

钴-5-Br-PADNm络合物的光度性质研究及其应用

张正奇 丁义平

湖南大学化学化工系, 长沙, 410082

摘要 本文研究了钴(II)-5-Br-PADNm络合物的光度性质。在pH 5.0缓冲溶液中, 有Triton X-100存在时, Co^{2+} 与5-Br-PADNm形成1:2红色络合物, λ_{max} 为547nm, ϵ 为 $1.35 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。所提出的方法用于矿石及茶叶中Co的测定, 得到满意结果。

新近本实验室以1,3-二羟萘为偶联剂合成了十余种偶氮化合物。其中4-(2-喹啉偶氮)-1,3-二羟萘(2-QADNm)是Cu(II)的灵敏电分析试剂和光度分析试剂^[1~4], 4-(2-苯肼酸偶氮)-1,3-二羟萘(BAADNm)用于痕量Be的光度测定^[5], 4-[2-(5-溴吡啶)偶氮]-1,3-二羟萘(5-Br-PADNm)既可用于电分析试剂测定痕量Cu^[6], 也可用作Co(II)的灵敏显色剂。本文报导了Co(II)-5-Br-PADNm络合物的光度性质及其应用。在pH5.0的缓冲溶液中, 当有0.010% Triton X-100存在时, Co(II)与5-Br-PADNm形成1:2的红色络合物, 该络合物一旦形成, 十分稳定。在强酸性介质中, 其吸光度有所下降, 但选择性显著提高。用所提出的方法测定了矿石及茶叶中的痕量Co, 均得到满意结果, 方法灵敏、简便。

实验部分

一、仪器和试剂

DU-7H紫外/可见分光光度计(美国, Beckman公司); XG-125分光光度计(厦门分析仪器厂); M-821型酸度计(中山大学)。

Co(II)标准溶液(10^{-3} mol/L) 称取 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR)用50ml 0.20mol/L HCl溶解, 配制成含钴 10^{-3} mol/L 溶液, 经EDTA标定。其他浓度取此液稀释。

5-Br-PADNm乙醇溶液(10^{-3} mol/L)称取本室合成并纯化的5-Br-PADNm(含量为95%左右), 用乙醇溶解。配制 10^{-3} mol/L 溶液。

0.10% Triton X-100溶液 取适量Triton X-100配成0.10%的水溶液。

其他试剂不低于分析纯, 实验用水为去离子水。

二、实验方法

取 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 5-Br-PADNm溶液1.0ml, pH5.0的NaAc-HAc缓冲溶液2.0ml, 与0.10% Triton X-100溶液1.0ml相混合, 加入Co(II)标准溶液, 摇匀, 放置15min。然后加入1.0ml $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ 混合酸($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}=1:2:2$), 放置15min后, 稀释至10ml, 于547nm处用1.0cm比色皿以试剂为参比测量吸光度。

结果与讨论

一、络合物的吸收光谱

在pH5.0的NaAc-HAc缓冲溶液中, 当有0.010% Triton X-100存在时, Co(II)与5-Br-PADNm形成红色络合物(见图)。试剂的 λ_{max} 为410nm; Co(II)-5-Br-PADNm络合物的吸收峰在547nm, ϵ 为 $1.35 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 对比度为137nm。

二、条件试验

1. 5-Br-PADNm用量的影响 实验结

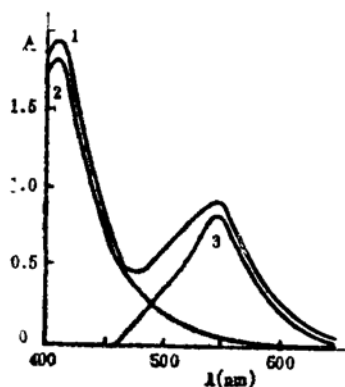


图 吸收光谱

 $[\text{Co}^{2+}] = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

1—试剂对 H_2O ; 2—络合物对 H_2O ; 3—络合物对试剂
($\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4$ 存在下)

果表明, 当 $[\text{5-Br-PADNm}]/[\text{Co}^{2+}]$ 的比值小于1时, 络合物的吸收峰位于510nm, 且灵敏度较低; 当比值大于5时, λ_{max} 为547nm。体系中5-Br-PADNm浓度在 $8.0 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 范围内吸光度值最大且稳定, 选用 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

2. Triton X-100 用量的影响在弱酸性介质中, Co(II)-5-Br-PADNm 二元络合物的摩尔吸光系数仅有 7.0×10^4 , 如果将此试液调至强酸性, 络合物明显褪色, 在 Co(II)-5-Br-PADNm 二元体系中加入 Triton X-100 后, 吸光度值增加一倍, Triton X-100 含量在0.005—0.03%范围吸光度稳定。本文选用浓度为0.01%。若再将此体系调节为强酸性, 吸光度仅略有下降。

3. 酸度和温度对络合物稳定性的影响试液的酸度影响络合物的形成和稳定性。在 Triton X-100 存在下, 形成 Co(II)-5-Br-PADNm 络合物的适宜pH值为3.0~6.0, 本方法在pH 5.0显色, 5min内可反应完全, 24h内吸光度值稳定。在pH 5.0发色5min后, 调整溶液酸度至强酸性, 吸光度值下降, 当试液中 H_2SO_4 浓度大于4.0%及 H_3PO_4 含量大于6.0%时, 吸光度降低较多。适宜酸度为2.0% H_2SO_4 —4.0% H_3PO_4 , 在此介质

