

光度法直接测定钨合金中钍

虞学俊 李在均

(无锡轻工大学化学工程系,无锡 214036)

摘要 研究了钨合金中钍的直接测定方法。在 1.0 mol/L 硝酸和 0.08 mol/L 柠檬酸介质中,钍与 3-[(2-羟基-3-羧基-5-磺基苯基)偶氮]-6-[(2-磺酸基苯基)偶氮]-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸(ASA-HKS)发生灵敏的显色反应。钍与试剂形成 1:2 绿色配合物,最大吸收波长为 675 nm,表观摩尔吸光系数为 $8.54 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。钍含量在 0~1.2 mg/L 范围内符合比耳定律。该方法的选择性是目 前测定钍方法中较理想的,结果令人满意。

关键词 光度法测定钍;钨合金;3-[(2-羟基-3-羧基-5-磺基苯基)偶氮]-6-[(2-磺酸基苯基)偶氮]-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸

分类号 O652.3

0 前 言

3-[(2-羟基-3-羧基-5-磺基苯基)偶氮]-6-[(2-磺酸基苯基)偶氮]-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸(ASA-HKS)是新近合成的对钍灵敏的有机显色剂,我们进一步研究了该试剂用于光度法测定钨合金中钍的显色条件。在 1.0 mol/L 硝酸和 0.08 mol/L 柠檬酸介质中,钍与 ASA-HKS 的显色反应具有优良的选择性,在测定 0.40 mg/L Th(IV)时主要共存元素的允许量在 10 mg 以上,因此可不经分离直接进行样品分析。该方法同目前常用的二溴邻硝基偶氮胂^[1]、间羧基偶氮氯膦^[2]光度法相比,具有灵敏度高、选择性好的特点,对钨丝、钍钨合金、钍钨粉进行了钍的测定均获得满意结果。

1 实验材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Beckman DU-7HS 型分光光度计,752 型分光光度计

钍标准溶液:由硝酸钍配置,用二甲苯酚橙为指示剂,EDTA 配位滴定,最后稀释成 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Th(IV)工作液。

0.04% ASA-HKS:准确称取 100 mg 固体试剂(自制)溶于 250 mL 去离子水中即可。

1.2 实验方法

在 25 mL 容量瓶中,加入不超过 $30\mu\text{g}$ Th(IV) 离子,然后依次加入 5 mL 5.0 mol/L 硝酸,5.0 mL 0.4 mol/L 柠檬酸,10 mL 0.04% ASA-HKS 溶液,用去离子水定容,用 1 cm 比色皿,于 675 nm 处测定其光密度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

在 1.0 mol/L 硝酸、0.08 mol/L 柠檬酸介质中,ASA-HKS 试剂在 554 nm 处有最大吸收,钍与试剂的配合物最大吸收在 675 nm,对比度 $\Delta\lambda = 121\text{ nm}$ 。如图 1 所示。

2.2 显色剂用量的影响

试验表明,0.04% ASA-HKS 用量在 8~12 mL,配合物的吸光度最大且恒定,我们采用 10 mL 为显色剂用量。

2.3 酸度对显色反应的影响

钍与试剂的显色反应在盐酸、硝酸、高氯酸介质中均能进行,且酸度范围都较宽。由于硝酸盐的溶解性优于氯化物,为了避免在复杂样品测定时产生沉淀现象,我们选

用硝酸为介质,试验表明 5.0 mol/L HNO_3 用量在 3~10 mL 时,配合物的吸光度恒大,试验中采用 5.0 mL。

2.4 柠檬酸用量的影响

在体系中加入柠檬酸是为了掩蔽钨,结果显示 5.0 mL 0.4 mol/L 柠檬酸的加入完全能有效地掩蔽 10 mg 钨,又不影响反应的灵敏度,试验中采用 5.0 mL 0.4 mol/L 柠檬酸。

2.5 配合物的稳定性

钍与试剂的显色反应在常温下瞬间即可完成,钍配合物可稳定 24 h 以上。

2.6 配合物的组成

用连续浓度变更法和摩尔比法研究配合物的组成,结果均为 $\text{Th}:\text{ASA-HKS} = 1:2$ 。

2.7 共存离子的影响

在硝酸和柠檬酸介质中,测定 $400\mu\text{g/mL}$ Th(IV) 时,配合物光密度误差 $\leq \pm 5\%$,各种离子的允许量(以 mg 计) K^+ 、 Na^+ (100); Mg^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 、 Al^{3+} (40); Mn^{2+} 、 Zn^{2+} (20); Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、W(VI) (10); Mo(VI) (3); Cu^{2+} (1); Ce(IV)、Ti(IV) (0.3); Zr(IV) (0.2); U(VI) (0.1); Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 F^- 、 Br^- 、 I^- (100)。

