

5-Cl-PADAB 试剂在海水分析中的应用研究——光度法测定钴*

熊孝先 臧汝波

(中国科学院海洋研究所)

近几年来,为了探索一种灵敏度高、选择性好的测定钴的试剂,人们对吡啶偶氮类化合物进行了研究^[8-11]。Shibata 等首先将4-(2-吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯(PADAB)及其卤代化合物合成并测定了钴和钡,相继又有人进行了研究^[1,5]。

这类试剂,目前应用较广泛的为4-[5-氯-2-吡啶)偶氮]-1,3-二氨基苯(5-Cl-PADAB)。

海水中钴的测定方法,迄今仍多用光度法,显色剂一般用R-亚硝基盐^[3,6],但灵敏度较低。1973年, Motomizu^[7]用2-亚硝基-5-二乙基氨基酚测定了海水中的钴,其灵敏度则较高。

本文研究了用8-羟基喹啉和氯仿浓缩,并用5-Cl-PADAB测定海水中的钴,其灵敏度和选择性都较前两者高。

一、实验仪器和试剂

日本岛津 QV-50 型分光光度计。除 5-Cl-PADAB 吸收曲线用 1 厘米比色池外,其余均用 3 厘米比色池测定。

pHS-2 型酸度计,上海第二分析仪器厂出品。

钴标准溶液:用金属钴(99.9%)配制,浓度为 1 毫升 ⇌ 100 微克钴。移取基准溶液 1 毫升,稀释至 100 毫升,浓度为 1 毫升 ⇌ 1 微克钴。

5-Cl-PADAB 试剂:称取 0.02 克 5-Cl-PADAB(指定)溶解在 100 毫升无水乙醇中,浓度为 0.02%。

20% 8-羟基喹啉-氯仿溶液:三级。

2 M 无水醋酸钠溶液:二级。

1% 氟化铵溶液:二级。

氯仿、盐酸均为二级。

二、实验结果

1. 试剂与络合物吸收曲线

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 570 号。
本刊编辑部收到稿件日期:1978 年 12 月 18 日。

在 0.4 M 醋酸钠—0.16 N 盐酸混合溶液中, 5-Cl-PADAB 对光的最大吸收峰在 445 毫微米附近。而在 0.4 M 醋酸钠—2.54 N 盐酸混合溶液中, 其最大吸收峰却位移至 430 毫微米处(见图 1)。

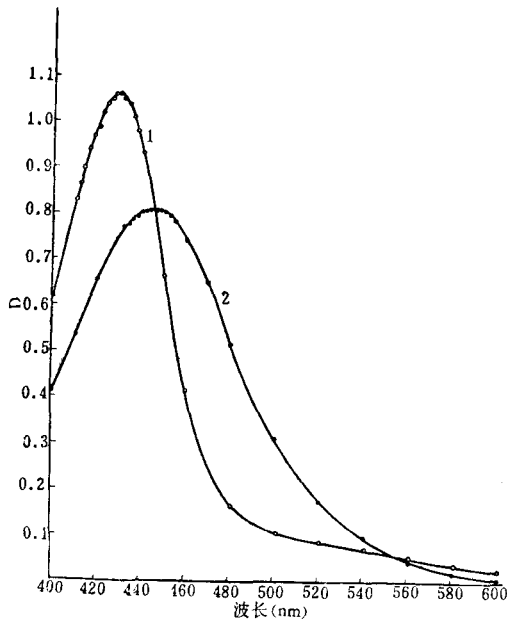


图 1 5-Cl-PADAB 吸收曲线

1—0.4 M 醋酸钠—0.16 N 盐酸混合溶液,
试剂浓度: 4×10^{-4} 克/25 毫升
2—0.4 M 醋酸钠—2.54 N 盐酸混合溶液,
试剂浓度同上



图 2 络合物吸收曲线

加入钴量: 1 微克/25 毫升,
试剂浓度: 4×10^{-4} 克/25 毫升

在 pH 4.74 醋酸钠—盐酸混合溶液中, 钴与 5-Cl-PADAB 形成有色络合物, 再加浓盐酸至浓度为 2.54 N 时, 络合物有两个吸收峰, 最大吸收峰位于 578 毫微米处(见图 2)。

