

8-羟基喹啉-乙基紫萃取 光度法测定痕量钍

吕耀忠 姚改霞 贾建雯

(山西大学化学系, 太原)

本文用萃取光度法研究了Th(IV)-8-羟基喹啉-乙基紫离子缔合体系的显色反应, 提出了一个新的高灵敏的测定痕量钍的显色体系, 探讨了缔合物的形成条件, 并进行了合成试样中钍的测定。

关键词 碱性染料, 萃取光度法, 乙基紫, 8-羟基喹啉, 缔合物, 甲基异丁基酮 (MIBK) . . .

一、引言

痕量钍的测定, 常用钍试剂法, 其摩尔吸光系数是 $1.7 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [1]。碱性染料萃取光度法已用于测定各种金属元素 [2-4]。但用三苯甲烷类碱性染料乙基紫测定痕量钍(IV) 尚未见文献报道, 本文在所研究的体系中应用了显色剂乙基紫。

我们发现在弱酸性介质中, Th(IV)-8-羟基喹啉-乙基紫体系可发生显色反应, 生成易被苯:MIBK(3:1)混合溶剂萃取的兰色离子缔合物, 其摩尔吸光系数高达 $7.5 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 为用光度法测定痕量钍提出了一个新的高灵敏的显色体系。本文研究了离子缔合物的形成条件, 其它离子的干扰, 并用于合成试样中Th(IV)的测定。

二、实验部分

1. 试剂和仪器

钍标准溶液 [5], 准确称取硝酸钍 $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 2.3794g溶于200ml 1:4盐酸中, 溶解后移入1000ml容量瓶中, 用1:4盐酸稀释至刻度, 此溶液每毫升含1mg钍, 使用时用蒸馏水稀释成 $2 \mu\text{g Th/ml}$ 。

乙基紫溶液, Gurr进口分装, 先配成0.3%水溶液, 再稀释成0.06%的溶液。

8-羟基喹啉, 浓度为0.50mol/l及甲基异丁基酮 (MIBK), 上海化学试剂采购供应站产品; 硫酸, 浓度为0.050mol/l (基准 Na_2CO_3 标定); 苯, 北京化工厂产品; 其它试剂均为分析纯; 电热蒸馏器的蒸馏水。

1988年7月18日收到, 1988年12月6日收到修改稿。

日本日立220A型UV-VIS双光束分光光度计; 721型分光光度计。

2. 实验方法

在25ml比色管中,准确加入1.00ml $2\mu\text{g/ml}$ 的钍标准液,0.4ml 0.5mol/l 8-羟基喹啉,0.7ml 0.05mol/l的硫酸,3.0ml 0.06%的乙基紫,用蒸馏水稀释至10ml并摇匀,然后加10.00ml苯:MIBK (3:1)混合萃取溶剂,振荡1.0min,静置分层后,将有机相转入盛有约0.5g无水硫酸钠的称量瓶中,干燥20min后倾入1.0cm的比色皿中,以试剂空白作参比,在220A型分光光度计上扫描吸收曲线,在721型分光光度计上于607nm处测量其吸光度。

三、结果与讨论

1. 缔合物的形成条件

(1) 吸收曲线 在操作条件下进行扫描,结果示于图1。

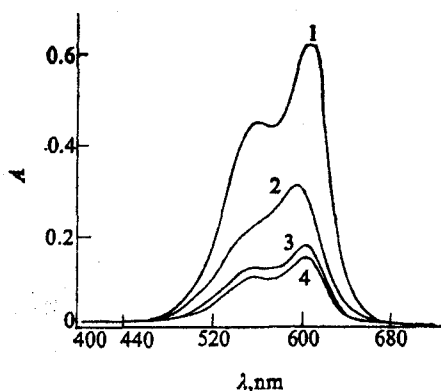


图1 吸收光谱图

- 1——缔合物/试剂空白, $\lambda_{\max}=607\text{nm}$;
2——乙基紫水溶液/水, $\lambda_{\max}=595\text{nm}$;
3—— Th^{4+} -乙基紫萃取液/试剂空白, $\lambda_{\max}=604\text{nm}$;
4——乙基紫萃取液/萃取剂, $\lambda_{\max}=603\text{nm}$ 。

10^{-3}mol/l 时,吸光度高且稳定,故本文选用水相中硫酸浓度为 $3.5\times 10^{-3}\text{mol/l}$ 。

(3) 8-羟基喹啉浓度的选择 实验方法同前,水相中硫酸浓度固定在 $3.5\times 10^{-3}\text{mol/l}$,仅改变水相中8-羟基喹啉的浓度,实验结果如图3所示。由图3可知,8-羟基喹啉浓度在 $0.015\sim 0.025\text{mol/l}$ 范围内吸光度高且稳定,本文选用水相中8-羟基喹啉浓度为 0.020mol/l ,即加入 0.5mol/l 8-羟基喹啉 0.4ml 。

