

聚合物-盐-水析相体系液-固萃取动力学光度法测定痕量钴

Determination of Trace Cobalt by Catalytic Kinetic Spectrophotometry of Liquid-solid Extraction Based on Polymer-salt-water Phase Separation System

魏小平 李建平*

Wei Xiaoping Li Jianping

(广西地质环境监测总站 桂林市环城南路 541004)

(Guanxi Monitory Center of Geological Environment, Huancheng Nanyilu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 将析相萃取技术与催化动力学光度法相结合, 建立了一个测定痕量钴的聚合物-盐-水体系析相萃取催化动力学光度法。在 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaOH}$ 缓冲溶液中, Co^{2+} 可灵敏催化过氧化氢氧化苯芴酮褪色反应, 用聚乙烯吡咯烷酮-硫酸铵-水的非有机溶剂萃取体系萃取出未被氧化的指示物苯芴酮与水相中的氧化剂分离, 从而可终止该反应并通过测量有机相的吸光度显著提高分析的灵敏度。钴浓度在 $0\mu\text{g/L}\sim 0.03\mu\text{g/L}$ 范围内与 ΔA 呈线性关系, 检测限为 $3.4\times 10^{-5}\mu\text{g/L}$ 。该方法灵敏度高, 选择性好, 用于直接测定水样中超痕量钴, 结果满意。

关键词 液-固体系析相萃取技术 催化动力学光度法 钴的测定

中图分类号 O 675.3; O 658.2

Abstract A catalytic kinetic spectrophotometry for determining trace cobalt is developed in combination with liquid-solid extraction of phase separation system of polyvinylpyrrolidone-ammonium sulfate-water. It is based on the sensitively catalysis effect of Co^{2+} on the decoloring reaction of phenylfluorone by hydrogen peroxide in the buffer solution of $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaOH}$. The liquid-solid extraction system can be used to stop the reaction by separation of phenylfluorone into organic phase from water phase. The sensitivity can be improved by determining the absorbance of phenylfluorone in organic phase. The linear range of the determination is 0 to $0.03\mu\text{g/L}$, and the detection limit is $3.4\times 10^{-5}\mu\text{g/L}$. The method is highly sensitive and selective, and has been applied to determination of trace cobalt (II) in natural water with satisfactory results.

Key words liquid-solid extraction, catalytic kinetic spectrophotometry, determination of cobalt

动力学法已成为痕量分析的一种重要方法。将溶剂萃取技术与动力学方法相结合, 不但可提高分析方法的灵敏度和选择性, 同时可提供终止指示反应的方法, 因此有较好的应用性^[1]。但通常的溶剂萃取法需使用有毒的有机溶剂, 给操作者带来不便和危害。非有机溶剂萃取的析相法是近年来开发出的一种新的分离技术^[2], 可避免传统的溶剂萃取法中使用有机溶剂所带来的不便及对身体的危害, 已大量应用于无机离子的分离与测定中^[3]。本文探索将析相萃取法与催化动力学法结合起来进行无机离子分析的可行性。钴是人体健康必不可少的痕量元素之一, 其在体内的过量或缺乏都会引起疾病。因此痕量钴的测定越来越引

起人们的注意。利用催化动力学法测定钴已有报道^[4-7], 作者研究发现, 在弱碱性溶液中, Co^{2+} 可灵敏地催化双氧水氧化苯芴酮褪色反应。采用聚乙烯吡咯烷酮-硫酸铵-水的液-固萃取体系不但可终止反应, 且显著提高分析的灵敏度。从而建立测定痕量钴的聚合物-盐-水体系析相萃取催化动力学光度法。该方法检出限达 $3.4\times 10^{-5}\mu\text{g/L}$, 是所见报道中最低者。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

722型光栅光度计(上海分析仪器厂); 50型超级恒温槽

钴标准溶液, $100\mu\text{g/mL}$ 。称取 0.100 0 g 金属钴 (99.95%), 置于 250 ml 烧杯中, 加入 10 ml (1+1) HNO_3 , 加热溶解后, 加入 5 ml (1+1) H_2SO_4 , 继续加热至冒浓白烟 5 min~ 8 min, 取下冷却, 加入 15 ml

