

文章编号: 0254-5357(2008)02-0113-04

4-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯 光度法同时测定钴和钯

杨晓慧, 韩 权, 李海维

(西安文理学院化学系, 陕西 西安 710065)

摘要: 基于 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Pd}(\text{II})$ 与 4-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯(5- NO_2 -PADAB) 在不同酸度介质中显色的差异, 建立了差减法同时测定钴和钯的方法。在室温下, $\text{Co}(\text{II})$ 与 5- NO_2 -PADAB 仅能在 pH 6.2~8.0 定量反应, 钴配合物形成后即非常稳定, 加酸酸化后, 其最大吸收波长由 518 nm 红移至 580 nm, 且灵敏度显著提高, 而在强酸性介质中仅 $\text{Pd}(\text{II})$ 与 5- NO_2 -PADAB 能发生显色反应, 其最大吸收波长位于 586 nm。在 586 nm 处, 钴、钯配合物吸光度具有良好的加和性, 其表观摩尔吸光系数分别为 $1.28 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $1.04 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。钴、钯的浓度分别在 0~0.48 mg/L 和 0~1.2 mg/L 符合比尔定律。所拟方法已用于矿样中钴、钯的同时测定, 结果与原子吸收法相符, 相对标准偏差(RSD, $n=6$)分别为 1.6% 和 1.0%。

关键词: 4-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯; 分光光度法; 钴; 钯; 同时测定
中图分类号: O657.32; O614.812; O614.823 文献标识码: A

Simultaneous Determination of Cobalt and Palladium by Spectrophotometry with 4-(5-Nitro-2-Pyridylazo)-1,3-Diaminobenzene

YANG Xiao-hui, HAN Quan, LI Hai-wei

(Department of Chemistry, Xi'an University of Arts and Science, Xi'an 710065, China)

Abstract: A new subtraction spectrophotometric method for the simultaneous determination of cobalt and palladium with 4-(5-nitro-2-pyridylazo)-1,3-diaminobenzene(5- NO_2 -PADAB) has been developed. The method is based on the chromatogenic differences in the different acidity conditions between the complexes of the two kinds of metallic ions with 5- NO_2 -PADAB. At the room temperature $\text{Co}(\text{II})$ reacts with 5- NO_2 -PADAB and forms a stable complex at pH 6.2~8.0 and further acidification makes the maximum absorption wavelength of the complex shift from 518 nm to 580 nm with remarkable sensitivity improvement. While $\text{Pd}(\text{II})$ reacts with 5- NO_2 -PADAB quantitatively in strong acid medium and forms a complex with the maximum absorption wavelength at 586 nm. At 586 nm the absorption of the complexes of $\text{Pd}(\text{II})$ and $\text{Co}(\text{II})$ shows a good additive property with molar absorptivity of $\epsilon_{\text{Co}} = 1.28 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ and $\epsilon_{\text{Pd}} = 1.04 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ respectively. Beer's law is obeyed in the concentration ranges of 0~0.48 mg/L for Co and 0~1.2 mg/L for Pd. The method has been applied to the simultaneous determination of trace Co and Pd in ores. And the results are in agreement with those from AAS with precision ($n=6$) of 1.6% RSD for Co and 1.0% RSD for Pd respectively.

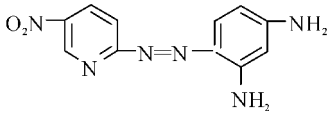
Key words: 4-(5-nitro-2-pyridylazo)-1,3-diaminobenzene; spectrophotometry; cobalt; palladium; simultaneous determination

收稿日期: 2007-08-18; 修订日期: 2007-10-08

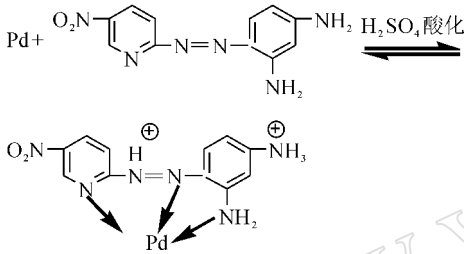
作者简介: 杨晓慧(1964-), 女, 甘肃天水人, 副教授, 硕士, 主要从事分析试剂研制及光谱分析领域研究工作。

