

5-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯 与铂() 显色反应的研究**

周艳梅*** 王贵方**** 张光*
(陕西师范大学化学系, 西安 710062)

摘要 报道了 5-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯(5-NO₂-PADAT) 与铂() 的显色反应。实验表明, 在 0.9~3.2mol/L 的磷酸介质中, 铂() 可与试剂形成稳定的 1:3 绿蓝色配合物。该配合物的最大吸收波长为 613nm, 表观摩尔吸光系数为 $7.02 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。铂() 浓度在 0~11 $\mu\text{g}/10\text{mL}$ 范围内符合比尔定律。大量的常见金属离子和除钨外的其他贵金属离子不干扰测定。所拟方法选择性好, 可在不加任何分离的情况下, 直接用于二次合金管理样-88 及催化剂中微量铂的测定, 结果满意。

关键词 5-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯, 铂, 分光光度法

杂环偶氮类试剂测定铂的研究已有报道^[1~3], 但选择性大都不好。5-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯(5-NO₂-PADAT) 是测定钴()、钼()、铈()、钨() 等金属离子的优良显色剂^[4~7], 但尚未见用于测定铂() 的报道。本文研究了其与铂() 的显色反应, 在 0.9~3.2mol/L 的磷酸介质中, 铂() 可与试剂发生显色反应, 形成稳定的 1:3 绿蓝色配合物, 其最大吸收波长为 613nm, 表观摩尔吸光系数 $7.02 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。因该方法是在酸性介质中显色测定, 因此选择性好, 大量的常见金属离子和除钨外的其他贵金属离子不干扰测定。可在室温下直接用于二次合金管理样-88 及催化剂中微量铂的测定, 获得了满意结果。

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); 722 型分光光度计(上海第三分析仪器厂)。

铂标准溶液: 称取铂丝(99.99%)0.2000g, 用 3mL 盐酸及 9mL 硝酸加热溶解, 蒸发到 2~3mL, 加 0.1g 氯化钠于水浴上蒸到近干, 加 5mL 盐酸, 再蒸发到近干, 重复两次, 加 10mL 3mol/L 盐酸及 10mL 水, 温热到溶液清

亮, 移入 200mL 容量瓶中, 用 1.5mol/L 盐酸稀释到刻度, 混匀, 即为 1mg/mL 铂的贮备液, 使用时稀释成 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铂的 0.5mol/L 盐酸溶液。5-NO₂-PADAT (本实验室合成^[8]) 乙醇溶液: $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。8mol/L 磷酸溶液。20% 的 KI 水溶液。1% 的盐酸羟胺水溶液。其他试剂均为分析纯, 水为二次交换水。

1.2 实验方法

移取一定量的铂标准溶液于 10mL 比色管中, 以 2,4-二硝基酚作指示剂, 用稀 NaOH 和 HCl 调节酸度后, 加入 0.6mL KI 溶液, 放置 10min。加入 3mL 95% 乙醇、1.0mL 显色剂及 2mL 8mol/L 磷酸, 放置 30min。再加入 4 滴盐酸羟胺溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。用 1cm 比色皿于 613nm 处, 以试剂空白做参比测量其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按实验方法在 UV-260 型紫外可见分光光度计上, 分别以水和试剂为参比, 绘制试剂和配合物的吸收曲线图。由图可见, 试剂和配合物的

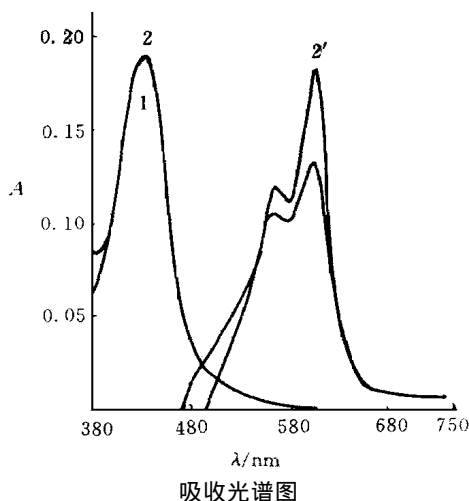
* 收稿日期: 1996 年 12 月 26 日。

** 陕西省自然科学基金资助课题(29302 号)。

*** 现在河南开封师范专科学校化学系, 开封 475001。

**** 现在河南安阳师范专科学校化学系, 安阳 455000。

最大吸收波长分别为 437nm 和 613nm, 对比度为 176nm。加入乙醇后试剂和配合物最大吸收波长均不变, 但配合物的吸光度值提高约 40%。



1. 试剂对水(1.6mol/L H_3PO_4);

