

# 用丁二酮單肟對硝基苯肼作微量 鈷的比色測定\*

胡錫華 呂餘慶 宋學梓 居秉菁

(重慶醫學院化學教研組)

最近 Feigl<sup>[1]</sup> 等找出丁二酮單肟對硝基苯肼 (I, *p*-Nitrophenylhydrazone of diacetylmonoxime) 爲鈷之專一試劑, 與二價鈷呈紫或紅色。茲試用之於微量鈷的比色測定。實驗結果說明, 二價鈷與 I 須在氨水存在下才能顯色, 而氨水本身與該顯色劑亦顯紫色, 故需在乙醇存在下加醋酸銨以除去該干擾; 適量的醋酸銨對鈷絡合物的顏色影響不大 (圖 3A)。可是大量氨水存在時, 欲使氨水與 I 之色完全褪去時, 不能單靠加過量醋酸銨, 否則 I 會析出。此時宜先加乙醇, 避免試劑析出。

在鈷濃度爲 0—5  $\gamma$ /ml 之間符合 Beer 定律。用之作比色測定, 操作簡便、迅速、準確而再顯性高。但該絡合物不很穩定, 須在顯色後十分鐘內測定, 顯色劑溶液亦需在實驗當天配製。

## 實 驗 部 分

**藥品:** 乙醇 (95%, 用市售藥用酒精重蒸餾一次)。其他試劑均用分析純。

**試劑 I 的製備:** 作者等據 Feigl<sup>[1]</sup> 方法稍予改變。在對硝基苯肼溶液中, 加入 0.5 ml 冰醋酸, 產率可增至約 50%。粗產品改用甲醇重結晶 (每 0.5 克用 25 ml 甲醇) 二次可得淡黃色針狀純品, 於 242—243° 發泡分解。

將上述產品於實驗當天配製 0.1% 乙醇溶液。

**標準鈷溶液的配製:** 溶 0.4769 克七水合硫酸鈷 (II) 於水, 配成 2000 ml 標準溶液, 每毫升含 50 微克鈷。

**操作方法及測定範圍:** 取一定量的鈷的標準溶液置於 50 ml 容量瓶中, 加入濃氨水 1.5 ml, 試劑 I 2ml, 95% 乙醇 20 ml 及 1 *N* 醋酸銨 1 ml, 最後以水稀釋至標綫。以不同濃度的鈷進行試驗, 用 Pulfrich 光度計, S 53 光片及 1 cm 比色槽測定光密度, 並以含同量其他試劑但無鈷的溶液作空白, 結果在 0—5 $\gamma$  鈷/ml 之間符合 Beer 定律 (圖 1)。

**光片的選擇:** 依上述操作步驟, 用該儀器各種波長的光片測光密度, 結果以用 S 53 綠色光片時的光密度最大。

**試劑 I 量的影響:** 每次取鈷標準溶液 4 ml (最終溶液爲 4 $\gamma$  鈷/ml), 固定其他條件, 其顏色隨改變試劑 I 的用量增加而加深, 在到達一定限度後, 顏色不再增加, 過量試劑 I

\* 1957 年九月十日收到。

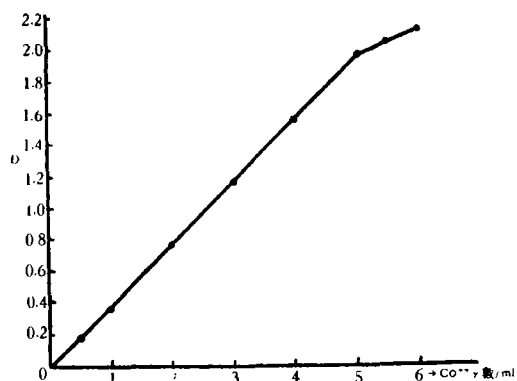
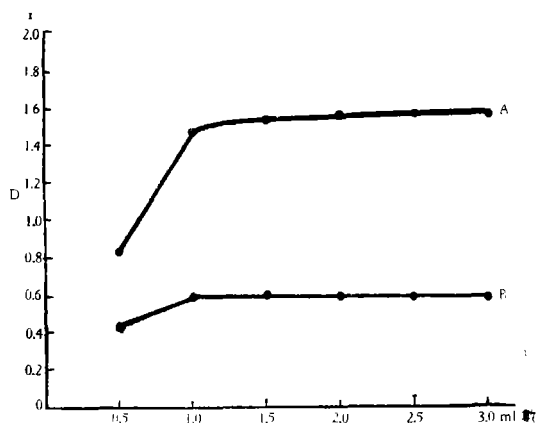
圖 1 Co<sup>++</sup> 標準曲線圖

