

吡啶偶氮苯二胺类化合物在光度分析中的应用*

I. 5-Br-PADAT光度测定水中微量钴

容庆新 陈惠凤 李焕然 司徒丽华
(化学系)

钴的显色剂有数十种之多,其中应用最广泛的是亚硝基酚类和吡啶偶氮类,这已有资料评述^(1,2)。但亚硝基红盐法灵敏度较低($\epsilon = 1.4 \times 10^4$, $s = 0.0042$ 微克/厘米²)。吡啶偶氮类化合物中以吡啶偶氮苯二胺类最好,不但灵敏度高,而且有很好的选择性^(3,4)。近年来国内曾详细研究5-Cl-PADAB测定钴的条件,并提出对镍、铜等干扰的消除方法⁽⁵⁻⁷⁾。

本文作者在文献⁽⁸⁾介绍的方法基础上,合成了5-(5溴-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯(简称5-Br-PADAT)。它与5-Cl-PADAB结构上的差别是:在苯环上增加一个甲基,并以溴原子代替氯。结果试剂与钴络合物的 $\Delta\lambda$ 增大,灵敏度更高,克分子吸光系数达 1.2×10^6 , $S = 0.00049$ 微克/厘米²;对镍、铜离子的允许量也较大。并试用于水、土壤和茶叶中微量钴的测定,得到较满意的结果。水样中微量钴先用氢氧化铁共沉淀,用稀酸溶解沉淀后,以焦磷酸钠掩蔽铁,可以测定水中低至0.25微克/升的钴,操作简便,重现性好。

一. 试剂与仪器

1. 5-Br-PADAT (本系分析化学教研室合成)熔点216—216.5°C(分解)(校正)
0.05%乙醇溶液。
产品元素定量分析结果**
理论值: C 47.07%, H 3.92%, N 22.88%, Br 26.12%
实验值: C 47.16%, H 4.05%, N 22.70%, Br 26.70%
2. 5-Cl-PADAB (北京化工厂产品: 0.05%乙醇溶液)。
3. 钴标准液: 称2.3851克 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于500毫升水中,用EDTA标定其准确浓度后配成工作液5微克 Co^{2+} /毫升。

* 本文曾在1980年全国分析化学论文报告会上宣读
** 元素定量分析由中国科学院北京化学研究所代做

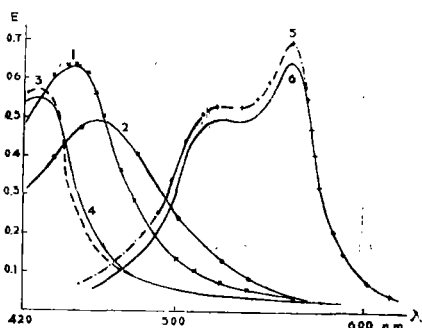
4. pH~6 醋酸盐缓冲液: 用 1M HAc 与 1M NaAc 混合。
 5. pH~8 磷酸盐缓冲液: 由 0.5M KH_2PO_4 与 0.5M Na_2HPO_4 混合。
 6. 氨水: (1:3), (1:100)
 7. 盐酸: (1:1), (1:3)
 8. 焦磷酸钠: 10% 水溶液
 9. 硫酸高铁铵: 配成 $Fe^{3+} 5mg/ml$ 。
 10. 氢氧化钠溶液 2N。
 11. 72型分光光度计、25型酸度计。
- 各种离子溶液均为 1mg/ml, 所用水均为离子交换水, 试剂为二级纯。

二. 实验方法

在 25 毫升容量瓶中加入一定量钴标准液, 5 毫升 pH~6 缓冲液, 0.5 毫升 5-Br-PADAT, 放置 5 分钟, 加入 10 毫升盐酸(1:1), 用水稀至刻度, 在 560nm 处, 2 厘米比色皿对试剂空白测量光吸收。