(4) 乙基紫浓度的选择 改变乙基紫用量,绘制曲线,如图4所示。由图可见,乙基紫浓度在 $1.8\times 10^{-2}\sim 2.4\times 10^{-2}\%$ 范围内吸光度高且稳定。本文选用 $1.8\times 10^{-2}\%$ 作为乙基紫的适宜浓度,即加入 0.06% 乙基紫 3.0ml 。

(5) 萃取振荡时间的选择 本文选用 1min 。

(6) 缔合物的稳定时间 缔合物的吸光度在 110min 内基本为定值。

(7) 萃取剂的选择 曾对24种溶剂及混合溶剂进行了实验,如:苯,甲苯,二甲苯,环己烷,环己烷:TBP (2:1),乙酸丁酯,乙酸正戊酯,乙酸异戊酯,苯:MIBK(1:1),苯:MIBK

(2) 酸度的影响 按基本的实验方法,

改变水相中硫酸浓度,实验结果示于图2。

由图2可知水相中硫酸浓度为 $2\times 10^{-3}\sim 4\times$

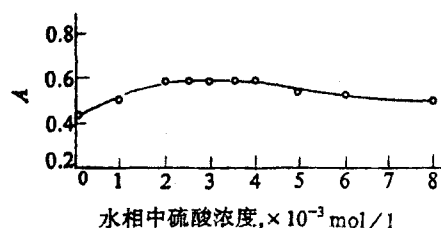


图2 酸度的影响

$[\text{Th}] = 2\mu\text{g}/10\text{ml}$;
 $[\text{8-羟基喹啉}] = 0.025\text{mol/l}$; $L=1\text{cm}$;
 $\lambda_{\max}=607\text{nm}$;
乙基紫= $1.8\times 10^{-2}\%$ 。

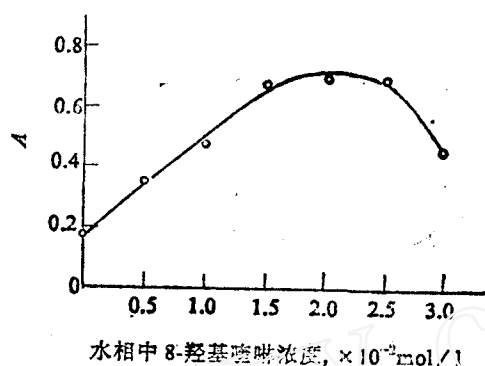


图3 8-羟基喹啉浓度的选择

[Th] = 2 μg/10ml; [乙基紫] = 1.8×10^{-2} %;
L = 1cm; 硫酸浓度 = 3.5×10^{-3} mol/l;
 $\lambda_{\max}$ = 607nm.

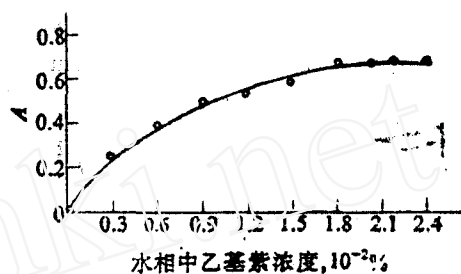


图4 乙基紫浓度的影响

[Th] = 2 μg/10ml; [8-羟基喹啉] = 0.020 mol/l;
L = 1cm; 硫酸浓度 = 3.5×10^{-3} mol/l;
 $\lambda_{\max}$ = 607nm.

(2:1), 苯:MIBK (3:1), 苯:MIBK (4:1), 苯:丁酮 (3:1), 苯:丁酮 (4:1) 等, 其中一些溶剂作为萃取剂缩合物的吸光度太低, 而在另一些溶剂中空白值较大。上列溶剂有三种萃取效果较好 (详见表1), 并绘制工作曲线如图5所示。本文选苯:MIBK(3:1)作为萃取剂。

表1 三种萃取剂比较

有机萃取剂	$\lambda_{\max}$, nm	表现摩尔吸光系数, $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	遵守比尔定律的 测量范围, μg
苯:MIBK=3:1	607	7.5×10^5	0—4.5
苯:丁酮=3:1	607	7.83×10^5	0—3.0
苯:丁酮=4:1	607	5.80×10^5	0—4.5

