

β -环糊精存在下 5-Br-PADAP 分光光度法测定微量钴

苏 剑 雄

(应用化学系)

摘要 本文在 β -环糊精(简称 β -CD)存在下,Co(Ⅱ)与5-Br-PADAP显色反应形成紫红色包含络合物,最大吸收波长在584nm处, $\epsilon_{584}=9.43 \times 10^4$,Co(Ⅱ)的浓度在0—0.60 $\mu\text{g ml}^{-1}$ 遵守比耳定律.方法准确、简便和快速,用于天然水样微量钴测定,结果满意.

关键词 β -环糊精,分光光度法,钴

0 前言

环糊精(cyclodextrin)是一种大环碳水化合物分子,是由数个葡萄糖分子组成,常见有 α -CD、 β -CD或 γ -CD三种,分别由6,7或8个葡萄糖单体排列结合成为圆环结构.其圆环内腔直径分别为5Å,8Å或10Å,从环糊精结构看,分子具有一定大小的内腔,可与尺寸适宜的极性较小的分子形成包含物后,具有环外亲水环内憎水的性质.因此,可以利用环糊精对一些难溶金属络合物具有乳化,增溶作用,从而可在水相直接吸光度法测定,环糊精的包含作用在色谱分析和发光分析方面的研究最引人注目^[1],但迄今尚鲜见应用于吸光度法的报道.考虑到,钴的测定是环境背景值研究和环境监测的重要项目之一,目前吸光度法存在灵敏度不足,但该法仪器简单,易于普及,仍是环境监测的主要分析手段.在非离子表面活性剂存在下,用5-Br-PADAP作显色剂测定钴已有报道^[2,3],但很鲜用于水质监测.本文提出利用富集倍数高的固体吸附剂的巯基棉富集,在 β -环糊精(简称 β -CD)存在下,利用 β -CD的亲水性和增溶作用,Co(Ⅱ)-5Br-PADP与 β -CD形成包含物,从而可在水相中直接进行吸光度法测定,并提高了灵敏度和选择性,迄今未见报道.另外本文作者在操作过程中,采用微沸水浴中进行显色反应,需时约2—3min,就可达到吸光度最大且稳定,从而提高了分析速度,本方法用于天然水中微量钴的测定,结果满意.

本文1990-09-15收到.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

(1) 钴标准溶液, 准确称取 Co_2O_3 0.7036g 于烧杯中, 加入少量水, 加浓 H_2SO_4 30ml, 加热溶解后, 转入 500ml 容量瓶中, 用水定容, 摇匀, 备用。每 ml 含钴 1.0mg, 临时使用时逐级稀释。(2) 5-Br-PADAP (5-溴-(2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚) 0.1% 乙醇溶液。(3) $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液, 称 80g NH_4Cl 于烧杯中, 加少量水溶解, 加浓氨水 10ml, 稀释至 1000ml, 搅匀, 在 pHs-2 型酸度计校正 $\text{pH}=9$ 。(4) β -环糊精 (β -CD) (化学纯) 1% 水溶液 (配制时, 出现混浊时须过滤)。(5) 巯基棉制备方法见文[4]。(6) 0.0300mol/L HCl 溶液, 按常规酸碱滴定法标定。(7) 721-2 型分光光度计; pHs-2 型酸度计。以上试剂规格除标明外均用分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

(1) 准确吸取 5.0 μg Co(II) 标准液于 25ml 容量瓶中, 加少量水和 0.2% 对硝基苯酚指示剂 1 滴, 用稀碱中和至溶液呈淡黄色 (弱碱性), 依次加入: 4mol/L H_3PO_4 1.0ml, 1% 环糊精溶液 3ml, 摇匀; 0.1% 5-Br-PADAP 乙醇溶液 2.5ml, 摇匀显色后, 置于微沸的水浴锅中 5min, 立即冷却至室温; 10mol/L H_2SO_4 溶液 3.0ml, 用水定容, 摇匀, 放置 5min 后, 在波长 584nm 处, 用 1cm 比色皿, 以试剂空白作参比, 测量吸光度。

