

分光光度法测定钴的新试剂

中国科学院海洋研究所 熊孝先 臧汝波

目前,在钴的测定方法中,多数还是应用分光光度法,所以,合成灵敏度高和选择性好的显色剂仍然是人们十分注意的问题。

一、2-亚硝基-5-二甲氨基酚和2-亚硝基-5-二乙氨基酚

邻-亚硝基酚和萘酚的亚硝基衍生物是人们所熟知的测定钴的特性试剂。其中以亚硝基红盐应用较广泛。1971年Motomizu提出了用2-亚硝基-5-二甲氨基酚(2-nitroso-5-dimethylaminophenol)和2-亚硝基-5-二乙氨基酚(2-nitroso-5-diethylaminophenol)测定了微量钴,并详细地研究了这两种试剂与钴生成的络合物形式。目前,这两种试剂已分别用于测定镍盐、钢铁、纯化学试剂、纯铀、 U_3O_8 和双氧铀以及海水中的钴。

2-亚硝基-5-二甲氨基酚和2-亚硝基-5-二乙氨基酚的性质很相似。这两种试剂与钴生成的络合物的克分子吸收系数分别为 $\epsilon_{456}=6.0 \times 10^4$ 和 $\epsilon_{462}=6.2 \times 10^4$,比亚硝基红盐的灵敏度($\epsilon_{420}=2.3 \times 10^4$)为高。

在水和1,2-二氯乙烷溶剂中,二乙基试剂与钴生成的络合物分配系数比二甲基试剂大。

用1,2-二氯乙烷定量萃取这两种试剂与钴生成络合物的pH为3-8,为了确保萃取完全, Motomizu建议用pH4-7。

用这两种试剂测定钴,大部分阳离子没有干扰,但Fe(III)和Fe(II), Ni和Cu离子与试剂起反应,并且它们与试剂生成的络合物部分被萃取至有机相中。这些阳离子含量很低时,无干扰。

二、吡啶偶氮类化合物

近几年来,为了探索测定钴的灵敏度高和选择性好的新试剂,人们对吡啶偶氮类化合物进行了深入地研究。

1. 3-(2-吡啶偶氮)-2,6-二氨基吡啶(PADAPy)及其卤代化合物

TaiunoB和KocoianoB等人对PADAPy显色剂研究指出,该试剂在三分钟内就能生成1:2的有色络合物。有色络合物有两个最大吸收峰:582和610nm,克分子吸收系数分别为 $\epsilon_{582}=(2.8 \pm 0.03) \times 10^4$, $\epsilon_{610}=(2.36 \pm 0.02) \times 10^4$ 。并且又指出,40-100倍的Ag、V(V)、Sm; 143倍的Ni、Ta; 300倍的Be; 500倍的As(III)、Nb、Mn; 1,000倍的Y、Sn(IV)、Ti、Zr、Bi、Mo、W; 1,500倍的Zn、Pb、K、Cu、In、Al、Sb(III、V); 2,000倍的Mg、Tl(III)、Sn(II)、Ce(III); 3,000倍的Cd、Ga、Hf; 5,000倍的Fe(III)、Sr、 NH_4^+ 、 $UO_2(II)$; 6,000倍的Ca、As(V); 10,000-23,200倍的Cr、Ba、Th、Fe(II)等均不干扰测定。

TaiunoB等人用PADAPy测定了各种标准钢中的钴。

1973年Shibata等人又提出了用3-(C5-氯-2-吡啶)偶氮]-2,6-二氨基吡啶(5-Cl-PADAPy)测定钴。

该试剂在弱酸、中性或碱性介质中都能与Co(II)形成蓝色络合物,即使在无机酸中,这种络合物也是稳定的。在1.2M HCl中,络合物有两个最大吸收峰:575和620nm,克分子吸收系数为 $\epsilon_{620}=3.69 \times 10^4$ 。微量阴、阳离子都不干扰测定。与PADAPy相比,5-Cl-PADAPy

