

文章编号: 1006-6144(2004)03-0272-03

# 铂与2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺 显色反应的研究及应用

王贵方

(安阳师范学院化学系, 河南安阳 455002)

**摘要:** 研究了2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺(5-Br-PADMA)与铂(IV)的显色反应。在pH 4.0~6.0, 试剂与铂(IV)形成2:1的紫红色配合物, 配合物的最大吸收峰位于619 nm, 表观摩尔吸光系数为 $8.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 铂(IV)浓度在0~7.5  $\mu\text{g}/10\text{mL}$ 范围内符合比耳定律。方法用于催化剂中微量铂(IV)的测定, 结果满意。

**关键词:** 分光光度法; 铂; 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺

**中图分类号:** O657.3; O614.82<sup>+</sup>6 **文献标识码:** A

铂是一种重要的贵金属元素, 目前, 已报道的多种杂环偶氮类试剂测定铂的体系<sup>[1-4]</sup>, 其显色灵敏度均不够理想。2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺(5-Br-PADMA)作为一种灵敏的杂环偶氮类显色剂已成功用于钯、铑的测定<sup>[5,6]</sup>。

本文系统研究了2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺与铂(IV)的显色反应。结果表明, 在pH 4.0~6.0的酸度范围内, 在加热条件下试剂与铂(IV)形成紫红色配合物, 该配合物在1.6 mol/L高氯酸溶液中转变为另一型体绿蓝色配合物, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{619}$ 增至 $8.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 大多数常见金属离子及 $\text{Au}^{3+}$ 、 $\text{Ag}^{+}$ 等贵金属离子在一定范围内对测定无干扰。在EDTA存在下, 可使 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 等离子的允许量显著提高, 钯的干扰可通过差减法消除。所拟方法灵敏度高, 选择性较好, 可不经分离而直接用于催化剂中微量铂的测定, 结果满意。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

UV-260型紫外可见-分光光度计(日本, 岛津); 721B型分光光度计(上海第三分析仪器厂); pH-S3E型数字式pH计(江苏电分析仪器厂)。

**铂标准溶液:** 称取铂丝(99.9%) 0.2000 g 于小烧杯中, 用3 mL浓盐酸及9 mL浓硝酸加热溶解, 蒸发到2~3 mL, 加0.1 g氯化钠于水浴上蒸至近干, 然后加5 mL盐酸再蒸发到近干, 重复两次。加10 mL盐酸及10 mL水, 温热溶液至清亮, 移入200 mL容量瓶中, 用1.5 mol/L盐酸稀至刻度, 混匀, 此溶液浓度为1 mg/mL, 使用时稀释成10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  铂(IV)的0.5 mol/L盐酸溶液; **5-Br-PADMA溶液:**  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L乙醇溶液; **乙酸-乙酸钠缓冲溶液:** 0.25 mol/L乙酸钠在酸度计上用乙酸调至pH=5.0。所用试剂均为分析纯, 水为二次去离子水。

### 1.2 实验方法

于10 mL比色管中, 加入一定量的铂(IV)标准溶液( $< 7.5 \mu\text{g}$ ), 以2,4-二硝基酚为指示剂用稀氢氧化钠溶液调至淡黄色, 再用0.02 mol/L盐酸调至恰好变无色为止。加入2 mL pH=5.0乙酸-乙酸钠缓冲溶液, 1.5 mL  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 5-Br-PADMA溶液, 摇匀, 置沸水浴上加热30 min, 流水冷却, 再加入3 mL 95%

收稿日期: 2002-12-17 通讯联系人: 王贵方

基金项目: 河南省教育厅资助课题(No. 2001225)

的乙醇溶液和 2 mL 8 mol/L  $\text{HClO}_4$  溶液,用水稀释至刻度,摇匀。用 1 cm 比色皿于 619 nm 处,以试剂空白为参比测量吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试剂及配合物的吸收光谱

参照实验方法绘制了试剂及其配合物的吸收光谱,如图 1。由图可知,在 pH 5.0 时试剂和配合物的最大吸收波长分别位于 460 nm 和 565 nm 处,以高氯酸酸化后试剂最大吸收紫移至 435 nm 处。铂(IV)配合物有两个强弱不等的吸收峰,强峰位于 619 nm 处,弱峰位于 572 nm 处。实验选用灵敏度高,试剂吸收甚微的 619 nm 作为测量波长。

