

文章编号: 0254-5357(2010)04-0472-03

新试剂 2-(5-碘-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺 分光光度法测定矿石中的钴

韩 权^{1,2}, 霍燕燕¹, 陈国珍², 杨 娜², 杨晓慧¹

(1. 西安文理学院化学系, 陕西 西安 710065;

2. 陕西师范大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 716061)

摘要: 对新试剂 2-(5-碘-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺(5-I-PADMA)与钴(II)的显色反应进行试验。结果表明,在 pH 为 4.2~9.2 时,钴(II)与试剂形成 1:2 红紫色配合物,配合物有两个吸收峰,分别位于 554 nm 和 602 nm 处;钴配合物形成后非常稳定,当以无机酸酸化,由于质子化作用,配合物转化成另一种具有较高吸收特性绿蓝色稳定的双质子化型体,其吸收峰分别红移至 568 nm 和 614 nm,适宜的酸浓度范围分别为:0.3~7.0 mol/L 盐酸、0.3~6.0 mol/L 高氯酸、0.3~4.2 mol/L 硫酸和 0.7~7.3 mol/L 磷酸。配合物表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{614\text{ nm}}$ 为 $1.21 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。钴含量在 0~0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 内遵循比尔定律。方法简便,快速,且具有良好的选择性,已成功应用于矿样中微量钴的测定,结果满意。

关键词: 2-(5-碘-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺; 钴; 矿石; 分光光度法

中图分类号: O657.3; O614.812; P575.4

文献标识码: B

Spectrophotometric Determination of Cobalt in Ores with a New Reagent 2-(5-Iodine-2-Pyridylazo)-5-Dimethylaminoaniline

HAN Quan^{1,2}, HUO Yan-yan¹, CHEN Guo-zhen², YANG Na², YANG Xiao-hui¹

(1. Department of Chemistry, Xi'an University of Arts and Science, Xi'an 710065, China;

2. School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710061, China)

Abstract: High sensitive color reaction of a new reagent of 2-(5-iodine-2-pyridylazo)-5-dimethylaminoaniline (5-I-PADMA) with cobalt (II) has been studied. In pH 4.2~9.2 medium, 5-I-PADMA reacts with cobalt (II) to form a violet-red complex exhibiting two absorption peaks at 554 nm and 602 nm respectively. This complex can be changed into another stable blue-green diproton species after acidification with mineral acids, and the two absorption peaks shift to 568 nm and 614 nm respectively. This species possesses a higher absorption characteristic. The optimal acidification conditions were found to be 0.3~7.0 mol/L HCl, 0.3~6.0 mol/L HClO₄, 0.3~4.2 mol/L H₂SO₄ and 0.7~7.3 mol/L H₃PO₄, respectively. The apparent molar absorptivity $\epsilon_{614\text{ nm}}$ is $1.21 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. Beer's law is obeyed in the range of 0~0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ for Co. The method provides high sensitivity, high selectivity and less interference. The method has been successfully applied to the determination of cobalt in ores with satisfactory results.

Key words: 2-(5-iodine-2-pyridylazo)-5-dimethylaminoaniline; cobalt; ore; spectrophotometry

钴属稀有元素,在地壳中的含量仅占到 0.003%。钴在自然界中广泛存在,分布较广,多为伴生矿。在工业上,钴是一种重要的战略金属,主要应用在超耐热硬质合金冶炼、锂电池制造和石油脱硫硫的催化剂制备等领域;在生命科学和环境科学方面,钴还是人体不可缺少的微量元素之一,它参与蛋白质的合成、叶酸的储存、硫醇酶的活化以及髓磷脂的形成,对肝脏和神经系统的功能及红细胞的形成有重要作用,同时,钴又是环境中重要的重金属污染物之一,其污染会给人类健康和生存带来威胁。因此,研究钴的测定方法具有现实意义。

