

二氧化铀中微量硼的比色测定^{*†}

卫宏达 唐森德 王瀛泰

本文对甲醇蒸馏法分离二氧化铀中微量硼和姜黄素水杨酸碱化法比色测定硼的各种基本条件进行了研究，并拟订出测定步骤。

试样用磷酸溶解，通甲醇蒸气蒸馏。蒸馏出的硼酸甲酯，用稀氢氧化铵溶液吸收。蒸馏温度控制在80—90℃之间，蒸馏速度每分钟约为2.5毫升。馏出液收集体积约为50毫升。馏出液中微量硼用姜黄素水杨酸碱化法比色测定。

本方法测硼范围为0.1—1微克，精密度小于±10%，回收率达90%以上。可用于测定二氧化铀及其他纯铀氧化物中的微量硼。

一、引言

根据文献记载，铀化合物中微量硼的比色测定法，可归纳为二类：一是基于硼酸和试剂在浓硫酸介质中显色和比色，如胭脂红及胭脂红酸法^[1]、二蒽醌亚胺法^[2]和二胺基-1,8-二羟基醌法^[3]；另一类是基于硼酸经蒸干脱水进行显色，以甲醇、乙醇或丙酮溶剂溶解比色，如姜黄素法^[4—6]。在这些方法中，目前以姜黄素法最为灵敏，应用也最广泛。近年来，扎雷提尔（Zaletel）^[7]提出，用姜黄素水杨酸碱化法测定微量硼时具有较好的灵敏度和良好的重现性。但未见应用于铀化合物试样分析。

锆、钛、钼、钨、氧化剂和氟化物以及大量铀的存在会干扰姜黄素法测定硼^[8]。此外磷酸盐、硅酸盐和钾钠等盐类也会妨碍显色^[9]，所以测定前必须进行分离。现有的分离方法有：离子交换法^[2]，有机萃取法^[10]，蒸馏法^[4—6]。其中甲醇蒸馏法分离效率较高，应用也较广泛。博赛登尼（J. F. Possidoni）等人^[4]、布什（C. F. Bush）^[6]和铃木正己等人^[5]曾用甲醇蒸馏分离和姜黄素草酸比色法测定金属铀和铀氧化合物中微量硼，获得了满意的结果。硼的测定下限分别为0.1和0.2微克。回收率达到90%以上。

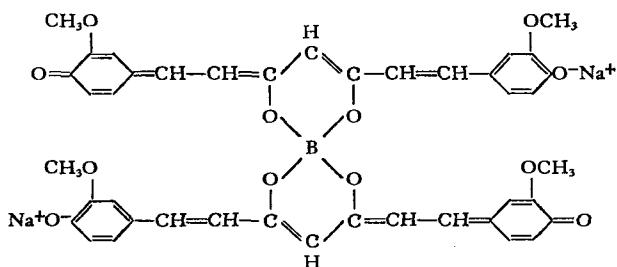
作者经过初步试验，认为姜黄素水杨酸碱化法在控制测定条件方面较易掌握，重现性好。因此，本文研究了甲醇蒸馏分离二氧化铀中硼和用姜黄素水杨酸碱化法测定硼的基本条件，并由此拟订出分析步骤。

本文测定硼的基本原理是：在有脱水剂存在及水量不多时，硼酸与甲醇作用生成硼酸甲酯，在80—90℃间能定量蒸出。馏出液以稀氨水吸收。硼酸甲酯经水解作用而生成硼酸铵。在水杨酸和稀盐酸介质中，硼酸与姜黄素反应，经过蒸干脱水形成红色固体。溶于甲醇后，加碳酸钠碱化。此时姜黄素由黄色转为血红色，硼姜黄素络合物则由红色转为蓝色。在波长640毫微米处，蓝色硼姜黄素络合物（结构式见下页）具有一吸收峰。它是Rosocyanine中酚基被中和的产物。

