

# 新显色剂——偶氮胂-TBC分光光度法测定钍的研究

罗庆尧 展海军 余席茂 李建军

(武汉大学化学系, 武昌)

文章研究了新显色剂偶氮胂-TBC分光光度法测定钍的各种条件。在0.2—0.7 mol/l 硝酸介质中, 该试剂与钍形成稳定的红色络合物, 其最大吸收峰在632 nm处, 络合物摩尔吸光系数达 $1.02 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 比尔定律适用范围宽, 最低检测浓度达 $0.2 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ 。一些常见元素的干扰很小。用拟定的方法测定了几种矿石中的钍, 其结果很令人满意。

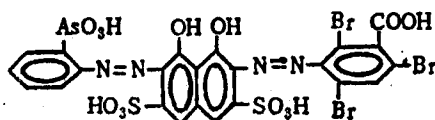
**关键词** 钍, 偶氮胂-TBC, 分光光度法。

## 前 言

钍是一种较重要的放射性元素, 是原子能工业的重要原料之一。随着原子能工业的发展和环境保护的需要, 对钍的测定, 提出了愈来愈高的要求。分光光度法由于设备简单, 操作方便, 快速灵敏等优点, 目前仍是各种材料、矿样、环境样品中低含量钍的主要检测手段。

分光光度法测定钍的显色剂很多, 一般使用的是偶氮胂类试剂。如: 偶氮胂-III<sup>[1]</sup>, 偶氮胂-K<sup>[2]</sup>, 偶氮胂-M<sup>[3]</sup>, 偶氮胂-DBN<sup>[4]</sup>, 偶氮胂-I<sup>[5]</sup>, 氨基G酸偶氮胂<sup>[6,7]</sup>等。这些试剂虽有各自的优点, 但也有一定的局限性。

偶氮胂-TBC是武汉大学化学系新合成的一种偶氮胂类试剂。学名为: 2-(1-砷酸基苯偶氮)-7-(2,4,6-三溴-3-羧基苯偶氮)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸。其结构式为:



本文研究了用该试剂分光光度法测定钍的条件, 在硝酸介质中, 该试剂与钍形成红色络合物, 显色反应可瞬时完成, 且络合物较为稳定。此法灵敏度高, 摩尔吸光系数可达 $1.02 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 比尔定律适用范围宽, 最低检测浓度可达 $0.2 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ , 除铈、铈、铈干扰较严重外, 许多常见元素的允许量达数十 mg。

本文用拟定的方法对人发中的钍进行了测定。1 g 以上发样的处理多用干法<sup>[8]</sup>, 而湿法的处理报道的较少, 本文就大量头发的湿法处理作了详尽的叙述。此外, 用该试剂对几种矿样中钍的测定, 结果也令人满意。

## 实验部分

### 1. 主要仪器及试剂

UV-3000 型分光光度计 (日本岛津); 721 型分光光度计 (上海第三分析仪器厂)。

钍标准溶液: 配制含钍量为 1 mg/ml 的储备液备用, 实验中分别稀释成含钍量为 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$  及 0.5  $\mu\text{g}/\text{ml}$  溶液。

0.05% 偶氮胂-TBC 水溶液; 10% 酒石酸溶液; 硝酸; 过氧化钠 (AR); 30% 过氧化氢 (AR); 含  $\text{Mg}^{2+}$  10 mg/ml 的氯化镁溶液; 三乙醇胺-EDTA-氢氧化钠混合液 (每 100 ml 含 5 g 三乙醇胺, 5g EDTA, 2.5 g 氢氧化钠); PMBP-二甲苯溶液; 称取 2.5 g PMBP 溶于 500 ml 二甲苯中, 再与 200 ml 0.5 mol/l  $\text{HNO}_3$  溶液混合。

### 2. 实验方法

取一定量的钍 (10  $\mu\text{g}$ ) 标准溶液于 25ml 容量瓶中, 加入一定量的酸和显色剂, 用水稀释至刻度, 摇匀, 以相应的试剂空白作参比, 记录吸收光谱, 或在选定的波长处, 测量吸光度。

### 3. 条件实验及结果讨论

(1) 吸收曲线 由吸收曲线可知, 试剂最大吸收波长为 520 nm, 络合物最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}} = 632 \text{ nm}$  (图 1)。