目前钴的测定方法主要有光度法^[1]、原子吸收光谱

法^[2-4]、原子发射光谱法^[5]、极谱法^[6-7]、色谱法^[8]和质谱法^[9]等,其中光度法因具有简便、快速等特点,在常规分析中广泛应用,这也促进了钴显色剂的研制^[10-17]。吡啶偶氮类试剂是一类重要的分析试剂,其中偶氮基邻位为-NH₂的吡啶偶氮胺试剂,如商品试剂 5-Cl-PADAB^[18],因其分子结构中的配位原子均为氮原子,仅能与亲氮金属离子反应,且与钴形成配合物的稳定性很高,可在近中性条件下显色,再提高酸度(配合物质子化颜色加深)后于强性介质测定,因而具有很高的选择性和灵敏度,受到人们的重视^[1,18]。为了改善灵敏度和选择性,人们在吡啶环上先后引入的取代基有:氟^[19]、氯^[17,20-21]、溴^[22]、甲基和硝

收稿日期: 2009-09-15; 修订日期: 2010-01-02

基金项目: 西安市科技计划项目资助(CXY09015-5)

作者简介: 韩权(1963-),男,陕西西安市人,教授,博士,主要从事现代光谱分析研究工作。E-mail: xahquan@hotmail.com。

基^[1,23],但尚未见到碘代吡啶偶氮类试剂合成及其应用报道。因此,本文在吡啶环上引入碘原子,利用新合成的碘代吡啶偶氮类新试剂5-(5-碘-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺(5-I-PADMA)为显色剂,建立了一个测定钴的新方法。本方法是目前测定钴的高灵敏度显色体系之一,且选择性良好,应用于矿样中钴的测定,结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

TU-1810 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);T6 新世纪紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);pHS-2C 型酸度计(上海雷磁仪器厂);AE-45SM 电子天平(日本岛津公司)。

Co 标准储备溶液:按常规方法^[1]配制 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Co 标准储备溶液,用时根据需要加水稀释。

5-I-PADMA-乙醇溶液:1.0 $\times 10^{-3}$ mol/L。5-I-PADMA 合成及提纯方法将另文报道。

HAc-NaAc 缓冲溶液:pH 4.8,由 0.25 mol/L HAc 和 0.25 mol/L NaAc 溶液混合配制,用酸度计校正。

所用试剂除特别说明外,均为分析纯。实验用水为蒸馏水,再经 Simplicity185 型离子交换纯水器交换提纯。

1.2 实验方法

于 10 mL 比色管中,加入 2 μg 的 Co 标准溶液、2.0 mL pH 4.8 的 HAc-NaAc 缓冲溶液、0.5 mL 1.0 $\times 10^{-3}$ mol/L 5-I-PADMA-乙醇溶液,再加 2.0 mL 6 mol/L HClO_4 ,用水稀释至刻度,摇匀。用 1 cm 比色皿,在紫外可见分光光度计上,于波长 614 nm 处,以试剂空白作参比,测量吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按照实验方法,在紫外可见分光光度计上,分别绘制试剂和配合物的吸收光谱。由图 1 吸收光谱可知,在 pH 4.8 的 HAc-NaAc 缓冲体系中,试剂的最大吸收峰位于 461 nm 处,配合物有两个吸收峰,分别位于 554 nm 和 602 nm 处。当用 HClO_4 酸化后,试剂的最大吸收峰蓝移至 441 nm,配合物的两个吸收峰分别红移至 568 nm 和 614 nm 处。实验选择 614 nm 为测定波长,不仅试剂空白的吸收甚微,且测定的灵敏度高。

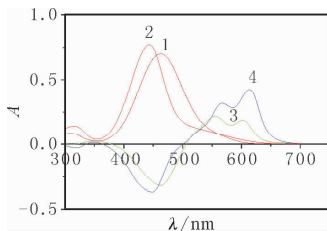


图 1 吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of Co

- 1—试剂空白对水,pH 4.8, $c(5-I-PADAT) = 2.0 \times 10^{-5}$ mol/L;
- 2—试剂空白对水,1.2 mol/L HClO_4 , $c(5-I-PADAT) = 2.0 \times 10^{-5}$ mol/L;
- 3—配合物对试剂空白,pH 4.8, $\rho(\text{Co}) = 0.2$ $\mu\text{g}/\text{mL}$;
- 4—配合物对试剂空白,1.2 mol/L HClO_4 , $\rho(\text{Co}) = 0.2$ $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.2 显色酸度及介质