DAPy的灵敏度较高。

2. 4-(2-吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯(PADAB)及其卤代化合物

1971年Shibata等人合成并应用PADAB及其卤代化合物测定了钴, 相继又有人进行了研究。

这类试剂与钴生成的络合物的克分子吸收系数较高(见表), 选择性也较好。目前应用比较广泛的为4-[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-1,3-二氨基苯(5-Cl-PADAB)。5-Cl-PADAB在pH 5的水溶液、pH 5的HCl-CH₃COONa溶液和2.4MHCl-0.4MCH₃COONa溶液中的最大吸收峰分别为460nm、445nm和430nm, 峰高绝对值后者较前两种为高。

Co(II)和Co(III)在pH4—10介质中都能与PADAB类试剂形成有色络合物。在pH4—7时, 只有Fe(III)、Fe(II)、Cu(II)、Cu(I)、Hg(II)、Ni(II)和Zn(II)离子能形成有色络合物, 但当加入浓HCl至2.4M时, 只有Fe的络合物是稳定的。Cr(VI)离子虽然不能形成有色络合物, 但在无机酸中, Cr(VI)离子却能使钴的络合物褪色, 干扰钴的测定。Cr(VI)可以将其还原为Cr(III)消除。在pH4—10范围内, Ca(II)、Mg(II)、Sr(II)、Be(II)、Ba(II)、Pb(II)、Sn(II)、Sn(IV)、Cr(III)、Cr(VI)、Mn(II)、Al(III)、Zr(IV)、Ti(IV)、V(V)、Cl(IV)、Th(IV)、La(III)、Mo(VI)和U(VI)都不能与试剂形成有色络合物。当反应溶液中有柠檬酸、丙二酸盐、草酸盐、氰化物、二硫代氨基甲酸盐和聚氨基羟酸(例如, EDTA和ECTA等)时, 对钴的络合物形成有影响。大量氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、过氯酸盐、硝酸盐、硫酸盐、硫代硫酸盐、硫氰酸盐、磷酸盐、磺基水杨酸盐、酒石酸盐、过氧化氢和羟胺存在时, 对钴的络合物形成没有影响。

我国化学工作者对5-Cl-PADAB试剂的应用及其与钴形成络合物的结构及生色机理也进行了研究, 发现了Fe(II)离子的干扰, 并对Fe、Cr、Ni、Cu等干扰元素提出了各种有效的消除办法。

Kiss还指出, 在pH4—7的纯水溶液中, 试剂与钴形成络合物仅需1—2分钟。

在2.4M HCl溶液中, 24小时后, 钴的络合物的颜色才稍有褪色。

Shibata又指出, 如果将5-Cl-PADAB乙醇溶液置于琥珀色玻璃瓶中, 保存几个月还很稳定。

3. 5-(2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯(PADAT)及其卤代化合物等

PADAT类显色剂与钴生成的络合物的一般性质和PADAB类基本相似, 但PADAT类比PADAB类显色剂的灵敏度为高(见表), 选择性也好, 同时也减小了与Fe和Cr离子反应的能力。

钴与PADAB类及PADAT类试剂形成络合物的克分子吸收系数表

试 剂	ϵ ($\cdot 10^3 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ (nm)
PADAB	1.07	559
5-Cl-PADAB	1.12	570
5-Br-PADAB	1.17	573
5-I-PADAB	1.18	580
3,5-二氯-PADAB	1.19	585
3,5-二溴-PADAB	1.22	590
5-甲基-PADAT	1.07	563.5
3-苯氧基-PADAT	1.10	591
PADAT	1.16	561
5-Cl-PADAT	1.26	573
5-Br-PADAT	1.30	574
3,5-二氯-PADAT	1.38	590
3,5-二溴-PADAT	1.42	591

在pH 1—2以上时, Co(II)与试剂才能发生反应, 在pH 3—11时, 络合物的吸收值最大。pH > 4时, 最大吸收峰向短波方向位移。

在PADAT类试剂中, 最有实用价值的为3,5-二氯-PADAT。Co(II)与3,5-二氯-PADAT在pH 3时形成络合物, 即使在强酸中, 这种络合物也是稳定的。在2.4M HCl中, 该络合物有两个最大吸收峰: 548和590nm。

(下转第50页)

