

钯的杂环偶氮络合物薄层色谱特性 与分离分析研究

朱霞石, 张 珩, 王葆生

(扬州大学 化学化工学院, 江苏 扬州 225002)

摘 要: 研究了贵金属离子与吡啶偶氮配合物的薄层色谱 (TLC) 特性, 将 Pd(II) 与其它贵金属离子分离, 并且用薄层扫描法进行定量分析。线性范围为 $5.0 \sim 50.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 检出限为 $1.6 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。用此法分析了水样中 Pd 结果令人满意。

关键词: 薄层色谱; 杂环偶氮络合剂; 钯

中图分类号: O657.7 O614.823 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2006)02-0060-03

Thin Layer Chromatographic Characteristics of Pd(II) - Heterocyclic Azo Complexes and Its Analytical Application

ZHU Xia-shi ZHANG Heng WANG Bao-sheng

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

Abstract The chromatographic characteristics of the complexes formed by some noble metal ions with heterocyclic azo compounds on silica gel thin layers have been studied. The complex of Pd(II) ion was separated from those of other noble metal ions and quantitatively determined with thin-layer scanning method. The linearity range is $5.0 \sim 50.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ with a detection limit of $1.6 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. The method has been applied to the analysis of Pd(II) ion in water sample with satisfactory results.

Key words Thin-layer chromatography; Heterocyclic azo compound; Pd(II)

贵金属钯作为催化剂时对降低副产物, 提高化工产品质量起着非常重要的作用, 但是作为汽车尾气处理装置中的“三效催化剂”之一时产生的环境污染和危害已经引起了人们广泛的重视。由于铂族元素化学性质极为相似, 所以分离、富集和高选择性的测定方法显得尤为重要。目前分析贵金属的方法主要有电感耦合等离子体质谱法^[1], 电感耦合等离子体原子发射光谱法^[2], 石墨炉原子吸收法^[3], 伏安法^[4], 高效液相色谱法^[5]等等。由于贵金属在各种环境和生物样品中浓度极低, 测定前通常还需要应用各种分离富集的手段, 常见的有溶剂萃取^[6], 离子交换和吸附^[7], 流动注射^[8], 共沉淀^[9]和电沉淀^[10]富集等。薄层色谱法 (TLC) 是一种分离贵金属的简单方法, 但是用 TLC 分离并定量测定钯未见报道。在以往的 TLC 分离贵金属的报道^[11]中都只有分离而缺少定量分析, 且分离后都需用显色剂显色, 操作繁多。

杂环偶氮类试剂是贵金属的特征高灵敏显色剂, 其结构式可简单地表示为 $\text{R}'-\text{N}=\text{N}-\text{R}$, 其中 R' 为杂环基, R 为偶氮成分。本文主要讨论了 3 种吡啶偶氮 (即 R' 为吡啶偶氮环) 试剂——2-[(5-溴-2-吡啶)偶氮]5-二乙氨基苯酚 (5-Br-PADAP), 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN), 4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚 (PAR) 与 5 种贵金属的化合物的薄层色谱特性, 利用其不同的薄层色谱特性将钯与其它贵金属分离。分离后的斑点有色可见, 直接用薄层扫描法定量测定了合成水样及实际水样中的钯, 均得到了满意的结果, 是一种简单、快速, 选择性好, 灵敏度高的分离测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

硅胶 H, 硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂), 羧甲基纤维素钠, Pd(II) (Bernd Kraft GmbH, Germany), Pt(IV) (Bernd Kraft GmbH, Germany), Ir(III) (Bernd Kraft GmbH, Germany), Au(III), Ag(I) (上海)

收稿日期: 2005-04-22 修回日期: 2005-07-22

作者简介: 朱霞石 (1960-), 女, 江苏江都人, 教授, 博士, Tel: 0514-7975244, E-mail: xszhu@yzu.edu.cn

标准溶液: 1.0 mg/mL, 络合剂: 5-Br-PADAP, PAN, PAR 乙醇溶液(北京), 展开剂: 乙酸甲酯、乙酸乙酯, 缓冲液: HAc-NaAc (pH = 4.4)、硼砂 (pH = 7.4)、NaHCO₃/Na₂CO₃ (pH = 9.8), 所用试剂均为分析纯。

仪器: CS-930薄层色谱扫描仪(日本岛津), pH计(pHS-25型)。

1.2 实验方法

1.2.1 薄层板的制备 称取一定量硅胶 40 g 加入 110 mL的 0.2% 羧甲基纤维素钠水溶液, 混合均匀后取 12 mL涂于玻璃板 (15×10 cm²)上, 晾干, 在 110 ℃活化 30 min, 贮于干燥器中备用, 薄层厚度约为 0.2 mm。

