

样。监测项目也可缩减为底栖动物(调查无大型生物带的延长或缩短),微生物(细菌总数、生物膜),BOD,三项。

4. 无脊椎动物多样性指数及硅藻生物指数等数学公式在T河使用均不理想,与污染的实际情况有差距,因此使用生物数学公式时仍需与生态调查结果对比,说明污染的变化情况。

#### 主要参考文献

[1] 日本生态学会环境問題専門委員会編,環境と生物

指標 2, 1975 年。

- [2] 津田松苗、森下郁子著,生物による水質調査法, 1974 年。
- [3] 陈义,中国动物图谱,环节动物,1959 年。
- [4] 梁彦龄,东北仙女虫类及颤蚓类(环节动物)的记录,水生生物学集刊,12,14-25 (1962)。
- [5] Chen, Y. (陈义), *Taxonomy and faunal relations of The limnetic Oligochaeta of China*, Contr. Biol. Lab. Sci., China, Zool. Ser. 14, 109-123, (1940)。
- [6] 北京市卫生防疫站,卫生防疫微生物检验规程, 1975。
- [7] G. 斯密士著,工业真菌学纲要,1964 年。
- [8] Ruth Patrick and Charles W. Reimer, *Diatoma of the United States*, 1966。

## 用 5[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-2,4 二氨基甲苯 分光光度测定水和土壤中痕量钴

陈乐恬 曲长菱 洪水皆

(中国科学院环境化学研究所)

钴是生命所必需的微量元素之一,有关比色测定钴的方法近年来已有评述<sup>[4]</sup>。

常用的试剂有亚硝基-R 盐<sup>[1]</sup>、PAR<sup>[2]</sup>、亚硝基-DMAP<sup>[3]</sup>、2,6 二氨基吡啶-3, 2-偶氮吡啶<sup>[4,5]</sup>。这些试剂的克分子消光系数均在  $10^4$  数量级。S. Shibata 等<sup>[6]</sup>曾于 1971 年提出应用 4[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-1,3 二氨基苯测定钴,由于此试剂极为灵敏,其克分子消光系数可达  $1.13 \times 10^5$  升/克分子·厘米。本文作者之一曾于 1972 年应用此试剂测定水和维生素 B<sub>12</sub> 中痕量钴及微量钡。由于微量铁(III)有干扰,1973 年 Shibata 又合成了一系列 PADAT 类试剂<sup>[7-9]</sup>,因苯环中引入甲基,可使该类试剂与铁的反应性减弱,提高了选择性,故可允许较大量铁存在下直接测定钴。本文报告 5[(5-氯-2-吡啶)偶氮]2,4-二氨基甲苯的合成及应用分光光度测定水和土壤样品中痕量钴。

### 实验部分

#### 一、试剂及仪器

5[(5-氯-2-吡啶)偶氮]2,4 二氨基甲苯(简称 5-Cl-PADAT)的合成:由 5-氯-2 氨基-吡啶经重氮化后与二氨基甲苯偶联而成。

1. 亚硝酸正丁酯的制备:24 克亚硝酸钠溶于 94 毫升水中,然后加入由 28.6 克正丁醇、15.7 克浓硫酸和 6.3 毫升水配成的混合物,保持反应混合物溶液在 5°C 以下。静置 1.5 小时,分取上层澄清液,以含有 0.25 克碳酸氢钠及 3.2 克氯化钠的 12.5 毫升水洗滌,继用少许水洗,最后用无水硫酸镁干燥。保存于冷暗处。

2. 重氮化:0.5 克金属钠溶于 13 毫升无水乙醇中,将 2.6 克(0.02 克分子)5-氯-2 氨基吡啶溶于 10 毫升无水乙醇,并加入乙醇钠中,混合物迴流 30 分钟,然后将温度降至约

70°C,再加入3毫升亚硝酸正丁酯,连续搅拌2小时,得淡黄色重氮盐。

3. 偶联: 首先将间-二氨基甲苯用水及活性炭脱色,重结晶几次,直到获得白色结晶。

将2.4克经纯化的间-二氨基甲苯(0.02克分子)溶于15毫升乙醇、8毫升水和3毫升浓盐酸的混合液中,在0—5°C中加到上述重氮盐溶液中。混合物放置过夜,然后于搅拌下加入80毫升水,将生成的橙红色结晶过滤,用1:1乙醇-水溶液重结晶,产品重30克,产率约57%,熔点218°C(分解)。