2001-04-08收稿。

* 桂林工学院应用化学系, 桂林, 541004 (Dept. of Applied Chemistry, Guilin Institute of Technology, Guilin, 541004)。现地址为浙江大学化学系(西溪校区), 2000年博士生。

~ 20 ml水, 摇匀, 加热煮沸 2 min~ 3 min, 冷却至室温, 转入 1 000 ml容量瓶, 用水冲洗烧杯, 并稀释至刻度, 混匀, 此溶液含钴 $100 \mu\text{g}/\text{ml}$ 作为贮备液, 使用时用水逐级稀释至所需浓度

苯芴酮, $3.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$: 称取 0.021 4 g 苯芴酮, 加入少量无水乙醇溶解, 加入 2 mol/L 盐酸 6 ml, 搅拌, 用无水乙醇定容至 200 ml

聚乙烯吡咯烷酮, 80 g/L: 称取聚乙烯吡咯烷酮 16 g, 用无水乙醇溶解并定容至 200 ml

过氧化氢溶液, 2.26 mol/L; NaOH溶液, 0.5 mol/L; Na_2HPO_4 溶液, 0.2 mol/L

实验用水为蒸馏水经离子交换得到 所用试剂除指明外, 均为分析纯

1.2 实验方法

于 15 ml 筒型刻度分液漏斗中, 加入适量钴(II)标准溶液, $3.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 苯芴酮溶液 0.9 ml, 80 g/L 聚乙烯吡咯烷酮溶液 0.6 ml, 0.2 mol/L Na_2HPO_4 溶液 0.4 ml, 0.5 mol/L NaOH溶液 0.4 ml, 2.26 mol/L 过氧化氢溶液 0.5 ml, 用水稀释至 5 ml (每种试剂加入后都充分摇匀) 反应至 10 min 时加入 2.0 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 振荡 2 min 后静置, 20 s~ 30 s 内析相分离完全, 弃去下层水相, 将上层有机相用水稀释至 10 ml, 摇匀, 以水作参比, 用 1 cm 比色皿在波长 525 nm 处测量吸光度, 同时做空白试验, 计算 ΔA

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

由图可知, ΔA 在 525 nm 处有最大吸收, 本文选择吸收波长 525 nm 作为测量波长

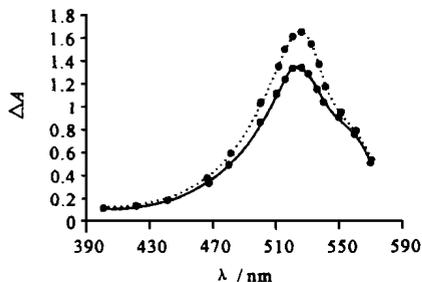


图 1 吸收曲线

Fig. 1 Absorption curves

..... 试剂空白的吸收曲线 (A_0); — 1+ 适量 $\text{Co}(\text{II})$ 标准溶液的吸光曲线 (A)

2.2 条件实验

2.2.1 反应介质的影响

试验表明, 钴催化双氧水氧化苯芴酮的褪色反应须在弱碱性溶液中进行, 分别试验了 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 硼

砂- NaOH 和 Na_2HPO_4 - NaOH 等缓冲溶液, 结果发现, 用 Na_2HPO_4 - NaOH 溶液催化结果最佳 分别考察了缓冲溶液中 Na_2HPO_4 - NaOH 组份浓度的影响, 当 0.2 mol/L Na_2HPO_4 溶液加入量为 0.4 ml, 0.5 mol/L NaOH 的加入量为 0.4 ml 时, ΔA 最大, 本文分别选择 0.2 mol/L Na_2HPO_4 与 0.5 mol/L NaOH 溶液 0.4 ml

2.2.2 苯芴酮用量的影响

改变苯芴酮的用量进行试验, 结果如图 2, 当 $3.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 苯芴酮用量为 0.9 ml 时, ΔA 最大, 本文确定用 0.9 ml

