

用5-Br-PADAP分光光度法测定 海洋底质中的钴

徐葆筠 魏永振 刘玉兰

(青岛医学院)

目前,测定海洋底质中的痕量钴多用中子活化法^[8,10,14]和原子吸收分光光度法^[6,11,13],前者仪器昂贵,需中子源,难以普及;后者则需分离干扰元素^[6],手续较烦。分光光度法设备简单,易于推广,但因底质组成复杂,尚未见有这方面的报道。故研究海洋底质中痕量钴的分光光度法对于海洋污染调查具有重要意义。吡啶偶氮类试剂为钴之灵敏显色剂^[1],用此类试剂测钴已有若干报道^[2,4]。本文报告用2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(5-Br-PADAP)测定海洋底质中的钴。此试剂由Гыцев等^[15]首先合成,用作络合滴定铋的指示剂。最近魏复盛等^[5]对本试剂的显色性能作了介绍。我们用5-Br-PADAP在pH2.5—7.0时与Co²⁺离子作用,生成蓝紫色络合物,用Zn-EDTA掩蔽Fe³⁺离子,显色后再加盐酸破坏除钴以外的络合物,最后测钴络合物之吸光度。此法有较好的选择性,方法灵敏、简便,可用于海洋污染调查。

一、实验部分

1. 仪器和试剂

72型分光光度计;雷磁25型酸度计。

钴标准溶液:用Co(NO₃)₂·6H₂O(分析纯)配成0.1M贮备液。取部分贮备液加过量EDTA-二钠溶液,用标准锌溶液标定其准确浓度^[7]。使用时稀释;

5-Br-PADAP:北京化工厂生产,用95%乙醇溶解,配成0.02%溶液;

甲酸-甲酸钠缓冲溶液:用0.2M甲酸和0.2M甲酸钠等体积混合用pH计核校其准确pH值(应为3.8);

0.1M Zn-EDTA溶液:称取高纯锌片,溶于6N HCl中,配成0.2M ZnCl₂溶液,与0.2M EDTA-二钠溶液等体积混合,再以铬黑T检验,使Zn²⁺离子稍过量。用2N NaOH溶液调pH为4(pH试纸)左右。检验时取少许溶液加pH为10的NH₄OH-NH₄Cl缓冲溶液,加数滴铬黑T溶液,应为红色,如显蓝色时则Zn²⁺离子不足,应补加少许。

2. 实验方法

取一定体积的钴标准溶液于25毫升容量瓶中,加2毫升pH3.8的甲酸-甲酸钠缓冲溶液,各加3毫升95%乙醇和0.02%5-Br-PADAP溶液,显色后,加6.0毫升6N HCl,用

水稀释至刻度,摇匀,于 590nm 测吸光度,试剂空白为对照。

二、实验结果

1. 5-Br-PADAP 及其钴络合物的吸收光谱

20% 乙醇介质中,用 HAc-NaAc 缓冲溶液控制 pH 为 4.65,加 5-Br-PADAP 与 Co^{2+} 离子作用生成蓝紫色络合物,于不同波长测吸光度,绘制吸收曲线(图 1)。

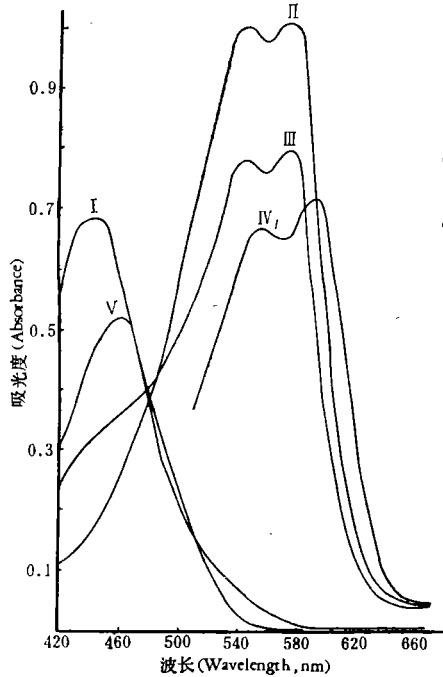


图 1 吸收光谱

I. 5-Br-PADAP(R); II. 络合物(钴过量); III. 络合物(R过量); IV. 络合物生成后加盐酸使酸度为 1.44N; V. R 加盐酸,使酸度为 1.44N。

从图 1 中可以看出络合物有两个吸收峰,最大吸收分别在 545 和 577nm,后者峰值较高;试剂过量与钴过量时,吸收峰位置不变。显色剂的最大吸收为 445nm,如以高峰为准, $\Delta\lambda_{577} = 132\text{nm}$,若在络合物或显色剂溶液中加入酸,则最大吸收分别红移至 555, 590 和 460nm, $\Delta\lambda_{590} = 130$ 。测量吸光度时选用 590nm,此时显色剂吸光甚少,对络合物吸光度之测量影响不大, U(VI)-F 与 5-Br-PADAP 形成的络合物也有双吸收峰, Johnson 等^[9]认为双峰是由于络合物同分异构平衡所致。络合物及显色剂最大吸收的红移是它们在酸中质子化的结果。

