

文章编号: 0254-5357(2002)02-0155-03

2-(2,3,5-三氮唑偶氮)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸与钴的显色反应及应用

韩德满, 蒋华江, 叶巧云

(台州师范专科学校化学系, 浙江 临海 317000)

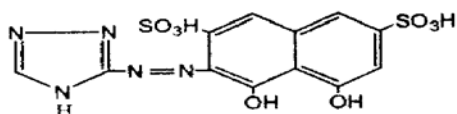
摘要: 介绍了新水溶性显色剂 2-(2,3,5-三氮唑偶氮)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸与钴的显色反应及应用, 建立了测定钴的新方法。在 pH 9.9 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲液中该试剂与钴形成 1:1 蓝色稳定络合物, $\lambda_{\max}$ 为 588.8 nm, Co 的质量浓度在 0~1.0 mg/L 内符合比尔定律, 表观摩尔吸光系数为 $3.46 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。所拟方法用于环境水样及维生素 B_{12} 注射液中的微量钴测定, 结果与原子吸收法相符, 5 次测定的 $\text{RSD} < 1\%$ 。

关键词: 2-(2,3,5-三氮唑偶氮)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸; 分光光度法; 钴

中图分类号: O657.32; O614.812

文献标识码: A

三氮唑类偶氮显色剂由于其三氮唑环的弱碱性而使该类试剂的选择性增强, 近几年来备受人们关注, 并被应用到环境及生命物质中微量金属离子的光度法测定, 结果较为满意^[1,2]。作者曾合成了 2-(2,3,5-三氮唑偶氮)-5-二甲氨基苯甲酸和 2-(3-羧基-2,4,5-三氮唑偶氮)-5-二甲氨基苯甲酸, 并用于光度法测定钴^[3,4]。为了考证试剂偶联部分对其灵敏度和选择性的影响, 又合成了新显色剂 2-(2,3,5-三氮唑偶氮)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸(简称 TZACA), 其结构式为:



并研究了它与钴的显色反应, 结果表明该试剂具有良好的选择性和水溶性。用于环境水样及维生素 B_{12} 注射液中的微量钴测定, 获得与原子吸收(AAS)法一致的结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

收稿日期: 2001-07-12; 修订日期: 2001-10-02

作者简介: 韩德满(1972-), 男, 浙江三门人, 讲师, 从事有机试剂的合成及分析测试工作。

UV-2401 型紫外可见分光光度计(日本岛津); 722 型光栅分光光度计(上海第三分析仪器厂); pH-3C 型酸度计(上海雷磁仪器厂)。

Co^{2+} 标准溶液: 1 g/L 储备液; 工作液: 20 mg/L; TZACA 溶液: 0.5 g/L 水溶液; pH 9.9 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲液; 所用试剂为 A.R. 级, 水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

在 25 mL 比色管中, 准确加入 Co^{2+} 标准溶液 1.0 mL, pH 9.9 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲液 3 mL, TZACA 溶液 2.0 mL, 摇匀, 静置 5 min; 用水稀释至刻度, 摇匀。用 1 cm 比色皿, 以试剂空白作参比, 在 588.8 nm 处测吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按实验方法, 在岛津 UV-2401 紫外可见分光光度计中, 分别绘制试剂及络合物的吸收光谱(见图 1)。结果表明, 试剂的 $\lambda_{\max}$ 为 461.0 nm, 络合物的 $\lambda_{\max}$ 为 588.8 nm。 $\Delta\lambda = 127.8 \text{ nm}$ 。

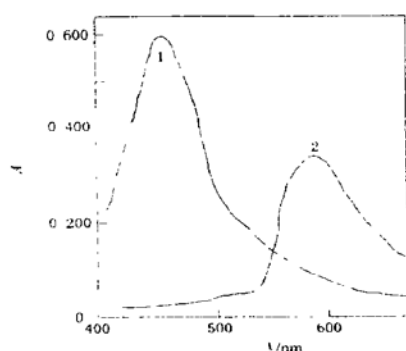


图1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

1—试剂对水(against water); 2—络合物对试剂空白(against reagent blank)

2.2 酸度的影响

按实验方法,测定不同酸度时的吸光度。结果表明,pH在9.0~11.0吸光度最大,本实验取pH为9.9的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--NaOH}$ 缓冲液;缓冲液体积在2.0~3.5 mL吸光度最大,本实验取3.0 mL。

2.3 显色剂用量的影响

按实验方法,改变显色剂的用量,测定吸光度。结果表明,显色剂用量在0.5~3.0 mL时吸光度最大且恒定,本文选用2.0 mL。

2.4 显色时间及稳定性

试验结果表明:在室温下,有色络合物很快形成,且24 h以内吸光度不变。

2.5 工作曲线及灵敏度

按实验方法绘制工作曲线, Co^{2+} 的质量浓度在0~1.0 mg/L符合比尔定律。其回归方程为 $y = 0.01825x + 0.08633$ (x 为25 mL中 Co^{2+} 的微克数),相关系数 $r = 0.9965$,求得络合物表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 3.46 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.6 络合物组成的测定