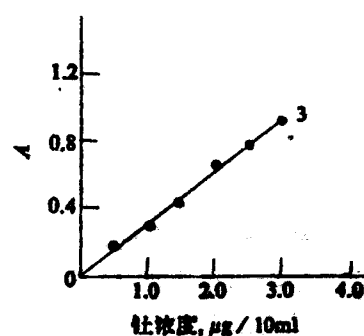
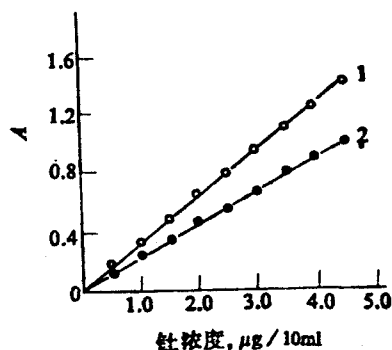


图5 三种不同萃取剂所得工作曲线

1——苯:MIBK=3:1作萃取剂; 2——苯:丁酮=4:1作萃取剂; 3——苯:丁酮=3:1作萃取剂。
[8-羟基喹啉] = 0.020 mol/l; [乙基紫] = 1.8×10^{-2} %; L = 1cm;
 $\lambda_{\max}$ = 607nm; $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ = 3.5×10^{-3} mol/l.

2. 标准曲线绘制和精密度的检验

根据以上选定的条件, 拟定绘制标准曲线的操作步骤如下: 准确移取不同量的钼标准溶液分别置于25ml比色管中 (以下操作同实验方法), 在721型分光光度计上于607nm处, 以

试剂空白作参比, 测量吸光度。绘制的标准曲线如图6所示。

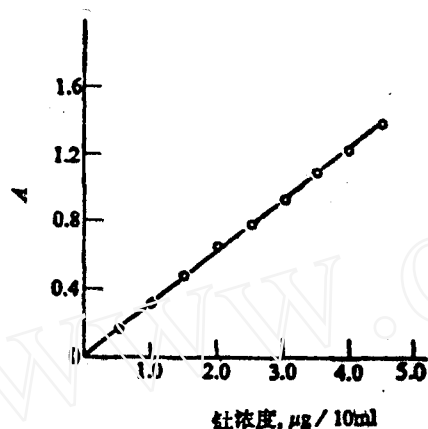


图6 标准曲线

[8-羟基喹啉] = 0.020 mol/l;

[乙基紫] = $1.8 \times 10^{-2}\%$; L = 1 cm;

[H₂SO₄] = 0.0035 mol/l; λ_{max} = 607 nm.

由图6可见, 钍含量在0—4.5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 之间吸光度与溶液中钍含量成线性关系, 遵守比尔定律, 由线性回归法求得回归方程为 $y = 0.0319 + 0.301x$, 相关系数 $r = 0.9993$, 其表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{607\text{nm}} = 7.5 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 桑德尔灵敏度为 $3.1 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

本法精密度检验: 在以上条件实验的基础上, 取含钍 $2 \mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准液 1.00 ml, 显色萃取后测量吸光度值, 重复9次, 9个吸光度值的极限值为 0.610—0.675, 平均值为 0.644, 单次测量值的标准偏差为 ± 0.024 , 相对标准偏差为 $\pm 3.7\%$ 。

3. 共存离子的干扰

曾研究了32种离子及4种络合剂的影响和它们的允许限量。实验方法为: 取 $2 \mu\text{g}/\text{ml}$ 的钍标准液 1.00 ml, 加入不同量的共存离子, 其它试剂同前, 测量吸光度, 结果列入表2和表3。

表2 共存离子的影响*

共存离子	加入形式	加入限量, μg	钍回收量, μg	相对误差, %
K ⁺	无水K ₂ SO ₄	1000	2.10	4.8
Al ³⁺	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	20	2.02	0.9
Ag ⁺	AgNO ₃	0.40	2.02	1.2
Ni ²⁺	NiCl ₂ ·6H ₂ O	1	2.05	2.6
Sn ⁴⁺	SnCl ₄ ·5H ₂ O	2.5	2.07	3.4
Ca ²⁺	CaCl ₂	10	2.09	4.6
Ba ²⁺	BaCl ₂ ·2H ₂ O	70	1.98	-0.76
Hg ²⁺	HgCl ₂	0.6	2.00	0
NH ₄ ⁺	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂	50	1.95	-2.4
Zr ⁴⁺	ZrOCl ₂	30	2.05	2.6
Mg ²⁺	MgSO ₄ (无水)	20	2.03	1.7
Mn ²⁺	MnSO ₄ ·H ₂ O	100	1.95	-2.4
Cr ⁶⁺	K ₂ CrO ₄	20	1.97	-1.6
Co ²⁺	CoSO ₄	750	2.05	2.6
Zn ²⁺	ZnSO ₄	100	2.05	2.6
Cu ²⁺	CuSO ₄	500	2.09	4.6
Cd ²⁺	CdSO ₄ ·8H ₂ O	160	2.08	4.2
Cr ³⁺	Cr ₂ (SO ₄) ₃	250	2.08	4.2
UO ₂ ²⁺	UO ₂ (NO ₃) ₂	0.004	2.06	2.9
Na ⁺	Na ₂ SO ₄	100	2.09	4.6
Ce ⁴⁺	Ce(SO ₄) ₂	8	2.06	2.9
Sr ²⁺	SrCl ₂	40	2.07	3.4
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	160	1.94	-3.2