1. 试剂与络合物的吸收曲线

如图 1 所示: pH~6 时, 显色剂最大吸收在 442nm(曲线 1)。pH~8, 吸收峰在 456nm(曲线 2)。在 2.4M 无机酸介质中(HCl, H_3PO_4)吸收峰移至 426nm(曲线 3 和 4)。分别于 pH~6 和 pH~8 让钴络合物形成后用无机酸酸化(HCl, H_3PO_4)时, 络合物有两个吸收峰, 分别为 526nm 和 560nm(曲线 5 和 6)。但灵敏度不同, 在 pH~6 形成后调至 2.4M HCl 介质的钴络合物较灵敏(吸光度值相差 0.04)。用 unicam SP-1800 分光光度计测得试剂及络合物的最大吸收峰分别在 428 和 575nm(文献^[8]报导为 574nm)。



- 1, 5-Br-PADAT, pH~6, 以水作参比;
- 2, 5-Br-PADAT, pH~8, 以水作参比;
- 3, 5-Br-PADAT, 2.4M HCl 介质, 以水作参比;
- 4, 5-Br-PADAT, 2.4M H_3PO_4 , 以水作参比;
- 5, 先于 pH~6 让 Co^{2+} 与 5-Br-PADAT 显色, 后调至 2.4M HCl, 以试剂作参比;
- 6, 先于 pH~8 让 Co^{2+} 与 5-Br-PADAT 显色, 后调至 2.4M H_3PO_4 , 以试剂作参比。

图 1 试剂与络合物的吸收曲线

2. 溶液 pH 值对络合物形成的影响

按实验方法, 加入不同 pH 值的缓冲液 5 毫升及一定量钴标准液, 然后加入 0.5 毫升显色剂, 最后用 HCl(1:1) 酸化, 吸光值变化如图 2 所示。在 pH 4.5—10 络合物定量形成, pH > 10 时吸光值显著下降。

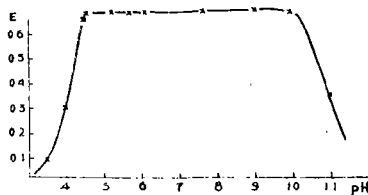


图 2 溶液 pH 值对络合物形成的影响

3. 最后显色时酸度的影响

按实验方法于 $pH \sim 6$ 让络合物生成后,加入不同量盐酸或磷酸,吸光度值随酸度变化见图3。可见溶液的酸度在1.2—4.8M范围内络合物的吸光度值不变。用盐酸与磷酸酸化的情况大致相同。

4. 显色时间和络合物稳定性

络合物显色迅速, $pH \sim 6$ 时,2分钟已完全显色。不论用盐酸或磷酸酸化,络合物都很稳定。在 $15^{\circ}C$ 以下,12小时内吸光值基本不变。温度升高时稳定性下降, $20^{\circ}C$ 时能维持6小时, $33^{\circ}C$ 时1.5小时内仍稳定。

