

U(VI)-5-Br-PADAP-CNS⁻-十二烷基二甲氨基乙酸络合体系的研究

孙嘉彦 钟小琪

(华东地质学院分析化学系, 江西抚州)

U(VI), 5-Br-PADAP, CNS⁻, DDMAA 在 pH 4.0 的六次甲基四胺缓冲溶液中形成带正电荷的稳定的多元胶束络合物, $\lambda_{\max}=590\text{nm}$, $\epsilon=8.9\times 10^4\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 铀含量在 0—30 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ 范围内符合比尔定律。络合物的组成比为 U(VI):5-Br-PADAP:CNS⁻=1:1:2, 采用 TBP 萃淋树脂分离和 Al-CYDTA 掩蔽干扰, 方法用于矿石中微量铀的测定, 获得较为满意的结果。

关键词 铀, 5-Br-PADAP, CNS⁻, DDMAA 多元络合物, 分光光度法。

在阳离子表面活性剂如 DPB, CTMAB, 或非离子表面活性剂如 CP 存在下, 以 5-Br-PADAP 为显色剂; F⁻、磺基水杨酸为第二配位体与 UO_2^{2+} 形成三元或四元络合物显色反应的研究已有报道^[1-3], 本文研究了在两性表面活性剂——十二烷基二甲氨基乙酸(DDMAA)存在下, UO_2^{2+} -(5-Br-PADAP)-CNS⁻ 多元络合体系的性质与形成条件, 该体系最佳显色酸度为 pH 3.5—6.5, 摩尔吸光系数为 8.9×10^4 , 为目前用 5-Br-PADAP 作显色剂测定微量铀系列中最灵敏的体系之一。配合采用 TPB 萃淋树脂分离和 Al-CYDTA 掩蔽干扰元素, 可用于测定复杂矿样中微量铀, 方法稳定, 结果较为满意。

一、仪器和试剂

721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂)。821 型数字离子计(中山大学仪器厂)。

铀标准溶液: 用 1mgU/ml 溶液制备各种浓度的铀标准溶液。

0.05%5-Br-PADAP 乙醇溶液, 2%DDMAA 溶液, 0.02mol/l NH_4CNS 溶液, 0.05mol/l Al-CYDTA 溶液, pH 4.0 的六次甲基四胺缓冲溶液。

混合掩蔽剂: 0.5g 酒石酸, 0.1g 抗坏血酸, 加 50ml 蒸馏水, 用 20% NaOH 溶液溶解, 用稀盐酸调至 pH 4.0; 最后用水稀至 100ml。

混合铵盐: 氟化铵, 硝酸铵, 氯化铵, 硫酸铵, 按重量比 3:1:2:2 混合, 烘干研匀。

二、实验方法

取一定量的铀标准溶液, 置于 25ml 容量瓶中, 依次加入 5ml 水, 2ml 0.02mol/l NH_4CNS 溶液, 2ml Al-CYDTA 和 0.5ml 混合掩蔽剂溶液, 以对硝基酚为指示剂, 用 20% 氢氧化钠溶液调至黄色刚出现, 再滴加 0.1mol/l 盐酸至溶液黄色消失, 再过量 1 滴, 加入 2ml pH 4.0 六次甲基四胺缓冲溶液, 1.5ml 2% DDMAA, 1.0ml 0.05%5-Br-

PADAP溶液,以水稀至刻度,摇匀,20 min后,用2cm比色皿,于波长590nm处,以试剂空白为参比,测量吸光度。

三、条件试验

1. 吸收曲线 从图1可知,在丙酮介质中, U(VI) 与 5-Br-PADAP 形成的二元络合物(曲线1)的灵敏度较低,且最大吸收也不明显。如果在此二元络合体系中分别加入 DDMAA 和 NH_4CNS , 分别形成 U(VI)-(5-Br-PADAP)-DDMAA 和 U(VI)-(5-Br-PADAP)- CNS^- 三元络合物(曲线2,3), 灵敏度有所提高,这说明 DDMAA 和 CNS^- 都参与了成络作用,如果在 U(VI)-(5-Br-PADAP)- CNS^- 体系中加入 DDMAA, 则体系