随着碱的加入，红色硼姜黄素络合物的颜色是依红-紫-蓝-蓝绿色顺序而变化，并不稳定，易水解。但当硼量少于1微克时，其颜色较为稳定，适于定量测定。本实验表明：在每25毫升溶液中含硼量在0.1—1微克范围内，符合比尔定律。

* 国家科学技术委员会于1962年12月5日收到。

† 刘冬发同志参加了部分试验工作。

蓝色硼姜黄素络合物结构式^[13]

二、实验部分

1. 仪器和试剂

光电比色计：ΦЭК-M型光电比色计，红色滤光片，5厘米液槽。

石英蒸馏器：北京玻璃厂试制品（见图12）。

蒸发皿：石英蒸发皿（80毫升）和瓷蒸发皿（180毫升）。

恒温水浴：使用温度为55±3℃。

磷酸：上海开明厂出品，二级，使用前用甲醇蒸馏法纯化。

0.5% (V/V) 氢氧化铵溶液：分析纯。

2% (V/V) 盐酸溶液：光谱纯。

2N 磷酸钠溶液：光谱纯。

0.1% 水杨酸甲醇溶液：溶解0.5克分析纯水杨酸于500毫升除硼甲醇中，摇匀，保存于有色瓶内。

1% (W/W) 氯化铵溶液：光谱纯。

姜黄素溶液：称取0.653克姜黄素[英国爱德华·格尔(Edward Gurr)厂出品]于石英烧杯内，以250毫升除硼乙醇分数次加入提取，过滤，用除硼甲醇洗涤不溶物，除去不溶物，滤液流入500毫升容量瓶内，然后用除硼甲醇稀释到刻度，摇匀，保存在有色瓶内。

硼的标准溶液：

(1) 1毫升含100微克硼的标准溶液：准确称取光谱纯硼酸0.286克于石英烧杯内加水溶解，然后转入500毫升容量瓶中，用水稀释到刻度，摇匀，保存在塑料瓶内。

(2) 1毫升含2微克硼的标准溶液：移取10毫升上述硼标准溶液于500毫升容量瓶内，用水稀释到刻度，摇匀，保存在塑料瓶内。

(3) 1毫升含0.5微克硼的标准溶液：移取250毫升上述标准溶液于1升容量瓶内，用水稀释到刻度，摇匀，保存在塑料瓶内。

以上试剂，除姜黄素和水杨酸溶液保存在有色玻璃瓶外，其它试剂均保存在塑料瓶内。配试剂所用的水均为经石英蒸馏器蒸馏过三次的蒸馏水。

2. 测定条件试验

实验方法：加入一定量硼标准溶液于瓷蒸发皿内，加入1毫升0.5% 氢氧化铵溶液、10毫升水和50毫升除硼甲醇，配成类似硼酸甲酯的蒸馏液。然后依次加入1.5毫升1% 氯化铵溶液，3.5毫升姜黄素溶液、1.5毫升0.1% 水杨酸溶液和3毫升2% 盐酸溶液，摇匀，放在55±3℃ 恒温水浴上蒸发脱水。待干涸后，再继续放置30分钟。取出蒸发皿，冷却后，以5毫升

甲醇溶解,溶液倒入预先盛有 10 毫升水的 25 毫升容量瓶内,再用 5 毫升甲醇洗涤蒸发皿,洗液倒入同一容量瓶内;加 1.5 毫升 2N 碳酸钠溶液,用水稀释到刻度,摇匀,以水作参考溶液,在 ФЭК-M 型比色计上,用红色滤光片测量消光值。

(1) 蓝色硼姜黄素络合物和试剂的光吸收特性曲线

依照上述实验方法,制得硼姜黄素络合物和试剂的有色溶液。用 Maroc 分光光度计测定其吸收光谱(1 厘米液槽),测得结果示于图 1。由图 1 可知,蓝色硼姜黄素络合物在波长 640 毫微米处具有一吸收峰。当用 ФЭК-M 比色计,在红色滤光片上测量时,在相同波长下蓝色络合物的消光值大于试剂的消光值。

