双硫腙水相光度法测定药品中的钴

刘海玲　冯　兴

（桂林工学院材料工程系　541004）

摘　要　在 pH 9.0～9.5 的硼砂—NaOH 缓冲介质中，钴与双硫腙形成 1∶2 的紫红色配合物，其最大吸收波长为 570nm，在非离子表面活性剂 OP 存在下，可直接在水相中实现钴的测定。方法的灵敏度为 4.29×10^4 L·mol^{-1}·cm^{-1}，钴（Ⅱ）含量在 0～15μg/25mL 符合比尔定律。可应用于药品中钴的测定

关键词　钴；双硫腙；光度分析法

分类号　O657.13

钴是人体健康必不可少的微量元素之一[1]，随着人体科学研究的深入，要求一种快速、准确、灵敏度高的方法以测定生物体、药物、环境水等中的微量钴。钴的测定方法已经有报导[2～3]，而以常见显色剂双硫腙直接在水相中进行光度测定尚未见报道。实验表明，在碱性缓冲体系硼砂，硼砂 NaOH，Na_2CO_3—$NaHCO_3$ 当有表面活性剂 OP、吐温 80，CTMAB 存在时，钴与双硫腙形成一紫红色稳定配合物，可以直接在水相中实现钴的测定。该方法条件宽容，易于操作，干扰较少。

1　实验部分

1.1　主要仪器与试剂

722 型光栅分光光度计；PHS—2 型酸度计；钴标准溶液：$CoCl_2·6H_2O$ 用水直接配制 1g/L 钴（Ⅱ）标准储备液，使用时以水逐级稀释配制成 10mg/L 钴标准工作液；双硫腙溶液：1.0×10^{-3} mol/L 丙酮溶液；表面活性剂溶液：3% 的 OP，1.0×10^{-2} mol/L CTMAB，5%的吐温 80；缓冲溶液：按常法配制硼砂（0.1mol/L），pH 9.0～9.5 的硼砂—NaOH 缓冲溶液，pH 9～10 的 Na_2CO_3—$NaHCO_3$ 缓冲溶液。所用试剂均为分析纯，水为蒸馏水。

1.2　实验方法

取适量钴标准工作液于 25mL 比色管中，加水至 10mL，加双硫腙溶液 2.0mL，摇匀，加入 OP 溶液 0.5mL，硼砂—NaOH 缓冲溶液 7.0mL，用水稀释至刻度，摇匀，2min 后于光度计上 570nm 处测定吸光度，1cm 比色皿，试剂空白为参比。

2　结果与讨论

2.1　测定条件的确定

实验了钴（Ⅱ）与双硫腙的反应环境，发现在 pH 值为 8.5～11.0 的碱性环境中，Co

1997 年 10 月 28 日收稿。

第一作者简介：刘海玲，女，1964 年出生，硕士，副教授，分析化学专业。

?1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://ww

(Ⅱ)与双硫腙会迅速反应生成稳定的络合物，可以用稀硼砂溶液，硼砂—NaOH缓冲溶液，Na_2CO_3—$NaHCO_3$缓冲溶液进行控制溶液的pH，实验选择pH 9.0～9.5的硼砂—NaOH介质为最佳条件；在该介质条件下，对各种表面活性剂进行了考察，结果表明，不加表面活性剂时，Co—双硫腙配合物的最大吸收波长为570nm，但灵敏度较低，当加入适量的非离子表面活性剂OP、TWeen—80、阴离子表面活性剂SDBS或阳离子表面活性剂CTMAB时，配合物的最大吸收波长没有发生变化，仍在570nm，但灵敏度均有不同程度的提高，说明表面活性剂对本体系具有增敏作用，进一步实验发现，增敏的原因不是因为生成了三元的胶束络合物，而是因为表面活性剂的加入大大降低了显色剂双硫腙的试剂空白值，从而使Co—双硫腙配合物的吸光度相对增大所致，其中OP的增敏效果最大，本文选择OP，所得吸收曲线见图1。

实验确定的各试剂的最佳用量为：硼砂—NaOH缓冲溶液7.0～9.0mL，OP 0.5～3.0mL，双硫腙1.0～3.0mL。各试剂的加入顺序对吸光度无影响。显色在2min内即可完成，室温下至少稳定2h。钴含量在0～15.0μg/25mL范围内符合比尔定律，标准曲线的回归方程为$A=0.0039+0.0291C$（μg/25mL），相关系数为0.9987，配合物的表观摩尔吸光系数$\varepsilon_{570}=4.29\times10^4 L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$。用摩尔比法和等摩尔连续变化法测得配合物的组成比为Co(Ⅱ)∶双硫腙=1∶2。