2. 溶液 pH 值对显色的影响

试验方法同前,仅改变溶液之 pH 值(用不同缓冲溶液控制)。

从图 2 中看,溶液 pH 值在 2.5—7.0 的范围内吸光度最大且不变,故应在此 pH 范围内显色。我们选在 pH 3.8 显色。在此 pH 值时, HAc-NaAc 缓冲溶液对酸的缓冲容量

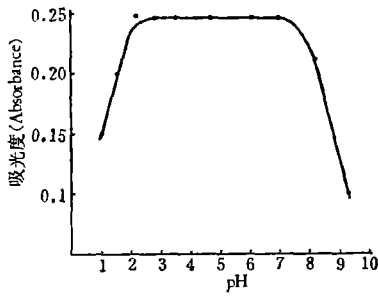


图 2 溶液 pH 值对显色的影响

pH1: HCl-KCl; pH2.2: 邻苯二甲酸氢钾; pH2.8-6: HAc-NaAc; pH6.86: 混合磷酸盐; pH8.1, 9.2: Na₂B₄O₇-HCl。

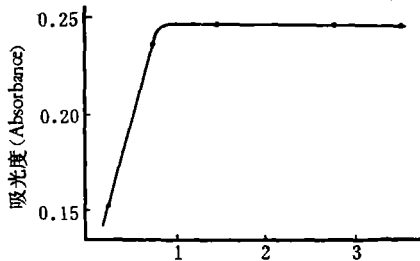


图 3 显色剂用量

较小,故改用甲酸-甲酸钠缓冲溶液,二者所做出的标准曲线一致。

3. 显色剂用量

试验方法同前,仅改变 5-Br-PADAP 量。实验证明,1.0 毫升 0.02% 5-Br-PADAP 即足以使钴显色完全,多至 3.5 毫升吸光度亦无变化,故分析方法中选加 3 毫升显色剂。显色前溶液中应另加乙醇(3 毫升),否则将有显色剂析出。乙醇加入量不影响络合物的吸光度,乙醇浓度增至 50% (V/V) 时,吸光度仍不变。

4. 钴与 5-Br-PADAP 的络合比测定

用等克分子连续变更浓度法和克分子比例法求得络合物中 Co²⁺ 与 5-Br-PADAP 之比为 1:2 (图 4, 5), 结果与 Johnson^[9] 报告相一致。