E-mail: yangxh1127@yahoo.com.cn

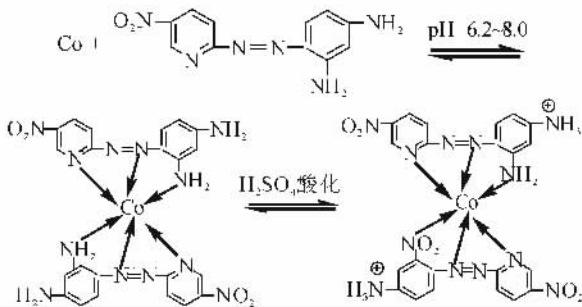
利用金属离子与有机试剂之间显色反应性能的差异进行多元素同时测定,是解决复杂体系分析的一个简单易行的重要手段^[1-3]。笔者新合成试剂4-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯(5-NO₂-PADAB)是测定钯的优良试剂^[4],其结构式如下:



5-NO₂-PADAB与Pd(II)在强酸性介质中可形成1:1的配合物(PdL),根据文献[5-6]对同类试剂(母体结构相同,仅取代基不同)钯配合物的研究结果,笔者推测显色反应式(省略钯的电荷)如下:



在近中性介质中,5-NO₂-PADAB与Co(II)可形成1:2的配合物(CoL₂),钴配合物形成后加酸化,可质子化转化为另一种形体,根据文献[5,7]对同类试剂(母体结构相同,仅取代基不同)钴配合物的研究结果,笔者推测显色反应式(省略钴的电荷)如下:



尽管5-NO₂-PADAB是测定钯的优良试剂^[4],但用于钴的测定,钯的干扰则无法消除。本文通过对5-NO₂-PADAB与钴、钯反应条件的研究发现,二者显色酸度存在很大差异,基于此建立了钴和钯同时测定的新方法。所拟方法简便、快速、灵敏度高,并具有一定的选择性,可直接用于矿样中钴、钯的同时测定。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

722型光栅分光光度计(上海分析仪器总厂); TU-1810紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司); pHS-3C酸度计(上海雷磁仪器厂)。

5-NO₂-PADAB(本室合成,合成和提纯方法另文报道)乙醇溶液 1.0×10^{-3} mol/L。

钯标准溶液(1.000 mg/mL):称取光谱纯Co₂O₃ 0.1406 g,置于100 mL烧杯中,加入10 mL 8 mol/L HNO₃,于沸水浴中加热,待完全溶解后冷却,转入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,用时可根据需要加水稀释至所需要的浓度。

钯标准溶液(1.000 mg/mL):称取光谱纯钯粉0.1000 g,置于100 mL烧杯中,加50 mL王水。加热溶解后,加1 mL 200 g/L NaCl溶液,于水浴上蒸干,再加2 mL HCl蒸干,反复3次,残渣用10 mL 6 mol/L HCl溶解,冷却后移入100 mL容量瓶中,以6 mol/L HCl稀释至刻度,摇匀,使用时根据需要加水稀释。

pH=7.0的KH₂PO₄-NaOH缓冲溶液:由0.2 mol/L KH₂PO₄溶液和新配制的0.2 mol/L NaOH溶液混合,酸度计校正。

50 g/L KF溶液, 6 mol/L H₂SO₄。

所用试剂除特别说明外,皆为分析纯,水为Simplicity 185纯水器制备的二次去离子水。

1.2 实验方法

方法1:于25 mL容量瓶中,加一定比例的Co、Pd标准溶液,5 mL pH=7.0的KH₂PO₄-NaOH缓冲溶液,1.5 mL 5-NO₂-PADAB溶液,摇匀。在室温下放置10 min,加12 mL 6 mol/L H₂SO₄,摇匀后,于沸水浴上加热10 min,以水冷却后,水稀释至刻度,摇匀。用1 cm比色皿,于586 nm处,以相应试剂空白作参比测其吸光度,此为Co、Pd的总吸光度A_总。

方法2:于另一支25 mL容量瓶中,加一定比例的Co、Pd标准溶液,加12 mL 6 mol/L H₂SO₄、10 mL水及1.5 mL 5-NO₂-PADAB溶液,摇匀,于沸水浴上加热10 min,流水冷却后,以水稀释至刻度,摇匀。其余操作同方法1,此为Pd的吸光度A_{Pd},则Co的吸光度以A_{Co}=A_总-A_{Pd}计。亦可用方法2显色液作参比测定方法1显色液的吸光度,即为Co的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按实验方法绘制了试剂和配合物的吸收光谱。由图1可见,在2.9 mol/L H₂SO₄介质中,试剂和Co、Pd配合物的最大吸收波长分别位于418 nm、580 nm和586 nm。选586 nm作测定波长,Co、Pd配合物吸光度具有良好的加和性。

