

www.yskw.ac.cn

## 偶氮胂磷<sub>m</sub>A—溴化十六烷基吡啶光度法测定化探样品中钍

广东省地质矿产局第九实验室 温增森 黄志华\*

铀试剂Ⅲ光度法测定钍一般能满足岩石矿物分析要求,但对ppm级钍的化探样品的分析,由于试剂质量问题难以达到要求。偶氮胂磷Ⅲ虽然灵敏度较高,但需用有机溶剂萃取,且稀土和铀的干扰严

重。偶氮胂磷<sub>m</sub>A[2-(4-氯-2-磷酸-苯偶氮)-7-(3-乙酰苯偶氮)-1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸]作为

\* 成都地质学院82届毕业生。

稀土元素的显色剂<sup>(1,2)</sup>，已引起分析工作者的重视，但应用于钍的测定则不多。本文研究了偶氮氟磷mA—溴化十六烷基吡啶(CPB)测定钍的各种条件，确定在pH1—3的甲酸介质中形成的蓝紫色三元络合物，在680毫微米处有最大吸收，其克分子吸光系数 $\epsilon = 1.41 \times 10^5$ 。在用743巨孔型阳离子交换树脂分离富集时，采用5%柠檬酸三钠—0.05% EDTA溶液作为钍的洗脱剂，将所收集的洗脱液直接显色比色，拟定了化探样品中钍的分析流程。

### 试验部分

钍标准溶液 1毫升含10微克钍(5%盐酸介质)。

偶氮氟磷mA 0.025%水溶液。

溴化十六烷基吡啶(CPB) 0.4%溶液(用热水溶解)。

柠檬酸三钠5%—EDTA 0.05%溶液 称取50克柠檬酸三钠和0.5克EDTA溶解于1000毫升水中，如果EDTA不溶可加几滴5%NaOH。

交换柱的制备及再生

交换柱的制备 将743巨孔型阳离子交换树脂磨至60—80目，用1:1盐酸浸泡一昼夜，再以水用倾泻法洗涤至微酸性转入交换柱(玻璃柱内径1厘米，柱高9厘米)以每分钟2毫升左右的流速，用20毫升6N盐酸淋洗平衡。

洗脱钍后的交换柱，先用10毫升5%柠檬酸三钠—0.05%EDTA淋洗，再用15毫升水洗，最后用10毫升6N盐酸平衡即可重新使用。

试验手续：吸取一定量钍的标准溶液于25毫升比色管中，加入2毫升1:1甲酸，用水稀释到10毫升左右摇匀。加入1.5毫升0.4%CPB溶液，3毫升0.025%偶氮氟磷mA水溶液，用水稀至刻度摇匀，10分钟后，在72型分光光度计上于680nm处测定吸光值。

通过试验获得显色时的最佳条件为是在25毫升体积内1:1甲酸用量为0.5—5毫升(即pH1—3)，比非甲酸介质吸光度提高40%<sup>(3)</sup>，用1.5—3.5毫升0.025%偶氮氟磷mA可满足20微克钍显色用；溴化十六烷基吡啶用量为0.4%水溶液0.75—2毫升。络合物可稳定2小时以上。钍—偶氮氟磷mA—CPB三元络合物之比为1:2:3，最大吸收峰在680毫微米处。

钍的淋洗曲线

用743巨孔型离子交换树脂使钍与干扰元素分离<sup>(4)</sup>已有成熟经验。为了使钍的洗脱剂能直接在本体系中进行显色，我们根据柠檬酸钠溶液和乙二醇四乙酸溶液淋洗稀土的经验<sup>(5)</sup>用于淋洗钍，试验表

