

应用鈾試剂 III 分光光度法測定鈾 (VI)

馬恆勵 蔡起秀

(中国科学院有机化学研究所)

鈾試剂 III (1, 8-dihydroxynaphthalene-3, 6-disulphonic acid-2, 7-bis[azo-2] phenylarsonic acid) 系由沙文 (Саввин)^[1] 于 1959 年合成, 該試剂能与不少元素形成稳定的有色络合物, 在强酸性介质中与钍、铈、钆及鈾(IV)形成有色络合物, 能用于光度法测定^[2], 在弱酸性介质中可测定鈾(VI)、钷及铋等元素。鈾試剂 III 对鈾(VI)的选择性不高, 因为在一般测定鈾(VI)的条件下, 许多元素也能与試剂产生有色反应, 所以在有干扰离子共存时需经分离手續。巴列依 (Палей)^[3] 提出了用萃取分光光度法测定鈾(VI), 用 TBP-CCl₄ 从含有 EDTA 的溶液中将鈾(VI)萃取至有机相, 再以鈾試剂 III 水溶液反萃取进行鈾(VI)的光度测定。庫茲涅佐夫 (Кузнецов)^[4] 提出在鈾試剂 III 的水溶液中加入重有机阳离子, 如二苯胍, 以消除鈾試剂 III 的亲水性, 然后用丁醇萃取有色络合物, 直接用有机相进行鈾(VI)的光度测定。上述两个方法提高了試剂对鈾(VI)的选择性, 但由于需经过萃取分离手續, 故对常规例行分析还嫌不便。

本文报导了一种较簡捷的、应用鈾試剂 III 測定鈾(VI)的方法。这个方法的特点是应用 EDTA 直接隐蔽干扰离子, 以代替手續繁杂的萃取分离法。为了探索这类方法的应用范围, 我们对常見干扰离子的隐蔽效果及 EDTA 用量对方法灵敏度的影响作了研究。此外, 由于国产鈾試剂 III 的质量不稳定, 分析结果往往不能重现, 灵敏度也有所降低, 因此我们在試剂純度鉴定的基础上, 将試剂用量对显色的影响、酸度的影响以及有色络合物的稳定性均作了研究。最后, 我们对应用鈾試剂 III 在 5N 盐酸介质中測定鈾(IV)^[2] 及在 6N 硝酸介质中測定鈾(VI)^[5], 均作了初步的验证, 并与本文所提供的方法进行了比較。

实 驗 部 分

1. 仪 器 与 試 剂

仪器

(1) Unicam SP-500 型分光光度計, 1 厘米玻璃液槽。(2) 国产 72 型分光光度計, 創造仪器厂出品, 1 厘米玻璃液槽。(3) 雷磁 25 型酸度計, 玻璃电极。

試剂

(1) 标准硝酸鈾酰溶液: 称取 2.1093 克 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Chemapol, G. R.) 于 100 毫升烧杯中, 加入 2N 硝酸溶解后, 移至 1 升容量瓶中, 并以蒸餾水稀释至刻度。搖勻, 以重鉻酸鉀法^[6]标定, 浓度为 1000 微克/毫升 ($pH = 1$), 留作儲备溶液备用。

(2) 鈾試剂 III 溶液: 取上海試剂厂出品的經二次純化、純度为 51.5% 的試剂, 配制成浓度为 0.03% (即 $4 \times 10^{-4}M$) 之溶液。

(3) 氯代乙酸-乙酸钠緩冲溶液¹⁾: 配制 0.1M 氯代乙酸溶液, 借 pH 計用 0.1M 乙酸钠溶液調节至 $pH 2.5 \pm 0.1$, 二者体积比約为 10:3。

1) 与文献[3]中所举的緩冲溶液稍有不同, 我們以乙酸钠代替氯代乙酸钠。

其他試劑均为分析純。

2. 鈾試劑 III 的純化^[2]