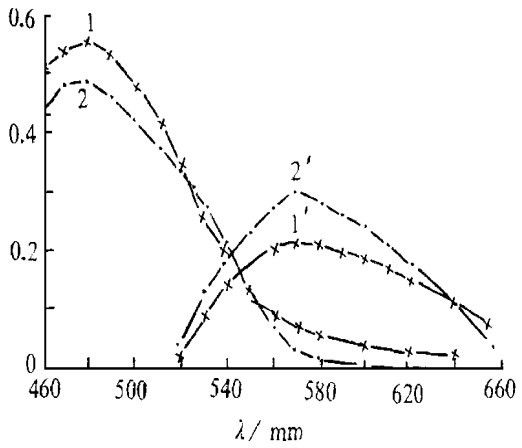

图1 吸收曲线

Fig. 1 Absorption curve

1—双硫腙（对水）；2—双硫腙+OP（对水）；

1′—Co^{2+}（10μg）+双硫腙（对1）；

2′—Co^{2+}（10μg）+双硫腙+OP（对2）

2.2 共存组分的影响及干扰消除

对于10.0μgCo(Ⅱ)/25mL的测定，当相对误差≤±5%时，常见20多种共存离子的允许量（以mg计）分别为：K^+，Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+} 1.5；Mo(Ⅵ)，W(Ⅵ)，Sn(Ⅵ)，Al^{3+} 0.8；Ni^{2+}，Sb^{3+}，Fe^{2+}，Ag^+ 0.5；Se^{4+}，Nb(Ⅴ)，Zr(Ⅳ)，Ti(Ⅳ) 0.2。Fe^{3+}，Cr^{3+}，Pb^{2+}，Cd^{2+}，V(Ⅴ)，Cu^{2+}，Mn^{2+}，Zn^{2+}等量时干扰Co^{2+}的测定，大量的F^-，Cl^-，I^-，SO_4^{2-}，PO_4^{3-}，柠檬酸根，酒石酸根，抗坏血酸不干扰测定。三乙醇胺和F^-共存时，可使Fe^{3+}的允许量提高到200μg，酒石酸钾钠的加入可使Mn^{2+}，Pb^{2+}的允许量提高到100μg。对于组成简单的样品，只需加入适量掩蔽剂即可进行钴的测定。

3 分析应用

准确称取维生素B_{12}药片或注射液0.5～1.5g，放在50mL烧杯中，加入15mL硝酸，3mL高氯酸于电热板上慢慢加热进行消解，当高氯酸白烟冒完后取下冷却，加入5mL 0.1mol/L HCl溶解残渣，转入50mL溶量中，用水稀释至刻度，摇匀。取该溶液5.0～10.0mL于25mL比色管中，加几滴稀NaOH使其pH约为6，加入1.5mL酒石酸钾钠(0.5mol/L) 2.0mL NaF(10%)，其余按实验方法操作，同时制作工作曲线并做加标回收实验。结果见表1。

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://ww

原子吸收法分析结果 VB_{12} 药片为 10.54×10^{-6}，VB_{12} 针剂为 24.03×10^{-6}，和本法结果吻合。

本文建立的测钴方法操作十分简便，成本很低，适合于药物等组成简单的样品分析。

表 1　样品分析结果

Table 1　Analytic result of samples　　$w_{Co}/10^{-6}$

样品	Co 含量	加入钴量	测得钴量	回收率/%	RSD%
VB_{12}药片	10.40	3.0	13.55	105	3.34
	10.70	3.0	13.79	103	
	10.10	3.0	13.46	102	
	10.90	3.0	14.02	104	
VB_{12}针剂	23.89	3.0	26.86	99	0.36
	24.00	3.0	26.94	98	
	24.08	3.0	26.93	95	
	23.96	3.0	26.87	97	

参 考 文 献

1　孔祥瑞. 必需微量元素的营养生理及临床意义. 合肥：安徽科学技术出版社，1982：266

2　刘海玲，周洪涛. 四（4—三甲胺基）叶啉与钴配合物的吸附波探讨. 理论检验（化学分册）. 1993，29（1）：21

3　夏道沛. Co 与邻硝基苯基荧光酮. CPB，OP 的显色反应. 冶金分析. 1992，12（2）：10

DETERMINATION OF COBALT WITH DITHIZONE

Liu Hailing　Feng Xing

(*Department of Material Engineering*，*Guilin Institute of Technology*)

Abstract　It is found that cobalt reats with dithizone in $Na_2B_4O_7$—NaOH medmium to form a red—violet complex with a maximum absorption at 570nm. apparent molar absorptivity is $4.29\times10^4 L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$, molar ratio of cobult to dithizone is 1∶2 and Beer′s Law is obeyed in the range of 0～25μgCo/25mL. The method may be applied to the determination of cobolt in VB_{12}.

Key words　cobalt; dithizone; spectrophotometry

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://ww