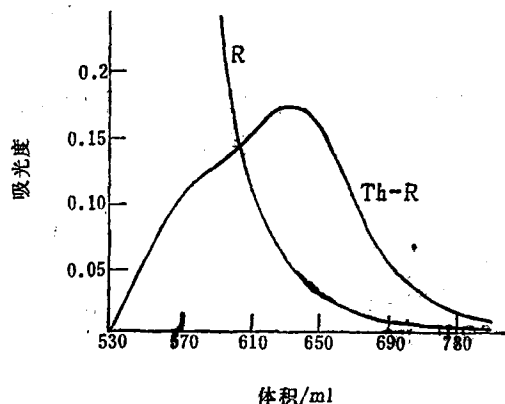


图 1 偶氮胂-TBC(R)与钍络合物 (Th-R)的吸收光谱

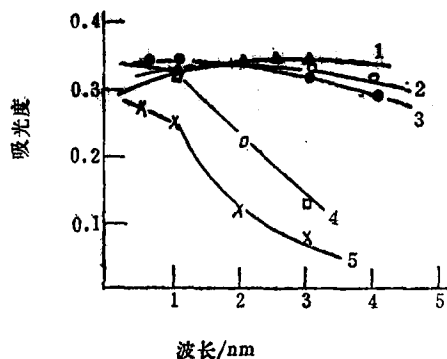


图 2 不同酸介质的选择曲线

1—6 mol/l  $\text{HClO}_4$ ; 2—6 mol/l  $\text{HCl}$ ;  
3—6 mol/l  $\text{HNO}_3$ ; 4—6 mol/l  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  
5—6 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

(2) 介质的选择 偶氮胂-TBC 与钍在硝酸、盐酸、磷酸、高氯酸及硫酸介质中均能生成红色络合物。由图 2 可见, 在高氯酸、硝酸、盐酸介质中络合物发色范围较宽, 吸光度也较为平稳, 但考虑到在硝酸介质中, 轻稀土的干扰较小, 故采用硝酸体系。

(3) **硝酸用量的影响** 按实验方法固定其它试剂的用量, 加入不同量的硝酸, 测定吸光度。实验表明, 体系酸度在 0.2—0.72 mol/l HNO<sub>3</sub> 范围内吸光值平稳 (图 3)。考虑到酸度高, 干扰离子影响小, 故采用 0.6 mol/l 的硝酸体系, 即加入 6 mol/l 硝酸 2.5 ml。

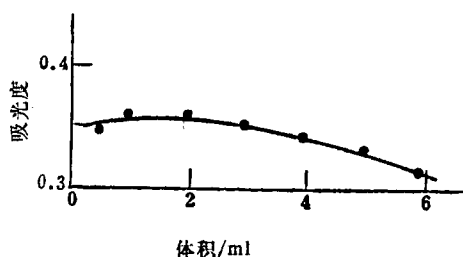


图 3 硝酸 (6 mol/l) 用量的影响

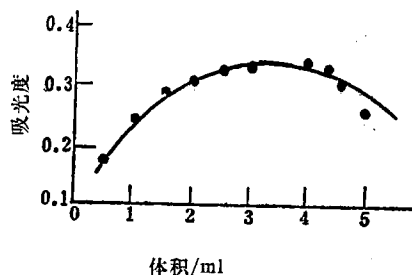


图 4 显色剂用量曲线

(4) **显色剂加入量的影响** 取 10 μg 钍进行显色, 结果表明显色剂用量以 2.5—4.5 ml 为宜, 此时吸光度达到最大值, 显色剂用量大于 4 ml, 吸光度下降 (图 4)。本法采用 3.0 ml。

(5) **络合物稳定性** 试剂与钍显色速度快, 可瞬时达到最大值, 并且至少在 24 h 内保持恒定。

(6) **精密度实验** 按实验方法, 加钍 10 μg, 6 mol/l HNO<sub>3</sub> 2.5 ml, 0.05% 显色剂 3 ml, 10% 酒石酸 2.5 ml, 平行测定 10 次。从工作曲线 I (图 5) 上查出相应的钍的含量, 得到的最高限为 12.1 μg, 最低限为 9.2 μg, 平均值为 10.01 μg, 标准偏差 0.6%。