0.05% 5-Cl-PADAT 乙醇溶液: 称50毫克试剂温热溶于45毫升乙醇中,移入100毫升容量瓶,以乙醇稀释至刻度。保存于棕色瓶中,溶液可稳定数月。

钴标准溶液: 0.2500克金属钴(99.5%)溶于5毫升1:1盐酸中,温热待溶解后移入250毫升容量瓶中以蒸馏水稀释至刻度即得1毫克/毫升溶液,并经EDTA法标定。其他钴标准液由此稀释制得。

缓冲溶液: 盐酸-氯化钾(pH1);柠檬酸钠-盐酸(pH2,3);醋酸钠-醋酸(pH4,5,6);磷酸氢二钠-柠檬酸(pH7,8);氯化铵-氢氧化铵(pH9,10,11);氢氧化钠-硼砂( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )(pH12)。

所用试剂均为分析纯,所用水均为蒸馏水。

72型分光光度计,PHS-2型酸度计。

## 二、一般步骤

25毫升容量瓶中,加入一定量(<11微克)含钴液及5毫升缓冲液和0.4毫升0.05% 5-Cl-PADAT液,混合,在沸水浴中加热5分钟,冷却后加入10毫升1:1盐酸,混匀,再放入热水浴中加热1—2分钟,冷至室温后,以蒸馏水稀释至刻度,在573毫微米处用1厘米比色槽对试剂空白测定吸光度。

## 三、实验结果和讨论

吸收光谱: 钴与5-Cl-PADAT先于pH

5的醋酸钠-醋酸缓冲溶液中显色,继于盐酸强酸性介质中测量其红紫色络合物,在可见光区的吸收光谱如图1所示。最大吸收峰在573毫微米处,以下实验均在此进行测量。

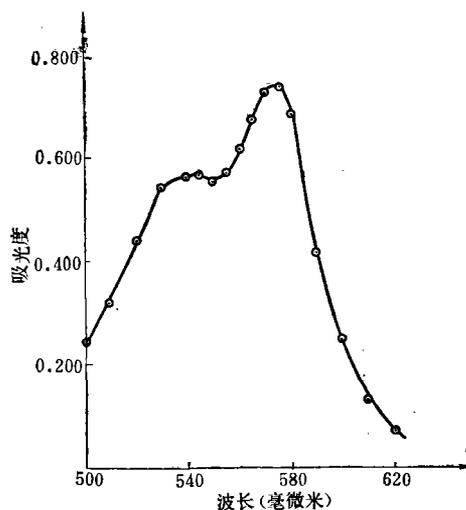


图1 钴-5-Cl-PADAT络合物的吸收光谱  
(10.0微克钴加0.4毫升0.05% 5-Cl-PADAT乙醇溶液/25毫升溶液)

酸度影响: 实验按一般步骤进行,唯改变开始显色的pH值(pH1—12)。最后均用盐酸酸化,在2.4M盐酸介质中进行测量。结

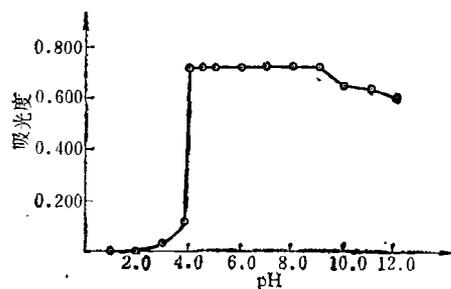


图2 pH与吸光度的关系曲线(条件同图1)

果示于图2。

由图2得知pH4—9吸光度无显著变化。故以下实验用pH5的醋酸缓冲溶液作显色介质。

各种酸浓度的影响: 先在pH5的醋酸缓冲溶液中形成有色络合物,然后加酸酸化,分别用各种浓度的盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、高氯酸、醋酸进行试验,结果示于图3。

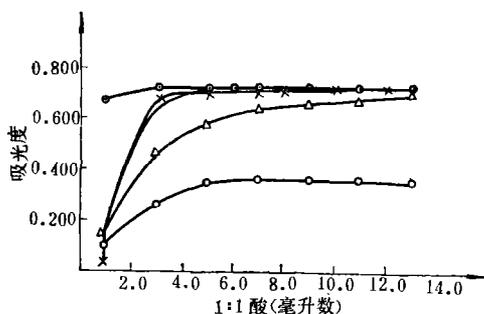


图3 酸浓度与吸光度的关系曲线

(●盐酸, ○硫酸, ×高氯酸, △磷酸, ○醋酸)

