辛基苯基醚) 和 Triton X-100 (主要成分为聚乙氧基乙醇异辛基苯基醚) 作 TAE 的增溶剂, 以 PVP 作 U(VI)-TAE 的稳定剂的水相, 研究了光度法测定铀的条件, 观察了 34 种共存离子的影响, 拟定了阴离子交换分离、TAE-OP 胶束增溶光度法测定岩矿中微量铀的方法。矿样核对分析表明, 本方法可准确测定组分较复杂的岩矿中低至 ppm 的铀。

实验部分

(1) 仪器和主要试剂 721 型分光光度计; pHs-2 型酸度计。

铀标准溶液: 0.1179 克基准 U_3O_8 用 10 毫升盐酸和 0.5 毫升过氧化氢加热至近干, 用 10 毫升 1 M 盐酸溶解铀盐, 转入 1000 毫升容量瓶中, 加水至刻度。此溶液浓度为 100 $\mu\text{gU/ml}$ 。其余铀溶液均用 0.01 M 盐酸稀释制得。

Mg-CyDTA 溶液: 0.1 M CyDTA (0.15 M 三乙醇胺溶液) 与 0.1 M $MgCl_2$ 等容混合, 用 1 M 盐酸和 1 M 三乙醇胺调节 pH 为 6.3—6.7。

OP (上海轻工供应公司) 和 TritonX-100 (Rohm-Maas 分装), PVP (BDH 分装) 均为 5% (W/V) 水溶液。

TAE (北京铀矿地质研究所分析室合成, 已纯化, 分子量 = 276.21): 0.0691 克 TAE 配成 250 毫升乙醇溶液, 得 $C_{TAE} = 1.0 \times 10^{-3} M$ 。其余 TAE 溶液均用 95% 乙醇稀释制得。

缓冲溶液: 0.95 M 盐酸与 1 M 三乙醇胺 (TEA) 等容混合。此溶液 pH 为 6.5。

(2) 实验步骤 取 1—2 毫升铀溶液 (使铀量不大于 30 微克) 于 10 毫升比色管中, 加 Mg-CyDTA 1 毫升, OP、PVP 各 2 毫升, TAE 1 毫升, 缓冲溶液 2 毫升, 加水至刻度, 摇匀。置于 50—65°C (勿高于 65°C) 水浴中加热 10 分钟, 冷至室温。以试剂空白作参比, 用 1 或 3 厘米比色皿, 于 576 nm 处测吸光度。

实验结果和讨论

(1) U(VI)-TAE 络合物的吸收光谱 如图 1 所示, 络合物的吸收峰在 576 nm 处, TAE 在 510 nm 呈最大吸收。故 $\Delta\lambda = 66$ nm。当用 TritonX-100 增溶时, 结果相同。这些数据与文献 [10] 值基本一致, 表明 OP 或 TritonX-100 未参与显色反应。

(2) 介质 pH 对吸光度的影响 如图 2 所示, 图 2 表明, 介质 pH 在 4.40—7.75,

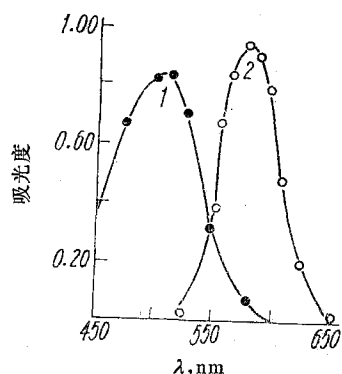


图 1 U(VI)-TAE 及 TAE 的吸收光谱

1—TAE 对水, $C_{TAE} = 4 \times 10^{-5} M$, 0.5 cm 比色皿;
2—U(VI)-TAE 对 TAE, $C_{U(VI)} = 1 \times 10^{-5} M$,
2 cm 比色皿。

