

# PMBP 萃取分离、偶氮胂Ⅲ、光度法 测定卤水中微量钍

本所三室 田安生

偶氮胂Ⅲ光度法测定钍(IV)有很高的灵敏度<sup>[1,2]</sup>,由于铀(VI)、锆(IV)、钽(III)、稀土等元素干扰直接测定,因此,一般预先采用离子交换或溶剂萃取法分离干扰元素<sup>[3-5]</sup>。应用 PMBP(1-苯基-3-甲基-4-一苯甲酰基-吡唑酮[5])—钍(IV)络合物的溶剂萃取,可以有效地将钍(IV)与铀(VI)、稀土分离,使用适当掩蔽剂,同样可以使钍(IV)与锆(IV)、钽(III)分离,但是,阴离子如硫酸根、磷酸根、氟离子在萃取时,严重影响钍(IV)的萃取率。

针对卤水成份复杂,钍含量甚微,铀含量一般高于钍含量,并且有大量硫酸根(1—30克 $\text{SO}_4^{2-}$ /升)存在的特点,我们采用大相比,在pH 3盐酸介质中,用 PMBP—苯同时萃取铀(VI)、钍(IV),然后用pH 0.7(0.2N)盐酸萃洗液分离铀(VI),继以4N盐酸反萃取,偶氮胂Ⅲ光度法测定钍(IV)。方法操作简便,允许大量硫酸根和铀(VI)同时存在,适用于卤水中钍(IV)的测定,检出下限(消光值 $E > 0.005$ )为2微克/升。

对于可能含锆(IV)量较高的样品,另冠以铜铁试剂—氟仿萃取分离程序<sup>[6]</sup>。

## 实验部分

### 一、主要试剂与仪器

1. 用 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. R.)配制

标准钍(IV)盐溶液,以苯甲酸法校正。进而稀释1毫升含10微克,2微克钍(IV)的工作溶液。

2. 用 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (G. R.)配制标准铀(VI)盐溶液,进而配制1毫升含10微克铀(VI)的工作溶液。

3. 甲酸—甲酸钠缓冲溶液:13克 $\text{HCOONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A. R.)加水溶解,加入85% $\text{HCOOH}$ (C. P. 比重1.22)溶液38.5毫升,用水稀释至100毫升作为贮备溶液。

用贮备溶液稀释25、100倍分别配制0.4M甲酸—0.4M甲酸钠的pH3缓冲溶液(I)(加缓冲溶液前,水相体积200毫升时用)和0.1M甲酸—0.1M甲酸钠的pH3缓冲溶液(II)(加缓冲溶液前,水相体积50毫升时用)作为工作溶液。

4. 0.01M PMBP—苯溶液:1.39克PMBP(A. R. 上海师范大学五·七化工厂)溶于500毫升苯(C. P. 经一次蒸馏或A. R.)。

5. 0.1%偶氮胂Ⅲ溶液:0.1克偶氮胂Ⅲ(A. R. 北京化工厂)溶于100毫升水。

6. Spectroman 360 分光光度计,1厘米液槽;

72型分光光度计,3厘米液槽。

其他试剂均为分析纯(A. R.),水为二次蒸馏水。

### 二、标准曲线

分别取2、4、6、8、10微克钍(IV)于

250 毫升分液漏斗中, 加入 5 克氯化钠, 用水稀释至 200 毫升, 振荡溶解。用 1N 氨水和 1N 盐酸调节至甲基橙刚呈红色, 加入 pH3 甲酸-甲酸钠缓冲溶液 (I) 10 毫升, 加 0.01M PMBP-苯溶液 15 毫升, 手摇 3 分钟, 静置分层, 弃去水相。以 0.2N 盐酸吹洗器壁并弃去。加 0.2N 盐酸萃洗液 15 毫升, 手摇 1 分钟, 静置分层, 弃去水相。以 0.2N 盐酸吹洗器壁并弃去。加 4N 盐酸 15 毫升, 手摇 1 分钟, 静置分层, 将水相放入 25 毫升容量瓶。加 10% 草酸 1 毫升, 2% 抗坏血酸 1 毫升, 0.1% 偶氮胂 III 0.5 毫升, 用 4N 盐酸稀释至刻度, 摇匀。于 72 型分光光度计 670 毫微米处(仪器波长未校准), 用 3 厘米液槽, 对试剂空白测定消光值。结果见图 1 曲线 II。