根据具体情况可选用盐酸、硫酸、高氯酸。硝酸会使络合物分解, 磷酸使结果偏低。本文实验均选用盐酸。

试剂用量的影响: 按一般步骤进行, 唯改变试剂用量, 结果示于图4。0.4毫升0.05% 5-Cl-PADAT 乙醇溶液足以络合10微克钴。

显色时间和温度的影响及颜色的稳定性: 钴和5-Cl-PADAT在pH5的缓冲溶液中于室温需放置5分钟才能进行酸化, 否则显色不完全。但若在沸水浴中进行显色, 只需加热1分钟就能显色完全(当有干扰离子存在时, 要延长加热时间, 一般5分钟左右)。

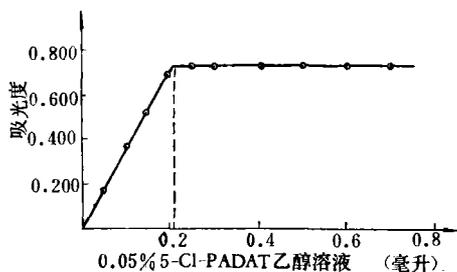


图4 试剂用量与吸光度的关系曲线

趁热酸化或酸化以后再将有色络合物加热可促使Fe(III)络合物分解完全。当没有钴存在时, 含不同量铁(III)的实验结果列于表1。

用盐酸酸化后的红紫色络合物的吸光值在24小时内无变化。

络合物组成: 用Job(浓比递变)法研究了络合物组成。将浓度相同的钴和5-Cl-

表1 含不同量铁(III)的吸光值

加入 Fe(III) 量 (毫克)	D 值	
	不加热*	加热*
5	0.105	0.01
10	0.110	0.01
20	0.130	0.017
40	0.160	0.035

\* 在酸化后。

PADAT 乙醇溶液, 按不同比例配制一系列络合物溶液及相应的试剂空白液, 总体积为25毫升, 在波长573毫微米处测量吸光值, 示于图5。

由图5确定钴和试剂的络合物组成为1:2。

共存离子的影响: 结果列于表2。本试剂之选择性优于5-Cl-PADAB, 可允许较大量的铁存在下直接进行钴的测定<sup>[6]</sup>。

由表2可见, 阳离子中只有Fe<sup>2+</sup>、Cr(VI)及Pd<sup>2+</sup>严重干扰, 而Fe<sup>3+</sup>的允许量比5-Cl-PADAB扩大了近10倍。

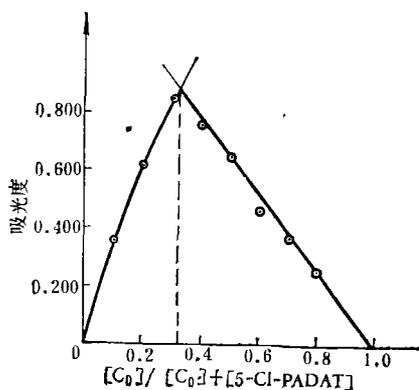


图5 Job法钴-5-Cl-PADAT络合物组成  
(Co + [5-Cl-PADAT] = 3.4 × 10<sup>-5</sup> M)

对于含有Fe<sup>2+</sup>或Cr(VI)的样品, 可在酸性溶液中加入几滴过氧化氢, 使Fe<sup>2+</sup>氧化为Fe<sup>3+</sup>或Cr(VI)还原为Cr(III)即不干扰钴的测定。一般情况下, Fe<sup>2+</sup>与Cr(VI)不可能同时存在, 二者之中只会存在一个。

表 2 共存离子的影响 (取 10.0 微克钴, 总体积为 25 毫升)