用等摩尔连续法和斜率比法测得体系中 $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{TZACA}) = 1 : 1$;用单曲线法求得络合物的稳定常数为 2.65×10^{14} 。

2.7 共存离子的影响

按实验方法,加入干扰离子,测定25 mL体积中20 μg Co^{2+} 的吸光度,相对误差 $\leq \pm 5\%$ 视为不干扰,测得共存离子的允许量(mg)为: Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 、 I^- 40(未做上限), Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 5(未做上限), Mo(VI) 、 Cr(III) 、 Th(IV) 、 Al(III) 2.0, Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 As(III) 、 Pd^{2+} 、 Hg^{2+} 0.2, Cu^{2+} 0.05, Ni^{2+} 0.01,酒石酸、柠檬酸、硫脲、丁二酮肟 100,加1.0 mL 50 g/L 硫脲可使 Cu^{2+} 的允许量提高到0.3 mg,加1.0 mL 10 g/L 丁二酮肟可使 Ni^{2+} 的允许量提高到0.5 mg,分别加1.0 mL 50 g/L 柠檬酸可使 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 允许量都提高到0.3 mg。

3 样品分析

3.1 VB_{12} 针剂

准确移取10 mL VB_{12} 针剂于100 mL烧杯中,加入25 mL浓 HNO_3 ,水浴加热分解其中的有机物。待分解完全后,再滴入少量 H_2O_2 ,最后蒸发至近干,加少量水溶解,转入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,备用。吸取1 mL上述试液,按实验方法进行测定,与原子吸收(AAS)法比较,并做了回收率试验,结果见表1。

3.2 水样分析

准确量取2500 mL水样(地下水),加HCl酸化,然后浓缩至50 mL,转移至100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。吸取4 mL上述试液,加1.0 mL 50 g/L 柠檬酸,按实验方法进行测定,并与AAS法比较,结果见表1。

表1 样品中钴的分析结果

Table 1 Analytical results of cobalt in samples

样品	$\rho(\text{Co}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$					$m(\text{Co}) / \mu\text{g}$			回收率	
sample	分次测定值			平均值	RSD/ %	AAS 法	底物中	加入量	回收总量 ^①	R/ %
VB ₁₂ 针剂 I	21.41	21.49	21.47	21.41	0.32	21.60	2.14	5.0	7.14	100.0
	21.35	21.34								
VB ₁₂ 针剂 II	18.09	18.20	18.22	18.14	0.36	18.21	1.81	5.0	6.79	99.6
	18.11	18.08								
地下水	0.011 2	0.011 1	0.011 3	0.011 2	0.75	0.0100	1.12	2.0	3.15	101.5
	0.011 3	0.011 2								

①为5次测定的平均值。

4 参考文献

- [1] 叶巧云, 蒋华江, 汤福隆. 显色剂 2-(3-羧基-2,4,5-三氮唑偶氮)-5-二甲氨基苯甲酸的合成及其与铜的显色反应[J]. 分析化学. 2001, 29(1): 114.
- [2] 葛昌华, 梁华定, 潘富友. 2-(5-羧基-1,3,4-三氮唑偶氮)-5-二乙氨基苯胺光度法测定铜[J]. 冶金分析. 2000, 20(4): 17—19.
- [3] 叶巧云, 蒋华江, 韩德满. 新试剂 2-(2,3,5-三氮唑偶氮)-5-二甲氨基苯甲酸与钴的显色反应研究及应用[J]. 分析试验室. 2000, 19(6): 53—55.
- [4] 叶巧云, 蒋华江, 韩德满. 2-(3-羧基-2,4,5-三氮唑偶氮)-5-二甲氨基苯甲酸与钴的显色反应研究及应用[J]. 冶金分析. 2000, 20(5): 9—11.

Chromogenic Reaction of 2-(2,3,5,-triazolylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic Acid with Cobalt and Its Application

HAN De-man, JIANG Hua-jiang, YE Qiao-yun
(Taizhou Teachers College, Linhai Zhejiang 317000, China)

Abstract: The condition of the chromogenic reaction of 2-(2,3,5,-triazolylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid with cobalt is studied. The experimental results show that in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ (pH 9.9) buffer solution, cobalt reacts with 2-(2,3,5,-triazolylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid and forms a stable blue complex (1:1) in pH 9.9, the apparent molar absorptance is $3.46 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at $\lambda_{\max} = 588.8 \text{ nm}$, Beer's law is obeyed in concentration range of 0~1.0 mg/L for cobalt. The method has been applied to the direct determination of trace cobalt in environmental water and vitamin B_{12} injection. The results are in good agreement with those obtained by AAS method with precision of $< 1\% \text{ RSD}$ ($n=5$).

Key words: 2-(2,3,5-triazolylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid; cobalt; spectrophotometry