2. 试剂用量

当钴的含量在 1 微克以下时, 在 25 毫升容量瓶中, 加 2 毫升 0.02% 5-Cl-PADAB 乙醇溶液已足够, 过量试剂对络合物的形成无影响。

3. 酸度对生成络合物的影响

从图 4 看出, 钴与 5-Cl-PADAB 形成络合物的最佳 pH 在 4.40—5.22 之间。

4. 干扰元素

Kiss^[5] 指出, 在 pH 为 4—7 时, 只有 Fe(III)、Fe(II)、Cu(II)、Cu(I)、Hg(II)、Ni(II) 和 Zn(II) 离子能形成有色络合物, 但当加入浓盐酸至 2.4 M 时, 只有 Fe(III) 的络合物是稳定的。在 pH 为 4.74 条件下, 我们加氟化铵掩蔽 Fe(III) 离子。

Cr(VI) 和 Cr(III) 离子虽不能形成有色络合物, 但在无机酸中, Cr(VI) 离子却能使钴的络合物退色。然而, 从 Jiri Stary^[4] 的结论中看出, 在我们的浓缩条件下, Cr 离子根本不会被萃取至氯仿中。

5. 浓缩

Bruce Armitage 等人^[2]曾用 8-羟基喹啉浓缩了海水中的钴,但步骤较繁,本文简化了 Bruce Armitage 等人提出的方法,并将浓缩条件也作了适当的改进。

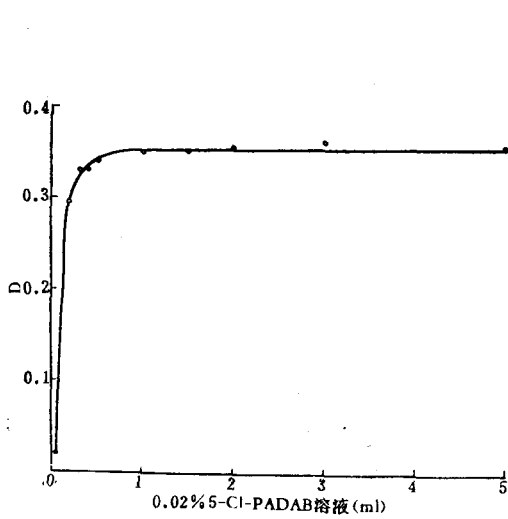


图3 5-Cl-PADAB 用量

加入钴量: 1 微克/25 毫升。在 0.4M 醋酸钠—0.16N 盐酸混合溶液中显色后,加 5 毫升浓盐酸并用蒸馏水稀释至 25 毫升,摇匀后测量光密度

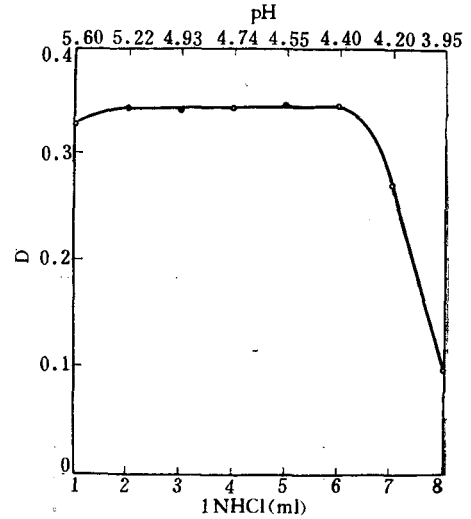


图4 酸度对生成络合物的影响

加入钴量: 1 微克/25 毫升, 试剂浓度: 4×10^{-4} 克/25 毫升

移取经过定量滤纸过滤的海水样品 1000 毫升,置于 1000 毫升分液漏斗中,加 0.5 毫升 2N 盐酸(见图 5), 5 毫升 20% 8-羟基喹啉-氯仿溶液(见图 6), 强烈摇动混合,放置 5 分钟后,用氯仿萃取三次,每次加氯仿 10 毫升(见表 1), 摇动萃取 5 分钟。将有机相倒入 100 毫升瓷坩埚中,在电热板上,使有机相慢慢地蒸至近干,最后置于高温电炉中,于 600℃ 温度下灰化半小时,取出坩埚,冷却。