### 三、实验结果和讨论

1. 0.01M PMBP-苯萃取酸度和阴离子对钍(IV)萃取率的影响。

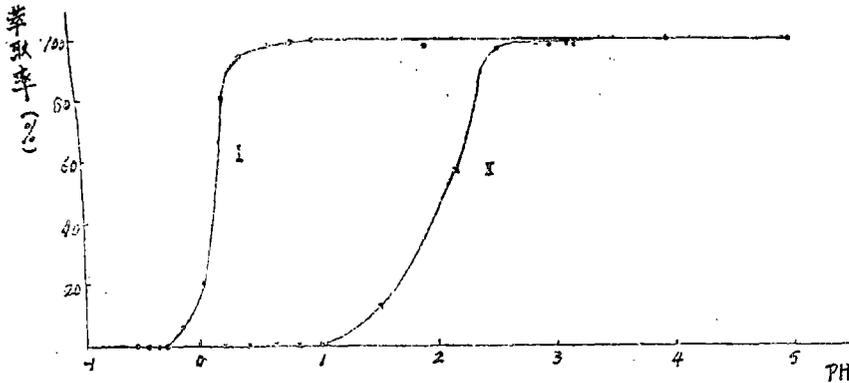


图 2 萃取率-酸度曲线 I 钍(IV)、II 铀(VI)

分别取 40 微克钍(IV)、50 微克铀(VI)于 50 毫升分液漏斗, 准确控制一系列不同的盐酸酸度和体积 15 毫升, 加入 0.01M PMBP-苯 15 毫升, 手摇 3 分钟, 静置分层。用偶氮胂 III 光度法分别测定水相钍(IV)、铀(VI)量, 计算萃取率。结果见图。

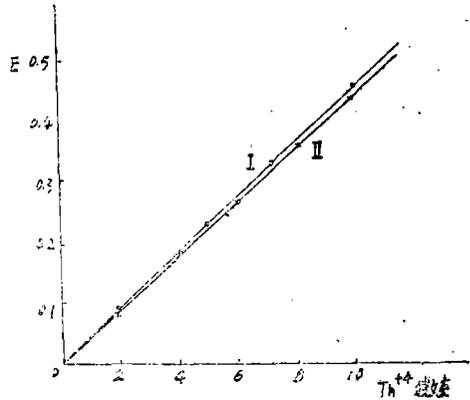


图 1 标准曲线

I 经过铜铁试剂-氯仿萃取  
II 未经铜铁试剂-氯仿萃取

结果表明: 室温 18°C, pH0.8—5, 钍(IV)定量萃取, pH0.4—0.8, 钍萃取率仍在 95% 以上, (pH<sub>1/2</sub>)<sub>18°C</sub> = 0.1, pH0.0—1.0, 铀(VI)完全不被萃取, pH3, 铀(VI)定量萃取, (pH<sub>1/2</sub>)<sub>18°C</sub> = 2.1。

若以甲基紫作指示剂, 采用 pH0.7

(0.2N)为萃取酸度, 可以保证钍(IV)、铀(VI)完全分离, 10 毫克铀(VI)对于 20 微克钍(IV)的测定没有影响。但是, 在此条件下, 相比为 15/60 时仅允许 3 毫克硫酸根存在。过量硫酸根的影响是由于硫酸根与钍(IV)络合, 从而使钍(IV)的萃取率降低, 提