α 型的锰矿物的结构特点是：锰氧八面体将共棱的八面体以共角顶方式连接或四方空柱，类似沸石的空柱，这显然有利于太阳离子进入空柱，这就是 α 型锰矿物中K、Na、Ba、Pb以及Cu、Co、Ni比较富集的原因。

β 型锰矿物结构较紧密，往往锰的含量高，是高品位的锰矿石。

γ 型锰矿物的结构介于 α 和 β 型之间，杂质成份比 α 型少得多。

δ 型锰矿物的结构是一种层状的结构，最有利于一价大半径离子K、Na及Cu、Co、Ni等元素进入层间。

深海锰结核中的两种主要锰矿物：10 Å—水锰矿和7 Å—水锰矿都属于 δ 型结构，而硬锰矿则属于 α 型的结构。

上述四种同质多形结构的锰矿物均已在我国南方发现：如桂粤湘黔等省风化锰矿床中的钾硬锰矿是 α 型的；广西钦州地区的软锰矿鉴定为 β 型；江西乐平、福建庙前等地都发现 γ 型的恩苏矿；而广西东部的锰帽中发现的 δ 型钠水锰矿，其矿物结构可能和深海锰结核中的

7 Å水锰矿的结构相近似。^{〔注〕}

上述这些陆上的同质多形锰矿物和深海锰结核中的锰矿物只是基本骨架上相近或者相似，至于它们的晶格参数，化学成份，多金属元素的含量都是不一样的。对这些陆地上锰的表生矿物的研究，为我们研究深海锰结核的结构有所启示。目前，深海锰结核矿物学的研究也正是在陆地上研究锰矿物所累积的大量资料基础上进行的。

我们伟大的祖国是世界上最早使用金属的国家之一，在人类历史上，我国曾长期在地质科学、采矿科学和冶金科学等领域遥遥领先，在深海锰结核的矿床学，矿物学和地球化学等方面的研究，目前虽然西方世界比我们早了一步，似乎宏观在宇，微观在握，但只要我们奋起直追，一定可以后来居上。在向深海锰结核索取金属的同时，攀登上科学理论的高峰。

注：我国南方发现的几种同质多形矿物系引用武汉地质学院X光实验室资料。

（上接第43页）

大量Fe（约50mg）和Cr存在时，不干扰钴的测定。下列离子（含量1-5mg以下时）：Al、As、B、Ba、Bi、Ca、Cd、Cr、Ga、Ge、Hf、Jn、Ir、La、Mg、Mn、Mo、Nb、Os、Pb、Pt、Rh、Ru、Sb、Sc、Sn、Sr、Th、Ta、Ti、U、V、W、Y和Zn不干扰。Au、Cu和Ti离子量比Co大2-3倍（W/W）时亦不干扰。在2.4MHCl中，只有pd能引起干扰。氟化钠、硫酸钠、硝酸钾、氯化钾、溴化钾、过氯酸钠、氯化钠、磷酸氢铵、酒石酸、柠檬酸和尿素（1g以下）不干扰。氰化钾和EDTA有干扰。

3,5-二氯-PADAT已应用于钢和镍基金中钴的测定。

综上所述，在测定钴的显色剂中，邻-亚硝基酚和萘酚的亚硝基衍生物以及PADAPY类试剂的灵敏度较低。PADAT类其中尤其以3,5

-二氯-PADAT的灵敏度为高，选择性更好，且制备成本较低，是一种有希望的分析钴的显色剂。然而遗憾的是迄今国内外都还没有商品销售，5-Cl-PADAB类的灵敏度和选择性虽稍低于3,5-二氯-PADAT，但前者却已销售在市，开始广泛应用，实际上，目前它是一种较佳的显色剂。

海水中钴的测定方法，至今仍然多用光度法，显色剂一般用亚硝基红盐。后来Motomizu又用2-亚硝基-5-二乙氨基酚测定了海水中的钴，最近，作者又研究用5-Cl-PADAB测定了海水中的钴，这是目前光度法测定海水中钴灵敏度最高的一个方法。

在上述显色剂研究领域，我国化学工作者也在深入地进行研究，并已取得了一些成绩，随着我国科学技术的迅速发展，也必将结出更加丰硕之果。