1': 配合物对试剂(1.6mol/L H_3PO_4);

2. 试剂对水(1.6mol/L H_3PO_4 + EtOH)

2': 配合物对试剂(1.6mol/L H_3PO_4 + EtOH)

2.2 酸介质及其浓度的选择

研究了铂() 与显色剂在磷酸、盐酸、硫酸介质中的反应情况, 结果表明, 在 0.9 ~ 3.2mol/L 磷酸、0.06 ~ 0.40mol/L 盐酸和 0.06 ~ 0.24mol/L 硫酸介质中显色反应均可定量进行, 但在盐酸和硫酸介质中反应的灵敏度较磷酸中的为低, 并且酸度范围窄。实验选择 1.5mol/L 的磷酸为介质。

2.3 显色剂的用量

对于 5 μg 铂(), 5- NO_2 -PADAT 溶液的用量在 0.6mL 以上时, 吸光度最大且恒定。实验选用 1.0mL。

2.4 乙醇用量的影响

乙醇对于铂() 与 5- NO_2 -PADAT 体系有增敏作用, 当其用量在 1 ~ 3mL 时, 溶液的吸光度最大且恒定, 较不加乙醇时提高约 40%。实验选用 3mL。

2.5 碘化钾和盐酸羟胺用量的影响

碘化钾用作铂() 的还原剂。对于 5 μg 铂(), 碘化钾溶液用量在 0.3 ~ 1.0mL 时, 吸光

度最大且恒定。实验选用 0.6mL 碘化钾溶液。盐酸羟胺是为了消除反应生成的少量碘的影响, 加入量对测定无影响。实验选用 4 滴 1% 的盐酸羟胺溶液。

2.6 反应速度及稳定时间

铂() 与 KI 的反应 10min 即可完全反应; 铂() 与 5- NO_2 -PADAT 的显色反应室温下放置 30min 吸光度即达到最大值, 此后至少稳定 20h。实验选用室温显色 35min。

2.7 配合物的组成

用摩尔比法和斜率比法均测得配合物中 Pt() 与 5- NO_2 -PADAT 之比为 1 : 3。

2.8 工作曲线

实验表明, 铂含量在 0 ~ 11 μg /10mL 范围内遵守比尔定律。线性回归方程为 $A = 0.0360c - 0.0008$ (c : $\mu\text{g}/\text{mL}$), 相关系数为 0.9999。根据直线的斜率求得配合物的表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 7.02 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.9 共存离子的影响

在实验条件下, 试验了下列通常可与 5- NO_2 -PADAT 反应的阳离子及部分阴离子的干扰情况。对 5 μg 铂(), 相对误差不超过 $\pm 5\%$ 时, 各种共存离子的允许量(mg) 为: K^+ (40), Ni^{2+} 、 Co^{2+} (1), Fe^{3+} (0.3), Au^{3+} (0.1), Ir^{3+} 、 Rh^{3+} (0.03), Pd^{2+} (0.008), Ru^{3+} (0.001), Br^- (70), F^- (3), 环己二胺四乙酸(DCTA) (6)。

Cu^{2+} 和 Pd^{2+} 的干扰, 可以用 0.01mol/L 的 DCTA 加以掩蔽而消除, 1.5mLDCTA 可使 Cu^{2+} 和 Pd^{2+} 的允许量分别提高至 0.4mg 和 0.025mg 以上。

3 样品分析

二次合金管理样-88 中微量铂的测定: 准确称取 0.4000g 试样于 50mL 烧杯中, 用 20mL 王水在砂浴上加热分解并蒸发至近干, 加 4mL 浓盐酸再次蒸发至近干, 如此重复 3 次。残渣以 10mL 2mol/L 盐酸溶解后, 溶液滤入 50mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀。