研究了 Co(II) 与试剂在不同酸度下的显色情况,结果

表明,在室温下,Co(II) 与试剂在 pH 为 4.2~9.2 时可定量反应。配合物一旦形成就非常稳定,加入强酸可使配合物转化为另一种蓝色的双质子化型体,使测定的选择性和灵敏度大大地提高。为此试验了 HCl 、 HClO_4 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 浓度对配合物吸光度的影响,结果表明,配合物在 0.3~7.0 mol/L HCl 、0.3~6.0 mol/L HClO_4 、0.3~4.2 mol/L H_2SO_4 和 0.7~7.3 mol/L H_3PO_4 溶液中,具有最大且恒定的吸光度。与 H_2SO_4 和 H_3PO_4 相比, HClO_4 和 HCl 仅与少数金属离子形成难溶盐。实验选用 pH 4.8 的 HAc-NaAc 缓冲体系作为显色酸度条件,1.2 mol/L HClO_4 为测定介质。

2.3 显色剂用量

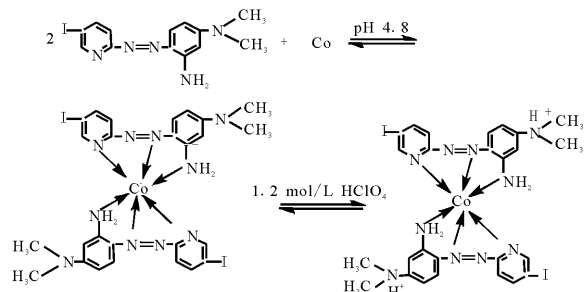
对于 2.0 μg 的 Co(II),当 1.0 $\times 10^{-3}$ mol/L 的 5-I-PADMA 溶液用量 ≥ 0.2 mL 时,可使吸光度最大且恒定。实验选用 0.5 mL 显色剂。

2.4 显色时间及配合物稳定性

在室温下,Co(II) 与 5-I-PADMA 反应瞬间完成,吸光度达最大。配合物在 1.2 mol/L HClO_4 介质中至少可稳定 48 h。

2.5 配合物的组成

采用摩尔比法和等摩尔连续变化法测得配合物中 Co(II) 与 5-I-PADMA 的摩尔比均为 1:2。根据文献[12-13],对同类试剂(母体结构相对,仅取代基不同)钴配合物的研究结果,作者推测显色反应和配合物的结构(省略 Co 的电荷)如下:



2.6 标准曲线及灵敏度

按照实验方法绘制标准曲线。结果表明,Co 的浓度在 0~0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 内符合比尔定律。其线性回归方程为: $A = 1.886\rho$, 式中 A 为吸光度, ρ 为 Co 的浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$),相关系数 $r = 0.9996$,由标准曲线斜率求得配合物的表观摩尔吸光系数 $\varepsilon = 1.21 \times 10^5$ L/(mol·cm)。