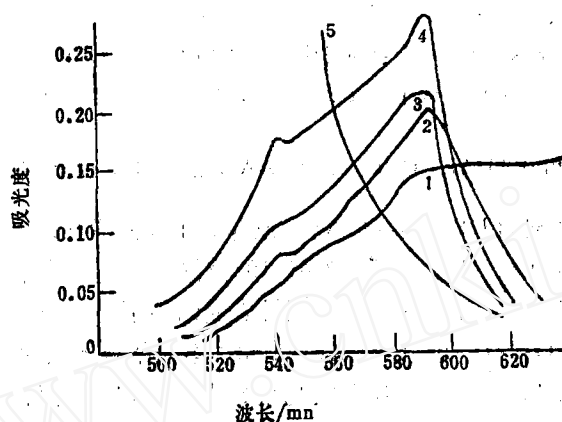


图1 吸收曲线

- 1— UO_2^{2+} -5-Br-PADAP(丙酮介质)对试剂空白;
2— UO_2^{2+} -5-Br-PADAP-DDMAA 对试剂空白;
3— UO_2^{2+} -5-Br-PADAP- CNS^- 对试剂空白;
4— UO_2^{2+} -5-Br-PADAP- CNS^- -DDMAA 对试剂空白;
5—5-Br-PADAP- CNS^- -DDMAA 对水,
[UO_2^{2+}]= 4.2×10^{-5} mol/l, pH=4.0。

的灵敏度更高(曲线4),从曲线4查得 U(VI)-(5-Br-PADAP)- CNS^- -DDMAA 四元络合体系的最大吸收约在590nm处,相应的摩尔吸光系数为 $8.9 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2. 酸度的影响 实验表明,四元络合体系在pH 3.5—6.5范围内有最大吸收,实验时选用 pH=4.0。

3. 试剂用量的影响 实验表明,对于 $10 \mu\text{g}$ U(VI), 0.05 mol/l Al-CYDTA, 混合掩蔽剂的加入量分别在4ml, 1.5ml内对吸光度无影响,故选用前者为2ml,后者为0.5 ml。

CNS^- 参与成络作用,加入 0.02 mol/l NH_4CNS 量在 0.5ml 以上时,吸光度达到最大且恒定不变,故选用 2ml。

DDMAA 的加入可产生胶束增溶作用,使之形成易溶于水的胶束络合物。实验表明,2% DDMAA 的加入量在 1—3ml 时,吸光度达到最大值,且恒定不变,故选用 1.5ml。

加入 0.2ml 0.05% 5Br-PADAP 就足以使 $10 \mu\text{g}$ U(VI) 显色完全,故选用 1ml。

pH=4.0 的六次甲基四胺缓冲溶液在 2—5 ml 内对测定无影响,故选用 2ml。

4. 络合物的稳定性 实验表明, $\text{U(VI)}-(5\text{-Br-PADAP})-\text{CNS}^-$ -DDMAA 四元络合体系发色迅速, 显色后吸光度瞬间达到最大值, 加入 Al-CyDTA 和掩蔽剂后需 20 min 显色才能完全, 24h 内吸光度基本保持不变。

三、络合物的组成及带电性质的研究

用等摩尔系列法、等摩尔比法、斜率比法、平衡移动法及直线法测定了在 DDMAA 存在下 $\text{U(VI)}-(5\text{-Br-PADAP})-\text{CNS}^-$ 络合体系的组成。实验结果表明, U 与 5Br-PADAP 的络合比为 1:1(图 2), U 与 CNS^- 的络合比当 U 与 CNS^- 浓度等当量时为 1:1(图 3), 当 CNS^- 浓度为 0.02mol/l 时为 1:2(图 4), 与文献[4]结论一致, 在本实验条件下为 1:2, 因而在 DDMAA 体系中, $\text{U(VI)}-(5\text{-Br-PADAP})-\text{CNS}^-$ 三元络合物的组成为 1:1:2。