干扰离子的影响 表1

干扰离子	干扰量 (毫克)	回收钍 (微克)
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	9.9
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30* <sup>1</sup>	10
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.20	10
TiO <sub>2</sub>	10	10
ZrO <sub>2</sub>	2.0	10.1
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.0	10
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5	9.8
Fe <sup>3+</sup>	700	9.8
Ca <sup>2+</sup>	500	10
Mg <sup>2+</sup>	500	10
Al <sup>3+</sup>	500	10
Cu <sup>2+</sup>	10	10.5
Pb <sup>2+</sup>	10	10
Zn <sup>2+</sup>	10	10
Cr <sup>6+</sup>	5	10.1
Co <sup>2+</sup>	10	10
Ni <sup>2+</sup>	10	10.1
Mn <sup>2+</sup>	10	10
Bi <sup>3+</sup>	10	10
Cd <sup>2+</sup>	10	10
Sn <sup>4+</sup>	5.0	9.9
Ba <sup>2+</sup>	10	9.9
W <sup>6+</sup>	10	9.7
Mo <sup>6+</sup>	10	9.7
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	10.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	300	9.9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	300	9.9
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	500	10
F <sup>-</sup>	0.05	10
F <sup>-</sup>	0.07	8.8
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	500	9.9
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300	10
酒石酸* <sup>2</sup>	200	10
柠檬酸	1000	10
EDTA	50	10.4
磺基水杨酸	10	10
抗坏血酸	200	9.7
草酸	40	9.6

注\*<sub>1</sub> 用100毫升6N HCl洗涤

\*<sub>2</sub> 酒石酸、柠檬酸、EDTA、磺基水杨酸、抗坏血酸、草酸是未经上柱交换的干扰情况。

明3—10%柠檬酸三钠(内含0.05%EDTA)10毫升,可将30微克以内的钍洗脱完全;本试验采用12毫升,其回收率达100%。

#### 8. 干扰离子试验

经上柱分离富集<sup>(4)</sup>钍后,干扰离子影响见表1。

#### 样品分析

分别吸取含0, 2.5, 5.0, 7.5, 10, 15, 20, 25微克钍置于一系列的25毫升比色管中,加入12毫升5%柠檬酸三钠—0.05%EDTA溶液, 2毫升1:1甲酸, 1.5毫升0.4%溴化十六烷基吡啶水溶液, 稀至20毫升左右, 加入3毫升0.025%偶氮氯膦 mA, 稀至刻度摇匀。10分钟后在72型分光光度计上于680毫微米处, 用1厘米比色皿(钍量<5微克用2cm比色皿)测量吸光度。

称取0.1—0.5克样于刚玉坩埚中, 加入4—5克过氧化钠, 在700—750℃马弗炉中半熔, 取出冷却, 放入250毫升烧杯中, 加入5毫升1:1三乙醇胺, 用热水提取, 煮沸, 冷却。洗去坩埚, 过滤, 用1%NaOH洗涤。以20毫升热的6N HCl溶解沉淀于原烧杯中, 加入1克酒石酸, 溶解后上柱。用80—100毫升6N HCl洗涤干扰离子(若含有铊须用20毫升7%

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>洗涤), 加15毫升20%NH<sub>4</sub>Cl转型, 用15毫升水洗残余NH<sub>4</sub>Cl, 加入12毫升柠檬酸三钠—0.05%EDTA洗脱钍, 再用约2毫升水洗柱壁, 收集钍的洗脱液于25毫升比色管中, 同标准系列手续显色, 测得吸光度。

对含钍0.0042%的样品作11次测定, 测得标准偏差为0.00021, 变动系数(相对标准偏)为±4.79%。

样品分析结果 表2

样品编号	本法 Th%	原结果 Th% (铀试剂Ⅲ法)
1	0.042	0.044
2	0.0018	0.0020
3	0.095	0.100
4	0.066	0.007
5	0.0142	0.015

#### 参考文献

- [1] 上海师范大学有机合成教研室等, 理化检验, (化学分册) 6, (1979)。
- [2] 小原人司, 分析化学(日) 24, 525(1975)。
- [3] 丁俐俐, 理化检验(化学分册) 16, 4(1980)。
- [4] C.A., Vol., 73, No. 629325 (1970)。

## Spectrophotometric Determination of Thorium in Geochemical Exploration Samples with Chlorophosphonazo-mA and Cetylpyridinium Bromide

Wen Zengsen

This paper reports a new method for the spectrophotometric determination of trace thorium with chlorophosphonazo-mA and cetylpyridinium bromide (CPB). In dilute formic acid medium at pH 1-3 thorium forms a blue-violet colour ternary complex with the above mentioned reagent. The complex exhibits maximum absorption at 680 nm and the value of molar absorption coefficient is found to be  $1.41 \times 10^5$ . The concentration of thorium obeys Beer's law in the range of 0-25  $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$ .

When 743 cation exchange resin is used a 5% sodium citrate—0.05% EDTA solution is recommended as new eluant for separation and concentration of thorium. The precision is better than  $\pm 4.79\%$ .