

铀—水杨基荧光酮—Zeph—OP四元络合物 分光光度反应及其应用

范蔚全 胡焰*

云南省地质矿产局实验室

水杨基荧光酮(SAF)可以作用于铀酰离子(UO^{2+})生成有色的二元络合物,其灵敏度甚低($\epsilon_{545} = 2.3 \times 10^4$)且在水相中不稳定。本文比较了阳离子表面活性剂CTMAB、CPB、Zeph和非离子表面活性剂——乳化剂OP,在微酸性(pH5)介质中对这个二

元络合物的作用。发现在pH5时经十四烷基二甲基苄基氯化铵(Zeph)增敏和乳化剂OP增溶,可以形成稳定性和对比度($\Delta\lambda = 60nm$)均好的四元络

* 成都地质学院80级毕业实习生

合物。其灵敏度较二元体系提高约 7 倍, 摩尔吸光系数 $\epsilon_{555\text{nm}} = 1.75(\pm 0.10) \times 10^5$, 这是迄今光度法测定铀中最灵敏的方法。

用拉丁方设计^[1]确定适宜的条件为: pH5、 $[\text{SAF}] = 6.0 \times 10^{-5}\text{M}$, $[\text{Zeph}] = 1.6 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{OP}] = 3.2 \times 10^{-4}\text{M}$ 。铀在 0—25 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ 内符合线性关系。显色络合物的吸光度至少在 5 小时内保持稳定。用聚三氟氯乙烯—TBP 反相萃取色层分离, 可以使多种共存金属离子不干扰铀的测定。

经标样分析, 用 t 分布检验在显著水平 $\alpha = 0.05$ 时, 测定结果有较高的准确度。方法可以应用于地质物料等测试 0.000% 以上铀的测定。

试验部份

一、主要试剂和仪器:

铀标准溶液: 用 U_3O_8 配制含 1% 硝酸的溶液; SAF $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 乙醇溶液; Zeph 0.1% 水溶液; 乳化剂 OP 0.4% 水溶液 (V/V); 聚三氟氯乙烯—TBP 萃取色层柱, 制备见 [2]; H220A 自记分光光度计; Spekol EK-1 分光光度计。

二、基本实验手续

取铀标准溶液于 25 毫升比色管中, 加入 5% EDTA 溶液 1 毫升, 对硝基酚指示剂一滴。用 10% 氨水及 1% 盐酸调节至溶液恰为无色, 加入 SAF 溶液 1.5 毫升, pH5 缓冲溶液^[3], 摇匀。稀释体积至约 20 毫升, 加入 Zeph 溶液 1.5 毫升, 摇匀。再加入 OP 溶液 1.5 毫升, 剧烈摇动。用水稀至 25 毫升, 15 分钟后在 555nm 处, 1 厘米比色池, 水参比测量吸光度。

三、条件试验

1. 几种表面活性剂对铀和水杨基荧光酮二元体系作用情况的对比。

作者对表面活性剂 CTMAB, CPB, OP, Zeph, 和 Zeph-OP 等和 U-SAF 作用后, 在分光光度计下观察其特征。从实验中表明最理想的是 Zeph-OP, 络合物的最大吸收峰在 555 毫微米处, $\epsilon = 1.75 \times 10^5$, 所以本文选用 Zeph-OP 表面活性剂^[4]。

2. 拉丁方设计选择四元体系的最佳显色条件
本实验用四个水平和 4 个因素按拉丁方设计作全面考查, 选 $L_{16}(4^4)$ 表进行了 16 次实验即得出最佳显色条件为: pH5、 $[\text{SAF}] = 6.0 \times 10^{-5}\text{M}$, $[\text{Zeph}] = 1.6 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{OP}] = 3.2 \times 10^{-4}\text{M}$ 。(拉丁方表略)。

3. U-SAF-Zeph-OP 四元络合物组成的测定

a. U-SAF 二元体系的组成由摩尔法测得为 u:

U:SAF = 1:2。

b. 在拉丁方优选时, Zeph 与 OP 的浓度比为 1:2。故这里将 Zeph-OP 作为一整体, 作三元相图法测定。见图 1, 该图说明了 U:SAF:Zeph:OP = 1.4:5.6:3.0:6.0 \approx 1:4:2:4。

