

5-[2-(4-氯苯酚)偶氮]-若丹宁与 铂() 的显色反应研究及应用

谭秀芳

(新疆医学院基础部化学教研室, 乌鲁木齐, 830054)

潘教麦

(华东师范大学化学系, 上海, 200062)

摘 要 研究了新显色剂 5-[2-(4-氯苯酚)偶氮]-若丹宁与铂(II) 的显色反应。在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ 介质中和 CTMAB 存在下, 试剂与 Pt(II) 形成有色配合物, λ_{max} 位于 426nm, 摩尔吸光系数为 $3.24 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Pt(II) 量在 4.00 ~ 40 g/25 mL 符合比耳定律, 方法用于铂催化剂中铂的测定, 获得较好的结果。

关键词 5-[2-(4-氯苯酚)偶氮]-若丹宁 分光光度法 铂

5-[2-(4-氯苯酚)偶氮]-若丹宁是新近合成的试剂, 已用于一些贵金属的测定^[1]。本文报道在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ 介质中和 CTMAB 存在下该试剂与 Pt() 的显色反应, 摩尔吸光系数达 $3.24 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 其灵敏度高于现有的偶氮类显色剂^[2-5]。用于铂催化剂中铂的测定, 获得较好结果。

实 验 部 分

1 主要仪器及试剂

Beckman DU-7 紫外可见分光光度计; 721 型分光光度计。

铂() 标准溶液: 在 100mL 圆底烧瓶中加入已溶好的 4g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 加入 1.000mg 铂() 标液, 沸水浴中回流 1.5 ~ 2.0h, 冷却后移至 100mL 容量瓶中, 用水定容, 此为 10 g/mL Pt() 标液; **试剂溶液:** 0.04% 乙醇溶液; 2% CTMAB 水溶液; 2% 抗坏血酸; 硫酸 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 磷酸: $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 所用试剂均为分析纯, 去离子水。

2 实验方法

准确移取铂() 标液 10 g 于 25mL 容量瓶中, 依次加入 2mL 硫酸、1mL 磷酸、1mL 抗坏血酸、1mL CTMAB、3mL 试剂溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。在 40 ~ 45 °C 水浴中放置 40min, 取出, 在流水中冷却至室温。在 426nm 处, 用 1cm 比色皿以试剂空白为参比测量吸光值。

结 果 与 讨 论

1 吸收光谱

如图 1, 试剂最大吸收波长 449nm, 配合物的最大吸收波长 462nm, 红移 13nm, 用饱和法测得 $\epsilon_{\max} = 3.24 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2 铂价态的影响及还原条件

在该测试条件下 Pt() 几乎不显色. 须将 Pt() 还原至 Pt() 才显色, 而选用适当的还原剂和介质 pH 值至关重要. Pt() 还原至 Pt() 时, 溶液 pH 值不可低于 3, 不可用相当量的草酸替代草酸钾, 否则可将铂() 还原至铂单质.

3 酸度的影响

无磷酸存在下, 铂() 几乎不显色. 在 $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$, $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$ 三种介质中, 显色反应以 $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中最为灵敏. $5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 用量在 1.0 ~ 1.5mL 为佳, 实验选用 1.0mL. $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 用量在 1.5 ~ 4.0mL 为最佳, 实验选用 2.0mL.

4 抗坏血酸的影响

抗坏血酸用量在 1.0 ~ 3.0mL 均可. 实验采用 1.0mL. 若不加抗坏血酸, $\epsilon_{\max}$ 值下降一半以上.

5 表面活性剂的作用与用量

在显色体系中, 表面活性剂的作用主要是增敏, 试验了 Triton X-100、OP 及 CTMAB. 后者增敏效果最好. 不加 CTMAB 时 $\lambda_{\max}$ 为 480nm, $\epsilon_{\max} = 1.08 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 加 CTMAB 后, $\lambda_{\max}$ 蓝移至 462nm 处, $\epsilon_{\max} = 3.24 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. CTMAB 用量在 0.5 ~ 2.0mL 范围内吸光度达最大值, 且基本恒定, 选用 1mL CTMAB.

6 试剂的影响

其用量在 3.0 ~ 4.5mL 范围内吸光度达最大值. 且基本恒定, 选用 3.0mL.

7 加热时间

室温下 Pt() 与试剂反应极慢, 配合物难以形成, 升高温度有利于配合物的形成, 但反应温度愈高配合物稳定时间愈短, 配合物一经形成, 在室温下可稳定一天以上, 且吸光度变化不大. 加热 30 ~ 60min 内吸光值基本保持不变, 选用 40 ~ 45 水浴加热 40min.