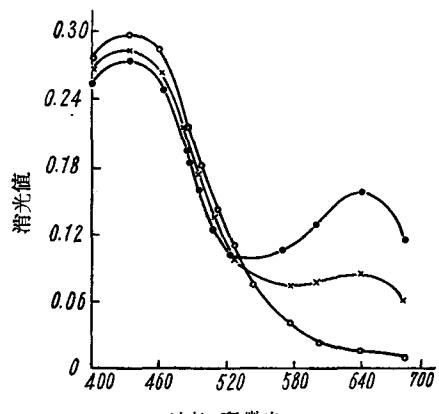


图 1 试剂与硼姜黄素蓝色络合物的吸收曲线

○——试剂空白; ×——0.5 微克硼;
●——1.0 微克硼。

杨酸能提高反应的灵敏度,因而提出了姜黄素水杨酸测定硼的方法。1952 年扎雷提尔^[7]研究了水杨酸用量对蓝色络合物消光的影响,结果得到一拱形曲线。我们测得结果如图 3 所示。由图 3 可知,加入水杨酸后,络合物消光值迅速增加,达到最大值之后逐渐平稳,后又下降。当硼量为 1 微克时,消光值的增加和降低较显著;当硼量为 0.2 微克时,消光值的增加虽较显著,而降低并不显著;试剂空白的消光值几乎保持不变。由此可知,最适宜的水杨酸(0.1%)用量为 0.5—2 毫升。

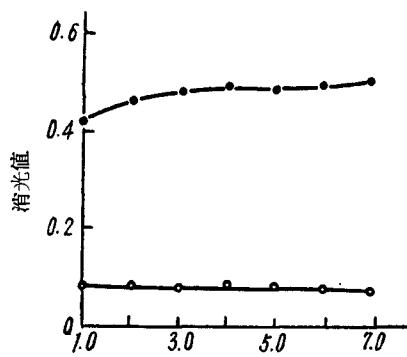


图 2 姜黄素用量的影响

○——0.2 微克硼; ●——1.0 微克硼。

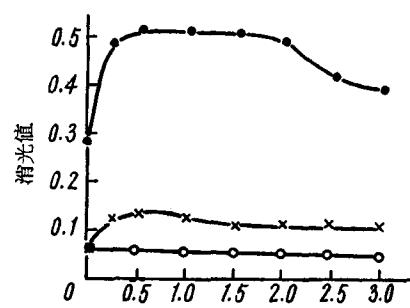


图 3 0.1% 水杨酸用量的影响

○——试剂空白; ×——0.2 微克硼; ●——1.0 微克硼。

(4) 盐酸用量对络合物消光的影响 据文献记载,硼酸与姜黄素反应是在无机酸酸性溶液中进行的,盐酸的浓度对颜色有着直接的影响。随着盐酸用量的增加,络合物消光值显著地下降。故应使酸度保持在低浓度^[7]。为求得稳定的操作条件,因此采用 2% 盐酸,并进行不同加入量试验,结果如图 4 所示。我们并未发现上述情况,对 1 微克硼而言,在盐酸用量为 3—5 毫升

升时,能保持最大的消光值。对低硼量和试剂空白,则随着盐酸用量的增加,消光值稍有增加。

(5) NH_4^+ 量对络合物消光的影响 试验结果如图 5, 6, 7 所示。从图 5, 6, 7 可以看出:

(i) 当吸收液内的 0.5% 氢氧化铵溶液加入量固定为 1 毫升时, 1 微克硼量的消光值随着 1% 氯化铵溶液用量的增加而增加, 到加入量大于 1.5 毫升后则保持不变。而 0.2 微克硼量的消光值, 在 1% 氯化铵加入量从 1 变化到 3 毫升时几乎无变化。