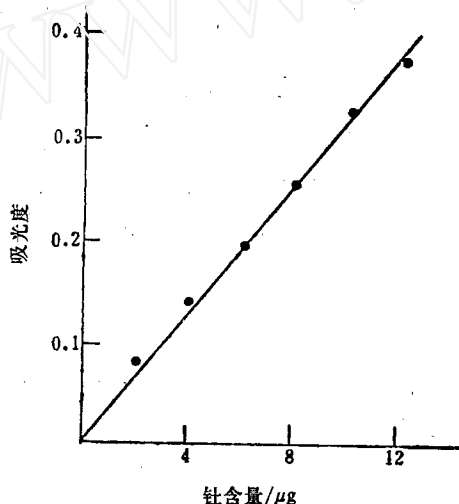


图 5 工作曲线 I

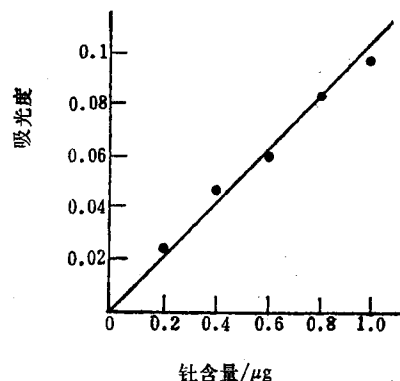


图 6 工作曲线 II

(7) **共存离子的影响** 表 1 列出了测定 10 μg 钍时, 各共存离子的允许量 (误差 ≤ 5%), 由表中可以看出: Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> 均达数十 mg, 因而可以对这些元素含量较高的样品中的钍直接测定。另外, 轻稀土、铋、锆的允许量较低, 干扰较为严重。加入适量的酒石酸, 可以提高某些杂质的允许量, 改善选择性。

其中“\*”为加入 250 mg 酒石酸之后测得的结果。

(8) **工作曲线的绘制** 根据测定含量的不同制作了两种工作曲线。

表 1 共存离子的影响

共存离子	允许量/mg	共存离子	允许量/mg
Mg <sup>2+</sup>	150	Ce <sup>3+</sup>	0.005 0.03*
Al <sup>3+</sup>	10	La <sup>3+</sup>	0.015 0.03*
Cu <sup>2+</sup>	7.5	Gd <sup>3+</sup>	0.06
Mn <sup>2+</sup>	70	Bi <sup>3+</sup>	0.005 0.02*
Ca <sup>2+</sup>	30	Zr(IV)	0.001 0.015*
Zn <sup>2+</sup>	100	Fe <sup>3+</sup>	0.5 2.0*
Ba <sup>2+</sup>	10	Ti <sup>4+</sup>	0.1 0.2*
Ni <sup>2+</sup>	10	Sn <sup>2+</sup>	0.01
Co <sup>2+</sup>	15	柠檬酸三钠	20
V <sup>6+</sup>	5.0	草酸	10
Mo(VI)	5.0	酒石酸	500
Cr <sup>3+</sup>	1.5	抗坏血酸	50
Y <sup>3+</sup>	1.5	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	100
Pb <sup>2+</sup>	1.0		

a. 用于测定矿样的工作曲线 I (图 5)。

分别取 0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0 μg 的 Th 标准溶液于 60 ml 分液漏斗中, 用 1:6 氨水调至 pH=1—2, 用 7.5 ml PMBP(0.5%) 二甲苯萃取, 然后加入 5.0 ml 0.1 mol/l HNO<sub>3</sub> 洗一次, 再用 4.0 ml 4 mol/l HNO<sub>3</sub> 反萃取, 将反萃液移入 25 ml 容量瓶中<sup>[9]</sup>。再依次加入 10% 酒石酸溶液 2.5 ml 和 0.05% 的显色剂溶液 3.0 ml, 用蒸馏水稀释至刻度, 以试剂空白作参比。用 2 cm 比色皿于 632 nm 处测吸光度值, 然后绘制萃取后的工作曲线。

b. 用于测定发样的工作曲线 II (图 6)。

各取 Th<sup>4+</sup> 标准溶液 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 μg 于 25 ml 容量瓶中, 再依次加入 6 mol/l HNO<sub>3</sub> 2.5 ml, 10% 酒石酸 2.5 ml, 0.05% 显色剂 3.0 ml, 用去离子水稀释至刻度, 用 5 cm 比色皿于 632 nm 处测吸光度值, 然后绘制工作曲线。由工作曲线可知, 方法的最低检测浓度为 0.2 μg/25 ml

#### 4. 样品分析

(1) 矿样分析 准确称取 0.1—0.5 g 样品于刚玉坩埚中, 加入 5—6 倍样品的 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 混匀, 表面再覆盖一薄层 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 放入马弗炉中慢慢升温至 700°C, 在该温度下, 熔融 10—15 min, 取出冷却后置于 250 ml 烧杯中, 用 50—100 ml 三乙醇胺-EDTA-NaOH 混合液提取, 然后用水洗出坩埚, 加入 5 ml 氯化镁溶液作为钍的共沉淀载体, 盖上表面皿, 加热 3 min, 取下, 冷至室温, 用快速定性滤纸过滤, 并用 2% 的 NaOH 溶液洗涤沉淀和烧杯 4—5 次, 用水洗一次, 然后用热的 4 mol/l HNO<sub>3</sub> 溶解烧杯和滤纸上的沉淀, 滤液用 50 ml 或 100 ml 的容量瓶承接, 待溶完后, 用蒸馏水稀释至刻度<sup>[10]</sup>。