取上海試劑廠四級鈾試劑 III 5 克,溶于 150 毫升沸水中,加入 40% 氫氧化鈉 7.5 毫升,待样品溶解后,过滤除去不溶性杂质。滤液加入 15 毫升浓盐酸并置于冰水中 2 小时,待沉淀完全析出后,离心分离,将所得到的沉淀以蒸餾水洗三次,再溶于 100 毫升沸水及 5 毫升 40% 氫氧化鈉中。然后加入 10 毫升浓盐酸,置于冰水中使沉淀再次析出。离心分离,沉淀,以蒸餾水洗数次,乙醇洗一次。最后置于烘箱中,于 80℃ 烘干。

3. 操作步驟

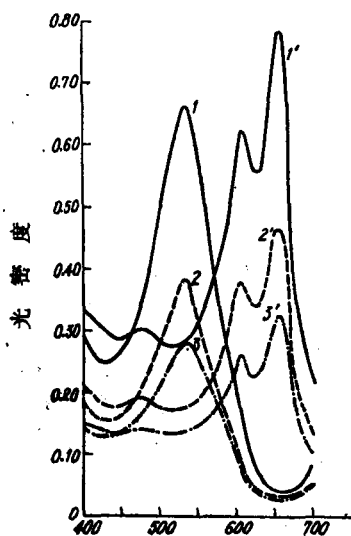
移取不同量的鈾 (5—100 微克) 溶液于 25 毫升容量瓶中,調节至 pH2.5 (用 E. Merck pH 紙)。加入 0.1 M EDTA 1 毫升,氯代乙酸-乙酸钠緩冲溶液 5 毫升,0.03% 試劑 2 毫升。以蒸餾水稀釋至刻度,搖勻。于 72 型分光光度計 670 毫微米处,用 1 厘米玻璃液槽对試劑空白測光密度。

結果与討論

1. 鈾試劑 III 純度的影响及其純度的鉴定

在試驗过程中,发现試劑的純度往往影响測定的重現性及方法的灵敏度,因而对使用的試劑加以提純,并由試劑及試劑-鈾絡合物的吸收光谱及鈾絡合物的組成,鉴定了試劑純度。

于 25 毫升容量瓶中,移取 100 微克鈾,調至 pH 2.5。加 5 毫升緩冲溶液 (pH 2.5) 及 1.2 毫升 $8 \times 10^{-4} M$ (表观浓度) 鈾試劑 III 溶液,用蒸餾水稀釋至刻度,搖勻。于 Unicam SP-500



波長,毫微米

图 1 吸收曲綫

- 1, 1'——分別為經純化二次之上海試劑廠 L. R. 級試劑及其絡合物的吸收曲綫;
2, 2'——分別為北京試劑廠 A. R. 級試劑及其絡合物的吸收曲綫;
3, 3'——分別為上海試劑廠 L. R. 級試劑及其絡合物之吸收曲綫。

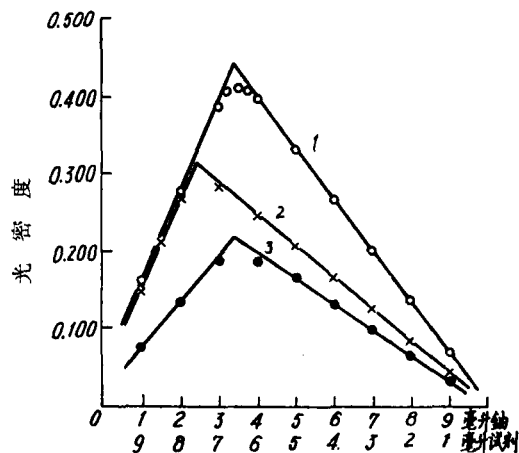


图 2 組成曲綫

- 1——鈾(VI) + 經純化二次之鈾試劑 III = $8 \times 10^{-5} M + 8 \times 10^{-5} M / 10$ 毫升;
2——鈾(VI) + 北京試劑廠 A. R. 級鈾試劑 III = $8 \times 10^{-5} M + 8 \times 10^{-5} M / 10$ 毫升;
3——鈾(VI) + 經純化二次之鈾試劑 III = $4 \times 10^{-5} M + 4 \times 10^{-5} M / 10$ 毫升。