高萃取 pH 值, 将有利于消除硫酸根的掩蔽作用。实际测定采用 pH3 为萃取酸度, 然后用 pH0.7(0.2N) 盐酸溶液萃洗, 进行钍(IV)、铀(VI)分离。在此条件下, 当相比为 15/60 时可以允许 1 克硫酸根存在, 1 毫克铀(VI)对 20 微克钍(IV)的测定没有影响。水相体积为 210 毫升时, 硫酸根允许量为 4 克, 与水相体积 60 毫升时浓度大致相同, 两者在较高浓度时(6 克/210 毫升, 1.5 克/60 毫升), 都产生干扰。

萃取 pH 值由 0.7 提高到 3, 氟离子允许量由 40 微克提高到 2 毫克, 但是, 磷酸根的情况相反, 这是因为磷酸根的影响是生成磷酸盐沉淀所致。

反萃取采用 4N 盐酸。萃取反萃取总效率在 95% 以上, 结果见图 3。

### 2. PMBP—苯萃取相比试验:

编号	水相体积(毫升)	有机相体积(毫升)	加入钍(IV)量(微克)	测得钍(IV)量(微克)	相对误差(%)
1	15	15	20.0	20.0	0
2	60	15	20.0	20.0	0
3	110	15	20.0	20.0	0
4	170	15	20.0	19.9	-0.5
5	220	15	20.0	19.2	-4.0
6	330	15	20.0	19.4	-3.0

### 3. 连续萃取富集:

取 5.0 微克钍(IV), 控制水相体积 50 毫升, 按标准曲线萃取, 保留有机相, 对新的水相重复萃取一、二、三次, 再继续按标准曲线操作, 在 Sp360 分光光度计, 用 1 厘米液槽测定消光值。结果见表 2。

表 2 连续萃取富集

萃取次数	一	二	三	四
消光值	0.075	0.147	0.215	0.294

4. 用克分子比法和连续变化法确定, 钍(IV)一偶氮胍 III 络合物组成为 1:2, 试

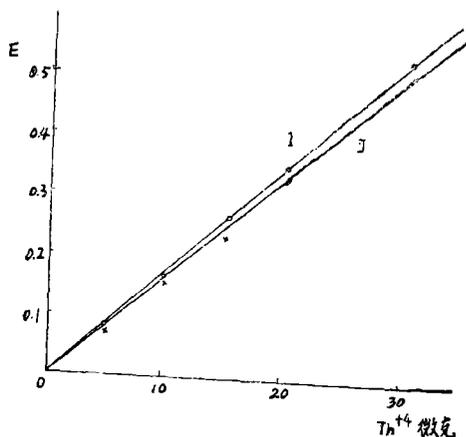


图 3 标准曲线

I 直接显色  
II pH3、相比15/60, 4N盐酸反萃取显色

取 20 微克钍(IV)按标准曲线操作(氯化钠量酌情增减), 进行相比试验。结果见表 1。

验发现: 实验所用北京化工厂二级偶氮胍 III 试剂纯度约为 50%。使用这种试剂, 对于 30 微克钍(IV)0.7 毫升 0.1% 偶氮胍 III 已经足够保证显色反应进行完全, 但络合物颜色强度不稳定; 使用 1.5 毫升 0.1% 偶氮胍 III, 钍(IV)量不超过 30 微克, 钍(IV)一偶氮胍 III 络合物颜色强度至少在一小时内不变; 如果在 25 毫升中, 钍(IV)量为 40 微克, ( $[Th^{+4}] = 6.9 \times 10^{-8} M$ ), 即使增加试剂用量, 钍(IV)一偶氮胍 III 络合物颜色强度仍然不稳定。

### 5. 卤水中共存离子的行为:

(1) 取 20 微克钍(IV)和一定量共存离

于 250 毫升分液漏斗，加 2 克氯化钠用水稀释至 50 毫升，摇荡溶解。以下按标准曲线操作，在 Sp360 分光光度计，用 1 厘米液槽测定消光值。结果见表 3。

不经 PMBP—苯萃取分离，铀(VI)严重干扰钍(IV)的测定，即使铀(VI)：钍(IV) = 1：1，也有 +5% 以上的影响，加入多至 5 毫升 10% 草酸，干扰仍不能消除。在实