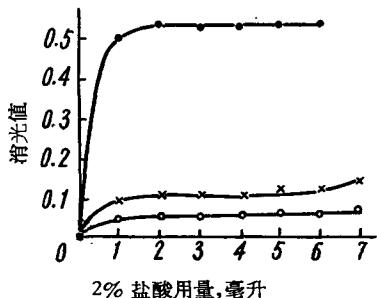


图 4 盐酸用量的影响

○——试剂空白; ×——0.2 微克硼; ●——1 微克硼。

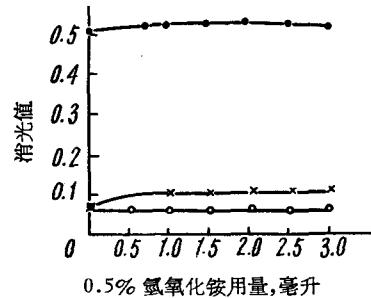


图 5 氢氧化铵用量的影响

○——试剂空白; ×——0.2 微克硼; ●——1 微克硼。

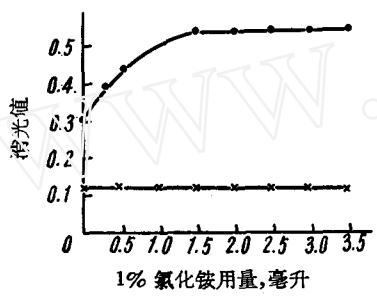


图 6 1% 氯化铵用量的影响

5% 氢氧化铵溶液 1 毫升
×——0.2 微克硼; ●——1 微克硼。

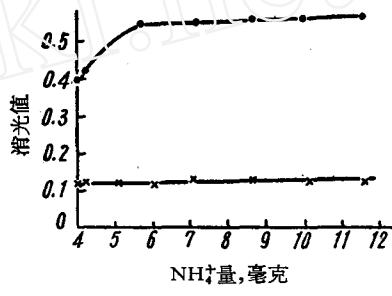


图 7 NH_4^+ 总量的影响

×——0.2 微克硼; ●——1 微克硼。

(ii) 固定 1% 氯化铵溶液为 1.5 毫升, 吸收液内 0.5% 氢氧化铵溶液加入量为 1 到 3 毫升时, 得到稳定而且较高的消光值。

(iii) 由图 7 可知: 当溶液内有氯化铵存在时, 络合物的颜色加深; NH_4^+ 离子总量低于 6 毫克时, 1 微克硼的消光值偏低, 而 0.2 微克硼的消光值几乎无变化。 NH_4^+ 离子总量大于 6 毫克, 二者均具有较大且稳定的消光值。因此试液内氨离子的总量以大于 6 毫克为宜。

(6) 脱水温度和脱水时间对络合物消光的影响 关于脱水温度, 文献上记载不一, 温度范围有 55 ± 3 , 60 ± 1 , 105 ± 3 和 $55\text{--}58^\circ\text{C}$ 等^[12]。但大多数认为 $55 \pm 3^\circ\text{C}$ 最好。在此温度范围内脱水所得的络合物消光值最大, 重现性也好。本实验结果与此相符合(见图 8)。在较高温度下, 若脱水时间长, 将引起消光值降低。在 $55 \pm 3^\circ\text{C}$ 显色不仅获得最大消光值, 而且脱水的时间范围也较宽, 在 20—40 分钟内, 都能保持最大的消光值和良好的重现性。

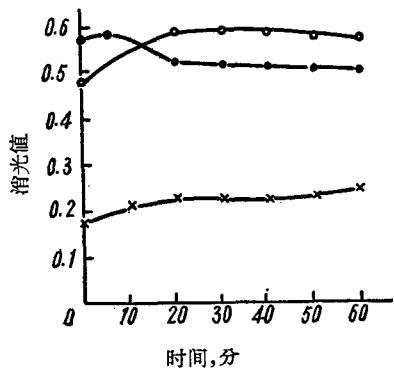


图 8 蒸干后放置脱水时间的影响

×——0.2 微克硼 ($55 \pm 3^\circ\text{C}$);
●——1 微克硼 ($95 \pm 3^\circ\text{C}$);
○——1 微克硼 ($55 \pm 3^\circ\text{C}$)。