取上述试液 5 ml 于 60 ml 分液漏斗中, 用 1:6 氨水调至 pH=1—2, 萃取过程同制作工作曲线 I。将反萃液移入 25 ml 容量瓶中, 加酒石酸 2.5 ml, 偶氮胂-TBC(0.05%) 3 ml, 用蒸馏水稀释至刻度, 然后以试剂空白为参比, 用 2 cm 比色皿于 632 nm 处测吸光度值, 从工作曲线 I 上查得相应的含量, 计算结果列于表 II。

表 2 矿样的分析结果

试样代号	原分析结果/%	本法分析结果/%	平均值/%	标准偏差/%
B 015	Th 0.170	0.170 0.171 0.165 0.167	0.168	0.28
A 001	ThO <sub>2</sub> 0.0330	0.0312 0.0307 0.0316 0.0336	0.0318	0.13
A 002	ThO <sub>2</sub> 0.00540	0.00535 0.00563 0.00525 0.00546	0.00542	0.016

(2) 发样分析 人发中微量钍的测定步骤是:取适量发样置于 50—60°C 5% 的洗衣粉溶液中,洗涤 15 min, 倒出洗涤液,用温水清洗数次,再用蒸馏水洗净,然后依次用乙醇、丙酮浸泡 10 min, 取出发样于 60°C 烘箱中烘干,剪成 0.5—1.0 cm 小段备用<sup>[8]</sup>。称 1 g 经洗涤处理并干燥后的发样于 50 ml 小烧杯中,加入高氯酸和硝酸混合液(1:5), 10 min 后,将小烧杯置于电炉上加热硝化,变成棕色溶液,边加热边滴入少量 HClO<sub>4</sub> 和 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 使溶液变成黄色或棕黄色,继续加热,使溶液变成黑色,再加入数滴 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 使之变成浅黄色,继续加热直至变成无色,蒸干后,加少量蒸馏水利用电炉余热溶解白色晶体。

将以上得到的无色溶液转入 25 ml 容量瓶中,加入酒石酸 2.5 ml,显色剂 8 ml。稀释至刻度,用 5 cm 比色皿于 632 nm 处测吸光度值,从标准曲线 II 上查出相应的含钍量。经多次测定,普通人发中的钍含量在 0.1—0.5 ppm 之间,平均值为 0.25 ppm。

## 参 考 文 献

- [1] 唐碧玉,理化检验(化学分册), (1), 56(1975)。
- [2] 本岛健次,分析化学(日), 19, 935(1970)。
- [3] 游建南等,理化检验(化学分册), (3), 8(1983)。
- [4] 罗庆尧等,分析化学, 15(6), 481(1987)。
- [5] 袁锡英,理化检验(化学分册), (6), 9(1982)。
- [6] 廖克敏等,理化检验, (6), 5(1984)。
- [7] 黎心懿等,分析化学, (3), 190(1984)。
- [8] 李清香等,中国稀土学报(稀土卫生毒理学专辑), 117, (1985)。
- [9] 何祖椿,原子能科学技术, (1), 26(1983)。
- [10] 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。

(编辑部收到日期:1986年8月23日)

# SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THORIUM WITH A NEW REAGENT ARSENAZO-TBC

LUO QINGYAO ZHAN HAIJUN YU XIMAO LI JIANJUN

*(Chemistry Department, Wuhan University, Wuchang)*

## ABSTRACT

The colour reaction of Th with 2-(2-arsonophenylazo)-7-(2,4,6-tribromo-3-carboxylicphenylazo)-1,8-dihydroxy-3,6-naphthalenedisulfonic acid (Arsenazo-TBC) is investigated. The reagent and the complex of Th have absorption maxima at 520 nm and 670 nm respectively. The colour reaction has high sensitivity and good selectivity. The apparent molar absorptivity of complex of Th is  $1.02 \times 10^5 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Beer's law is obeyed in the concentration range of 0 to 20  $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$ . The relative standard deviation is 0.6% and the percentage recovery is 100.1%. The method is used for the determination of trace amounts of Th in hair and ores with satisfactory results.

**Key words** Spectrophotometric determination, Thorium, Arsenazo-TBC.