### 2.2 酸度的影响

在 pH 4.0~6.0 酸度范围内 Pt(IV) 与试剂可定量反应,但灵敏度较低。配合物形成后,在 0.12~3.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.16~3.0 mol/L  $\text{HCl}$ , 0.16~3.0 mol/L  $\text{HClO}_4$ , 0.20~2.4 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中仍能稳定存在,且颜色大大加深,其原因可能是由于多质子化配合物  $\text{Pt}(\text{HnL})_2$  的形成。实验选用在 pH 5.0 乙酸-乙酸钠介质中显色,1.6 mol/L 高氯酸溶液中测量。

### 2.3 显色剂用量的影响

对 5  $\mu\text{g}$  Pt(IV),  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 5-Br-PADMA 用量在 1.0 mL 以上时吸光度最大且恒定。实验选用 1.5 mL。

### 2.4 乙醇用量的影响

实验表明,乙醇能显著提高反应的灵敏度,95% 乙醇加入量在 1.5 mL 以上时溶液吸光度达到最大且恒定。实验选用 3 mL。

### 2.5 显色时间及稳定性

室温下铂(IV)与试剂几乎不反应,沸水浴加热 25 min 即可显色完全,加入乙醇和酸化后,显色溶液的吸光度至少 24 h 内稳定不变。实验选用沸水浴加热 30 min。

### 2.6 配合物的组成

用斜率比法和等摩尔连续变化法测定了配合物的组成,结果表明, Pt(IV) 与 5-Br-PADMA 组成比为 1:2。

### 2.7 工作曲线

参照实验方法绘制了工作曲线, Pt(IV) 含量在 0~7.5  $\mu\text{g}/10\text{mL}$  范围内遵守比耳定律,其回归方程为  $A = 0.001 + 0.04232c$  ( $\mu\text{g}/10\text{mL}$ ), 相关系数  $r = 0.9997$ 。由此求得配合物的表观摩尔吸光系数  $\epsilon = 8.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

### 2.8 干扰试验

对 5  $\mu\text{g}$  Pt(IV), 吸光度相对误差不超过  $\pm 5\%$  时,共存离子允许量(mg)如下:  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  (50),  $\text{Mg}^{2+}$  (20),  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  (5),  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  (10),  $\text{Al}^{3+}$  (5),  $\text{Zn}^{2+}$  (10),  $\text{Ce}^{4+}$  (0.8),  $\text{Bi}^{3+}$  (0.5),  $\text{Hg}^{2+}$  (0.5),  $\text{Mn}^{2+}$  (0.1),  $\text{Ag}^+$  (0.04),  $\text{Au}^{3+}$  (0.03),  $\text{Ru}^{3+}$  (0.002),  $\text{Ir}^{3+}$  (0.0015),  $\text{Cu}^{2+}$  (0.07),  $\text{Fe}^{3+}$  (0.02),  $\text{Ni}^{2+}$  (0.02),  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  (50),  $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  (6),  $\text{F}^-$  (1.5), EDTA (0.1), 焦磷酸钠 (7.5),  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Rh}^{3+}$  干扰严重。以  $\text{Cu}^{2+}$  离子为指示离子,用 EDTA 作掩蔽剂可使  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  离子的允许量分别提高至 0.5、0.6、0.1、0.3 mg 以上。具体方法是:在加热使体系显色之前,向试液中加入 1 滴显色剂(用  $\text{Cu}^{2+}$  作指示离子),以 EDTA 逐滴滴至所生颜色恰好变成黄色后(若滴过量可用  $\text{Cu}^{2+}$  离子回滴,  $\text{Fe}^{3+}$  离子因反应较慢,可先将试液加热至 50 $^\circ\text{C}$  操作,再加入 1.5 mL 显色剂,以下按实验方法进行。  $\text{Pd}^{2+}$  离子的干扰可利用铂(IV)在室温下不显色而钯显色的特性,通过差减法消除。