1.2.2 薄层分离 移取 50 μL含金属离子的标准溶液于分液漏斗中, 加入缓冲液 1 mL, 再视配比不同加入适量络合剂溶液, 观察体系的颜色变化, 10 min反应完全, 用 1 mL氯仿溶液萃取, 振荡后静置分层, 分出有机相供 TLC使用, 用微量进样器点样后, 把薄层板置于展开室中展开, 展开距离为 10 cm。

1.2.3 水样处理 取瘦西湖中水样 1 000 mL, 过滤后蒸发浓缩, 定容于 100 mL容量瓶中。

1.2.4 合成水样的配制 配制含 Pd(II)、Pt(IV)、Ir(III)、Au(III)、Ag(I)等金属离子浓度的水溶液作为测定 Pd(II)的合成水样, 其它金属离子的浓度与 Pd(II)相当。

1.2.5 定量分析 分别取 10、20、30、40、50 μL含金属离子的标准溶液及 1 mL待分析试样于分液漏斗中, 加入缓冲液 1 mL和 5-Br-PADAP溶液 1 mL, 等待 10 min待反应完全后用 1 mL氯仿溶液萃取, 振荡后静置分层, 分出有机相供 TLC使用。用微量进样器点样 5 μL, 把薄层板置于展开室中展开, 展开距离为 10 cm。溶剂挥发完全后同时在 CS-930型薄层扫描仪上进行扫描, 测量斑点的吸光度, 用标准曲线法进行定量分析。

薄层扫描参数: 单波长反射锯齿扫描, 中灵敏度, 线性化参数 SX 为 3, 数据累加为 8。

2 结果与讨论

2.1 pH 的选择

将 Pd(II)、Pt(IV)、Au(III)、Ir(III)、Ag(I)分别在 4种缓冲液 HAc/NaAc (pH = 4.4)、硼砂 (pH = 7.4、pH = 8.5)、NaHCO₃/Na₂CO₃ (pH = 9.8)中与 3种络合剂 5-Br-PADAP、PAN、PAR反应, 并在薄层板上展开, 结果表明: 只有 Pd(II)可与 3种络合剂形成稳定化合物, 对于其它金属的络合物, 在展开过程中有色络合物颜色褪去, 呈现络合剂的颜色, 说明络合物已分解, 因此钆与其它贵金属分离。Pd与不同络合剂反应适宜的 pH 值见表 1。

2.2 吸附剂的选择

实验结果表明, 使用吸附剂硅胶 GF₂₅₄时吸附较严重, Pd的配合物易拖尾, 而用硅胶 H 时斑点比较集中, 所以本文选用硅胶 H 作为吸附剂。

2.3 R_f 值与配合物结构的关系及展开剂的选择

本文试验了 3种 Pd-R络合物在乙酸甲酯、乙酸乙酯及其混合物中的展开情况, 并测定其 R_f值, 结果列于表 2(3次平均值)。从表中的数据可以看出, Pd-R络合物的 R_f值随极性展开剂浓度而增大。同时可以看出在使用同一展开剂时, 3种络合物的 R_f大小也是有规律的, Pd-PAR < Pd-5-Br-PADAP < Pd-PAN。这是因为溶质的保留值与所吸附化合物的结构有很大关系。尽管 3种络合剂都是吡啶偶氮化合物, 但-R部分体积是 PAR < 5-Br-PADAP < PAN, 化合物非极性部分增大使其与吸附剂之间的键合力减小, 因而保留值增大, 这也符合了相似相溶的原理。本实验选择乙酸乙酯为展开剂。

表 2 金属络合物在各种展开剂中的 R_f 值
Table 2 R_f values of complexes in various developing agents

	R _f		
	Ethyl acetate	Ethyl acetate- methyl acetate(1: 1 by volume)	Methyl acetate
PAR	0.10	0.43	0.61
5-Br-PADAP	0.49	0.64	0.73
PAN	0.75	0.82	0.85

2.4 扫描波长的选择

3种钯的吡啶偶氮络合物中，Pd- 5-Br-PADAP的斑点为蓝色，最为清晰集中，所以选择 5-Br-PADAP为络合剂进行定量分析，实验证明 Pd- 5-Br-PADAP配合物在 570 nm 处有一强吸收，本实验选择 570 nm 为检测波长。

