

在表面活性剂存在下钍与2, 3, 4-三羟基-4'- 磺酸偶氮苯显色反应的研究

徐永辉

(华东地质学院, 抚州)

关键词 氯化十四烷基吡啶, 钍, 2,3,4-三羟基-4'-磺酸偶氮苯, 显色反应。

一、前言

变色酸偶氮类显色剂是目前光度法测定钍的主要试剂。这类试剂的特点是灵敏度高, 稳定性好, 但不足的是希土、铀的干扰严重, 测定范围较窄^[1]。本文研究了在阳离子表面活性剂氯化十四烷基吡啶(TPC)存在下, 钍与2,3,4-三羟基-4'-磺酸偶氮苯(TSAB)的显色反应条件。三元络合物的形成提高了分析方法的灵敏度, 其表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{460} = 4.95 \times 10^4$, 较文献^[2]中报道的二元络合物提高了二倍。该法能在1000倍希土和40倍铀存在下光度法测定钍。

二、实验部分

1. 主要试剂及仪器

(1) 试剂 1×10^{-3} mol/l TSAB(自制^[3]) 溶液: 称取0.1551 g TSAB试剂于500 ml容量瓶中, 用蒸馏水定容。钍的标准溶液: 以 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制成1 mg/ml的盐酸水溶液, 以二甲酚橙为指示剂, EDTA滴定法标定。0.5%的TPC溶液: 称取TPC 2.5 g, 溶于500 ml水中。氯化钾-盐酸缓冲液: 以0.1 mol/l盐酸, 0.2 mol/l氯化钾溶液调至pH=2.0。

(2) 仪器 751型分光光度计(上海分析仪器厂); pH-3 A型酸度计(成都仪器厂)。

2. 实验方法

于25 ml容量瓶中, 加入50 μg 钍的标准溶液, 加缓冲液15 ml, 0.5% TPC 1 ml, TSAB 2 ml, 用缓冲溶液稀释至刻度并摇匀。放置10 min后于751型分光光度计上, 选择460 nm波长, 1 cm比色皿, 以试剂空白作参比测其溶液的吸光度。

三、结果与讨论

1. 吸收曲线

按实验方法显色, Th-TSAB-TPC络合物的吸收曲线如图1所示。

图1表明: TSAB-TPC水溶液在380 nm处有最大吸收, Th-TSAB-TPC络合物的最大吸收在460 nm处, 对比度 $\Delta\lambda = 80$ nm。表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{\text{Th-TSAB}} = 1.75 \times 10^4 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

cm^{-1} , $\epsilon_{\text{Th-TSAB-TPC}} = 4.95 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 灵敏度提高了 2 倍, 具有明显的胶束增溶作用。

2. 酸度的影响

试验的结果如图 2 所示, pH 为 2—3.5 是钍的最佳显色酸度范围。本实验选用 pH 2.0 的缓冲溶液控制酸度。

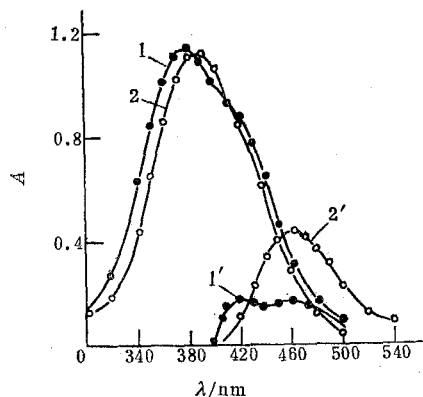


图 1 吸收曲线

Fig. 1 Absorption spectra

$[\text{Th}^{4+}] = 1.72 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $[\text{TSAB}] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;
 $[\text{TPC}] = 6.06 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; 1——TSAB 对水; 1'——
 (Th+TSAB)对TSAB; 2——(TSAB+TPC)对水;
 2'——(Th+TSAB+TPC)对(TSAB+TPC)

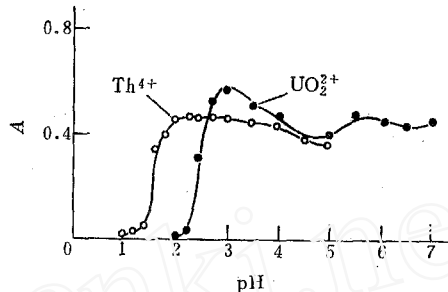


图 2 酸浓度的影响

Fig. 2 Effect of acid concentration

3. TSAB 用量选择

对 $50 \mu\text{gTh}/25 \text{ ml}$ 浓度范围, TSAB 用量从 1.5 ml 至 6 ml, 结果都一致, 低于 1.5 ml 结果偏低, 测定时选用 2 ml。结果示于图 3。

4. 络合物稳定时间

按实验方法, 显色后相隔不同时间测其溶液吸光度, 结果列入表 1。实验表明, 显色后 10 min 溶液的吸光度趋于最大值, 并在 8 h 内保持稳定。

表 1 络合物的稳定性

Table 1 Stability of the complex

搁置时间		10 min	20 min	40 min	60 min	90 min	2 h	8 h
A 值	No.1	0.412	0.416	0.426	0.429	0.432	0.434	0.442
	No.1	0.405	0.408	0.413	0.417	0.418	0.422	0.432