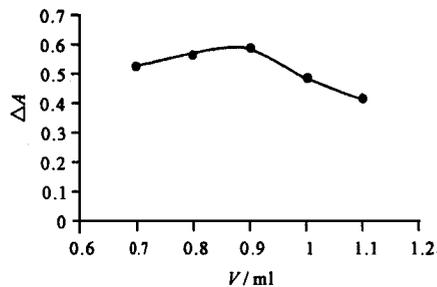


图 2 苯芴酮用量影响

Fig. 2 Effect of phenylfluorone

2.2.3 氧化剂的选择及浓度

分别试验了溴酸钾、氯酸钾、碘酸钾、双氧水及焦硫酸钾等氧化剂, 结果发现, 选用双氧水时 ΔA 最大, 故本实验中确定用双氧水. 改变双氧水体积继续试验, 结果表明, 当 2.26 mol/L H_2O_2 体积为 0.4 ml~ 0.55 ml 时, ΔA 最大, 实验中确定用 0.5 ml (图 3)

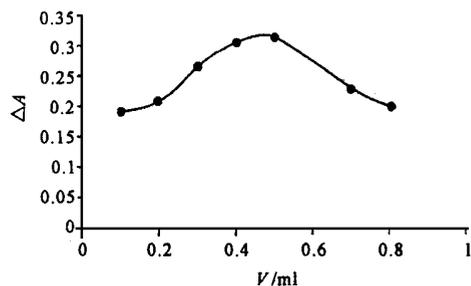


图 3 双氧水体积的影响

Fig. 3 Effect of hydrogen peroxide

2.2.4 硫酸铵用量的影响

当硫酸铵用量小于 1.2 g 时, 较难析出有机相, 当其用量为 1.3 g~ 1.5 g 时, 测得 ΔA 随硫酸铵加入量增加而逐渐增大, 当硫酸铵为 2.0 g~ 2.5 g 时, ΔA 几乎不变. 大于 2.5 g, ΔA 逐渐减小. 实验中选择加入硫酸铵 2.0 g

2.2.5 析相剂的选择及用量

本文分别对聚乙烯吡咯烷酮、吐温-40 不同分子量的聚乙二醇进行试验, 发现采用聚乙烯吡咯烷酮和

聚乙二醇-600时,萃取效果最好。但用聚乙二醇-600时析相所需硫酸铵的量较大;析出的有机相易产生浑浊,分子量越大,浑浊程度越大,且分相所需时间越长,采用聚乙二醇-1000和聚乙二醇-200吸吐温-40时析出的有机相产生浑浊,析相时间也较长且析相不完全,因此综合考虑各种因素,选择聚乙烯吡咯烷酮作为析相剂。改变80 g/L聚乙烯吡咯烷酮进行试验,发现当其用量为0.5 ml~1.5 ml时,ΔA达最大且恒定,实验中选择0.6 ml

2.2.6 反应温度及时间

试验表明,催化和非催化反应体系在室温下均可进行,反应温度为35°C时,ΔA达到最大,实验中确定反应温度为35°C。在此温度下,改变反应时间t进行试验,当t为0 min~10 min时,ΔA随t增加而线性增大,表明该催化反应属于零级反应。反应时间继续延长,ΔA逐渐减小。本文确定反应时间为10 min

2.2.7 反应的终止及体系的稳定性

将析相后未经分离的液-固体系先放置不同时间再分离出有机相,测量其吸光度ΔA₁;另外在析相萃取后立即分离出有机相,再放置不同时间,测量其吸光度ΔA₂。二者的结果见图4,由图可见,未分离出有机相时吸光度在20 min内保持稳定,而分离出的有机相的吸光度在时间达7 h时仍无变化,说明析相萃取法用于终止指示反应完全可行。另外,析相萃取后,应尽快分离出有机相,以免有机相中的指示物继续被水相中的氧化剂所氧化。

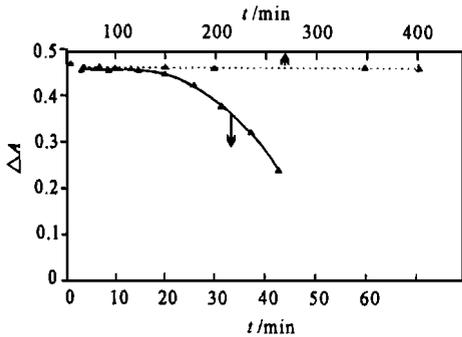


图4 稳定性

Fig. 4 Stability

— 有机相未经分离 Before separation of phase; ···· 有机相经分离 After separation of phase.