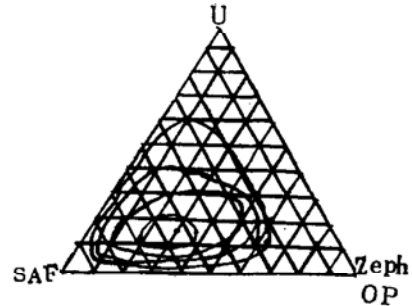


图 1 三元相图法测定四元络合物组成
Fig 1 Ternary phase diagram for determination of the constituent of quaternary complex

4. 共存干扰离子影响的消除

能与 SAF 反应生成有色络合物的离子较多。为使方法的选择性提高, 我们采用聚三氟氯乙烯—TBP 反相萃取色层^[2]分离干扰元素。经合成离子混合物 (以 $10\mu\text{g}/25\text{ml}$ 比较, 误差在 $\pm 5\%$) 分离试验后, 本法对测定铀有大的选择性指数 (P^S)。各离子的 P^S 值 (括号内为 P^S 值) 如后: Fe^{3+} (3.3)、 Cu^{2+} (3.0)、 Ti^{4+} (2.37)、 Cr^{3+} (2)、 W^{6+} (2)、 Mo^{6+} (2)、 V^{5+} (2)、 Sn^{4+} (2)、 Ca^{2+} (4)、 Mg^{2+} (4)、 Nb^{5+} (1.7)、 Ta^{5+} (1.7)、 Sb^{5+} (2.3)、 Mn^{2+} (3.7)、 Bi^{3+} (2)、 Zn^{2+} (1)、 Sc^{3+} (1)、 Th^{4+} (2)。未发现阴离子有影响。

矿石分析

一、工作曲线的绘制:

取 0—30 μg 铀标准溶液于 25 毫升比色管中, 按基本实验手续于 H220A 自记分光光度计上, 试剂空白为参比, 555nm 波长测量吸光度。绘制工作曲线。(见图 2)

二、矿石分析手续:

称取 0.1—0.5 克试样, 用混合酸 $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{HClO}_4:\text{HF} = 5:5:1:3$ 约 15—30 毫升分解试样蒸发至过氧酸烟冒尽。用 10 毫升 1:2 HNO_3 提取, 以下按 [2] 手续用聚三氟氯乙烯—TBP 反相萃取色层柱进行铀的分离处理。50 毫升烧杯承接洗脱液, 加入浓硝酸和硫酸 10 滴, 蒸至溶液近干。用 5 毫升水微热提取, 转入 25 毫升比色管中, 以下按基本实验手续进行铀

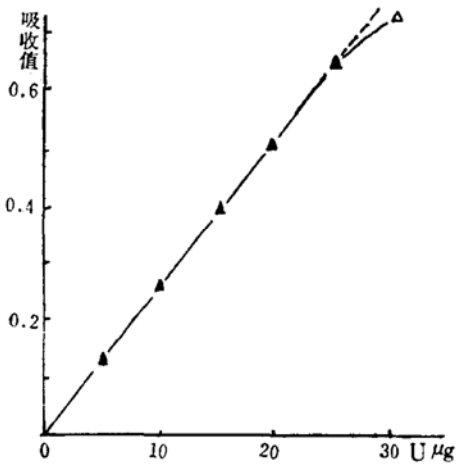


图2 铀的工作曲线

Fig 2 Working curve for U

的测定。

三、分析结果

我们用GSD-2及湘II号标样对本法进行了t分布检验,证实了本方法是可靠的。试样的结果如下:

Measured data for uranium

编号	U (%)	结果	N	\bar{x}
GSD-2	0.00155	0.00164; 0.00158; 0.00155; 0.00167; 0.00144;	5	0.00158
湘 II	0.0120	0.0124; 0.0124; 0.0121; 0.0117; 0.0144; 0.0118;	6	0.0125

参考文献

1. E. L. 鲍尔, "化学用数理统计手册". 科学出版社, 74及56页, 1983年
2. 高微微, "分析化学" 9, 411—414, 1981.
3. A. K. Бабко, "Физико-Химический анализ комплексных соединений в растворах" 97 (киев 1955Г)
4. 郑用熙, "胶束增溶分光光度法反应机理的探讨", 地质出版社174页, (1980)

Spectrophotometric Determination of Quarternary Complex of Uranium with Salicylfluorone-zephiramine-emukification-OP

Fan Wei-quen

A method is developed for the determination of microamounts of U in aqueous solution by U-salicylfluorone-zeph-OP system. The absorption peak of the quarternary complex appears at 555 nm ($\epsilon = 1.75 \times 10^5$). The color of the complex develops quickly stable for more than 5 hours. The method is suitable for determining U heigher than 0.000x % in geological samples.