表 3 共存离子的影响

离子	盐类型式	加入量(毫克)	钍(IV)加入量(微克)	钍(IV)测得量(微克)	相对误差(%)
Zr <sup>+4</sup>	ZrOCl <sub>2</sub>	0.05*	20.0	19.9	-0.5
Ti <sup>+3</sup>	TiCl <sub>3</sub>	0.019	”	20.1	+0.5
VO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	0.1	”	18.3	-8.5
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.05	”	13.4	-33
盐量	NaCl	30%	”	20.0	0
K <sup>+</sup>	KCl	1000	”	20.2	+1.0
Ca <sup>+</sup>	CaCl <sub>2</sub>	1000	”	19.5	-2.5
Mg <sup>+</sup>	MgCl <sub>2</sub>	3600	”	20.1	+0.5
Sr <sup>+</sup>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	”	19.1	-0.5
Ba <sup>+</sup>	BaCl <sub>2</sub>	10	”	20.0	0
Sc <sup>+3</sup>	ScCl <sub>3</sub>	1	”	19.2	-4.0
Y <sup>+3</sup>	YCl <sub>3</sub>	100	”	20.4	+2.0
La <sup>+3</sup>	LaCl <sub>3</sub>	100	”	19.3	-3.5
Ce <sup>+3</sup>	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	5*	”	20.5	+2.5
U <sup>+6</sup>	UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1*	”	20.5	+2.5
Mn <sup>+</sup>	MnCl <sub>2</sub>	1	”	20.0	0
Cu <sup>+</sup>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	”	20.2	+1.0
Zn <sup>+</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	1	”	20.0	0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	87	”	19.2	-4.0
Al <sup>+3</sup>	AlCl <sub>3</sub>	50	”	20.2	+1.0
Sn <sup>+</sup>	SnCl <sub>2</sub>	0.1*	”	20.0	0
Pb <sup>+</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	”	19.3	-3.5
Co <sup>+</sup>	CoCl <sub>2</sub>	1	”	20.3	+1.5
Ni <sup>+</sup>	NiCl <sub>2</sub>	1	”	20.0	0
Cd <sup>+</sup>	CdSO <sub>4</sub>	1	”	19.7	-1.5
CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1	”	19.9	-0.5
Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>-6</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	0.1*	”	19.5	-2.5
SiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	20	”	19.5	-0.5
AsO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	0.1*	”	19.1	-4.5
BiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NaBiO <sub>3</sub>	0.1	”	19.5	-2.5
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1000*	”	20.0	0
S <sup>-</sup>	Na <sub>2</sub> S	3	”	20.0	0
F <sup>-</sup>	NaF	2	”	20.0	0
Fe <sup>+3</sup>	FeCl <sub>3</sub>	20 <sup>△</sup>	”	19.5	-2.5

\* 表示最高允许量，△ 显色前加入 2% 抗坏血酸 1.5 毫升至黄色消失。

验所用偶氮胍Ⅲ试剂条件下,在4N盐酸介质中,铀(VI)一偶氮胍Ⅲ络合物克分子消光系数为 $6 \times 10^3$ 。在pH3经PMBP—苯萃取,铀(VI)进入有机相使颜色加深,1毫克铀(VI)经过与有机相等体积的0.2N盐酸萃洗液萃洗1分钟,即可以定量洗出。

铁(III)量高达20毫克时,有部分铁(III)被萃取,并反萃取到4N盐酸溶液中,只要在显色前加入适量抗坏血酸,摇匀放置,直至黄色退尽,就不会干扰测定。

锡(II)、钼(VI)、砷(V)、铋允许量较小。

锆(IV)、钛(III)干扰严重,钒(V)也有影响。60%磺基水杨酸6毫升可以掩蔽3.7毫克钛(III),1毫克钒(V),并将铀(VI)的允许量提高到5毫克;使用60%磺基水杨酸6毫升和60%硫氰酸铵5毫升,至少可以允许1毫克钛(III)、钒(V)、钼(VI)、锡(II)、砷(V)和5毫克铀(VI)、0.2毫克铋(V)。但