2.2.8 反应表观活化能的确定

反应温度在0°C~35°C范围内, -lnΔA与1/T呈线性关系(图5),线性相关系数为0.977。根据Arrhenius公式,由直线的斜率3178.4,可求得该催化反应的表现活化能为: Ea = 26.43 kJ/mol

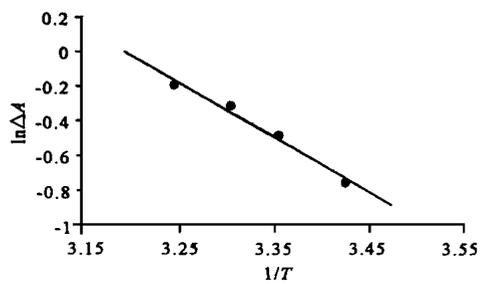


图5 lnΔA - 1/T曲线

Fig. 5 lnΔA - 1/T curve

2.3 标准曲线与检出限

在上述选定的最佳实验条件下,钴浓度在0 μg/L~0.03 μg/L范围内与ΔA呈线性关系(如图6),线性回归方程为: ΔA = 0.0013x + 17.73C (μg/L),线性相关系数 r = 0.9993。对空白溶液作1次平行测定,计算标准偏差,根据3S₀/K法求得检出限为3.4 × 10⁻⁵ μg/L

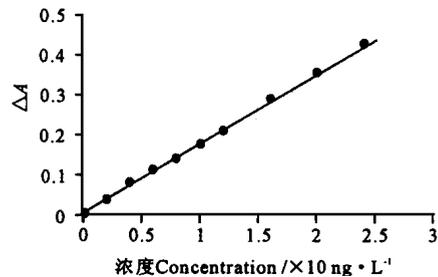


图6 工作曲线

Fig. 6 Working curve

2.4 共存离子的影响

按实验方法考察了20余种共存离子对10 ml溶液中0.2 ng Co²⁺测定的影响,若给定误差范围为±5%,则下列离子的最大允许量(倍数)分别为: Ti(VI) (7 × 10⁵), K⁺ (1.4 × 10⁶), Na⁺ (3 × 10⁵), B(III) (5 × 10⁴), As³⁺, Pb²⁺ (2 × 10⁴), Bi³⁺ (5 × 10³), Ba²⁺ (2.5 × 10³), Mg²⁺, Cd²⁺ (2 × 10³), Ca²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ (1000), Cr⁶⁺ (500), Al³⁺, Hg²⁺, Mo(VI), Sr(III), Zn²⁺ (100), Mn²⁺, Ni²⁺, Pd²⁺ (50), W(VI) (25), Cu²⁺ (10), NO₃⁻ (1 × 10⁸), SO₄²⁻ (2.5 × 10⁷), Cl⁻ (1 × 10⁶), F⁻ (3 × 10³), 酒石酸 (5 × 10⁷)。可见常见的共存离子不干扰钴的测定。

3 样品分析

分别吸取澄清的水样2 ml于10 ml比色管中(做加标回收实验时再加入适量钴标准溶液),按实验方法进行测定,结果见表1

(下转第194页 Continue on page 194)

99% ~ 108% 之间。

表 1 水样分析结果

Table 1 Analytical results of water samples

样品 Sample	单次测定值 Single test ($\times 10^3$ mg/L)	平均值 Average ($\times 10^3$ mg/L)	回收率 Recovery (%)
自来水 Tap water	1.57	1.58	101
	1.57		102
	1.62		102
东江水 Dong River water	0.80	0.82	107
	0.82		107
	0.84		108
井水 Well water	1.04	1.03	99
	1.01		100
	1.03		103