5. 络合物组成

在2.4M盐酸和磷酸溶液中,应用等克分子系列法和等克分子比法测定络合物组成,得 $Co^{2+}:R$ 的络合比均为1:2。结果见图4及5。

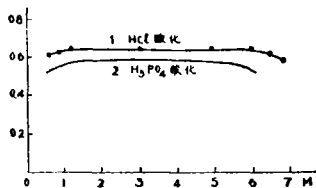


图3 酸度对显色的影响

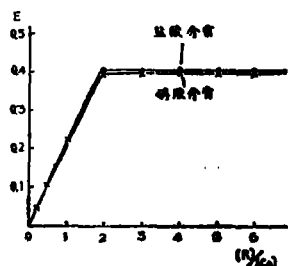


图4 克分子比法测络合物组成

$$[R] = [Co] = 9.22 \times 10^{-5} M$$

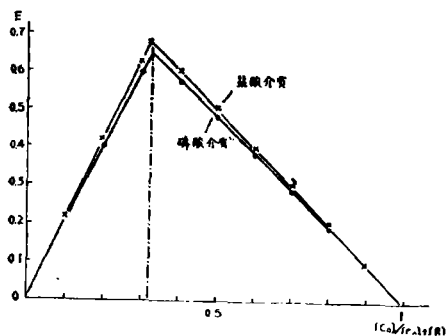


图5 克分子系列法测络合物组成

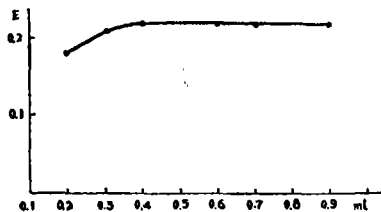


图6 试剂用量的影响

6. 显色剂及乙醇用量的影响

取一定量钴标准液(2微克 Co^{2+}),加入不同量显色剂,结果见图6。0.5毫升已经足够。如果 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 等存在时,由于这些离子消耗一定量试剂,所以要根据其存在量而适当增加试剂用量。但要注意乙醇用量,乙醇量超过3毫升(溶液总体积为25毫升)时,钴的发色受到抑制,吸光值下降。

7. 工作曲线

在50毫升容量瓶中分别加入0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0微克钴,5毫升 $pH \sim 6$ 缓冲液,1.0毫升显色剂,放置5分钟,然后加入10毫升(1:1)盐酸,并用水稀释至刻度。

在560nm下用3厘米比色皿测量吸光度, 得图7工作曲线 I。钴含量在0—5.0微克/50毫升内符合比耳定律。由此计算得 $\epsilon = 1.1 \times 10^5$ 。用unicam SP-1800 分光光度计在最大吸收波长下测得的 $\epsilon = 1.2 \times 10^5$ 。

图7的曲线 I 是用 5-Cl-PADAB 作显色剂, 操作同上。

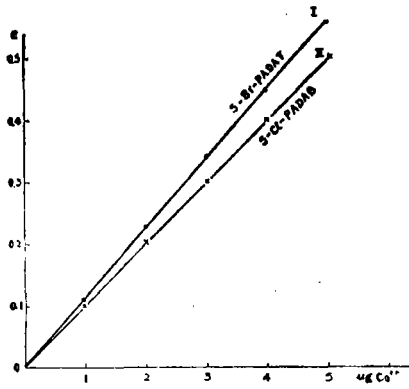


图7 工作曲线

8. 其它离子的影响

试验了二十多种阳离子, 结果与 5-Cl-PADAB 相似。10mg 的 Pb^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 都没有干扰。可以允许下列数量的外界离子存在: Ni^{2+} (1.5mg)、 Cu^{2+} (0.5mg)、 Tl^{+} (2mg)、 $Mo(V)$ (1mg)、 Mn^{2+} (0.5mg)、 Hg^{2+} (0.3mg)、 Cr^{3+} (0.3mg)、 Cd^{2+} (0.1mg)。对下列离子只允许少量存在: Au^{3+} (15 μ g)、 $Cr(VI)$ (30 μ g)、 Fe^{3+} (4 μ g)、 Fe^{2+} (6 μ g)。二价钼和亚锡离子严重干扰。

考虑用 $Fe(OH)_3$ 共沉淀富集水中微量钴, 为要消除 Fe^{3+} 的影响, 试验用焦磷酸钠掩蔽 Fe^{3+} , 过量焦磷酸钠对 Co^{2+} 无妨碍, 结果如下:

加入 Co^{2+} (μ g)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
加 Fe^{3+} (mg)	5	10	20	30	40	50	60	70
10% 焦磷酸钠 (ml)	0.5	1.5	3.5	5.5	6.5	11	14	16
测得 Co^{2+} (μ g)	1.99	2.00	1.98	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

阴离子中 20mg 的酒石酸根、柠檬酸根、偏硼酸根、草酸根和氟离子都没有妨碍。 CN^- 、 S^{2-} 、 NO_2^- 和 EDTA 有干扰。将试液酸化 ($pH < 1$) 并加过氧化氢煮沸 15 分钟可以消除少量 CN^- ($< 30\mu$ g) 和 S^{2-} ($< 20\mu$ g) 的影响。