型分光光度計上,用1厘米长玻璃液槽,以水作空白,由420—700毫微米測光密度,作吸收曲綫,結果見图1。由图1得知,三种試剂純度不同,灵敏度相差显著。

我們根据文献[2]所指出的二价及三价阳离子(如 UO_2^{2+} 及鏷(III)等)与鈾試剂 III 形成1:1的絡合物,并应用焦布(P. Job)^[7]連續变量法,測定溶液的光密度,以推算出不同規格試剂的純度,从而进行了試剂純度的檢定。由图2可見,經純化二次的四級試剂純度为51.5%,未經純化的二級試剂純度为31.6%。

2. 試剂用量的影响

根据巴列依^[3]的測定方法,試剂用量超过鈾量的4—6倍,我們于25毫升容量瓶中,加入不同量的0.03%鈾試剂 III 溶液,以蒸餾水为空白对100微克鈾作了試驗,結果見图3。由图3可見,在試剂用量与鈾量之比达1:1以后,增加試剂用量光密度很少变化。为保証发色完全,又不消耗过多試剂,我們认为以取0.03%試剂2毫升为宜,即試剂过量2—3倍。

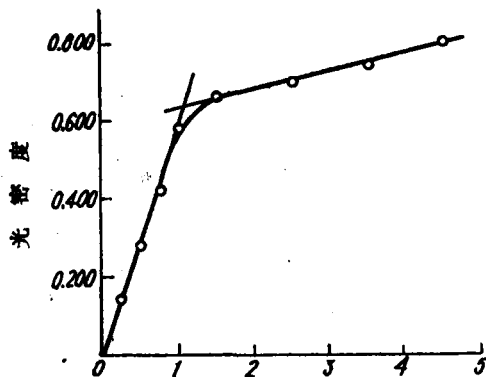


图3 0.03%鈾試剂 III, 毫升
試剂用量对光密度的影响
100微克鈾, pH 2.5.

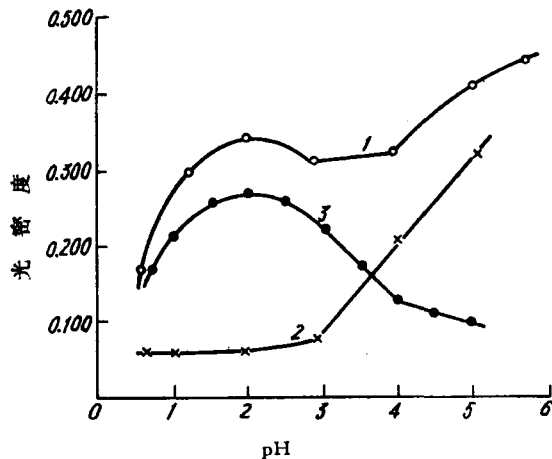


图4 酸度对光密度的影响
1—40微克鈾+0.03%鈾試剂 III 2毫升; 2—0.03%鈾試剂 III 2毫升; 3—曲綫1与2之差值。

3. 酸度的影响

在測定过程中,因需确定适宜的酸度范围,进行了酸度影响試驗,按前操作步驟将溶液的pH調节至0.5—6.0,以水作空白在不同pH下測試剂及絡合物的光密度,从而得到絡合物的酸度曲綫,結果見图4。由图4可見,在pH 1.5—2.5之間曲綫較为平坦,因考虑在干扰元素存在时,需加入EDTA隱蔽,为防止EDTA在酸性溶液中析出,以下試驗均采用pH 2.5。