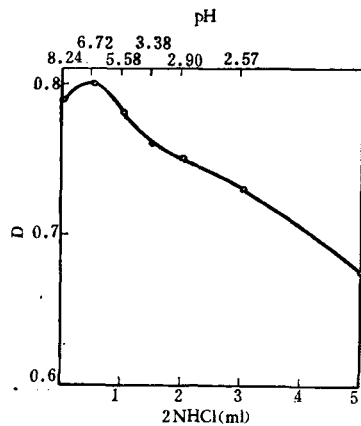


图5 酸度对络合物萃取的影响

加 2 微克钴/25 毫升,试剂浓度: 4×10^{-4} 克/25 毫升

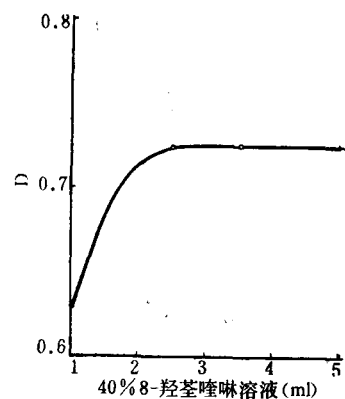


图6 8-羟基喹啉用量

加 2 微克钴/25 毫升,试剂浓度: 4×10^{-4} 克/25 毫升

表 1 氯仿用量

萃取次数	氯 仿 用 量 (毫 升)					
	2	5	10	15	20	25
1	2	5	10	15	20	25
2	2	5	10	15	20	25
D ¹⁾	0.595	0.730	0.730	0.720	0.730	0.730

1) 加 2 微克钴/25 毫升。

6. 回收

取 1 升经上述步骤过滤的海水样品, 置于分液漏斗中, 加一定量钴, 经浓缩后测定。钴的回收误差一般为 $\pm 10\%$ (表 2)。

表 2 海水中钴的回收

加入钴量 (微克/升)	回收钴量 (微克/升)	回收差额 (微克/升)	回 收 率 (%)
0.1	0.11	+0.01	110
0.2	0.19	-0.01	95
0.3	0.27	-0.03	90
0.5	0.48	-0.02	96
0.6	0.60	0.00	100

7. 测定步骤

将浓缩后的钴, 溶解在 2 毫升 2 N 盐酸中, 经 2 号玻璃砂心漏斗滤至 25 毫升容量瓶中, 用蒸馏水洗至体积约 11 毫升, 加 5 毫升 2M 无水醋酸钠溶液, 0.5 毫升 1% 氟化铵溶液, 摇匀; 再加 2 毫升 0.02% 5-Cl-PADAB 乙醇溶液, 摇匀, 放置 15 分钟后, 加 5 毫升浓盐酸并用蒸馏水稀释至刻线, 摇匀, 测量光密度(与试剂空白相比)。最后, 由工作曲线(见图 7) 计算钴的含量(表 3)。

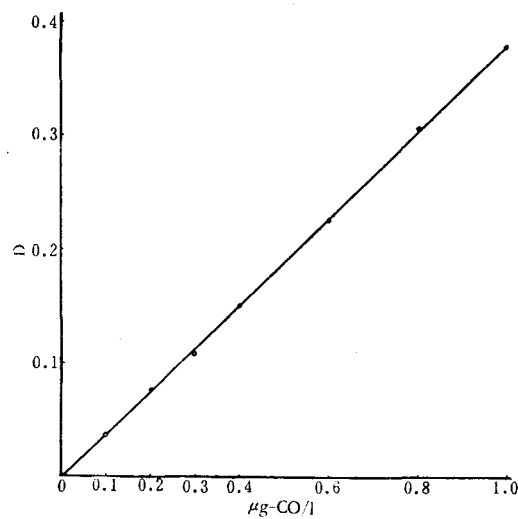


图 7 工作曲线

表 3 海水中钴的测定结果¹⁾

测定序号(单次测定)	1	2	3	4	5	6	7	平均
测定结果(微克/升)	0.10	0.08	0.08	0.08	0.09	0.08	0.10	0.09
与平均值偏差(%)	+10	-10	-10	-10	0	-10	+10	≤±10