5-Br-PADAT 与 5-Cl-PADAB 对某些离子的选择性比较于下 (用同浓度及同数量的显色剂):

离子	5-Br-PADAT 的允许量	5-Cl-PADAB 的允许量
Cu^{2+} (室温下显色)	0.5 mg	0.01 mg
Cu^{2+} (沸水浴上加热显色)	0.5 mg	2.0 mg
Ni^{2+} (室温下显色)	1.5 mg	0.1 mg
Ni^{2+} (沸水浴上加热显色)	5 mg	4 mg
$Cr(VI)$	0.03 mg	严重干扰
Cr^{3+}	0.3 mg	稍有干扰

应用部分——水中微量钴的测定

一、河水、自来水、废水中微量钴的测定方法

取水样500毫升(采样后用盐酸酸化至 $pH \sim 1$ ^[注一]),加1毫升30%过氧化氢,煮沸15分钟。加25mg Fe^{3+} ,再煮沸5分钟。过滤入800毫升烧杯中,加热至近沸,用2N NaOH中和至 $Fe(OH)_3$ 沉淀刚刚出现($pH \sim 2$),继加入(1:3)氨水5毫升,此时 pH 约在8.5—9.0间^[注二]。放置约15分钟让 $Fe(OH)_3$ 沉降^[注三],倾注,过滤。沉淀用(1:100)氨水洗涤二次。将漏斗中的 $Fe(OH)_3$ 用10毫升热的3N HCl溶入50毫升容量瓶中,并用少量0.1N HCl洗滤纸至无色。滴加氨水(1:3)中和至 $Fe(OH)_3$ 沉淀刚出现,加稀HCl(1:3)2~3滴使沉淀消失。加5毫升 $pH \sim 6$ 醋酸盐缓冲液,此时溶液呈醋酸铁的棕红色,再加入8毫升焦磷酸钠(10%溶液)^[注四],1.0毫升5-Br-PADAT或5-Cl-PADAB试剂溶液。放置5分钟,加入10毫升(1:1)HCl,最后用水稀释至刻度。在560nm处以3厘米比色皿对25mg Fe^{3+} 空白进行测量。

取500毫升离子交换水,分别加入一定量的钴标准液(1.0、2.0、3.0、4.0、5.0微克),经过氢氧化铁共沉淀后分别用5-Br-PADAT和5-Cl-PADAB显色,结果与图7中曲线I和II基本相同。

二、共沉淀条件的确定

据文献^[9]报导,用同位素示踪法(小体积试验)确定用氢氧化铁共沉淀钴的 pH 范围是7.9—9.7。本文用大体积重复这个条件试验如下:取一定量钴的水溶液500毫升,用盐酸将溶液酸化($pH \sim 1$),煮沸,加入25mg Fe^{3+} ,用氨水分别调至不同 pH 值,以后按应用部分测定方法(一)测定钴的含量。实验证明,在 pH 7.8—9.5范围内,钴的回收接近100% (见图8)。用氢氧化钠沉淀氢氧化铁富集钴的 pH 范围与用氨水相似。考虑铵盐浓度对钴共沉淀完全程度的影响(铵盐浓度不应超过0.22M^[10]),故在实际应用时先以氢氧化钠中和大部分的酸至刚出现 $Fe(OH)_3$ 沉淀,然后再加入一定量体积的稀氨水。