2.7 共存离子的影响

在实验条件下,分别研究了多种阴、阳离子对测定的干扰情况。结果表明,对 2.0 μg Co(II),当吸光度改变不超过 $\pm 5\%$ 时,共存离子的允许量(μg)为: Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 $\text{As}(\text{V})$ 、 $\text{Rh}(\text{III})$ 2×10^4 (这些离子均未做最大允许量)、 Zn^{2+} 、 $\text{Cr}(\text{III})$ 、 $\text{La}(\text{III})$ 1×10^4 、 Li^+ 3.5×10^3 、 $\text{Al}(\text{III})$ 1×10^3 、 $\text{Zr}(\text{IV})$ 200、 $\text{Ru}(\text{III})$ 、 $\text{Sn}(\text{IV})$ 100、 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Sb}(\text{III})$ 50、 Hg_2^{2+} 、 $\text{V}(\text{V})$ 30、 Ni^{2+} 、 $\text{Ce}(\text{IV})$ 、 $\text{Mo}(\text{VI})$ 20、 Cu^{2+} 、 $\text{Bi}(\text{III})$ 、 $\text{W}(\text{VI})$ 、 $\text{Pt}(\text{IV})$ 、 $\text{Ir}(\text{III})$ 、 Ag^+ 、 $\text{Au}(\text{III})$ 10、 $\text{Os}(\text{IV})$ 2、 Pd^{2+} 0.1、 F^- 1.5×10^5 、 Cl^- 、 NO_3^- 5×10^4 、 SO_4^{2-} 2×10^4 、 I^- 1×10^3 、硫脲 7×10^4 、焦磷酸钠 4×10^4 、酒石酸 2×10^3 、柠檬酸钠 400。

加3 mL 50 g/L NaF 溶液或1 mL 40 g/L 焦磷酸钠溶液,可使 Fe(III) 的允许量分别提高至 $1.5 \times 10^3 \mu\text{g}$ 和 $3 \times 10^3 \mu\text{g}$;加1 mL 50 g/L 硫脲溶液,可使 Cu^{2+} 和 Pd^{2+} 的允许量分别提高至 100 μg 和 1 μg 。可见,本法具有良好的选择性,是目前测定 Co 的高选择性显色体系之一。

3 矿样中钴的测定

称取 0.3000 g 矿样(西北有色地质研究所试样加工厂提供)于 250 mL 烧杯中,加 15 mL 浓 HCl,加热溶解,再加 10 mL HNO_3 和 0.5 g NH_4F ,继续加热至试样完全分解,加 5 mL H_2SO_4 ,加热至 SO_3 白烟即将冒尽,冷却,加水煮沸使可溶盐溶解,冷却,转入 100 mL 容量瓶中,用水定容。取一定量上述试液于 25 mL 容量瓶中,加 1 mL 40 g/L 焦磷酸钠溶液,以下按实验方法测定,Co 的结果见表 1。

表 1 矿样中钴的测定^①

Table 1 Analytical results of Co in ore samples

样品	测定值 $w(\text{Co})$				平均值	相对标准偏差 RSD/%
	火焰原子吸收光谱法	本法				
矿样	0.217	0.218	0.222	0.216	0.219	1.59
		0.215	0.220	0.224		
陕南镍矿	876	851	880	870	872	1.88
		851	856	884		