(7) 甲醇用量对络合物消光的影响 试验结果示于图 9。从图 9 看出, 最适宜的甲醇用量是 10—15 毫升。少于 10 毫升时消光值偏低; 大于 15 毫升时产生沉淀, 无法测定。因此采用 10 毫升甲醇溶解红色的硼姜黄素干涸物, 以水冲稀到 25 毫升后进行比色测定。

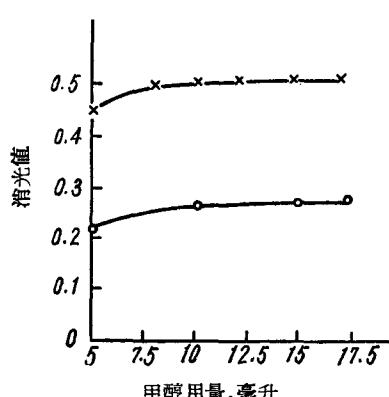


图 9 甲醇用量的影响

○——0.5 微克硼; ×——1 微克硼。

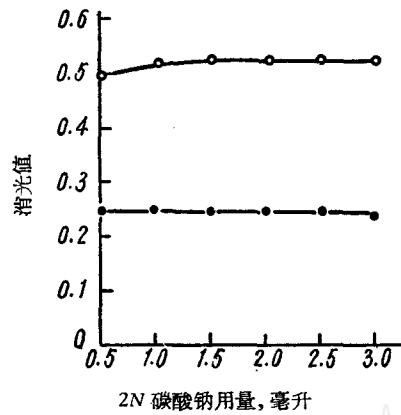


图 10 碳酸钠用量的影响

●——0.5 微克硼; ○——1 微克硼。

(8) 碳酸钠用量对络合物消光的影响 蓝色硼姜黄素络合物是由红色硼姜黄素络合物经碱化而成的。图 10 表明, 当加入 0.5 毫升 2N 碳酸钠时就可以达到完全转变。用量再增加, 消光值并不增加。

(9) 蓝色络合物颜色的稳定性 将红色硼姜黄素络合物进行碱化时, 颜色由深红依紫-蓝-绿蓝色顺序转变。扎雷提尔指出, 此蓝色络合物能稳定 4—6 分钟, 此后消光值就逐渐降低。当硼量为 1 微克时, 本实验结果与此相符合 (见图 10)。从图 10 可见, 在碱化后 10 分钟内, 颜色尚能稳定, 此后就逐渐下降。当硼量低于 0.5 微克时, 络合物较稳定, 在 1 小时内无显著变化。多次实验表明, 若在碱化后 10 分钟内进行测定, 能获得良好的重现性。

3. 蒸馏分离条件试验

甲醇蒸馏法分离硼是一种有效的经典方法。据文献记载, 适宜的蒸馏条件是: 蒸馏温度 80—90℃; 蒸馏速度每分钟约 2.5 毫升; 收集馏出液体积约 50 毫升。以此条件进行初步试验, 结果尚能满足, 因此固定上述条件, 拟订了如下的蒸馏分离操作手续。

蒸馏装置如图 12 所示。甲、乙两个瓶的构造尺寸完全相同, 甲瓶为除硼甲醇发生器, 内盛 90 毫升甲醇和几颗粒状的氢氧化钠, 使呈碱性 (加几滴酚酞作指示剂); 乙瓶为反应瓶, 内盛有 10 毫升除硼磷酸。将硼酸标准溶液加入乙瓶后关闭两个瓶的活塞, 在冷凝管下端放一蒸发皿作接受器, 内盛 1 毫升 0.5% 氢氧化铵溶液和 10 毫升蒸馏水, 使管端浸没于吸收液内。用水浴加热甲乙两瓶, 保持温度在 80—90℃, 甲瓶发生的甲醇蒸气通入乙瓶, 并蒸馏出所形成的硼酸甲酯。当馏出液体积达到 50 毫升时, 停止蒸馏, 将收得的馏出液进行比色测定。