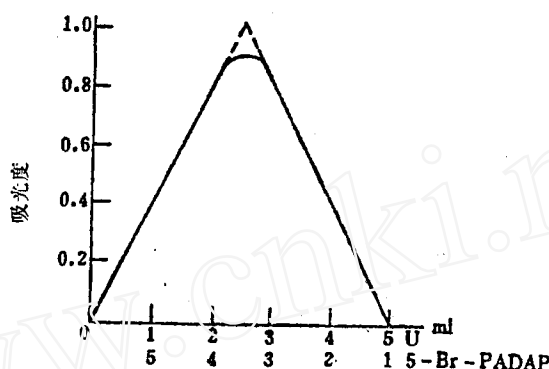


图 2 等摩尔连续变化法测定 U(VI) 与 5Br-PADAP 的摩尔比
 $[\text{UO}_2^{2+}] + [5\text{Br-PADAP}] = 8.5 \times 10^{-5} \text{mol/l}$,
 CNS^- , DDMAA 过量的条件下进行。

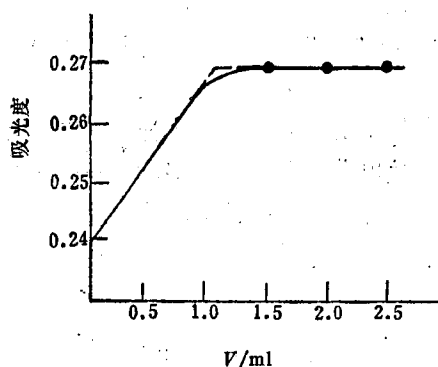


图 3 等摩尔比法测定 U(VI) 与 CNS^- 的摩尔比
 固定 $[\text{UO}_2^{2+}] = 8.4 \times 10^{-5} \text{mol/l}$;
 改变 $[\text{CNS}^-] = 8.4 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ 的加入量。

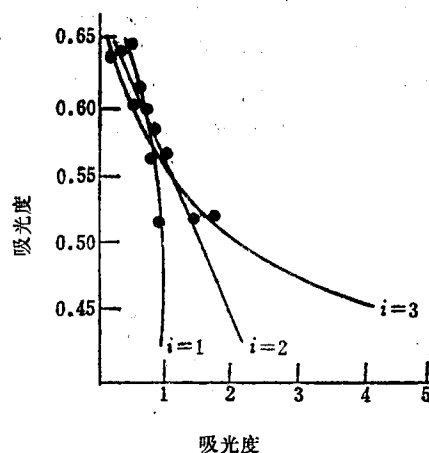
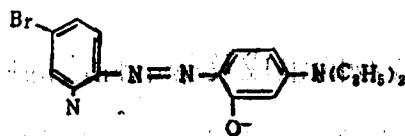


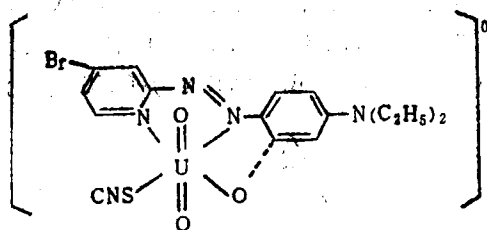
图 4 直线法测定 $[\text{UO}_2^{2+}]$ 与 $[\text{CNS}^-]$ 的摩尔比
 $[\text{UO}_2^{2+}] = 8.4 \times 10^{-5} \text{mol/l}$; $[\text{CNS}^-] = 0.02 \text{mol/l}$ 。

为了研究所生成络合物的带电性质, 我们分别将制得的 $\text{UO}_2^{2+}-(5\text{-Br-PADAP})-\text{CNS}^-$ 与 $\text{UO}_2^{2+}-(5\text{-Br-PADAP})-2\text{CNS}^-$ 络合物的有色溶液分别通过按规定处理过的 742 强碱性