(2) 巯基棉富集装置与操作。用内径 6mm 长约 100—120mm 玻璃管, 一端拉成细长约 1.5mm, 口径约为 1.5mm, 内装 0.1g 巯基棉, 松紧适度, 用橡皮管接在分液漏斗下端, 准确吸取 5.0 μg Co(II) 标准溶液于烧杯中, 加入 100ml 水, 1% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 2.0ml, 2% 酒石酸钾钠 10ml, 用稀 NaOH 调至溶液 $\text{pH}=9$, 加入 $\text{pH}=9$ $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液 10ml, 搅匀, 作为待富集液, 用少量水浸泡巯基棉管 30min 后, 将水挤干, 0.0300mol/L HCl 溶液 10ml 分二次各泡 5min, 挤干, 少量水洗至呈中性 (用广泛 pH 试纸检验), 将待富集溶液转入分液漏斗内, 流速 2—3ml min^{-1} , 交换完后, 用流出液少量洗涤烧杯和分液漏斗, 挤干, 用 0.0300mol/L HCl 溶液 5ml 洗脱 (先浸泡 2—3min), 流速为 1—2ml min^{-1} , 洗脱液收集于 25ml 容量瓶中, 按实验方法进行吸光度测定。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按实验方法, 以水或试剂空白作参比, 分别测定试剂空白和络合物的吸收光谱, 实验结果由图 1 可见, 试剂空白最大的吸收波长在 450nm 处, 络合物最大吸收波长在 584nm 处, 其对比度 $\Delta\lambda=134\text{nm}$ 。

2.2 酸度的影响

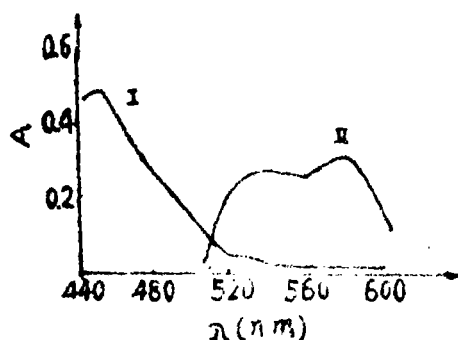


图1 吸收光谱

I —— 试剂空白对水的吸收光谱;

II —— 络合物对试剂空白的吸收光谱

(1)用4mol/L H_3PO_4 显色反应,实验结果表明,磷酸用量在0.3—3.8ml,吸光度最大且恒定,选择1.0ml作显色反应酸度用量。(2)显色完全后,再用 H_2SO_4 提高体系酸度时,使 $Cu(I)$ 、 $Zu(I)$ 、 $Pb(I)$ 和 $Cd(I)$ 等离子存在的允许量都有较大幅度增加,因而提高了钴络合物选择性,实验结果表明,用10mol/L H_2SO_4 用量在1.0—6.0ml吸光度最大且恒定,此时增加的酸度为0.40—2.4mol/L,选用3.0ml作测定用量。

2.3 显色剂5-Br-PADAP乙醇溶液用量的影响

按实验方法,改变5-Br-PADAP乙醇溶液用量,实验结果表明,当用量在2.0—5.0ml时吸光度最大且恒定,选用2.5ml作为测定用量。

2.4 β -环糊精(β -CD)用量的影响

按实验方法,改变 β -CD用量,实验结果表明, β -CD用量在0.5—3.5ml时吸光度恒定,选用3.0ml作测定用量。

2.5 络合物的稳定性

按实验方法,测定络合物吸光度与时间变化的关系,实验结果表明,络合物在4h内吸光度恒定。

2.6 工作曲线和灵敏度

按实验方法绘制工作曲线,实验结果见图2。由图中可见,钴的浓度在0—0.60 $\mu g/ml$ 符合比耳定律、表现摩尔吸光系数 $\epsilon_{max}=9.43 \times 10^4$ 。