圖 2 丁二酮單肼對硝基苯胺(A)和氨水(B)用量對光密度的影響

兩曲線均用 4γ 鈷/ml 溶液B之縱坐標值為 D + 1

對顏色無影響。

**氫氧化銨量對光密度的影響：**每次取各種試劑量不變，僅改變氨水量，分別測光密度，從圖 2B 可看出氨水在加到一定量後，光密度即不再改變。

**醋酸銨的作用及其影響：**根據前述，在乙醇存在下，加醋酸銨可使氨水與 I 之色褪去，從圖 3B 看出空白溶液在未加醋酸銨以前有顏色產生，逐步加醋酸銨後使顏色逐漸減褪，最後完全褪去。同樣在圖 3A，鈷濃度為 4γ/ml，未加醋酸銨時，光密度特大，而在加醋酸銨後逐步減褪，在一定範圍內光密度維持不變，如再加過量的醋酸銨後，光密度又逐漸下降。因此適量的醋酸銨可以使氨水與試劑 I 所顯之色完全褪去，但過量的醋酸銨有干擾。

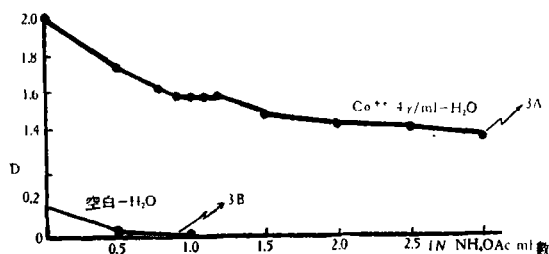


圖 3 醋酸銨用量對光密度的影響

**干擾離子的影響：**

(1) 含量為鈷量五十倍以下無影響者有 Cd<sup>++</sup>, Na<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ba<sup>++</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>。廿五倍以下無影響者為 Ca<sup>++</sup>, F<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>=</sup>。

(2) Mg<sup>++</sup>, Pb<sup>++</sup>, Al<sup>+++</sup>, Cr<sup>+++</sup>, Fe<sup>++</sup>, Fe<sup>+++</sup> 等因與氨水產生氫氧化物沉淀，影響測定。

(3) Cu<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup> 等由於與氨產生絡離子，亦干擾。

至於對某些干擾離子如何予以隱蔽，尚待研究。

## 摘 要

在氨水、乙醇、醋酸銨存在下，以丁二酮單肼對硝基苯胺作鈷的比色，在 0—5γ 鈷/ml 之間符合 Beer 定律。

此法操作簡便、迅速而再現性高。

### 參 考 文 獻

- [1] F. Feigl and D. Goldstein, *Analyst*, **81**, 709 (1956).

## COLORIMETRIC DETERMINATION OF MICROGRAM QUANTITIES OF COBALT WITH *p*-NITROPHENYL- HYDRAZONE OF DIACETYLMONOXIME

HU HSI-HUA, LEU YU-CHENG, SOONG HSUEH-TZE and CHU PING-TSING

(Department of Chemistry, Chungking Medical College)

### ABSTRACT

The formation of a violet or pink colored complex of  $\text{Co}^{++}$  with *p*-nitrophenylhydrazone of diacetylmonoxime in the presence of ammonium hydroxide was utilized in the colorimetric determination of microgram quantities of cobalt. Ammonium acetate, together with ethyl alcohol, was used to destroy the violet color developed by the interaction between ammonium hydroxide and the reagent.

Pulfrich photometer, with S53 filter and 1 cm cell, was used. Beer's law was obeyed over the range 0—5  $\gamma$  cobalt per ml solution.

The method devised is simple, rapid, and reproducible.