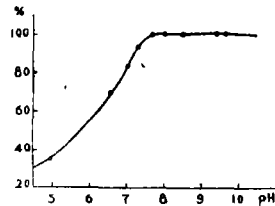


图8 $Fe(OH)_3$ 富集 Co^{2+} 的 pH 范围

三、水样分析结果

取各种水样进行分析,结果见表2。同时进行回收试验,结果亦列于表2中。钴的

[注一] 水样用硝酸酸化则测定结果偏低。

[注二] 实验中发现大量铵盐存在使回收率降低,故先用2N NaOH中和。

[注三] 实验时曾让沉淀放置18小时,结果与放置15分钟的一致。

[注四] 若出现白色混浊,说明 pH 值过低,可滴加氨水(1:3)溶解,溶液若为黄色,此为焦磷酸铁络合物在较高 pH 所呈现的颜色,可滴加稀盐酸使其褪去。

回收率都在90%以上。

精密度试验：取钢铁厂废水六份，按上述步骤进行分析，测得结果如下：

(1)0.65 μg 、(2)0.65 μg 、(3)0.64 μg 、(4)0.65 μg 、(5)0.64 μg 、(6)0.65 μg 。

平均值 = 0.65 μg

标准偏差 = ± 0.006

表2 水样分析结果

水 样	加入钴(μg)	测 得 值		回 收 率 %	备 注
		吸光度	Co ²⁺ (μg)		
中山大学自来水	—	0.023	0.20	—	用5-Br-PADAT显色
	—	0.025	0.22	—	
	2.00	0.233	2.08	94.1	
	2.00	0.238	2.12	95.9	
广州造船厂水样	—	0.053	0.48	—	用5-Br-PADAT 显色
	—	0.054	0.48	—	
	2.00	0.270	2.40	96.8	
	2.00	0.280	2.48	100	
	—	0.050	0.50	—	用5-Cl-PADAB 显色
	—	0.051	0.51	—	
	2.00	0.249	2.51	100	
	2.00	0.244	2.46	98	
珠江河水	—	0.048	0.42	—	用5-Br-PADAT 显色
	1.00	0.165	1.50	105.6	
	2.00	0.255	2.28	94.2	
	3.00	0.391	3.53	103.2	

参 考 文 献

- [1] 吴桂生, 理化检验(化学分册), 1975, 4—5, 31.
- [2] 朱盈权, 理化检验(化学分册), 1975, 4—5, 36.
- [3] Shibata, S., *Anal. Chim. Acta*, 55 (1971), 231.
- [4] 柴田正三等, 分析化学(日), 23 (1974), 1412.
- [5] 孙龄高、周以华、刘烽, 分析化学, 1 (1973), 31.
- [6] 吴桂生等, 分析化学, 1 (1973), 36.
- [7] 蔣月瓊等, 全国岩石分析经验交流文集, 1976, 67.
- [9] Shibata, S., *Anal. Chim. Acta*, 73 (1974), 107.
- [8] Strohal P., D. Nöthig-Hus., *Mikrochim. Acta*, 1974, 899.
- [10] Werner Schulze., *Z. Anal. Chem.*, 241 (1968), 207.

Spectrophotometric Study of Pyridylazo Diaminotoluene and its Derivatives as Analytical Reagents

I. Spectrophotometric Determination of Cobalt in Water with 5-Br-PADAT

Rong Qingxin Chen Huifeng Li Huanran Situ Lihua

Abstract

5-[(5-Bromo-2-pyridyl) azo]-2,4-diaminotoluene (5-Br-PADAT) is a highly sensitive and selective reagent for cobalt. Its molar absorptivity is 1.2×10^5 at 575nm. Many common metal ions such as Cu^{2+} (0.5mg), Ni^{2+} (1.5mg), Cd^{2+} (0.1mg), Hg^{2+} (0.3mg), Cr^{3+} (0.3mg), Zn^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , alkali earths (10mg) do not interfere. Large amount of Fe^{3+} (<70mg) can be masked by sodium pyrophosphate. Thus it is superior than 5-Cl-PADAB.

A new method for the determination of cobalt in water is described. Cobalt is first co-precipitated by ferric hydroxide. After dissolving the precipitate in dilute HCl, the acidity of the solution is adjusted to pH~6, sodium pyrophosphate and 5-Br-PADAT are added, then the solution is acidified to 1.2M HCl, and the absorptivity is measured. Cobalt in water as low as $0.25\mu\text{g}/1$ can be determined.