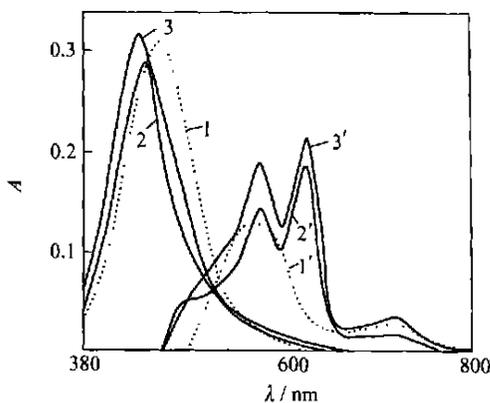


Fig. 1 Absorption spectra

- 1: Reagent+ EtOH/water blank;  
 2: Reagent+  $\text{HClO}_4$ /water blank;  
 3: Reagent+ EtOH +  $\text{HClO}_4$ /water blank;  
 1': Pt(IV)-complex + EtOH/solution 1 as blank;  
 2': Pt(IV)-complex +  $\text{HClO}_4$ /solution 2 as blank;  
 3': Pt(IV)-complex + EtOH +  $\text{HClO}_4$ /solution 3 as blank.  
 (pH=5.0, EtOH: 30%,  $c_{\text{Pt}} = 5 \mu\text{g}$ ,  $[\text{HClO}_4] = 1.6 \text{ mol/L}$ )

### 3 样品分析

准确称取一定量的铂催化剂(活性炭载体),以浓硫酸处理,加热至冒浓厚白烟,稍冷,加入 10 mL 水,继续加热至试样完全溶解,加入 0.1 g 固体氯化钠,水浴蒸至近干,加入 2 mL 浓盐酸,再蒸至近干,重复两次,残渣以 10 mL 3 mol/L 盐酸溶解,转入 50 mL 容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀。视铂(IV)含量取一定量的溶液于 10 mL 比色管中,以下按实验方法进行。结果见表 1。

Table 1 Determination results of Pt in samples (%)

Sample	Recommended	Found (n= 6)	RSD(%)
Pt Catalyst No. 1	0.145	0.142	0.17
Pt Catalyst No. 2	0.700	0.705	0.29
Pt Catalyst / parpqs	2.360	2.366	0.21

致谢: 本文在完成过程中得到了陕西师范大学化学系张光教授的大力帮助,在此特表感谢!

#### 参考文献:

- [1] 巩玉珍,王 萍,胡之德. 冶金分析[J], 1983, 3(3): 157.
- [2] 周惠兰,巩玉珍,陈建新. 分析测试通报[J], 1986, 5(5): 27.
- [3] 韩 权,白金泉. 分析试验室[J], 1996, 15(2): 70.
- [4] 朱利亚,吴瑞林. 痕量分析[J], 1991, 7(2): 21.
- [5] 韩 权,张 光,胡炎荣等. 分析化学[J], 1991, 19(2): 214.
- [6] 张 光,刘晓莉. 理化检验-化学分册[J], 1991, 27(4): 201.

## Colour Reaction of 2-(5-Bromo-pyridylazo)-5-dimethylaminoaniline with Platinum(IV) and Its Application

WANG Gui-fang

(Department of Chemistry, Anyang Teacher's College, Anyang, Henan 455002)

**Abstract:** The colour reaction of platinum(IV) and 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-dimethylaminoaniline (5-Br-PADMA) has been studied. The experimental results show that platinum(IV) reacts with 5-Br-PADMA at the pH range of 4.0~6.0 to form a violet-red complex. The complex can be changed into another deeply coloured stable species by addition of mineral acid. Its apparent molar absorptivity is  $8.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  at 619 nm. The ratio of platinum(IV) to 5-Br-PADMA is 1:2 in the complex. Beer's law is obeyed in the concentration of 0~7.5  $\mu\text{g}/10\text{mL}$ . The proposed method has been applied to the spectrophotometric determination of microamounts of Pt(IV) in catalysts with satisfactory results.

**Keywords:** Spectrophotometry; Platinum(IV); 2-(5-Bromo-pyridylazo)-5-dimethylaminoaniline