移取一定量的上述溶液于 10mL 比色管

中,调节酸度后,加入适量的 0. 01mol/LDCTA 以掩蔽铜和钼,其余步骤按所述实验方法操作,测定结果见表。

铂催化剂中微量铂的测定: 准确称取 0. 1 ~ 0. 2g 样品(碳基体),以浓硫酸处理,加热至冒浓厚白烟,稍冷。加入 10mL 王水,继续加热至试样完全溶解,加入约 0. 1g 氯化钠,水浴蒸至近干,加入 2mL 浓盐酸,再蒸至近干,重复 2 次,残渣以 10mL3mol/L 盐酸溶解,转入 50mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

移取一定量的上述溶液于 10mL 比色管中,按所述实验方法进行测定。结果见表。

表 试样中铂的测定结果 ^注				%
样品	推荐值	测得值(n= 6)	相对标准偏差	
二次合金管理样-88	482g/T	481g/T	0. 10	
铂催化剂	2. 36	2. 40	0. 12	
铂催化剂	0. 79	0. 79	0. 17	

注: 二次合金管理样-88 成分(g/T): Rh (45), Ir(40), Au (242), Pd(482), Pt(482), Os(48), Ru(51), Cu(12. 5), Fe (10. 6), Ni(71. 5), S(8. 7)。

4 参考文献

1 巩玉珍,王萍,胡之德. 冶金分析, 1983, 3(3): 157
2 周惠兰, 巩玉珍, 陈建新. 分析测试通报, 1986, 5 (5): 27
3 韩权,白金泉. 分析试验室, 1996, 15(2): 70
4 刘彬,张光,张小玲. 分析化学, 1995, 23(3): 981
5 Yang Heqing, Zhang Guang, Zhang Linlin, et al.

Talanta, 1996, 43: 119
6 张光,张林林,张小玲,等. 分析化学, 1995, 23(9): 1032
7 张光,张林林,杨合情. 分析化学, 1997, 25(1): 79
8 张光,张林林,王勇,等. 陕西师范大学学报(自然科学版), 1994, 22(4): 44

Colour reaction of 5-(5-nitro-2-pyridylazo)-2, 4-di-amino-toluene with platinum() Zhou Yanmei, Wang Guifang, Zhang Guang* (Department of Chemistry, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062), *Huaxue Shiji*, 1998, 20(6), 350~ 352

The condition for the colour reaction of reagent 5-(5-nitro-2-pyridylazo)-2, 4-diamino-toluene (5-NO₂-PADAT) with platinum() was studied. The experimental results show that platinum() forms a stable green-blue complex with 5-NO₂-PADAT in the medium of 0. 9 ~ 3. 2mol/L H₃PO₄. The molar ratio of Pt () to 5-NO₂-PADAT is 1 : 3, the apparent molar absorptivity is 7. 02 × 10⁴L · mol⁻¹ · cm⁻¹ at 613nm, Beer's law is obeyed in the concentration range of 0~ 11μg/10mL for Pt(). The method has better selectivity. Large amounts of co-existing noble metals can be tolerated. The method has been applied to the spectrophotometric determination of microamounts of Pt in catalyst and secondary alloy samples with satisfactory results.

Keywords 5-(5-nitro-2-pyridylazo)-2,4-diamino-toluene, platinum, spectrophotometry

(上接第 379 页)

3 结果

采用廉价 Fe₂O₃-SO₄²⁻ 固体超强酸催化合成丁酸橙花酯、丁酸香叶酯的适宜条件是: 酸醇物质的量比为 1. 3, 催化剂用量为 0. 3g 催化剂/mol 橙花醇、香叶醇, 回流反应, 带水剂二甲苯 10mL, 反应时间 3h, 酯产率高达 96. 74%。该法较硫酸或对甲苯磺酸有明显的优点, 具有高产率、低能耗、工艺最简、无三废和易于工业化生产等特点。

4 参考文献

1 范有成. 香料及其应用. 北京: 化学工业出版社, 1990: 218
2 Olah G A, Keumi T, Meidar D. *Synthesis*, 1978, (12): 929

Studies on synthesis of neryl butyrate and geranyl butyrate on solid superacid catalyst Yin Xianhong* (Department of Chemistry, Guangxi Nationality College, Nanning 530006), Shi Huahong (School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275), *Huaxue Shiji*, 1998, 20(6), 378 ~ 379, 352