(1) 不同氯量吸收液的吸收效率 固定蒸馏的硼量为 1 微克, 用不同量的 0.5% 氢氧化铵和蒸馏水作吸收液, 依上述蒸馏分离操作手续和比色测定方法进行测定, 结果示于图 13。结果表明, 吸收液内含 0.5% 氢氧化铵溶液为 1 到 5 毫升时, 具有同样的吸收效率。

(2) 无铀和有铀存在时硼的蒸馏效率 将不同量的硼酸标准溶液分别加到盛有 10 毫升除硼磷酸的乙瓶内, 依照上述手续蒸馏和比色测定。结果示于图 14。

将不同量的硼酸标准溶液分别加到盛有 10 毫升含 1 克除硼、铀的磷酸溶液的乙瓶中, 依

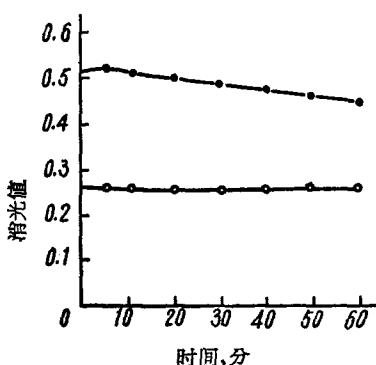


图 11 蓝色络合物颜色的稳定性
○—0.5微克硼；●—1微克硼。

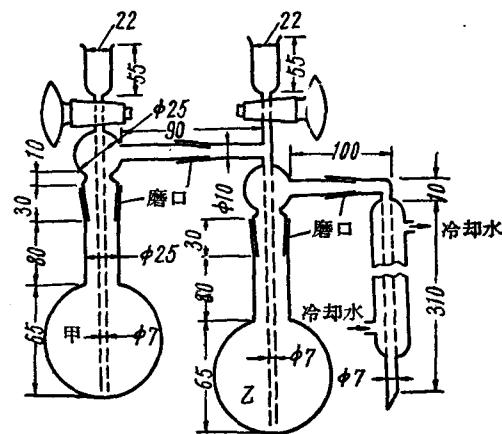


图 12 蒸馏器装置图

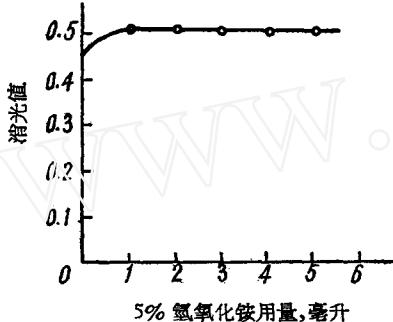


图 13 吸收液内含氨量的影响
1微克硼

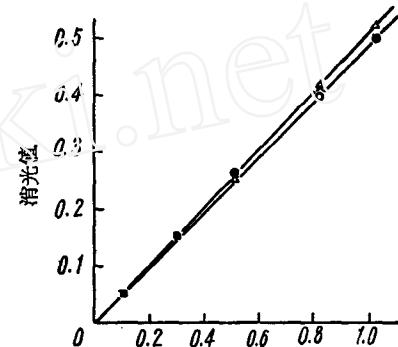


图 14 铀对硼蒸馏效率的影响
△—未蒸馏；○—铀存在下蒸馏；
×—无铀存在下蒸馏；■—三点重合。

上述方法测定,结果得一有铀存在时硼的蒸馏曲线,它与无铀时蒸馏曲线大致符合。这表明,无铀和有铀时,硼的蒸馏效率相同,铀不影响硼酸甲酯的蒸出。未经蒸馏的标准曲线稍高于蒸馏的标准曲线,因此应在有铀存在时蒸馏法绘制工作曲线。