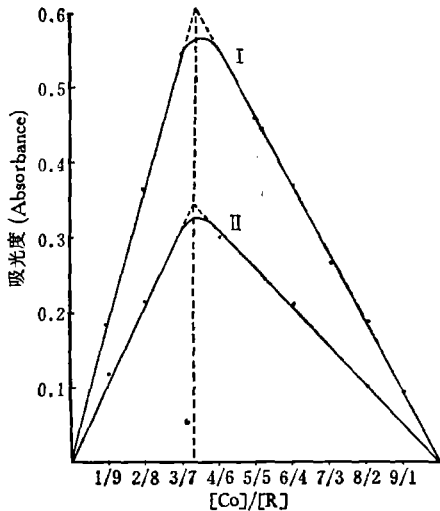


图 4 等克分子连续变更浓度法测组成比

I. [Co²⁺] + [R] = 4 × 10⁻³ 液槽厚 0.5 厘米;
II. [Co²⁺] + [R] = 4 × 10⁻⁶ 液槽厚 3 厘米。

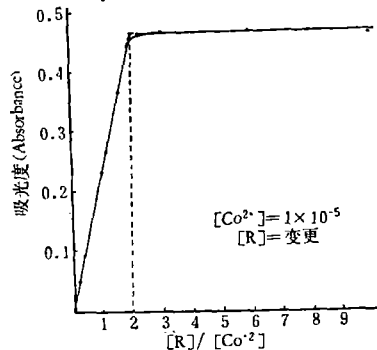


图 5 克分子比例法测组成比

5. 酸度试验

已知钴与某些试剂如亚硝基-R 盐^[12]、5-Cl-PADAT^[4] 所形成之络合物均不被酸分

解,钴与 5-Br-PADAP 的络合物也有同样性质,但其它金属离子的络合物则可被酸分解,故在显色完全后,加入一定量酸,可提高方法的选择性。我们试用了四种酸,即 HCl, HNO₃, H₂SO₄ 和 H₃PO₄, 前三者情况相近,溶液酸度达 0.5N 时吸光度达最高值,至 2.4N 时仍不改变(图 6); H₃PO₄ 浓度高于 0.5M 时,吸光度下降。考虑到 H₂SO₄ 和 H₃PO₄ 可能和试样中某些成份产生沉淀, HNO₃ 有氧化性,故以选用 HCl 较好,6N HCl 用量 6 毫升即可。

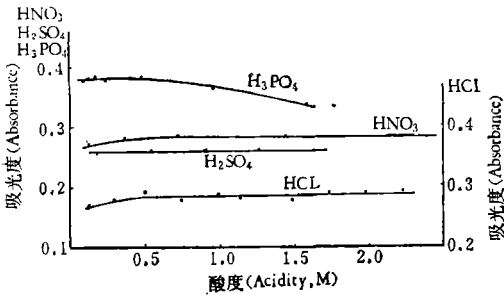


图 6 溶液酸度影响

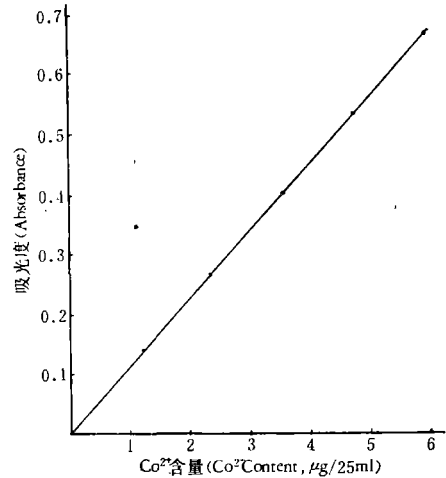


图 7 标准曲线

6. 标准曲线

取不同量的钴,按前述方法显色,加酸,而后在 2 厘米液槽中于 590nm 测量吸光度,绘制标准曲线,钴浓度在 0—6 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ 内遵守比尔定律,由标准曲线算出钴络合物的克分子吸收系数为 9.0×10^4 。

7. 其他离子的影响及干扰的消除

考虑到沉积物中各种离子的多样性,我们共研究了 22 种阳、阴离子的影响,大多数离子无干扰,常见的干扰离子有: Fe³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Hg²⁺, Mo(VI) 和 Cr(VI) 等。少量 Cu²⁺, Ni²⁺, Hg²⁺ 等的干扰加酸可消除。Mo(VI) 产生负干扰,经试验是 Mo(VI) 与显色剂反应,致使显色剂量不足,使钴显色不完全,多加显色剂(如 5 毫升),则少量 Mo(VI)(如 100 微克)无干扰。Cr(VI) 产生正干扰。Cr(VI) 和 Mo(VI) 的干扰最好用盐酸羟胺消除。Mo(VI) 可与盐酸羟胺形成无色络合物,Mo(VI) 得以掩蔽,Cr(VI) 则可被还原为 Cr(III),后者在室温不与显色剂反应。50 微克钼可用 5 滴 5% 盐酸羟胺掩蔽。底质中含有大量铁,为消除大量铁的干扰,必须寻求更合适的掩蔽剂。Fe³⁺ 离子常用的掩蔽剂有: F⁻, P₂O₇⁴⁻, EDTA, 酒石酸根等。但均不理想,Zn-EDTA 也是常用的掩蔽剂,其稳定常数 ($\lg K = 16.50$) 稍大于 Co-EDTA ($\lg K = 16.31$),而 Fe³⁺ 及其他干扰离子与 EDTA 形成的络合物的稳定常数均大于 Zn-EDTA,故 Zn-EDTA 应为较好的掩蔽剂。吴桂生等^[3]曾用此掩蔽 Fe³⁺ 离子。我们实验证明,不但可以掩蔽 Fe³⁺,而且可以掩蔽 Cu²⁺, Ni²⁺ 等。例如 500 微克 Cu²⁺,可用 5 滴 0.1M Zn-EDTA 溶液掩蔽。5.6 毫克