1) 采样海区: 青岛汇泉湾

由表 3 看出, 本法误差一般 ≤ ±10%。

用 5-Cl-PADAB 测定钴, 虽然国内外都进行过一些研究, 但还没有应用于海水中, 本文研究了用 5-Cl-PADAB 试剂测定海水中的钴, 不仅灵敏度高, 且精密度和选择性都好, 是目前光度法测定海水中钴的一种较好的试剂。

参 考 文 献

- [1] 刘峰等, 1973. 制定了各种物料中微量钴的测定方法. 分析化学 1(4): 31.
- [2] Bruce Armitage, et al., 1971. The preconcentration of various trace elements in seawater by solvent extraction and the ring oven. *Anal. Chim. Acta.* 53(1): 47.
- [3] Forster, W., et al., 1966. A modified nitroso-R method for the determination of cobalt in sea water. *Anal. Chim. Acta.* 34(2): 211.
- [4] Jiří Starý, 1964. The solvent extraction of metal chelates. 80.
- [5] Kiss, E., 1973. Pyridylazo-diaminobenzenes as reagents for cobalt. Spectrophotometric determination of cobalt in silicates and meteorites *Anal. Chim. Acta.* 66(3): 385.
- [6] Krishnamoorthy, T. M., et al., 1967. Cobalt-60 tracer analysis of the nitroso-R method for the determination of cobalt in sea water. *Limnol. Oceanogr.* 12(2): 359.
- [7] Motomizu, S., 1973. New method for the determination of cobalt in sea water by solvent extraction with 2-nitroso-5-diethylaminophenol. *Anal. Chim. Acta.* 64(2): 217.
- [8] Shibata, S., et al., 1973. O-Amino heterocyclic azo-dyes as analytical reagents. II. Spectrophotometric determination of cobalt with 3-[(5-chloro-2-pyridyl)azo]-2, 6-diaminopyridine. *Talanta.* 20(4): 426.
- [9] Shibata, S., 1974. Syntheses and spectrophotometric studies of 5-(2-pyridylazo)-2, 4-diaminotoluene and its derivatives as analytical reagents. Spectrophotometric determination of cobalt with 5-[(3, 5-dichloro-2-pyridyl)azo]-2, 4-diaminotoluene. *Anal. Chim. Acta.* 73(1): 107.
- [10] Косолапова, С. Н., Подгорнова, В. С. И Талипов, Ш. Г., 1969. Фотометрическое определение кобальта с применением пикраминазодиаминопиридина. ЖАХ. 24(6):880.
- [11] Талипов, Ш. Т. Подгорнова, В. С. И Косолапова, С. Н., 1969. 2,6-диамино-3,2'-азопиридин-новый селективный реагент на кобальт. ЖАХ. 24(3):409.

**STUDIES ON THE APPLICATION OF 5-CL-PADAB IN THE
ANALYSIS OF SEA WATER—SPECTROPHOTOMETRIC
DETERMINATION OF COBALT***

Xiong Xiaoxian and Zang Rubo
(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

Abstract

A method of determining the concentration of cobalt in sea water has been worked out. The procedure can be described as follows: Place 1000 ml sample of sea water into a separate funnel of appropriate size and add 0.5 ml of 2 *N* HCl and 5 ml of 20% (W/w) 8-hydroxy-quinoline in chloroform. After mixing, allow the sample to stand for 5 min.

Add 10 ml of chloroform and shake the mixture vigorously for 5 min. Drain the organic phase into a 100 ml crucible, and repeat the extraction two times, each time with 10 ml of chloroform. Until the aqueous phase becomes colorless or milky white. Collect all extracts in the crucible, evaporate the chloroform extract to dryness, and heat to ash at the temperature of 600°C for 30 min.

After dissolving the residue in 2 ml of 2 *N* HCl, add 5 ml of 2 *M* CH₃COONa in alcohol and after mixing add 5 ml of concentration HCl, the solution diluted to 25 ml. Measure the optical density of the solution spectrophotometrically at 578 nm with a 3 cm cell. This method is suitable for the range 0—10 μg-Co/l with the error ≤ ± 10% when 1 or 2 liters sample of sea water are taken.

* Contribution No. 570 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.