4. 试样分析手续

依据上述分离和测定条件试验,拟订了下述的试样分析手续。

取 0.5—1 克试样,加到盛有 10 毫升除硼磷酸的乙瓶内,并打开甲瓶活塞,关闭乙瓶活塞。在冷凝管下端放一石英蒸发皿作接收器,内盛有 1 毫升 0.5% 的氢氧化铵和 10 毫升蒸馏水,使管端浸没于吸收液内,然后直接加热乙瓶,使样品溶解。此时甲瓶不加热。完全溶解后,停止加热,换用水浴加热甲乙两瓶,保持温度在 80—90℃ 之间。用甲瓶产生的甲醇蒸气通入乙瓶,蒸馏出所形成的硼酸甲酯。馏出液体积达到 50 毫升时,停止蒸馏,将收得的蒸馏液转入瓷蒸发皿内,供比色用。

往瓷蒸发皿的馏出液中,依次加入 1.5 毫升 1% 氯化铵溶液、3.5 毫升姜黄素溶液、1.5 毫升 0.1% 水杨酸和 3 毫升 2% 盐酸溶液,摇匀,放在 55±3℃ 的恒温水浴上蒸发脱水。待干涸

后,再继续放置 30 分钟,然后取下冷却,加 5 毫升甲醇溶解,溶液倒入预先盛有 10 毫升水的 25 毫升容量瓶内。用 5 毫升甲醇洗蒸发皿,洗液倒入同一容量瓶内,加 1.5 毫升 2N 碳酸钠溶液,然后用水冲稀到刻度,摇匀。用 $\Phi\Theta K-M$ 型比色计在红色滤光片下测定消光值(以水作参考溶液,5 厘米液槽)。根据测得值,由工作曲线查得试样中硼的含量。

工作曲线的绘制:向盛有 10 毫升除硼磷酸的乙瓶中,加入 1 克硼含量低于 $0.02 \times 10^{-4}\%$ 的二氧化铀或八氧化三铀,依照前述方法溶解。溶解完全后,分别加入 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0 微克硼的标准溶液。按上述蒸馏法分离硼,并进行比色测定。将测得的消光值减去空白值后对应于硼量绘图,即得工作曲线。

若无上述低硼量的二氧化铀或八氧化三铀,可用含硼量较高的二氧化铀或八氧化三铀,经甲醇蒸馏法除硼后来代替。

5. 硼的蒸馏回收率

用已知含硼量的二氧化铀或八氧化三铀,加入不同的硼量,依上述分析手续进行测定,不同的分析者在不同的时间内所得实验结果列于表 1。

表 1 硼的蒸馏回收率

编 号	加入硼量, 微克	测得硼量, 微克	平均回收量, 微克	平均回收率, %
CR-33	0	0.21	—	—
同上	0.25	0.45	0.24	96
同上	0.50	0.58	0.47	94
R_B 基	0	0.06	—	—
同上	1.00	1.02	0.96	96

由上表可知,硼的平均蒸馏回收率达到 94—96%,能满足要求。

6. 样品分析结果和本方法的精密度

本方法的精密度是用三个不同含量的试样,不同的分析者在不同的时间内,依据前述方法

表 2

顺序 编号	分 析 结 果, $\times 10^{-4}\%$						精密度, %
	1	2	3	4	5	平均 值	
烧晶 2	0.75	0.72	0.71	0.73	0.73	0.73	± 3
C-R3	0.22	0.21	0.20	0.23	0.23	0.22	± 8
烧晶 8	0.42	0.42	0.41	0.39	0.43	0.42	± 6

表 3 本法分析结果和光谱分析结果的比较*

编 号	本法分析结果, $\times 10^{-4}\%$	光谱分析结果, $\times 10^{-4}\%$	编 号	本法分析结果, $\times 10^{-4}\%$	光谱分析结果, $\times 10^{-4}\%$
R_B 基	0.14	0.13	烧晶 6	0.32	0.33
B 基	0.11	0.10	烧晶 7	0.22	0.28
烧晶 2	0.73	0.72	烧晶 8	0.41	0.40
烧晶 3	0.52	0.60	烧晶 9	0.21	0.28
烧晶 4	0.19	0.10	烧晶 10	0.26	0.32