共存离子	离子加入形式	离子加入量(微克)	测量钴量(微克)	误差
Ni <sup>2+</sup>	NiCl <sub>2</sub>	1000	9.7	-0.3
Zn <sup>2+</sup>	ZnSO <sub>4</sub>	1000	10.0	0
Cd <sup>2+</sup>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1000	10.1	+0.1
Hg <sup>2+</sup>	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1000	10.0	0
Cu <sup>2+</sup>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10.0	9.8	-0.2
		50.0	9.8	-0.2
		20.0	9.7	-0.3
		30.0	8.9	-1.1
Pb <sup>2+</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	50	10.0	0
		200	10.0	0
		1000	9.8	-0.2
Ca <sup>2+</sup>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5000	10.0	0
Mg <sup>2+</sup>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5000	10.0	0
Fe <sup>2+</sup>	Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3.0	8.9	-1.1
		1000	2.9	-7.3
Fe <sup>3+</sup>	Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1000	10.0	0
		5000	10.0	0
		10000	10.0	0
		20000	10.0	0
		40000	10.0	0
		50000	9.8	-0.2
		55000	9.7	-0.3
60000	8.8	-1.2		
Pd <sup>2+</sup>	PdCl <sub>2</sub>	10.0	14.6	+4.6
Cr(III)	KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10.0	10.0	0
		1000	10.4	+0.4
Cr(VI)	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.0	9.5	-0.5
		5.0	8.0	-2.0
Al <sup>3+</sup>	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5000	10.0	0
Ti <sup>4+</sup>	TiCl <sub>4</sub>	1000	10.0	0
Sn <sup>4+</sup>	SnCl <sub>4</sub>	1000	10.0	0
*V(V)	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	1000	10.0	0

\* 在不加热条件下显色、酸化, 1 毫克 V(V) 不干扰钴的测定; 按一般步骤, 加热后酸化只能允许 100 微克 V(V) 存在。

一般阴离子均不干扰,而六偏磷酸根、大量柠檬酸盐和EDTA有影响。

标准曲线的绘制:于一系列25毫升容量瓶中,分别加入0, 0.5, 1.0, 2.0, ..., 5.0微克Co(II)和0, 1.0, 3.0, ..., 11.0微克Co(II), 加入5毫升醋酸钠-醋酸缓冲溶液, 0.4毫升0.5% 5-Cl-PADAT乙醇溶液, 置沸水浴上加热2分钟, 冷却后加入10毫升1:1盐酸, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 于573毫微米处测

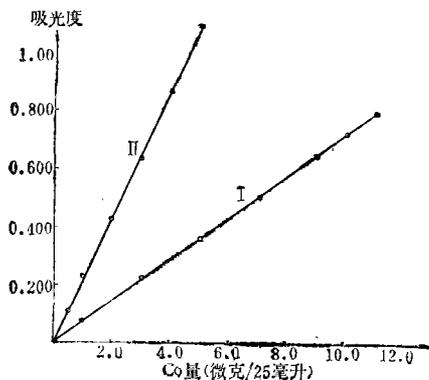


图6 标准曲线

I—1厘米液槽, II—3厘米液槽

量吸光度, 实验表明, 当用1.0厘米比色槽时, 钴量在0—0.44ppm范围内符合比尔定律, 而用3.0厘米比色槽时在0—0.16ppm范围内符合比尔定律。标准曲线示于图6。

### 样品测定

一、水中钴的测定: 分别取100, 200, 500毫升自来水加入5毫升1:1盐酸加热浓缩至6—7毫升后按一般步骤测定; 钢厂废水不经过氧化氢处理, 钴的回收几乎为零, 而经硝酸、过氧化氢处理后回收可达90%以上。水样测定结果列于表3。

表3 水样测定结果

样品名称	取样量(毫升)	加入钴(II)量(微克)	测得钴(II)量(微克)	回收率(%)
自来水	100	2.0	2.0	100
自来水	200	0	0	
自来水	200	2.0	2.0	100
自来水	500	2.0	2.0	100
钢厂废水	25.0	3.0	2.8	93
钢厂废水	25.0	3.0	2.8	93

表4 土壤测定结果

样品名称	取样量(克)	加入钴量(微克)	测得钴量(微克)	土壤中钴含量(ppm)	误差(ppm)	回收率(%)
千南大吉山	0.2005	0	1.5	7.5	-0.4	
	0.2004	0	1.7	8.5	+0.6	
	0.2001	0	1.6	8.0	+0.1	
	0.2005	0	1.6	8.0	+0.1	
	0.2005	0	1.6	8.0	+0.1	
	0.2003	0	1.6	8.0	+0.1	
	0.2003	0	1.6	8.0	+0.1	
	0.2008	0	1.5	7.5	-0.4	
	0.2004	0	1.5	7.5	-0.4	
	0.2020	0	1.6	7.9	0	
	0.2017	0	1.7	8.4	+0.5	
(平均值)				7.9	±0.3	
千南大吉山	0.2004	2.0	3.4			
	0.2004	2.0	3.5			93
渤海湾底泥	0.2004	0	2.4	11.5		
	0.2007	0	2.3	11.4		
	0.2006	2.0	4.1			
	0.2001	2.0	4.1			86