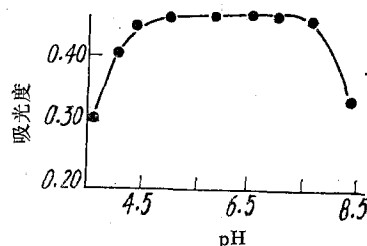


图 2 pH 对吸光度的影响

$C_{U(VI)} = 1 \times 10^{-5} M$; $\lambda = 576$ nm; 1 cm 比色皿。

U(VI)-TAE 的吸光度基本一致。故选定显色所用的缓冲溶液 pH 为 6.5。

(3) 增溶剂的作用和适宜用量 TAE 及 U(VI)-TAE 均呈疏水性, 故文献[10]选择在大于 35%乙醇中显色测铀。OP 和 TritonX-100 为含有亲“油”和亲水基的非离子型表面活性剂。它们可有效地增大 TAE 及其络合物的水溶性, 使显色体系呈均相。从而既降低了显色体系的挥发性, 又降低了分析成本。表 1 列出了该两种增溶剂浓度对显色体系稳定性的影响。由表 1 可以看出, 当显色体系中增溶剂浓度大于 0.5%(W/V)时, U(VI)-TAE 在充分显色后的稳定时间能满足例行分析要求。此外, TritonX-100 的增溶作用稍优于 OP。考虑到 TritonX-100 国内供应短缺, 而 OP 为国产化工原料, 故选用后者, 并确定它在显色体系中的浓度为 1%。

表 1 显色体系中增溶剂浓度对 U(VI)-TAE 稳定性的影响

OP, %	U(VI)-TAE 稳定时间, 分	Triton X-100, %	U(VI)-TAE 稳定时间, 分
0.25	30	0.25	30
0.50	120	0.50	240
1.00	>120	1.00	>240
1.50	>120	1.50	>240
2.00	>240	2.00	>240

表 2 显色体系中 PVP 用量对 U(VI)-TAE 稳定性的影响

PVP 用量, %	U(VI)-TAE 稳定时间, 分
0	~20
0.5	30
0.75	120
1.00	300
1.50	500

(4) 稳定剂的选择和用量 当室温高于 27°C 时, U(VI)-TAE 仅稳定 20 分钟左右, 故又试用动物胶、聚乙烯醇和 PVP 作稳定剂, 其中以 PVP 为最佳。PVP 用量与络合物稳定性的关系列于表 2。但 PVP 延缓 U(VI)与 TAE 的显色, 因此在 OP 浊点(65—70°C)以下的热水中加热显色溶液以加速 U(VI)与 TAE 显色。在 50—60°C 显色时, 体系中 PVP 的适宜用量为 0.75—1.50%, 故确定 PVP 用量为 1%(W/V)。

(5) 缓冲溶液的选择 在 HAc-NH₄Ac 体系中, U(VI)-TAE 的吸光度剧降。文献[10]选用的是盐酸-六次甲基四胺缓冲溶液, 由于六次甲基四胺的缓慢水解, 在制毕放置两天后, 溶液 pH 上升 0.2—0.3, 故不理想。盐酸-TEA 缓冲溶液对 U(VI)-TAE 的灵敏度虽稍有影响, 但其 pH 稳定, 且 TEA 对 TAE 有增溶作用和对部分金属离子有掩蔽作用: 如在盐酸-TEA 中铈(VI)的允许量达 1 mg/10 ml; 此值为文献[10]值的 100 倍。故在本工作中选用盐酸-TEA 作缓冲溶液。

(6) 显色剂用量与比尔定律的适用范围 文献[10]已确定 U(VI)-TAE 的组成为 1:1。而非离子表面活性剂一般不参与络合物的组成。图 3 也证明如此, TAE 加入量作为一定量铀的吸光度的函数曲线的拐点处, $C_{U(VI)}:C_{TAE}=1$ 。图 3 还表明, TAE 摩尔浓度为 U(VI)浓度的 2—4 倍, 吸光度基本一致。于三组 0—30 微克铀的系列中, 分别加入 $5 \times 10^{-4} M$ 的 TAE 0.5、1.0、2.0 毫升, 即 TAE 与铀系列中铀的最大值(30 微克)的摩尔比分别为 1.98、3.97、7.94, 得图 4 中 1、2、3 三条曲线。此结果表明, 加入 TAE 的量与标准系列中最大铀量的摩尔比为 4 左右时, 比尔定律的适用范围最大, 其值为 0—3.0 $\mu gU/ml$ 。