是,在磺基水杨酸存在下,仅20微克的锆(IV)在萃取过程中即生成固相膜而无法分层。另外磺基水杨酸的质量对方法灵敏度有一定的影响,即使二级试剂(天津化学试剂一厂),使用4%溶液3毫升,影响大于10%。不少工作者用予萃取的办法分离锆(IV)和一部分其他元素<sup>[6]</sup>。

(2)预先经过铜铁试剂—氯仿萃取分离:

取6微克钍(IV)和一定量共存离子于250毫升分液漏斗,加入6N盐酸14毫升,用水稀释至50毫升,摇匀。加固体铜铁试剂0.2克,摇荡溶解,加氯仿20毫升,手摇1分钟,静置分层,弃去有机相。水相用浓氨水、4N盐酸、1N氨水和1N盐酸调至甲基红刚呈红色,以下按标准曲线操作。在72型分光光度计,用3厘米液槽测定消光值。结果见表4。

铜铁试剂—氯仿予萃取对于分离锆

表4 铜铁试剂—氯仿萃取分离效果

离子	盐类形式	加入量(毫克)	钍(IV)加入量(微克)	钍(IV)测得量(微克)	相对误差(%)
Zr <sup>4+</sup>	ZrOCl <sub>2</sub>	1	6.00	5.82	-3.0
Ti <sup>3+</sup>	TiCl <sub>3</sub>	1	6.00	5.79	-3.5
VO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	1	6.00	6.00	0
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	6.00	6.00	0
Sn <sup>II</sup>	SnCl <sub>2</sub>	0.5	6.00	1.86	-69
Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>-6</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	1	6.00	5.79	-3.5
AsO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	1	6.00	5.91	-1.5
BiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NaBiO <sub>3</sub>	1	6.00	6.12	+2.0
Fe <sup>III</sup>	FeCl <sub>3</sub>	20*	20.0	20.0	0
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4000 <sup>△</sup>	6.00	6.15	+2.5

\* 在SP360,用1厘米液槽测定,为最高允许量。

△ 在水相体积210毫升操作,为最高允许量。

(IV)、钛(III)、钒(V)、钼(VI)、铋(V)效果良好,并且提高了磷酸根和砷(V)的允许量,但因操作麻烦,酸碱耗量大,仅在必要时采用。当水相体积为210毫升时,加入6N盐酸应为56毫升,保证铜铁试剂—氯

仿萃取酸度为14%盐酸。经过铜铁试剂—氯仿予萃取分离对方法灵敏度没有影响,结果见图1曲线I,标准曲线可以不经这一步骤。

6. PMBP—苯连续使用和回收:

PMBP—苯溶液可以连续使用多次(见

表5), 多次使用后, 用10%草酸和1:1盐酸洗涤可以使试剂更新继续使用, 若洗涤后再以等体积0.05N氢氧化钠溶液洗涤, 使PMBP转入水相, 可以进行苯的回收。

仿萃取, 测定合成卤水中标准钍(IV), 结果见表5。

天然卤水中钍(IV)含量和增量回收结果见表6。

水相体积200毫升, 经铜铁试剂一氯仿萃取, 天然卤水中钍(IV)含量和增量回收结果见表7。

#### 四、合成卤水和天然卤水的测定

水相体积50毫升, 不经铜铁试剂一氯

表5 合成卤水测定

合成卤水编号	稀释比例	取样量(毫升)	钍(IV)加入量(微克)	钍(IV)测得量(微克)	相对误差(%)
1	1:1	50.0	20.0	20.7	+3.5
2	1:1	50.0	20.0	20.7	+3.5
3	1:1	50.0	20.0	19.7	-1.5
4	1:3	50.0	20.0	20.5	+2.5
5	1:3	50.0	20.0	20.0	0
6	1:3	25.0	20.0	20.0	0
7	1:3	50.0	20.0	19.4	-3.0

