

www.yskw.ac.cn

对乙酰基偶氮胂与铀(IV)显色反应研究和应用

广东地质矿产局第九实验室

丁俐俐

赵令密*

武汉大学合成了新型显色剂—对乙酰基偶氮胂并研究了与钍、稀土的显色反应。偶氮苯基的对位引入了乙酰基助色基团,改善了原偶氮胂Ⅲ的某些特性^[1]。

本文研究了铀(IV)与该试剂的显色反应。反

应物在3N盐酸、铁(II)一环己烷二胺四乙酸还原体系中,灵敏度最高,在波长675毫微米处克分子吸光系数为 9.5×10^4 。络合物组成为1:2,选择性好。

* 成都地质学院82届毕业生。

对 Zr^{4+} 、 F^- 、 W^{6+} 、 Mo^{6+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等干扰元素允许量均高于偶氮胍Ⅲ。络合物稳定性也较偶氮胍Ⅲ为好。

经离子交换分离后⁽³⁾，用于化探样品和矿石中铀的测定，获得满意结果。

实验部分

一. 试剂

标准铀溶液 10微克铀/毫升，用 U_2O_5 配制成pH2左右的稀盐酸溶液。

0.1对乙酰基偶氮胍水溶液（过滤后使用）。

络合剂 5% CyDTA（先将1,2-环己烷二胺四乙酸加热溶于少量氢氧化钠水溶液中，然后用盐酸中和到pH7~8）。

0.1M硫酸铵—0.01N硫酸（1000毫升水溶液中含有13.2克硫酸铵、5毫升2N硫酸）。

0.1% 2,4-二硝基酚乙醇溶液。

742 多孔阴离子树脂（浙江余杭县争光塑料化工厂）。

二. 操作方法

加铀标准于25毫升量瓶中，水稀至10毫升，用1:1氨水和1:4盐酸调至溶液由黄色变为无色（2,4-二硝基酚指示），加入1.5毫升抗坏血酸、4滴硫酸亚铁铵、2毫升CyDTA，摇匀。数分钟后加0.5毫升草酸、6毫升盐酸，待黄色溶液褪尽后，加1毫升异丙醇、2毫升显色剂，水稀至刻度，摇匀，于分光光度计上，2厘米液池，675毫微米处对试剂空白测量吸光度。

结果与讨论

一. 吸收光谱 络合物于675nm处有一最大吸收峰，克分子吸收系数为 9.5×10^4 。试剂最大吸收于542nm，反应对比度（ $\Delta\lambda = 133nm$ ）高于偶氮胍Ⅲ（ $\Delta\lambda = 120nm$ ）。

二. 显色酸度 2至6N盐酸范围内络合物吸光度恒定。本实验选用3N为显色酸度。

三. 试剂用量 2毫升0.1%显色剂能使20微克铀发色完全。1毫升异丙醇就可以降低试剂空白吸收，5毫升之内不影响络合物的吸光度。用0.5毫升5%草酸掩蔽少量Zr、Ti等杂质，但加入量不能太多，否则明显降低络合物的吸光度。

四. 络合物组成 采用体积平衡移动法⁽³⁾测得铀（IV）与对乙酰基偶氮胍络合物组成为1:2。

五. 络合物稳定性 络合物稳定性主要与温度有

关。15℃能稳定3小时，20℃能稳定2小时，30℃能稳定1小时，络合物一经显色，反应霎时完成。

六. 还原铀（VI）的合适条件 资料⁽⁴⁾研究了铁（II）—EDTA快速还原铀（VI）的条件。

本试验选用1.5毫升20%抗坏血酸、0.2毫升30%硫酸亚铁铵、2.0毫升5% CyDTA。还原pH范围以2—4为宜。

还原时间几乎为瞬间，加入盐酸后，有部分铁（III）生成，引起溶液变黄，但数分钟以后，铁（III）又被还原成铁（II），黄色消失。

七. 共存离子干扰 由实验表明，钍（IV）干扰，大于0.2毫克的铜（II）促使络合物迅速褪色，允许钒（V）、铬（VI）、锆（IV）稀土氧化物、二氧化钛达10倍铀量。其它离子均不干扰。由于锆与该试剂反应迟钝，允许量大大高于偶氮胍Ⅲ法。钨（VI）、钼（VI）、氟、磷酸根、硫酸根等离子允许量也高于偶氮胍Ⅲ法。

采用742多孔阴离子交换树脂，可将0.01N硫酸—0.1M硫酸铵介质中的铀钍同时定量上柱，4N盐酸、水分步解析钍、铀，然后可采用此试剂分别显色测定铀钍⁽²⁾。通过交换分离，干扰离子允许量大大提高。

八. 标准曲线 0~25微克铀/25毫升内呈线性。

样品分析

取样品于聚四氟乙烯烧杯中，按不同矿石采用氢氟酸—硫酸或氢氟酸—王水溶解，蒸至近干，取下，水冲洗杯壁，蒸至大量白烟冒尽。加入少于1毫升1:4盐酸，10毫升0.01N硫酸—0.1M硫酸铵，稍加热，使可溶性盐类溶解。冷后用10毫升左右0.01N硫酸—0.1M硫酸铵转移溶液于多孔742树脂（40~75目）交换柱中，待溶液流完后，依次加入20毫升0.01N硫酸—0.1M硫酸铵洗涤杂质，20毫升4N盐酸解析钍（留作钍的测定），20毫升水解析铀于25毫升量瓶中，以水稀至刻度，摇匀，分取（含量低时可浓缩后全部显色）部分溶液于25毫升量瓶内，用水稀至10毫升，以后按操作方法显色。

标准曲线：于25毫升量瓶内加入含0、2、5、10、20、25微克的标准铀溶液，用水稀至10毫升，以下手续同上。

5,534 (1975) .

参 考 资 料

3. 吴铁民等, 实验与分析, 2(1979).

1. 武汉大学化学系, 化学试剂, 4, 1981.
2. А.Н. Лазарев, И. Лазарева, Заб, Лаб.

样 品 分 析 结 果

样 品 号	U%		样 品 号	U%		样 品 号	U	
	原法	本法		原法	本法		原法	本法
82-681	0.0013	0.0012	82-2591	0.002	0.0018	82-2634	0.0020	0.0017
682	0.0008	0.0006	2588	0.0005	0.0010	2642	0.33	0.33
683	0.0011	0.0004	2629	0.430	0.420	2643	0.031	0.028
684	0.0007	0.0004	2632	0.020	0.019	2644	0.036	0.032

对2591号平行分析11次, 测得标准偏差0.00011.

The Use of P-acetyl-arsenazo in the Spectrophotometric Determination of Uranium (IV)

Ding Lili

In this paper the reaction of p-acetyl-arsenazo for determination of uranium(IV) was studied. The optimum conditions were tested in the presence of Fe(II)-CyDTA in 3 N hydrochloric acid medium. With this procedure the levels of tolerance limit of diverse ions as ZrO^{2+} , F^{-} , W^{6+} , MO^{6+} , SO_4^{2-} and PO_4^{3-} were higher than those with arsenazo III.