2.5 络合剂用量的选择

5-Br-PADAP用量对薄层扫描信号的影响如图 1所示，由图可知，信号开始随 5-Br-PADAP用量的增大而增大，到 1.0 mL时几乎不再变化，说明此时 Pd(II) 与 5-Br-PADAP 反应完全。本实验选择 5-Br-PADAP用量为 1.0 mL。

2.6 工作曲线

按实验方法，绘制钯工作曲线，信号强度 (I_s) 与钯质量浓度 (ρ) 在 5.0~ 50.0 $\mu\text{g/mL}$ 成线性关系。回归方程为 $I_s = 193.55 + 1\,309.67\rho$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)， $r = 0.996\,0$ 线性范围为 5.0~ 50.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，检出限为 1.62 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (3σ)。

2.7 水样中钯离子浓度测定及回收率试验

用所建立的方法测定瘦西湖水中钯含量，结果见表 3 回收率在 99% ~ 100% 之间。

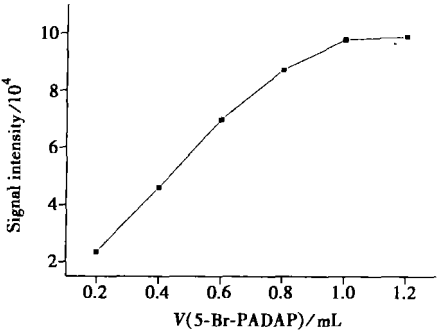


图 1 5-Br-PADAP 的量对吸光度的影响
Fig 1 The effect of 5-Br-PADAP volume on absorbance

表 3 实际水样中钯含量的测定及此方法的回收率实验结果
Table 3 Determination results of Pd²⁺ in real sample and the recovery

Samples	Original	Added	Found	Recovery
	$\rho_0/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$\rho_A/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$\rho_F/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$R\%$
Pd ²⁺ in lake water	ND*	25.0	26.6 ± 0.4	106
		35.0	34.5 ± 0.9	99

* Not detected

参考文献:

[1] RUMYANA D, HEIKE H, PETYA K, et al. On the determination of platinum group elements in environmental materials by inductively coupled plasma mass spectrometry and microwave digestion[J]. Anal Chim Acta. 2003, 489(2): 245–248.

[2] PETYA K, RUMYANA D. Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Anal Chim Acta. 2002, 464(1): 7–10.

[3] KUBRAKOVA IV, KUDNOVA T F, KUZMIN N M, et al. Determination of low levels of platinum group metals: new solutions[J]. Anal Chim Acta. 1996, 334(1–2): 231–235.

[4] ALT F, MESSERSCHMIDT J, WEBER G. Investigation of low molecular weight platinum species in grass[J]. Anal Chim Acta. 1998, 359(1–2): 65–68.

[5] SÁNCHEZ JM, OBREZKOVO O, SALVADÓ V. Separation of some platinum group metal chelates with 8-hydroxyquinoline by various high-performance liquid chromatographic methods[J]. J Chromatogr A. 2000, 871(1–2): 217–219.

[6] ANTHEMIDIS A N, THEMELIS D G, SRATIS J A. Stopped-flow injection liquid-liquid extraction spectrophotometric determination of palladium in airborne particulate matter and automobile catalysts[J]. Talanta. 2001, 54(1): 37–39.

[7] VIASANKOVA R, OTRUBA V, BENDL J, et al. Preconcentration of platinum group metals on modified silicagel and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in airborne particulates[J]. Talanta. 1999, 48(4): 839–841.

[8] KOICHI IO, OSAMU Y. Flow-injection simultaneous determination of iron(III) and copper(II) and of iron(III) and palladium(II) based on photochemical reactions of thiocyanato-complexes[J]. Talanta. 2002, 58(6): 1077–1081.

[9] UMASHANKAR V, RADHAMANIR, RAMADOSS K, et al. Simultaneous separation and preconcentration of trace elements in water samples by coprecipitation on manganese dioxide using D-glucose as reductant for KMnO_4 [J]. Talanta. 2002, 57(6): 1029–1032.

[10] SUN Y C, HSIEH C H, LINT S, et al. Determination of trace impurities in high purity gold by inductively coupled plasma mass spectrometry with prior matrix removal by electrodeposition[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2000, 55(9): 1481–1484.

[11] 苏政权, 封惠侠, 殷伯海. 无机离子交换剂的研究(IV)——偏磷酸铈的薄层色谱应用[J]. 离子交换与吸附, 1997, 13(5): 459–462.