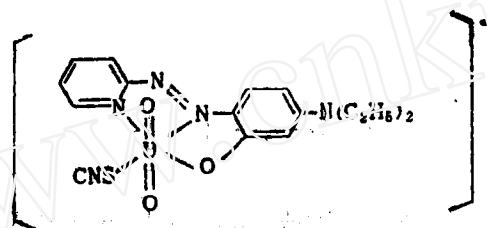
阴离子交换树脂和 743 强酸性阳离子交换树脂, 观察到前者均不被两种树脂吸附, 后者只被阴离子交换树脂吸附。由此可见, 1:1:1 络合物为电中性络合物, 而 1:1:2 络合物为一混合配位的络阴离子。由于在 pH=4.0 的实验条件下, 5-Br-PADAP 以



形式存在^[1], 故 1:1:1 络合物的可能结构为:



而 1:1:2 络合物的可能结构为:



为了进一步研究在 DDMAA 存在下三元络合物的带电性质, 我们将 UO_2^{2+} -(5-Br-PADAP)- CNS^- -DDMAA 有色络合物加入曲通-100 溶液, 在 95°C 析相分层^[6]后采用电泳法测定其电性, 实验表明有色溶液均向负极移动, 由此说明 UO_2^{2+} -(5-Br-PADAP)- CNS^- -DDMAA 是一个带正电荷的络合物。这是由于两性表面活性剂 DDMAA 的存在, 使 UO_2^{2+} -(5-Br-PADAP)- 2CNS^- 三元络合物的带电性质发生了变化。因为 DDMAA 为两性表面活性剂, 在 pH4.0 时离解出 OH^- , 带正电荷, 当其浓度大于临界胶束浓度时, 形成

一种带正电荷的胶束, 这种带正电荷的胶束与带负电荷的 UO_2^{2+} -(5-Br-PADAP)- 2CNS^- 产生静电吸引形成带正电荷的胶束络合物从而使其在电泳过程中向负极移动。

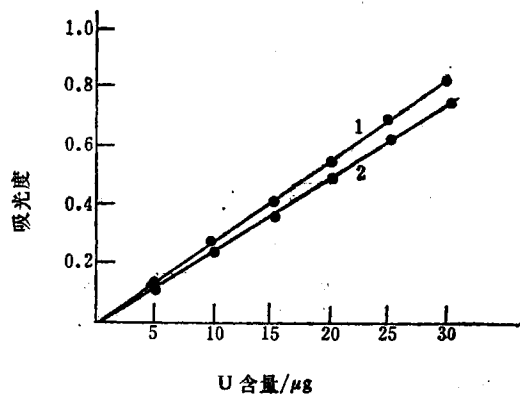


图 5 校正曲线

1——标准曲线; 2——萃取色层分离后的工作曲线。

四、校正曲线

从图 5 可知, 在 25ml 容量瓶中, U(VI) 在 0—30μg 范围内符合比尔定律, 经 TBP 萃取色层分离, U(VI) 的回收率在 95% 以上。

五、共存离子的影响

取 $10\mu\text{g UO}_2^{2+}$, 按实验方法不加掩蔽剂进行显色测定, 结果表明, 干扰较严重。但在加入 Al-CyDTA 和混合掩蔽剂后, 共存元素的允许量增高。在 25 ml 显色溶液中, 可允许的共存离子量如下(括号内数值单位为 mg): Zr^{4+} (10), Zn (10), Al^{3+} (10), Pb^{2+} (5), Cd^{2+} (5), Ni^{2+} (5), Cr^{6+} (5), Sr^{2+} (5), As^{5+} (5), Mn^{2+} (4), Ca^{2+} (3), Th^{4+} (2.5), Ti^{4+} (2), Fe^{3+} (2), Mo^{6+} (2), La^{3+} (2), Y^{3+} (2), W^{6+} (2), Co^{2+} (1.5), Cu^{2+} (1.5), Bi^{3+} (1), Ce^{3+} (0.2), V^{5+} (0.1), Hg^{2+} (0.5), F^- (0.5), PO_4^{3-} (20), 其中 V^{5+} , Ce^{3+} 等允许量较小, 可采用 TBP 萃淋树脂分离除去。