表6 天然卤水测定(一)

卤水编号	取样量(毫升)	测得 Th <sup>4+</sup> (微克/毫升)	加入 Th <sup>4+</sup> 量 (微克)	加入 Th <sup>4+</sup> 回收量 (微克)	回收率(%)
1	25	0	20.0	19.5	97.5
2	50	微	20.0	19.2	96.0
3	25	0	20.0	20.1	100.5
4	25	0	20.0	20.4	102
5	10	0	20.0	19.1	95.5
6	$\frac{5.114 \text{克}}{250} \times 25$	微	20.0	18.8	94.0

表7 天然卤水测定(二)

卤水编号	取样量(毫升)	测得 Th <sup>4+</sup> (微克/毫升)	加入 Th <sup>4+</sup> 量 (微克)	加入 Th <sup>4+</sup> 回收量 (微克)	回收率(%)
1	100	0	6.0	6.27	104.5
2	100	0	6.0	5.40	90
3	100	34	6.0	6.40	106.5
4	100	2	6.0	5.76	96
5	1.106克	0	1.262克样 6.0	6.03	100.5

(下转第48页)

## 九、讨 论

(一)试验了用不同浓度 NaOH—BAMBP 煤油作稀释剂,进行单独萃取铷和铯,分离效果并不理想。

(二)用过的 1M BAMBP 煤油溶液,经酸和水洗涤处理后,仍可反复使用。三次反复使用时,铷和铯的萃取率基本上相同。

(三)采用少量的大粒度 AMP 晶体(自制)不加填充料,流速快,操作方便,替代了一般常采用的混合填充料。用 BAMBP 萃取铷和铯,萃取能力,不受少量铵离子的影响。

(四)钾离子在 0.1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ —0.1N  $\text{HNO}_3$  介质中,通过 AMP 交换柱,吸附量小,洗涤以后,即可减少到最小值,不影响

测定,省略了淋洗的步骤,提高了速度。

(五)用 0.8N NaOH—1MBAMBP 煤油溶液萃取铷和铯,萃取率高,但在有机相中直接喷雾,铷和铯之间的干扰比较大。经盐酸反萃取后,在一定量的钠离子存在下,铷与铯的电离作用趋于稳定,能得到良好的效果。在限量范围内对测定已无影响。

## 参考文献

1. W. J. Ross, Anal. J. C. White. Anal. Chem. 36(10) 1964.
2. R. J. Everett d H. A. Mottola. Anal. Chem. Acta. 1971. April vol. 64. Wo. 2
3. 冶金部广州有色分院: BAMBP〔四另丁基2( $\alpha$ -甲苄基)酚〕制备小结。

---

(上接第59页)

## 结 论

方法适用于大量硫酸根和铀(VI)同时存在时,卤水中微量钍(IV)的测定,简便快速;对于含锆(IV)卤水,可以冠以铜铁试剂—氯仿萃取分离程序;对于含硫酸根很低(200毫克/升以下)的卤水,可以采用 pH 0.7(0.2N)盐酸介质, PMBP—苯一次萃取分离,操作简单,共存阳离子允许量更高,锆(IV)、锡(II)、钼(VI)、钒(V)、砷(V)、钛(III)均不干扰。

## 参考文献

- (1) S. B. Savvin, Talanta, 8, 673

(1961).

- (2) A. A. Hemogpyh, H. E. Kar-emhoba, X. A. X., 17, 330 (1962).
- (3) 李锡安、陈佩珍,地质实验,湖南省地质局实验室 50 (1973).
- (4) 钟百灵《钍—PMBP 螯合物的溶剂萃取及矿石中少量钍的测定—PMBP在矿石分析上的应用》湖南冶金地质研究所内部资料 (1973).
- (5) 马自成《方钍石单矿物微量分析》湖北地质科学研究所内部资料(1973).
- (6) 刘锦昌分析化学 3(4) 271 (1975).