

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 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 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 $\Delta\lambda=80 \text{ nm}$ 。表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{\text{Th-TSAB}}=1.75 \times 10^4 \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot$

cm^{-1} , $\varepsilon_{\text{Th-TSAB-TPC}} = 4.95 \times 10^4 \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 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。

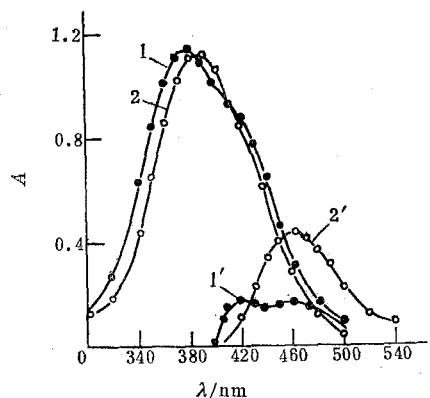


图 1 吸收曲线

Fig. 1 Absorption spectra
 $[\text{Th}^{4+}] = 1.72 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; $[\text{TSAB}] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$;
 $[\text{TPC}] = 6.06 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. 1—TSAB 对水; 1'—
 $(\text{Th} + \text{TSAB})$ 对 TSAB; 2—(TSAB + TPC) 对水;
 $2'$ — $(\text{Th} + \text{TSAB} + \text{TPC})$ 对 (TSAB + TPC)

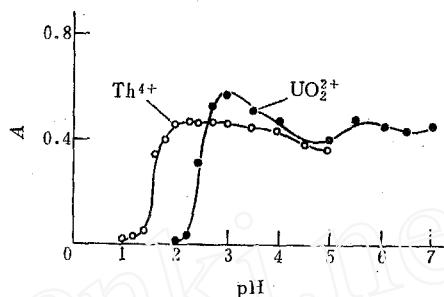


图 2 酸浓度的影响
 Fig. 2 Effect of acid concentration

3. TSAB 用量选择

对 $50 \mu\text{g Th}/25 \text{ ml}$ 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

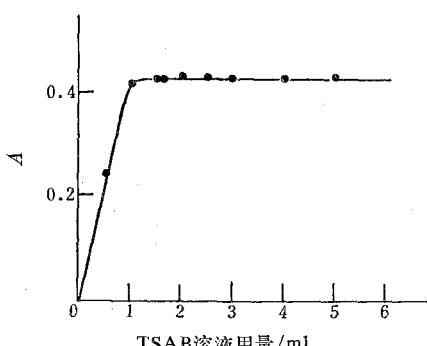


图 3 显色剂用量的影响
Fig. 3 Effect of colorant quantity

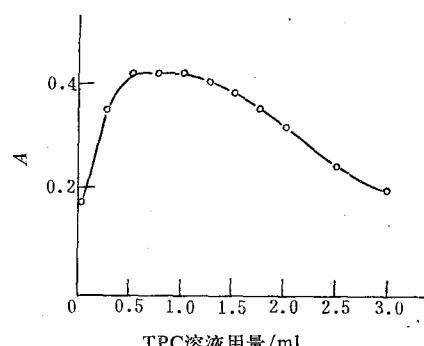


图 4 TPC 用量的影响
Fig. 4 Effect of TPC quantity

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

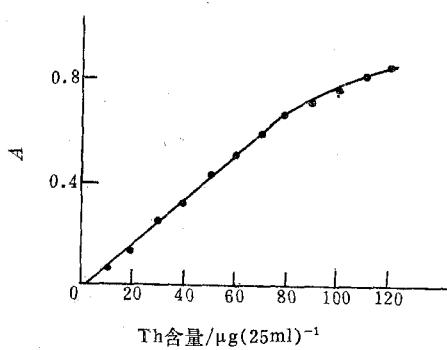


图 5 钉量的影响
Fig. 5 Effect of thorium

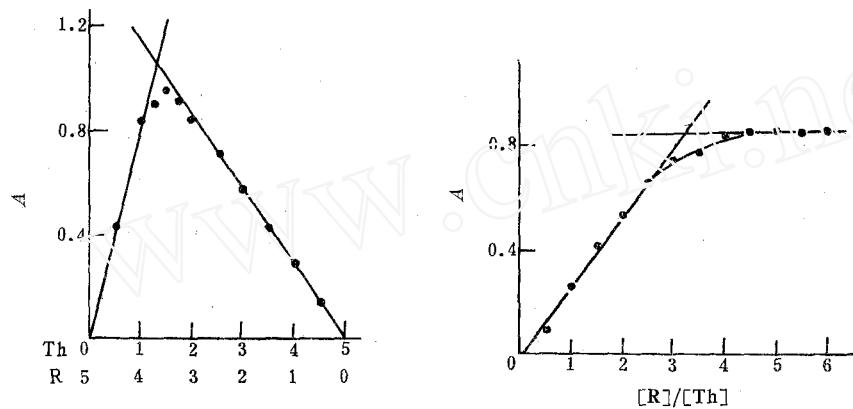


图 6 等摩尔系列法测定络合物的组成
Fig. 6 Determination of the composition of the complex by the continuous variation method

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 ²⁺	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 ⁶⁺	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。

时出现浑浊。如应用矿石中钍的测定时，经过碱熔，提取液中含有三乙醇胺和EDTA时可使钍与大部分阳离子分离。少量的 Ti^{4+} , Zr^{4+} 可用苯羟乙酸掩蔽。

1个量级的铀(VI)、稀土对测定无影响，预计该体系可适用于铀(VI)、稀土含量较高样品中的钍的测定。

参 考 文 献

- [1] Рябчиков Д.И.и др.; Аналитическая Химия Тория, 75, 78(1960).
- [2] Гамбаров, Д.Г.и др., ЖАХ, 8, 1440(1984).
- [3] Гамбаров, Д.Г.и др., ЖАХ, 7, 1343(1978).

THE COLOR REACTION OF THORIUM WITH 2,3,4- -TRI-HYDROXYPHENYLATO-4-SULFONIC ACID

XU YONGHUI

(East China Geological Institute, fuzhou)

ABSTRACT

The color reaction of thorium with 2, 3, 4-trihydroxyphenylazo-4-sulfonic acid is reported in this paper. In a $KCl-HCl$ solution of $pH=2.0-2.5$ in the presence of TPC, a yellow complex is produced. The maximum absorbance of the system is found at 460 nm. The composition ratio of the complex is 1:3, and the molar absorptivity is $4.95 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed in the range of 0-80 μg thorium in 25 ml solution. A great deal of U(VI), Y(III) and La (III) do not interfere with the determination of thorium. The method is simple and rapid.

Key words Myristylpyridinium chloride, Thorium, 2,3,4-trihydroxyphenylazo-4-sulfonic acid, Color reaction.



[上接第50页, Continued from p. 50]

DETERMINING OF ISOTOPIC ABUNDANCE RATIO AND CONTENT FOR REACTOR PINS

GAO SHUQIN DENG ZHONGGUO CHE ZONGLING

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

ABSTRACT

The isotopic abundance ratio and content are determined with isotopic mass-spectrometry. The technique and method for measurement, and the problems concerning the sources and propagation of the errors are discussed. Measured data are coincident with the segment distribution and agree with the results measured with other methods.

Key words Uranium content, Mass spectrometric analysis, Isotopic abundance.