六、矿样分析

称取 0.1—0.5g(视铀含量而定)矿样于 100 mg 烧杯中, 加入 5—7g 混合铍盐, 置于电热板上低温熔化。直至白烟冒尽取下, 稍冷加入王水 5—7ml, 蒸发近干。用 1:2 HNO_3 10ml 浸取, 随后加入到预先用 1:2 硝酸平衡过的 TBP 色层柱内, 以 1ml/min 的流速通过色层柱, 分别用 15ml 1:2 HNO_3 (分三次)洗涤杂质, 用 2 ml 水淋洗色层柱并弃去, 然后用 10ml 水分五次将铀解脱于 25ml 容量瓶中。以下按实验方法进行显色测定, 所得方法的精密度与对照分析结果列于表 1 与表 2。

表 1 方法的精密度

矿样序号	n 次测定结果/%	算术平均值/%	标准偏差 σ /%	变异系数/%
1	0.216, 0.223, 0.220 0.216, 0.216, 0.223	0.219	0.0036	1.64
2	0.00478, 0.00475, 0.00450 0.00490, 0.00475, 0.00475	0.00473	0.000130	2.75
3	0.00014, 0.00014, 0.00014 0.00016, 0.00016, 0.00016	0.00015	0.000024	16.3

表 2 对照分析的部分结果

矿样名称	百分含量		矿样名称	百分含量	
	已知	测得		已知	测得
标准样	0.00536	0.00532	管理样 ^a	0.00015	0.00015
标准样	0.0682	0.0681	水系沉积物 ^b	0.0006	0.0006
管理样 ^a	0.00866	0.00855	管理样 ^a	0.0047	0.0047

a 为华东地勘局管理样结果; b 为用 U(VI)-偶氮胂 III 光度法测得结果。

由表 1 和 2 可知本法的准确度和精密度都较好, 适用于矿样中微量铀的例行分析。

参 考 文 献

- [1] 薛光, 化学试剂, 6(1), 98(1984)。
- [2] 谢炳银, 分析化学, 10(7), 403(1982)。
- [3] 吴铁民、李学成, 分析化学, 10(4), 235(1982)。
- [4] 罗上庚等, 化学试剂, 2(2), 65(1982)。
- [5] 戚文彬、浦炳寅, 化学学报, 42(1), 27(1984)。

(编辑部收到日期, 1986年5月30日)

STUDY ON COLOR REACTION OF POLYCOMPONENT COMPLEXSYSTEM OF U-5-Br-PADAP-RHODANIDE-DODECYL-DIMETHYL-AMINOACETIC ACID

SUN JIAYAN ZHONG XIAOQI

(Department of Analytical Chemistry, Huadong Geological College, Fuzhou, Jiangxi)

ABSTRACT

A color reaction based on the polycomponent complex— UO_2^{2+} -5-Br-PADAP-rhodaide-dodecyl-dimethyl-aminoacetic acid (DDMAA) is investigated. It is shown that the complex ratio of UO_2^{2+} : 5-Br-PADAP:CNS $^{-}$ =1:1:2 in the presents of DDMAA at pH 3.5—6.5, the molar absorptivity is $\epsilon=8.9 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 595 nm. The complex is a polycomponent micelle one with positive electricity. The calibration curve is linear for uranium over concentration rang of 0—30 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$. Interfering ions can be separated by TBP lextrel and masked with Al-CyDTA. The mothed is applied to the determination of uranium in complicate ores.

Key words Uranium, 5-Br-PADAP, DDMAA, CNS $^{-}$, Polycomponent complex, Spectrophotometry.