* 均为三次测定结果的平均值。

测得结果进行计算的。取样量为 1 克，每个样品分析五次，所得结果列入表 2。所得结果表明：本方法精密度小于 10%。与光谱分析结果相近（见表 3）。

7. 方法测量范围和使用的仪器

本法在每 25 毫升溶液内含硼量在 0.1—1 微克范围，符合比尔定律，测定下限为 0.1 微克，上限为 1 微克。

本法除用 ΦЭK-M 型光电比色计外，还用过国产 71 型光电比色计（5 厘米液槽），在波长 650 毫微米下，进行了测定，结果良好，灵敏度与 ΦЭK-M 型比色计相同。

三、結論

我们以甲醇蒸馏分离二氧化铀中微量硼，并用姜黄素水杨酸碱化比色法测定之。结果表明，显色液内加入氯化铵，络合物的颜色加深。当硼量为 1 微克时，蓝色络合物的稳定时间较短，约为 10 分钟，在碱化后 10 分钟内测定消光值能获得良好的重现性。

本法测硼范围为 0.1 到 1 微克，精密度小于 ±10%，平均回收率达到 94—96%。本法分析结果与光谱分析结果相近，可用于二氧化铀及其它纯铀氧化物中微量硼的测定¹⁾。

* * *

本文承杨承宗教授和沈言淳工程师的指导和鼓励，特此表示感谢。

参考文献

- [1] R. Fernandez Collini et al., Proc. 1st Intern. Conf. on the Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1955, Vol. 8, p. 346—368.
- [2] A. R. Eberle et al., USAEC Report NBL-143 (1958).
- [3] A. R. Eberle et al., *Anal. Chem.*, **32**, 146 (1960).
- [4] J. E. Possidoni et al., Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1955, Vol. 8, p. 339—343.
- [5] 铃木正己、武内次夫，分析化学，**9**, 592 (1960).
- [6] C. F. Bush, USAEC Report AECD-AM-74 (1961); *C. A.*, **55**, 21694 (1961).
- [7] B. V. Zaletel, Bull. of the Institute of Nuclear Sciences Boris Kidrich, Vol. 1—5, Physical Chemistry, 31—59.
- [8] H. Snafer, *Z. Anal. Chem.*, **110**, 11 (1937).
- [9] K. L. Robinson, *Analyst*, **64**, 324 (1939).
- [10] J. Coursier et al., Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1955, Vol. 8, p. 487—490.
- [11] F. Michel, Mikrochimica et Ichnoanalytica, **29**, 63 (1941).
- [12] 林木勇夫、日色和夫，分析化学，**6**, (1957).
- [13] G. S. Spicer et al., *J. Chem. Soc.*, 4644 (1952).

(编辑部收稿日期 1965 年 11 月 6 日)

1) 注意事项：

- (1) 在停止蒸馏时，先停止加热，再移去水浴和打开两瓶活塞，否则磷酸将会倒流于甲瓶内。
- (2) 甲瓶内甲醇不宜太多。最适宜的量约占瓶体积的四分之三。加热时火力不宜太猛烈，否则将由于剧烈沸腾而冲出。
- (3) 在不同的蒸馏器和蒸馏条件下，为使硼完全蒸馏所需收集的磷酸甲酯蒸馏液的体积也不相同。因此应要加入硼标准液进行蒸馏试验，以确定必须收集的体积。在本实验的条件下，收集体积为 50 毫升。
- (4) 测定消光时，应使有色溶液内或吸收池壁上无气泡存在。
- (5) 应经常注意洗涤蒸馏器及其它仪器，否则因清洗不勤引起杂质积累，从而影响测定的准确性。
- (6) 磷酸中含硼量较高，同时不同牌号或批号的磷酸含硼量都不一致。因此必须用甲醇蒸馏法除硼后，才能使用。
- (7) 蓝色硼姜黄素络合物的颜色不甚稳定，应在加碳酸钠碱化后十分钟内进行测量。如此才能获得良好的重现性。
- (8) 若用其它牌号的姜黄素，须做姜黄素用量试验，选择最适宜的姜黄素用量。本法所列的试剂浓度和用量仅供参考。