由于酸度較小的变化即会引起光密度的改变,影响分析結果的准确性,因此按文献[8]对氯代乙酸-乙酸钠緩冲溶液的緩冲能力进行了試驗,試驗結果,显色前溶液pH在1.5—5.0之間,加入緩冲溶液后,pH为 2.5 ± 0.15 ,光密度保持不变。同时于25毫升容量瓶中加入2, 5及10毫升緩冲溶液,作緩冲溶液用量試驗。試驗証明,三种用量均能保持pH不变,我們采用了5毫升緩冲溶液作条件試驗。

4. EDTA对鈾(VI)測定灵敏度的影响及其对有色絡合物稳定性的影响

文献[9]指出利用EDTA作隱蔽剂,在50毫升容量瓶中其用量不得超过0.005 mM,否則

光密度迅速下降。我們要求达到既能隐蔽相当量的干扰离子,而又不过份降低方法的灵敏度。于 25 毫升容量瓶中,加入不同量的 0.1M EDTA,对 40 微克铈作 EDTA 的影响試驗,得图 5。由图 5 可見,随着 EDTA 用量的增加,光密度逐渐下降,为保持光密度降低不超过 10%,且又能隐蔽相当量的干扰离子,以取 0.1M EDTA 1 毫升为宜。

在試驗过程中由于加入 EDTA 而使光密度下降,因而在 EDTA 存在下对有色絡合物的稳定性作了試驗。由結果得知,9 小时内光密度保持不变。

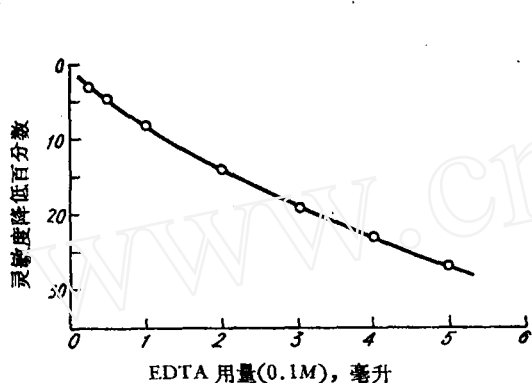


图 5 EDTA 用量对灵敏度的影响
40 微克铈, pH 2.5.

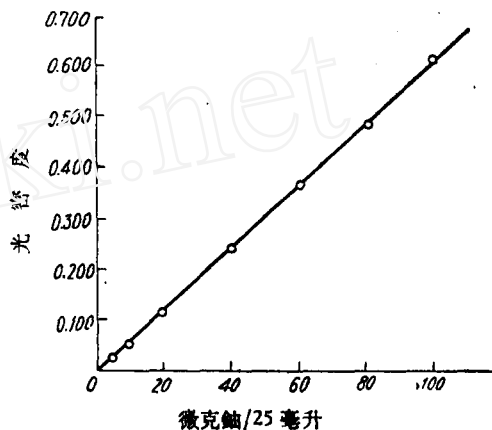


图 6 校正曲綫

5. 校正曲綫

取含有 5—100 微克铈的标准溶液作校正曲綫,結果见图 6。同时作比尔定律試驗,在 25 毫升中,0—160 微克铈量范围内符合比尔定律。

6. 干扰离子的影响

按前述操作步驟,对 20 微克铈的測定誤差不超过 5% 时各干扰元素存在之最大限量进行了試驗。試驗結果,大量鉄、鋁、鉍、釩、鎂、鋅、錳及微量鈣、鉕、鏷、鋇不干扰,在此条件下引起严重干扰的仅为鈷,但鈷的干扰可用加入 EDTA 及氟化物的方法减小它的影响。結果列于表 1。