5. TPC 用量的影响

按实验方法, 加入不同量的 TPC 测其溶液的吸光度。从图 4 可见, 0.5—1.25 ml 的

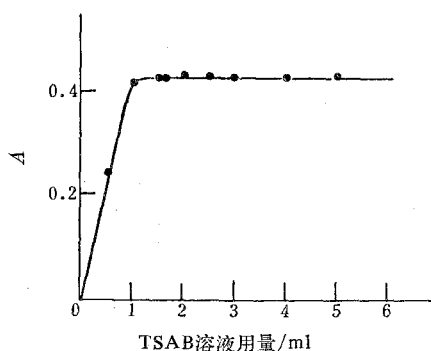


图 3 显色剂用量的影响
Fig. 3 Effect of colorant quantity

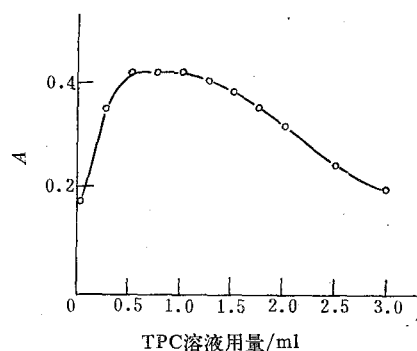


图 4 TPC用量的影响
Fig. 4 Effect of TPC quantity

0.5%TPC溶液的吸光度基本一致。本实验选用 0.5%TPC 1 ml。

6. 温度的影响

在实验条件下，将溶液加热到不同温度并在此温度下维持 10 min 后测其溶液吸光度，结果列入表 2。由表 2 可见，溶液温度在 40℃时吸光度最大，50℃后吸光值下降，60℃时溶液出现轻度浑浊，吸光度明显下降。因此，在室温低时应在水浴中加热试液至 40℃左右测其吸光度。

表 2 温度的影响
Table 2 Effect of the temperature

温度/℃		30	40	50	60	70
A 值	No.1	0.418	0.430	0.408	0.336	0.202
	No.2	—	0.434	0.407	0.332	0.200

7. 检 量 线

取不同量钍的标准液，按实验方法测其溶液吸光度。结果表明，钍量在 0—80 μg/25 ml 内符合比尔定律(图 5)。

8. 络合物组成测定

在过量 TPC 存在下，采用等摩尔系列法和摩尔比法测定了络合物组成。由图 6, 7 可知其络合比为 Th:TSAB=1:3。

9. 共存离子的影响及消除

在含有 50 μg Th 的 25 ml 溶液中，加入干扰离子，以吸光度的改变小于 10% 时认为不干扰，其共存离子的允许量列入表 3。

由表 3 可知，Ti⁴⁺，Zr⁴⁺ 产生严重正干扰，Cr³⁺ 产生严重负干扰，其量大于 100 μg

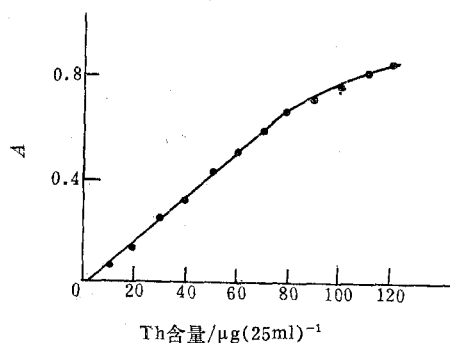


图 5 钍量的影响
Fig. 5 Effect of thorium

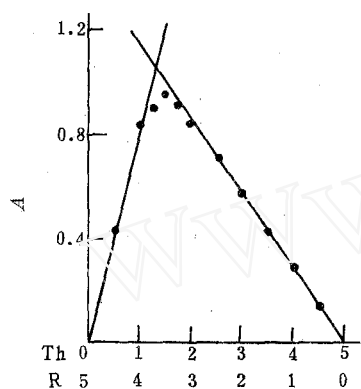


图 6 等摩尔系列法测定络合物的组成
Fig. 6 Determination of the composition of the complex by the continuous variation method

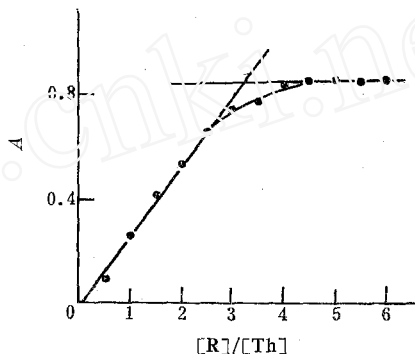


图 7 摩尔比法测定络合物的组成
Fig. 7 Determination of the composition of the complex by the molar-ratio method

表 3 共存离子的影响*
Table 3 Effect of foreign ions

共存离子	允许量/mg	共存离子	允许量/mg	共存离子	允许量/mg
La ³⁺	50**	Mg ²⁺	20	Pb ²⁺	0.3
Y ³⁺	40**	Ba ²⁺	2	Zn ²⁺	2
Ce ³⁺	0.5	Fe ³⁺	0.1	Ni ²⁺	3**
U ^(VI)	2	Ca ²⁺	4	Ti ⁴⁺	严重干扰
Al ³⁺	30**	Cu ²⁺	0.1	Zr ⁴⁺	严重干扰
W ⁵⁺	0.02	Co ²⁺	0.1	Cr ³⁺	严重干扰
Mo ⁵⁺	0.02	V ⁵⁺	0.02	柠檬酸钾	2
Sn ⁴⁺	0.02	As ³⁺	0.7	酒石酸钾钠	5
Bi ³⁺	0.02	Mn ²⁺	5**	连苯三酚	30

* Th含量: 50μg/25ml; 有TPC存在, ** 未做上限。