参考文献

1 赵慧春, 张永安. 铋的光度分析近况. 冶金分析, 1991, 11

(1): 41-44
 2 李春香, 马军营, 闫永胜. 三元配合物光度法测定铋. 理化检验 (化学分册), 2000, 36 (8): 373-375.
 3 吕明, 李春仁, 马玉环. Bi (III) 苯酚红-甲基紫-聚乙烯醇体系光度法测定痕量铋. 理化检验 (化学分册), 2000, 36 (1): 20-23.
 4 侯明. 铋 (III) 溴邻苯三酚红-乙基紫体系高灵敏显色反应的研究. 分析实验室, 1996, 15 (4): 61-64.
 5 杨茹, 卢燕, 李秀玲等. 对羧基偶氮氯膦与铋 β 型显色反应的研究及应用. 分析化学, 1998, 26 (12): 1518.
 6 陈莉华, 赵凤林, 李克安. 丁基罗丹明-B 铋钼杂多酸光度法测定铋. 分析实验室, 2000, 19 (4): 47-49.
 7 魏琴, 罗川南, 杜斌等. 超高灵敏显色反应及其应用研究: Bi (III) -T-EV-Tween-20体系测定痕量铋. 痕量分析, 1992, 8 (1): 30-34.
 8 朱展才, 王扬春, 黄建华. 藉铋-亚硝基-R盐-结晶紫反应高灵敏分光光度测定痕量铋. 分析化学, 1996, 24 (11): 1269-1272.

(责任编辑: 蒋汉明)

(上接第 19 页 Continue from page 191)

表 1 样品测试结果

Table 1 Detection of samples

样品 Sample	测定值 Measure (μ g/L)				平均值 Average (μ g/L)	RSD (%)	原值 Before added (ng)	加入值 Addition (ng)	测得值 Measure (ng)	回收率 Recovery (%)
瓶装矿泉水 Bottled mineral water	0.021	0.023	0.021	0.020	0.0214	5.33	0.0428	0.040	0.081	95.5
	0.022								0.082	98.0
									0.079	90.5
漓江水 Water of Li River	0.034	0.034	0.033	0.030	0.0323	4.97	0.0626	0.064	0.125	97.5
	0.031	0.031	0.033						0.126	99.1
									0.128	102.2
井水 Well water	0.033	0.031	0.031	0.032	0.0316	2.83	0.0632	0.064	0.128	101.2
	0.031								0.124	95.0
									0.128	101.2

由表可见, 本法用于多种天然水样中超痕量钴的测定, 回收率为 90.5% ~ 101.2%, 相对标准偏差小于 6%。

参考文献

1 孙登明, 吴峰. 用铜 (II) 过氧化氢-三苯碳酰二胍-氟仿体系催化萃取光度法测定铜. 分析化学, 1996, 24 (6): 673.
 2 李步海, 杨波. 吐温-80 盐-水液-固萃取体系. 科学通报, 1990, 35 (3): 192.
 3 李步海, 邹群, 孙小梅. 聚合物-盐-水液-固萃取新体系的研究现状与前景. 分析化学, 1998, 26 (8): 1022.

4 王沦, 朱昌青. 8-羟基喹啉氢氧化物-Co (II) -H₂O₂ 化学发光体系的研究. 分析化学, 1995, 23 (3): 325.
 5 张玉洲, 孙登明, 阮大文. 催化褪色光度法测定痕量钴的研究. 分析实验室, 1998, 17 (1): 13.
 6 刘佳铭. 三乙醇胺活化钴 (II) 催化过硼酸钠氧化荔枝红色素褪色光度法测定痕量钴. 分析化学, 1998, 26 (8): 994.
 7 Angelova M C, Alexiev A A. Kinetic spectrophotometric method for the determination of urinary cobalt based on its catalytic effect on the oxidation of L-adrenalina hydrochloride by hydrogen peroxide. Anal Chim Acta, 1994, 290, 363.

(责任编辑: 蒋汉明)