Fe^{3+} 用 0.8 毫升 0.1M Zn-EDTA 溶液可掩蔽, 过量至 1.6 毫升时, 对钴的显色亦无影响。为探知 Zn-EDTA 溶液应加入量, 可取一定量消化好的试液(酸性), 加 2—3 滴 0.5M NH_4CNS 溶液, 滴加 Zn-EDTA 溶液至红色退去, 即知须用量。共存离子影响见表 1。

表 1 共存离子的影响

加入离子	离子加入量(微克)	加入形式	加入钴(微克)	测得钴(微克)
Na^+	400	NaCl	4.72	4.65
K^+	400	KI	4.72	4.70
Ca^{2+}	400	CaCl_2	4.72	4.66
Cu^{2+}	500 5	CuSO_4	2.4 4.72	2.4** 4.70
Mn^{2+}	400	MnSO_4	4.72	4.75
Pb^{2+}	20	PbAc_2	4.72	4.62
Hg^{2+}	20	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	2.4	2.4*
Zn^{2+}	400	ZnSO_4	4.72	4.91
Ni^{2+}	100 4	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	2.4 4.72	2.4* 4.7
Fe^{3+}	2.80×10^3	FeCl_3	1.90	1.90**
Sc^{3+}	10	ScCl_3	4.72	4.90
Mg^{2+}	200	MgCl_2	4.72	4.75
V(V)	100 10.0	$(\text{NH}_4)_3\text{VO}_3$	2.4 4.72	2.4* 4.69
Ga^{3+}	100	$\text{NH}_4\text{Ga}(\text{SO}_4)_2$	2.4	2.4*
Cr(VI)	21	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2.4	2.6*
Mo(VI)	100 20	$(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}$	2.4 4.72	2.4* 4.70
Cl^-	616	NaCl	4.72	4.65
I^-	400	KI	4.72	4.90
ClO_3^-	400	KClO_3	4.72	4.50
SO_4^{2-}	699	MnSO_4	4.72	4.70
HPO_4^{2-}	400	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	4.72	4.55
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2^-$	400	$(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	4.72	4.55

* 显色完全后加 5 毫升 4N H_2SO_4 然后比色;

** 用 Zn-EDTA 掩蔽。

8. 海洋底质(或土壤)中痕量钴之测定方法

称取 1 克 120 目的风干试样于 125 毫升硬质锥形瓶中, 加少量水润湿试样, 加 5 毫升王水¹⁾, 瓶上盖一短茎漏斗, 在电热板上微微加热片刻, 再加 5 毫升高氯酸和 2 毫升浓硫酸继续加热至内容物变白, 小心拿下漏斗, 逐去 SO_3 白烟。放冷后, 加 20 毫升水并微热, 以使盐类溶解。滤出沉淀, 滤液接于 100 毫升容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。取 5 或 10 毫升(视钴含量多少)试液于 25 毫升容量瓶中, 滴入适量的 0.1M Zn-EDTA 溶液(用 NH_4CNS 检查用量, 方法见前, 应少加 1 滴), 滴加 2N NaOH 溶液至将出现沉淀, 再滴加 0.1N NaOH 溶液至刚微显浑浊, 迅即加入 2 毫升甲酸-甲酸钠缓冲溶液, 3 毫升 95% 乙醇, 摇匀后, 再加 3 毫升 0.02% 5-Br-PADAP 乙醇溶液, 摇匀, 静置 20 分钟, 俟反应完全(在浑浊的情况

1) 钴的矿物易溶于王水。

下,显色反应较慢),加 6 毫升 6N HCl,用水稀释至刻度,摇匀,在 590nm 测吸光度,试剂空白为对照。计算试样中钴含量 (ppm)。

按以上拟定的方法,我们分析了两个海洋底质样品和一个土壤样品,测得回收率分别为 93.7%, 96.7% 和 94.0%。海洋底质测定的变动系数为 3.0% 和 4.1%,结果见表 2。

表 2 底质和土壤分析结果

试 样	测得钴含量 (ppm)	回收率(%)	变动系数(%)
胶州湾底质(1号)	30, 31, 31, 29, 29, 30		3.0
胶州湾底质(1号)+钴	92, 85, 85, 82, 85, 85, 82	93.7	4.1
胶州湾底质(2号)	22, 23		
胶州湾底质(2号)+钴*	29.7, 29.8	96.7	
土 壤(1号)	22, 20, 22		
土 壤(1号)+钴	76, 78, 76	94.0	