中, 络合物吸光度略有下降(5%), 可稳定8h。

温度主要影响显色反应速度。温度低于5℃时, 显色时间需要20min; 高于50℃时, 几分钟即可反应完全, 但酸化后吸光度值显著降低。此现象可能因在强酸性溶液中温度升高加速 $\text{Co(II)-5-Br-PADNm-Triton X-100}$ 三元络合物分解所引起。显色反应的适宜温度为20~40℃, 本文采用室温发色10min左右, 即可酸化。

三、共存离子的影响及消除

在pH5.0时, 常见阳离子对Co的测定有干扰, 常见阴离子的允许量可达0.0010mmol。当试液酸化后, 常见阳离子的允许量显著增加。在含Co 2.0μg/10ml溶液中, 共存离子的允许量列于表1。

表 1 测定Co时共存离子的允许量

共存离子	允许量(mg)	
	pH5.0	酸化后
Al^{3+}	1.00	2.00
Ba^{2+}	1.20	2.00
Be^{2+}	0.90	1.50
Ca^{2+}	1.20	2.50
Cd^{2+}	0.020	0.500
Cu^{2+}	0.030	0.800
Fe^{3+}	0.008	0.500
Ga^{3+}	1.00	1.500
K^+	大量	大量
Mg^{2+}	1.20	2.50
Mn^{2+}	0.800	1.20
Mo(VI)	0.900	1.20
Na^+	大量	大量
Ni^{2+}	0.010	0.800
Pb^{2+}	0.100	0.900
Sb^{3+}	0.080	1.00
Sn(IV)	0.100	0.800
Cl^-	3.00	3.60
ClO_4^-	0.100	0.100
Br^-	7.50	8.00
I^-	12.0	12.00
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	3.50	4.40
柠檬酸根	6.00	9.00

四、络合物组成

用等摩尔系列法和摩尔比法测得Co(II)-5-Br-PADNm络合物中Co²⁺:5-Br-PADNm为1:2。

五、分析应用

1. 矿石中痕量Co的测定 称取矿样0.05~0.5g,用水润湿,加入1:1 HCl 15ml,在电炉上加热至样品分解,蒸至近干。继续加入1.0mol/L HCl 5ml,加热溶解盐类。冷却,转入50ml容量瓶中,稀释至刻度。过滤后,取滤液,按照实验方法进行测定。

2. 茶叶中痕量Co的测定 将茶叶在110℃烘干,研碎过筛。称取适量样品,用

4.0ml HNO₃和2.5ml HClO₄消解,继续加入4.0ml HNO₃,并煮沸15min,必要时可补加HNO₃,至完全消解,蒸至冒HClO₄烟。冷却,用5ml 0.5mol/L HCl溶解残渣,转至25ml容量瓶中,稀释至刻度。取2.0ml试液,按照实验方法测定。

校正曲线 移取0.08—1.2μg的Co标准溶液,按照实验方法测定吸光度,得校正曲线的回归方程为 $y=0.221x-0.002$ (y , 吸光度; x , μg/10ml),相关系数为0.9995。

矿石和茶叶中痕量Co的测定结果列于表2,标准加入回收率在91~106%之间。

表2 分析结果 (Co%)

样 品	原结果	本 法 结 果				标准加入回收		
		分 次 测 定		平均值		加入Co(μg)	测得Co(μg)	回收率(%)
矿 样	1	0.319	0.283 0.290	0.280 0.287	0.292 0.286			
	2	0.050	0.054 0.051	0.049 0.054	0.052 0.052			
	3	0				50.0 80.0 118.0	52.5 78.0 107.0	105 97.5 90.7
白 岩 山 茶	2.83 ^①		2.84 2.86	2.90 2.91	2.88 (ppm)	— 3.90 (ppm) 5.00 (ppm)	— 6.95 (ppm) 7.61 (ppm)	102 106 95.6
	(ppm)							

① 原子吸收法测定结果。

参 考 文 献

- 〔1〕 张正奇,俞汝勤,《中国科学》B辑,(8),810,1988。
- 〔2〕 张正奇,俞汝勤,《高等学校化学学报》,9(12),1227,1988。
- 〔3〕 Zhang Zhengqi and Yu Ruqin Chemical Journal of Chinese Universities, 4(4), 16, 1988。

〔4〕 张正奇,何凤蛟,林辉概,俞汝勤,《湖南大学学报》,16(2),103,1989。

〔5〕 张正奇,潘晓莉,林辉概,《化学试剂》,10(3),133,1988。

〔6〕 Zhang Zheng-Qi, Lin Zhao-Hui, "Studies of the polarographic behavior of Cu(II)-5-Br-PADNm Complex", Proceedings of Third Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis, F19, 1989, Beijing。

〈收稿日期:1989年10月3日〉

Spectrophotometric Characteristics of the Complex of Co with 5-Br-PADNm and Its Application

Zhang Zhengqi and Ding Yiping

(Department of Chemistry and Chemical Engineering,
Hunan University, Changsha)

The azo compound 4-(2-(5-bromo-pyridyl)azo)-1,3-dihydroxynaphthalene (5-Br-PADNm) synthesized in this laboratory has been found useful as a spectrophotometric reagent for cobalt. In pH 5.0 buffer solution containing Triton X-100 cobalt(II) forms with 5-Br-PADNm a red complex of molar ratio 1:2, the absorptivity being $1.35 \times 10^5 \text{ L/mol.cm}$ at 547nm. A spectrophotometric procedure for the determination of microamounts of cobalt has been worked out.

Key words: 5-Br-PADNm; spectrophotometry; cobalt determination