(7) 掩蔽剂的选择和共存离子的影响 考察了 EDTA、DTPA、TTHA 和它们的钙盐以及氟化钠、柠檬酸、酒石酸作为掩蔽剂的可能性。当显色体系中 Ca-EDTA 或氟化

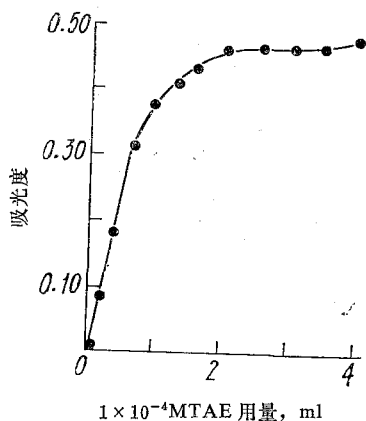


图 3 TAE 用量对吸光度的影响
 $1 \times 10^{-4} M U(VI)$ 1 ml; $\lambda=576 \text{ nm}$; 1 cm 比色皿;
 显色液总体积 10 ml.

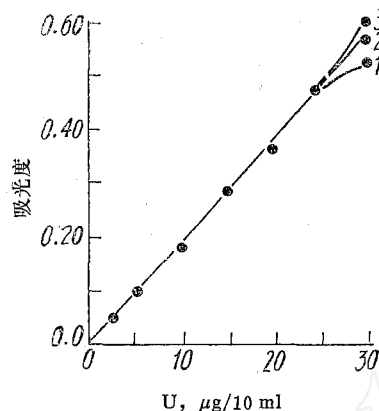


图 4 校正曲线
 1、2、3 分别加入 $5 \times 10^{-4} M$ TAE 0.5、1.0、
 2.0 ml; $\lambda=576 \text{ nm}$; 1 cm 比色皿; 显色液
 总体积 10 ml.

钠浓度为 0.1% 时, $U(VI)$ -TAE 的吸光度分别降低 4% 和 50%; 其余试剂浓度为 0.05% 时, 均使吸光度近于零。唯 $CyDTA$ 和 $Mg(Ca)-CyDTA$ 浓度分别为 0.1% 和 1% 时, 吸光度分别降低 5% 和 3%。由于 $K_{Mg-CyDTA}$ 比 $K_{Ca-CyDTA}$ 低两个数量级^[13], 可推知 $Mg-CyDTA$ 中 $CyDTA$ 能更有效地掩蔽共存金属离子, 因而选用 $Mg-CyDTA$ 作掩蔽剂。

在 10 毫升显色溶液中存在 1 毫升 0.05 $M Mg-CyDTA$ 时, 不同离子不同加入量对 23.8 微克铀的干扰程度列于表 3。大量碱金属离子不干扰而未列入表内, 并未观察干扰。