(下转第52页)

析。采样日气象条件可采用当地气象台站数据,或配上自记温度计和气压计。

(5) 转子流量计校正因子  $k$  值的计算:

$$k = \frac{V_2 - V_1}{\frac{Q_2 + Q_1}{2} \times t \times 24}$$

或

$$k = \frac{V_2 - V_1}{\frac{Q_2 + Q_1}{2} \times t \times n}$$

式中  $V_2$ 、 $V_1$  为湿式流量计采样后及前的读数(升);  $Q_2$ 、 $Q_1$  为转子流量计采样末及开始读数(升/分);  $t$  为定时开关每次通电时间(分)。

若用电动单鼓记纹器则使用后一公式计算,其中  $n$  为 24 小时内采样次数。

(6) 校正电源电压波动后的采气体积( $V$ )可按式计算:

$$V = \frac{Q_2 + Q_1}{2} \times t \times 24 \times k$$

或

$$V = \frac{Q_2 + Q_1}{2} \times t \times n \times k$$

符号意义如上,对于串联有湿式流量计采样的样品,则:  $V = V_2 - V_1$ 。对于其它只用转子流量计作流量指示的样品,即用上式计

算。

### 三、自动采样性能

在本地区某冶炼厂常年主风向上下风侧的五个大气监测点现场使用,其中上风侧(南侧)两个点,下风侧(北侧)两个点,对照点一个,观察运转的可靠性及采样性能。在五个点同时采样,连续四个月监测了大气中砷、铅、氟、镉浓度,每周监测一次,每次可作到 24 小时内分段采样。

通过现场使用

1. 仪器运转正常,定时采样与停机无误,如期完成自动采样。

2. 五个点的校正因子  $R$  变化在 0.909—1.265 之间,多数为  $1.000 \pm 0.50$ ,说明在一般情况下电源电压变化对转子流量计读数的影响不超过  $\pm 5.0\%$ 。共取得大气中砷、铅、氟、镉、飘尘浓度数据 400 个。实验结果与我们历年用常规采样所得结果基本一致。

3. 每套设备只需一人在采样开始及结束时照管。过去在七个监测点上,要做到同时采样需 42 人,而现在用自动采样器只需 4—5 人,节约了人力。此外,还可增加年监测次数。

(上接第 26 页)

二、土壤中钴的测定: 准确称取 0.500 克已在  $105^\circ\text{C}$  干燥过的土壤样品(过 100 目)于 100 毫升锥形瓶中,用蒸馏水冲洗瓶口,加入 2 毫升(1:1)硝酸,1 毫升(1:1)硫酸,用蒸馏水调整至总体积约 30 毫升,瓶中插一小漏斗,置电热板上加热,使试样维持在微沸状态约 20 分钟并经常摇动。取下,冷却后,过滤于 50 毫升容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度摇匀。准确量取 20 毫升于 50 毫升烧杯中,加入几滴过氧化氢,置电热板上缓缓蒸发至近干,加

水溶解后,用 1N 氢氧化钠调至近 pH0.5,移入 25 毫升容量瓶中,以下操作同一般步骤,由标准曲线求得试样中钴的含量,结果列于表 4。

### 参 考 文 献

- [1] Spipmen, W. H., *Anal. Chem.*, **27**, 1240 (1955).
- [2] Yostuyanagi, T., *Anal. Chem.*, **44**, 1091 (1972).
- [3] 本水昌二,分析化学(日), **20**, 1507 (1971).
- [4] 朱盈权,分析化学, **4**, 319 (1976).
- [5] Shibata, S., *Talanta*, **20**, 426 (1973).
- [6] Shibata, S., *Anal. Chim. Acta*, **55**, 231 (1971).
- [7] 柴田正三等,分析化学(日), **22**, 1077 (1973).
- [8] Shibata, S., *Anal. Chim. Acta*, **73** 107 (1974).