从结果可知,该显色反应具有优良的选择性,是测钍方法中选择性最好的。钨合金主要共存元素 W(VI)、Mo(VI) 允许量较大,因而可不经分离而直接测定样品中钍的含量。

2.8 标准曲线的绘制

分别加入 5, 10, 15, 20, 25, $30\mu\text{g}$ Th(IV) 于 25 mL 容量瓶中,在每个容量瓶中加入 10 mg W(VI),按实验方法进行显色,在 Beckman DU-7HS 型分光光度计或 75 型分光光度计上测定 675 nm 处吸光度,绘制工作曲线,直线通过原点,钍含量在 0~1.2 mg/L 范围内符合

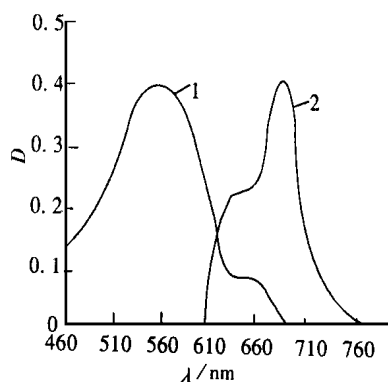


图 1 吸收光谱

1 试剂吸收曲线

2 钍配合物吸收曲线

比耳定律,回归方程为: $A = 0.130C$ (C 为 25 mL 溶液中钍的微克数),相关系数 $V = 0.9999$,表观摩尔吸光系数 $X_{75nm} = 8.54 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol cm})$.

3 钨合金中钍的分析

准确称取样品 0.100 0~ 0.150 0 g 于 150 mL 干燥的烧杯中,加入 3 mL 浓硫酸,3 g 固体硫酸铵,盖上表面皿,在电炉上加热溶解完全,取下冷却,加水至体积 30 mL 左右,滴加浓氨水,使钍沉淀溶解,移入 100 mL 量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀备用。

吸取试液 1.0 mL 于 25 mL 量瓶中,加入 5.0 mL 0.4 mol/L 柠檬酸,5 mL 5.0 mol/L 硝酸,10 mL 0.04% ASA-HKS,用去离子水定容,摇匀,以试剂空白为参比,用 1 cm 比色皿,于 675 nm 处测定吸光度。在工作曲线上查出含钍量,计算样品中钍的含量。结果列于表 1。分析结果与重量法测得结果相当一致,其中钍钨粉的样品进行了 10 次平行测定,变异系数 1.2%,说明方法的精密度和准确度均良好。

表 1 样品分析结果 %

试样名称	ThO ₂ 含量	
	重量法	ASA-HKS光度法
钍钨粉	1.84	1.83
钍钨丝	1.82	1.82
合金 1	1.69	1.70
合金 2	1.81	1.80

参 考 文 献

1 潘教麦,潘旭红. 新显色剂二溴邻硝基偶氮胂的合成及其与钍显色反应的研究. 化学试剂, 1991, 13(3), 153~ 155
2 Jiao-Mai Pan, Chung-Gin Hsu, Yi He. Spectrophotometric Determination of Thorium in Thorium-Tungsten Alloys with m-Carboxychlorophosphonazo. Microchemical Journal, 1987, 35, 218~ 222

Spectrophotometric Directly Determination of Thorium in the Tungsten-Base Alloys

Yu Xuejun Li Zaijun

(Department of Chemical Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract In this paper, the method of sperophotometric directly determination of thorium has been developed. In 1.0 mol/L HNO₃ medium, thorium reacts with ASA-HKS to form a stable 1:2 green chelate. Maximum the absorption of this compound lies at 675 nm with an apparent molar absorptivity of 8.54×10^4 . Beer's law is obeyed for 0~ 30 μ g thorium in 25 mL of solution. Relatively large amounts of coexisting elements including noble metals can be beared. Proposed method has been applied to the determination of thorium in the Tungsten-Base alloy samples with satisfactory results.

Key words spectrophotometric determination of thorium; ASA-HKS; Tungsten-Base alloy

(责任编辑: 陈 娇)