* 在消化液中加入钴。其它则将钴加于试样中。

参 考 文 献

- [1] 朱盈权, 1970. 钴的光度分析现状. 分析化学 4(4): 319.
- [2] 沈珊珊、魏复盛、沈乃葵, 1980. 用 5-Cl-PADAP 分光光度测定钢铁中微量钴. 理化检验(化学分册) 16(4): 35.
- [3] 吴桂生、陶福铭, 1973. 钢铁中微量钴的测定——4-[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-1,3-二氨基苯比色法. 分析化学 1(4): 347—350.
- [4] 陈乐恬、曲长菱、洪水皆, 1980. 用 5[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-2,4-二氨基甲苯分光光度测定水和土壤中痕量钴. 环境科学 1(3): 22—26.
- [5] 魏复盛、朱玉瑞、沈乃葵, 1980. 高灵敏显色剂 5-Br-PADAP. 化学试剂 1: 52—55.
- [6] Armannsson, H., 1977. Dithizone extraction and atomic absorption spectrometry for the determination of cadmium, zinc, copper, nickel and cobalt in rocks and sediments. *Anal Chim. Acta* 88(1): 89—95.
- [7] Frank, J. W., 1958. The analytical uses of ethylenediaminetetraacetic acid. D. Van Nostrand Company, p. 232.
- [8] Grancini, G., M. B. Stievano, F. Girardi et al., 1976. The capability of neutron activation for trace element analysis in sea water and sediment samples of the Northern Adriatic Sea. *J. Radioanal. Chem.* 34(1): 65—78.
- [9] Johnson, D. A. and T. M. Flovence, 1975. A study of some pyridylazo dyestuffs as chromogenic reagents and the elucidation of the nature of their metal complex spectra. *Talanta* 22(3): 253—265.
- [10] Kurinov, A. D., A. P. Lisitsyn, V. N. Lukashin et al., 1974. Neutron-activation and spectrographic methods for determination of tracen elements in oceanic sediments. *Okeanologiya* 14(3): 555—563; *Anal. Abs.* (1976) 30: 2H17.
- [11] Ranta, R. T. T. and D. H. Loring, 1975. Multi-element analysis of silicate rocks and marine sediments by atomic absorption spectrophotometry. *At. Absorpt. Newsl.* 14(5): 117—120.

- [12] Sandell, E. B., 1959. Colorimetric determination of trace metals, third ed., Interscience Publishers, New York, p. 415.
- [13] Segar, D. A., 1973. Atom reservoir atomic absorption. Application to marine environmental samples. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 3(2): 107—119.
- [14] Wogman, N. A., H. G. Rieck, Jr. Kosorok et al., 1973. In situ activation analysis of marine sediments with Californium-252. *J. Radioanal. Chem.* 15(2): 591—600.
- [15] Гусев С. И. и Л. М. Щурова, 1966. Лиридилагосоединения как мтталло хромные индикаторы. Сообщение 3. новые агосоединения пиридинового ряда и их применение как индикаторов при котилекс-онометрическом определении висмута. *Ж. Анал. Хим.* 21 (9):1042—1049.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TRACE COBALT IN SEA-FLOOR SEDIMENTS, USING 5-Br-PADAP

Xu Baoyun Wei Yongzhen and Liu Yulan

(Qingdao Medical College)

ABSTRACT

The complex reaction of Co^{2+} ion with 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (5-Br-PADAP) in ethyl alcohol-water medium is described and a simple and sensitive spectrophotometric selective procedure for determining trace cobalt in sea-floor sediments and soils has been developed. At pH 2.5—7.0, Co^{2+} ion reacts with 5-Br-PADAP to form a blue-violet complex, the mole ratio of which is $\text{Co}:\text{R}=1:2$ as determined by continuous variation and mole ratio methods. The complex formed in acid solution has two absorption maxima at 555 and 590 nm. The molar absorptivity is $9.0 \times 10^4 \text{ mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 590nm which was used for all absorbance measurements. Beers law is obeyed for 0—6 $\mu\text{g}/25\text{ml}$. The effect of 22 foreign ions on the determination was examined. On the addition of acid (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 or H_3PO_4) to the colored solution, the selectivity of the determination can be increased. Micrograms of Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} do not interfere with the results. Milligram amounts of Fe^{3+} can be masked by the addition of Zn-EDTA. The interference of Cr (VI) and Mo (VI) can be eliminated by adding hydroxylamine hydrochloride which reduces the Cr (VI) to Cr (III) and forms colorless complex with Mo (VI). Cobalt in sea-floor sediments has been determined by proposed method with recovery of 94% and 97% and variable coefficient of 3.0% and 4.1%.