2.7 共存离子的影响与消除

对海水中常见的金属离子、结合巯基棉的吸附与洗脱性质(4)并按实验方法,予以消除。在5.0 μg $Co(I)$ 存在下,可允许离子的含量(以 μg 计)有 $Cu(I)$ 560, $Pb(I)$ 50, $Zn(I)$ 3000, $Cd(I)$ 500, $Ni(I)$ 660, $Mn(I)$ 3000, $Cr(III)$ 250, $Ti(N)$ 15, $Bi(III)$ 15, $Si(N)$ 50, $Al(III)$ 150, $Fe(III)$ 200, $Ca(I)$ 1500, $Mg(I)$ 1500和大量的 $K(I)$ 、 $Na(I)$ 及 $NH_4(I)$ 存在均不影响测定(未做最大允许量)。

3 应用部分

(1)水样预处理:取水库水(和海水)水样,分别用盐酸酸化至pH值约为1,经过滤后收集于塑料瓶内,置于水箱里保存。

(2)分别吸取预处理过的水库水和海水水样若干份,每份200ml于烧杯中,按实验方法,以平行操作空白作参比,测量吸光度,结果见表1。

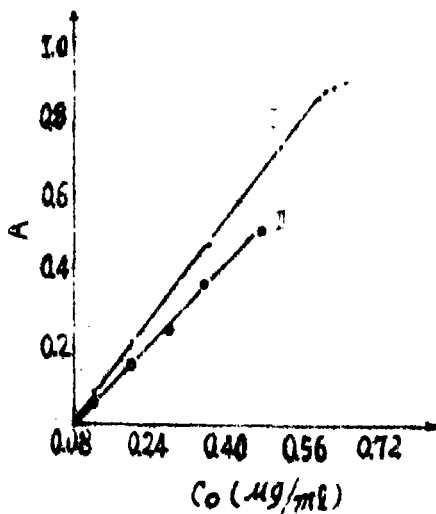


图2 钴的工作曲线
I —— 未经巯基棉, II —— 经过巯基棉

表1 水库水和海水水样钴的测定及其回收率

样 品	取样量	平行试样份数	钴的测得值(μg)	钴的加入量(μg)	钴的测得量(μg)	回收率(%)		
水库水	200ml	5	未检出	0	2.03	102		
					2.00	100		
					1.98	99		
					1.98	99		
					1.96	98		
					7.13	102		
		5	7.0	7.06	101			
				6.98	99.7			
				6.98	99.7			
				6.98	99.7			
				5	未检出	0	2.06	103
							2.04	102
5	2.0	2.00	100					
		2.00	100					
		1.95	97.2					
		6.98	99.7					
		7.03	100.4					
		5	7.0	7.06	101			
709	101							
709	101							
709	101							

参 考 文 献

- [1] 陈国亮、章道道, 环糊精在分析化学上的应用, 化学通报7(1988), 1.
- [2] 霍克若, 大量铜离子存在下5-Br-PADAP 光度法测定钴, 分析试验室, 3(1985), 25.
- [3] 王献科, Co(Ⅱ)-5-Br-PADAP-Tritonx-100显色反应的应用, 冶金分析与测试(冶金分析分册), 4, (1984), 20.
- [4] 俞穆清、刘桂琴, 羧基棉纤维对多种元素吸附性能的研究, 环境科学学报, 2, (1981), 180.

Spectrophotometric Determination of Trace Cobalt by Reacting It with 5Br-PADAP in the Presence of β -Cyclodextrin

Su Jianxiong

(Department of Applied Chemistry)

Abstract This paper presents a spectrophotometric method for determining trace cobalt. The method is based on the formation of a purple inclusion complex by reacting Co(Ⅱ) with 5Br-PADAP in the presence of β -Cyclodextrin. The inclusion complex shows a maximum absorbance at the wavelength of 584 nm and a molar absorptivity of 9.43×10^4 . Beer's law is obeyed when the concentration of Co(Ⅱ) is in the range of 0—0.60 $\mu\text{g}/\text{ml}$. The method is proved to be an accurate, simple and rapid one. With which the trace cobalt in natural water can be determined successfully.

Key words β -cyclodextrin, spectrophotometry, cobalt