续表2

共存离子	加入形式	加入限量, μg	钍回收量, μg	相对误差, %
V^{3+}	NH_4VO_3	3	1.94	-3.2
Cl^-	NaCl	10	1.93	-3.7
NO_3^-	NaNO_3	0.7	2.10	5.1
Br^-	NaBr	4.5	2.02	1.2
Ac^-	NaAc	15.8	2.07	3.4
F^-	NH_4F	17	2.09	4.6
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	12	2.06	0
ClO_4^-	KClO_4	0.6	2.09	4.6
B^{3+}	H_3BO_3	17.5	1.95	-2.4

* 钍含量 $2\mu\text{g}$.

表3 络合剂的影响*

络合剂	EDTA	CYDTA	酒石酸	柠檬酸
加入限量, μg	50	5	540	175
测得钍量, μg	2.03	2.05	2.05	1.95
相对误差, %	1.7	2.6	2.6	-2.4

* 钍含量 $2\mu\text{g}$.

由表2, 表3可见, Ag^+ , Hg^{2+} , UO_2^{2+} , ClO_4^- 等离子在本体系中对钍的测定干扰较重, 而酒石酸允许量较大。

4. 合成试样中钍的测定

移取1.0ml合成试样于25ml比色管中, 按前述实验方法显色萃取后, 测其吸光度, 并由标准曲线查得钍含量, 计算回收率, 结果列入表4。

表4 合成试样中钍含量的测定结果*

样号	样品组成, %									测得钍含量, μg	平均值	测得钍组成, %	回收率, %
	Th^{4+}	Cu^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Hg^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Cr^{3+}	UO_2^{2+}				
1	100									1.95, 1.98, 2.03	1.99	99.5	99.5
2	11.8	29.4	58.8							2.02, 2.05, 2.07	2.05	12.1	102.5
3	2.99	7.46	14.9	74.6						2.12, 2.12, 1.85	2.02	3.03	101
4	2.97	7.43	14.9	74.6	0.45					1.92, 2.10, 1.84	1.95	2.99	97.5
5	0.38	0.96	1.91	9.57	0.057	71.8	15.3			1.90, 2.10, 2.03	2.01	0.382	100.5
6	0.309	0.772	1.54	7.72	0.046	57.9	12.4	19.3	3.09×10^{-4}	1.92, 1.87, 1.96	1.92	0.296	95.8

* 钍含量 $2\mu\text{g}$.

参 考 文 献

- [1] 张孙玮等, 有机试剂在分析化学中的应用, 科学出版社, 1981年, 第236页。
- [2] Ramakrishna, T.V., Shreedhara, R.S., *Talanta*, 27 (5), 442 (1980)。
- [3] 许生杰, 分析化学, 7(3), 235(1979)。

- [4] 吕耀忠等, 核化学与放射化学, 9(3), 156(1987).
[5] 岩石矿物分析编写组编, 岩石矿物分析, 北京, 地质出版社, 1974年, 第543页.

EXTRACTION SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF TRACE THORIUM USING 8-HYDROXYQUINOLINE AND ETHYL VIOLET

LU YAOZHONG YAO GAIXIA JIA JIANWEN

(Department of Chemistry Shanxi University, Taiyuan)

ABSTRACT

A new highly sensitive colour system for thorium is developed. An association complex of thorium ion is formed with 8-hydroxyquinoline and ethyl violet having absorption maximum at 607nm. The complex can be extracted into 10ml of a mixture of benzene and MIBK (3:1) in 1 min. Its apparent ϵ value is $7.5 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 607nm. Optimum conditions for the extraction have been found to be $3.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ sulfuric acid, 0.020 mol/l 8-hydroxyquinoline and 0.018% ethyl violet. Beer's law is obeyed for $0-4.5 \mu\text{g}$ of thorium per 10ml. The colour of the extract is stable in 110 minutes at room temperature. The effects of 32 foreign ions and 4 complex reagents on the determination are discussed.

Key words Basic dyes, Extraction spectrophotometric method, Ethyl violet, 8-hydroxyquinoline, Association complex, MIBK.