① 矿样 Co 含量测定值单位为%,陕南镍矿 Co 含量测定值单位为 g/t 。

4 参考文献

- [1] 杨晓慧,韩权,李海维. 4-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯的合成及其与钴的显色反应[J]. 冶金分析, 2008,28(4):23-26.
- [2] Yamini Y, Hosseini M H, Morsali A. Solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of zinc and cobalt ions in water samples [J]. *Mikrochimica Acta*, 2004,146:67-72.
- [3] Baghban N, Shabani A M H, Dadfarnia S, Jafari A A. Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of cobalt after cloud point extraction as 2-[(2-mercaptophenylimino) methyl] phenol complex [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2009,20(5):832-838.
- [4] El-Defrawy M M M, Posta J, Beck M T. Elimination of the interfering effects of ligands in the determination of cobalt by atomic absorption spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1980,115:155-161.
- [5] Rao K S, Balaji T, Rao T P, Babu Y, Naidu G R K. Determination of iron, cobalt, nickel, manganese, zinc, copper, cadmium and lead in human hair by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta: Part B*, 2002,57(8):1333-1338.
- [6] 杜芳艳,郑保炜,张亚. 钴(II)与3-噻唑偶氮-氨基苯酚生成的络合物的极谱吸附波[J]. 理化检验:化学分册,2008,44(3):255-257.
- [7] 刘彬,孙家娟,王晓玲,杨连玲,赵群会. 钴(II)与5-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯络合物吸附波及其应用[J]. 分析测试学报,2003,22(1):48-51.
- [8] Khuhawar M Y, Laniwani S N. High performance liquid chromatographic liquid chromatographic separation and UV determination of cobalt, copper iron and platinum in pharmaceutical preparation using bis (isovalerylaceton) ethylenedimine as complexing reagent [J]. *Mikrochimica Acta*, 1998,129:65-70.
- [9] Barany E, Bergdahl I A, Bratteby L E, Lundh T, Samuelson G, Schütz A, Skerfving S, Oskarsson A. Trace element levels in whole blood and serum from Swedish adolescents [J]. *Science of the Total Environment*, 2002,286(1-3):129-141.
- [10] 李俊,张兆威,张华山. meso-四(3-氯-4-磺酸苯基)卟啉与钴(II)显色反应的光度法研究[J]. 分析科学学报,2001,17(5):387-390.
- [11] 汤福隆,王莉红. meso-四(2-氨基-5-磺酸苯基)卟啉的合成及其与钴显色反应的研究[J]. 化学试剂,1993,15(6):324-326.
- [12] 周能,赵书林,李舒婷. 1-(6-硝基-2-苯并噻唑)-3-(5-溴-8-噻啉)-三氮烯与钴(II)的高灵敏显色反应及其应用[J]. 分析实验室,2007,26(3):66-68.
- [13] 章汝平,何立芳,蔡玲燕. 1-(5-硝基-3-苯并异噻唑)-3-[4-(苯基偶氮)苯基]-三氮烯的合成及其与钴的显色反应[J]. 冶金分析,2006,26(5):48-50.
- [14] 杨明华,王智敏,张春牛,王慕华. 1-(6-硝基-2-苯并噻唑)-3-(4-硝基苯)-三氮烯与钴的显色反应[J]. 浙江师范大学学报:自然科学版,2004,27(3):265-267.
- [15] Li Z, Guanyu Y, Wang B, Jiang C, Yin G. Study of 2-(2-quinolinylazo)-5-dimethylamino-benzoic acid as a new chromogenic reagent for the spectrophotometric determination of cobalt [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002,374(7):1318-1324.
- [16] Zyryanov A B, Baykov A A. Determination of Mn(II) and Co(II) with arsenazo (III) [J]. *Biochemistry*, 2002,67(6):635-639.
- [17] 刘彬,孙家娟. 吡啶偶氮类试剂在分析化学中的应用进展[J]. 冶金分析,2001,21(5):36-44.
- [18] Shibata S, Furukawa M, Goto K. Spectrophotometric studies on the reaction of cobalt with 4-(2-pyridylazo)-1,3-diaminobenzene and its halogen derivatives [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1974,71(1):85-96.
- [19] 韩权,李娟,杨晓慧,单露,霍燕燕. 5-(5-氟-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯的合成及其与钼的显色反应[J]. 岩矿测试,2009,28(10):491-493.
- [20] 韩权,吴启勋. 2-(3,5-二氯-2-偶氮吡啶)-5-二甲氨基苯胺与钴显色反应研究及其应用[J]. 化学试剂,1992,14(4):241-242.
- [21] Shibata S, Furukawa M, Kamata E. Syntheses and spectrophotometric studies of 5-(2-pyridyl-azo)-2,4-diaminotoluene and its derivatives as analytical reagents: Spectrophotometric determination of cobalt with 5-[(3,5-dichloro-2-pyridyl)azo]-2,4-diaminotoluene [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1974,73:107-118.
- [22] Kiss E. Pyridylazo-diaminobenzenes as reagents for cobalt: Spectrophotometric determination of cobalt in silicates and meteorites [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1973,66(3):385-396.
- [23] 刘彬,张光,张小玲. 新显色剂 5-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯与钴高灵敏显色反应的研究[J]. 分析化学,1995,23(8):981.