8 比耳定律范围

实验条件下, 铂() 含量在 4 ~ 10 g/25mL 范围内符合比耳定律, 线性回归方程: $A = 0.1003 + 0.0478C$ (C 为 Pt() 浓度, g/25mL), 相关系数 $r = 0.9995$.

9 共存离子影响

当 Pt() 含量为 10 g/25mL, 测定误差小于 $\pm 5\%$ 时, 以下离子的共存允许量(g) 为: Ca^{2+} (5000), Na^+ (1000), Zn^{2+} (500), Mn^{2+} (400), Co^{2+} (100), Ce^{3+} (80), Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 Bi^{3+} (50), Mg^{2+} (25), Cd^{2+} 、 Ag^+ 、 W () (10), Ir () (8), Rh (), Ga^{3+} 、 Au () (7), Ru (), Sr^{2+} (5), Mo () (1), Cl^- (1500), NO_3^- (1000). 在 1.5mL 1% DTPA 掩蔽下, Co^{2+} (500),

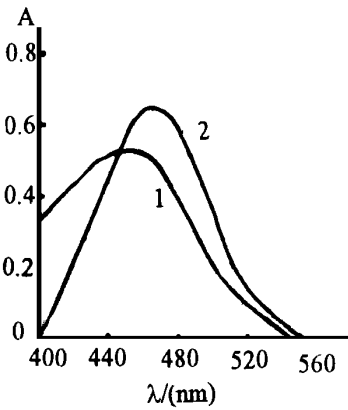


Fig. 1 Absorption spectra
1 reagent(against water)
2 Pt+ reagent(against reagent)

Ni²⁺ (2500), Al³⁺ (1000), Fe³⁺ 和 Sn() 负干扰 .

10 试样分析

准确称取适量铂催化剂, 置于 50mL 烧杯中, 用 10mL 王水加热溶解、过滤. 将滤液用小火蒸至近干, 加 5mL 浓盐酸赶两次硝酸, 蒸至近干, 加 5mL 1+ 1 盐酸使其溶解, 用浓氢氧化钾调至中性, 移入 60mL 圆底烧瓶中, 加入 1g 草酸钾, 沸水浴中回流 0. 5 ~ 2. 0 h, 冷却后移至 50mL 容量瓶中, 稀释至刻度. 移取 1. 00mL 样品溶液, 按测定方法进行测试, 同时加入 Pt() 2 g 进行回收实验, 结果见表 1.

Table 1 Determination results of Pt() in the sample

Sample	Found (g)	Pt() content (%)	Added (g)	Found (g)	Average of recovery(%)
Pt-Al ₂ O ₃	5. 9 6. 1 6. 0 6. 1 6. 2	0. 82	2. 0	7. 9 8. 1 7. 9 7. 9 8. 0	95. 0
Pt-C	5. 0 4. 9 5. 0 4. 9 4. 9	0. 09	2. 0	7. 1 7. 0 7. 0 6. 9 7. 0	103. 0

参 考 文 献

1 张正奇, 曾鸽鸣, 周文华, 黎艳飞. 化学试剂, 1996, 18(3): 165
2 赵健为, 曾佐涛, 徐其亨. 分析试验室, 1991, 10(5): 17
3 朱利亚, 吴瑞林. 痕量分析, 1991, 7(2): 61
4 李友芬. 分析化学, 1989, 17(11): 1004
5 张达生. 分析试验室, 1985, 4(8): 45

A Study on the Coluor Reaction of Platinum()
with a New Reagent 5-[2-(4-Chlorophenol) azo] -
Rhodanine and Its Application

Tan Xiufang^a, Pan Jiaomai^b

(^aDepartment of Chemistry, Xin Jiang Medicine College, Urumuqi, 830045;

^bDep artment of Chemistry, East China Normal University, Shanghai, 200062)

Abstract In this paper, the colour reaction of platinum () with a new reagent 5-[2-(4-Chloropheol) -azo] -rhodanine has been studied. In the H₂SO₄-H₃PO₄medium, platinum() react with the reagent in the presence of CTMAB to form a colour complex which has an absorption maximum at 462 nm. The molar absorptivity is 3. 24 × 10⁵ L · mol⁻¹ · cm⁻¹. Beers law is obeyed for 4 ~ 10 g of platinum in 25mL of solution . The method has been applied to the determination platinum in platinum catalysts with satisfactory results.

Keywords 5-[2-(4-chlorophenol) azo] -rhodanine, Spectrophotometry, Platinum