表 3 共存离子的影响
 加入 U 23.8 μg

共存离子	加入量, mg	测得铀, μg	共存离子	加入量, mg	测得铀, μg
Al^{3+}	1.00	23.6	Mn^{2+}	0.50	23.8
As^{5+}	0.30	23.8	Mo^{6+}	0.20	23.8
Ba^{2+}	3.00	23.8	Ni^{2+}	0.40	23.8
Be^{2+}	0.30	23.8	PO_4^{3-}	0.10	23.8
Bi^{3+}	0.30	23.8	PO_4^{3-}	0.20	18.6
Ca^{2+}	2.50	23.8	Pb^{2+}	0.50	23.8
Cd^{2+}	0.30	23.8	Sc^{3+}	0.20	23.8
Ce^{3+}	0.10	23.8	Sn^{4+}	0.20	23.3
Ce^{3+}	0.20	21.5	Se^{4+}	0.10	23.8
Co^{2+}	0.20	23.8	SO_4^{2-}	2.00	23.8
Cr^{3+}	0.50	23.8	SiO_3^{2-}	0.50	23.8
Cu^{2+}	0.10	23.8	Te^{4+}	0.01	18.2
Cu^{2+}	0.30	25.3	Th^{4+}	0.20	23.8
F^-	0.10	23.8	Ti^{4+}	0.15	23.6
F^-	0.50	22.6	Ti^{4+}	0.25	23.0
Fe^{3+}	1.50	23.8	V^{5+}	0.10	25.8
Hg^{2+}	0.20	23.8	V^{5+}	0.20	42.2
La^{3+}	0.30	23.8	W^{6+}	1.00	23.8
Mg^{2+}	2.50	23.8	Zn^{2+}	0.50	23.8
Mn^{2+}	0.20	23.8	Zr^{4+}	0.20	23.8

离子的最大允许量。

表3结果表明,大部分共存离子不干扰,尤以常见元素离子钙和常与铀共存的钍、稀土均有较大的允许量。在这一点上,本方法优于偶氮胂III法和偶氮氯膦III法。碲、钽有负干扰;钒以及氟离子、磷酸根大于100微克时,分别引起正、负干扰。但采用盐酸介质中强碱性阴离子交换法分离干扰离子和富集铀(VI)^[14],本法中干扰和不干扰的大部分离子均可与铀较彻底地分离。从而使本法有可能准确测定多种岩矿中的铀。

矿样核对分析

按文献[13]溶解矿样和离子交换分离,将洗提了铀的溶液承接于50毫升烧杯中,低温蒸干。均用移液管沿杯壁加入0.5 M盐酸2毫升, Mg-CyDTA 1毫升, OP、PVP各2毫升, 5×10^{-4} M TAE 1毫升(对于从0—16微克铀的校正曲线上读出铀含量的试液,则加 2.5×10^{-4} M TAE 1毫升), 0.52 M三乙醇胺2毫升。每加一种试剂均立即摇匀,此时显色溶液体积恰为10毫升,盖表皿。将烧杯置于盛有50—60°C水的盘中,待盘中水冷却至室温后,在576 nm处,依铀量高低,用1或3厘米光程的比色皿,以试剂空白作参比,测吸光度。

校正曲线:取铀0、0.5……16和0、2、5……30微克于两组50毫升烧杯中。此后按矿样分析程序操作,绘制两条曲线。

矿样分析的部分结果列于表4。

表4 矿样分析结果

矿样名称	U, %		矿样名称	U, %	
	已知	测得		已知	测得
外检样	0.0002	0.0003	含稀土磷矿	0.0076	0.0073
	0.0006	0.0006	钍矿	0.0047	0.0049
	0.0041	0.0040	富钍钽矿	0.055	0.058

参 考 文 献

- [1] B. И. Кузнецов, ЖАХ, 14,220(1959).
- [2] S. B. Savvin, Talanta, 8,673(1961).
- [3] A. A. Немдарук, ЖАХ, 18,93(1963).
- [4] C. L. Cheng, Anal. Chem., 30,1027(1958).
- [5] T. M. Florence et al., ibid., 35,1613(1963).
- [6] D. A. Johnson et al., Anal. Chim. Acta, 53,73(1971).
- [7] 洪水皆等, Talanta, 29,629(1982).
- [8] L. Sommer et al., ibid., 14,171(1967).
- [9] 杨振周主编, 矿石岩石中铀钍化学分析, 原子能出版社, 北京, 1980年, 171~189页。
- [10] 洪水皆等, 原子能, 7,612(1964).
- [11] 邓新鉴等, 分析化学, 8,523(1980).
- [12] С. Н. Гусев и др., ЖАХ, 30,540(1975).
- [13] A. Bingbom, Complexation in Analytical Chemistry, Interscience Pub., New York/London, 1963, pp. 332~333.
- [14] 吴铁民等, 理化检验, 19,14(1983).

(编辑部收到日期: 1982年4月16日)