表 1 对 20 微克铈測定誤差小于 5% 时各干扰元素存在之限量

加入离子	采用形式	取干扰离子量, 微克	铈:元素 (重量比)
Zn ²⁺	氯化鋅	2000	1:100
Cd ²⁺	硫酸镉	2000	1:100
Ca ²⁺	氯化鈣	40	1:2
Mg ²⁺	氯化鎂	2000	1:100
Fe ²⁺	硫酸鉄	500	1:25
Al ³⁺	硫酸鋁	500	1:25
*La ³⁺	氯化镧	5	10:1
Y ³⁺	氯化钇	50	1:2.5
*Zr ⁴⁺	氯化鋯酰	5	10:1
*Th ⁴⁺	硝酸钍	5	10:1
Mo ⁶⁺	鉬酸鉍	500	1:25
V ⁵⁺	钒酸鉍	500	1:25

* 对 50 微克铈測定。

硝酸盐、氯化物、醋酸盐不干扰测定, 硫酸盐、磷酸盐量不大时不干扰, 氟化钠小于 3 毫克时误差超过 5%; 而草酸盐、酒石酸盐、柠檬酸盐严重干扰。

7. 应用铀试剂 III 在 5N 盐酸介质中测铀(IV)^[2]及在 6N 硝酸介质中测铀(VI)^[5]与本法的比较

应用铀试剂 III 测定铀(VI)一般要求较低的酸度, 而测定铀(IV)要求在 4—10N 盐酸介质中进行。在本工作进行的过程中见到涅莫德鲁克 (Немодрук) 等发表的工作, 在 6N 硝酸介质中测铀(VI)。因而我们对上述两法作了灵敏度及稳定性的初步试验, 并与本法进行了比较, 结果见表 2。

表 2 三种测定方法的比较

测定方法	络合物克分子消光系数	络合物的稳定时间, 小时	试剂消耗量*, 毫克
在 5N 盐酸介质中测铀(IV)	66400	1.5	0.3
在 6N 硝酸介质中测铀(VI)	41650	6	6.0
本 法	36890	9	0.6

* 25 毫升容量瓶中试剂用量。

由表 2 结果可见, 三种测定方法以在 5N 盐酸介质中测铀(IV)方法灵敏度最高, 试剂用量少, 但该法需在高酸度介质中进行, 还原操作费时, 又需严格控制还原条件, 且络合物稳定时间比其他两法短。在 6N 硝酸介质中测铀(VI)的方法灵敏度较本法稍高, 络合物稳定时间较长, 由于需在浓硝酸介质中进行, 测定时比色槽损伤很大, 而且试剂消耗多, 不甚经济。本文所提出的方法尚称简单, 酸度不高, 易于操作, 络合物稳定时间也长, 便于常规分析, 但灵敏度稍逊于上述两法。关于三种方法选择性的比较, 还有待进一步的试验。

小 结

1. 提供了一个应用铀试剂 III 测定铀(VI)的较简捷的方法, 用 EDTA 直接隐蔽干扰离子, 以代替萃取分离, 简化了操作手续。采用 EDTA 作隐蔽剂, 虽使方法灵敏度降低, 但却提高了选择性。

2. 铀试剂 III 的纯度对方法灵敏度及重现性均有影响, 对纯度较低的试剂进行了纯化, 并作了纯度鉴定。

3. 本文所提供的方法与文献所载的类似方法相比较, 具有操作简便, 显色后有色络合物稳定时间长的特点。

本工作承袁承业先生经常关心与鼓励, 并仔细审阅定稿, 仅此致谢。

参 考 文 献

- [1] С. Б. Саввин, ДАН СССР, 127, 1231 (1959).
- [2] S. B. Savvin, Talanta, 8, 673 (1961).
- [3] П. Н. Палей, Радиохимия, 3, 181 (1961).
- [4] В. И. Кузнецов, Радиохимия, 2, 682 (1960).
- [5] А. А. Немодрук, ЖАХ, 18, 93 (1963).
- [6] 袁治华等, 原子能科学技术, 第 1 期, 41 (1961).
- [7] P. Job, Ann. Chim., 9, 113 (1928).
- [8] H. Perry Hobcomb et al., Anal. Chem., 32, 615 (1960).
- [9] J. S. Frity et al., Anal. Chim. Acta, 20, 164 (1959).