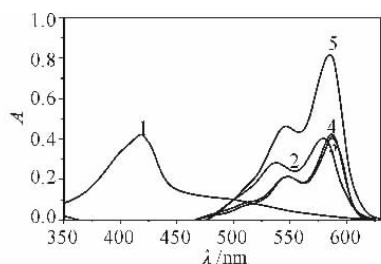


图1 吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra

- 1—显色剂(2.9 mol/L H₂SO₄介质) 对水;
 2—钴配合物(按实验方法1测得) 对试剂空白;
 3—钯配合物(按实验方法2测得) 对试剂空白;
 4—钯配合物(按实验方法1测得) 对试剂空白;
 5—钴配合物+钯配合物(按实验方法1测得) 对试剂空白。
 [5-NO₂-PADAB]=2.0×10⁻⁵ mol/L;
 [Co]=0.2 μg/mL; [Pd]=0.4 μg/mL。

2.2 介质及酸度

研究了Co、Pd和试剂在不同酸度下显色情况。结果表明,在室温下,Co(II)与5-NO₂-PADAB仅在pH 6.2~8.0可定量反应。在此酸度下,Pd(II)与5-NO₂-PADAB亦可缓慢反应,显色后加强酸可转化为另一种质子化型体,颜色加深。根据图1曲线3、4可知,该质子化型体应与Pd和5-NO₂-PADAB直接在强酸性介质反应形成的配合物为同一质子化型体,Co配合物形成后即非常稳定,在1.9~3.6 mol/L HCl、2.6~6.1 mol/L H₂SO₄、5.4~7.2 mol/L H₃PO₄、2.9~3.6 mol/L HClO₄介质中,其最大吸收波长由518 nm红移至580 nm,灵敏度和选择性显著提高。Pd(II)与5-NO₂-PADAB在0.36~3.6 mol/L HClO₄、0.6~4.6 mol/L H₂SO₄、0.48~3.6 mol/L H₃PO₄介质中可直接定量反应形成稳定配合物,但在HCl介质中,由于Cl⁻和Pd²⁺能形成[PdCl₄]²⁻配合物,大量的Cl⁻使显色反应不完全。实验选用pH=7.0的KH₂PO₄-NaOH缓冲溶液作为Co的显色酸度介质,选用2.9 mol/L H₂SO₄作为Pd的显色介质[在此酸度下,Co(II)与5-NO₂-PADAB完全不能反应]以及Co、Pd含量测定介质。

2.3 显色剂用量

对于2.5 μg Co、5 μg Pd,当1.0×10⁻³ mol/L 5-NO₂-PADAB用量超过0.5 mL时,其吸光度达到最大且恒定。实验选用显色剂用量1.5 mL。

2.4 显色时间及配合物稳定性

在室温下,Co(II)与5-NO₂-PADAB作用8 min即可定量反应,当加H₂SO₄酸化后,配合物在2.9 mol/L H₂SO₄介质中至少可稳定24 h,实验选用室温放置10 min作为显色时间;Pd(II)与5-NO₂-PADAB在室温下显色较慢,定量显色需要约30 min,若置于沸水浴上加热8 min即可定量显

色。实验选用沸水浴上加热10 min。

2.5 络合物的组成

采用等摩尔连续变化法、摩尔比法和平衡移动法测得Co、Pd配合物中,Co、Pd与5-NO₂-PADAB摩尔比分别为1:2和1:1。

2.6 工作曲线

按实验方法绘制工作曲线。结果表明,Co的浓度在0~0.48 mg/L服从比尔定律,其线性回归方程为 $A=2.009\rho+0.0163$,相关系数为0.9985;Pd的浓度在0~1.2 mg/L符合比尔定律,其线性回归方程为 $A=0.9763\rho+0.0023$ (式中 ρ 的单位为mg/L),相关系数为0.9998。由工作曲线的斜率求得配合物的表观摩尔吸光系数分别为 $\epsilon_{Co}=1.28\times 10^5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{Pd}=1.04\times 10^5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

2.7 不同比例钴、钯混合溶液的测定

按实验方法,测定了不同比例Co、Pd混合液中Co、Pd的含量,由表1结果可见,当Co、Pd质量比由1:1变到6:1,再由1:1变到1:6时,其回收率均在95%~103%。

表1 不同比例钴、钯混合液的测定结果

Table 1 Simultaneous determination results of Co and Pd in mixed solutions

m加入量/μg		m测得量/μg		回收率 R/%		m加入量/μg		m测得量/μg		回收率 R/%	
Co	Pd	Co	Pd	Co	Pd	Co	Pd	Co	Pd	Co	Pd
2	2	1.90	2.02	95.0	101.0	2	4	1.92	4.10	96.0	102.5
4	2	3.96	1.93	99.0	96.5	2	6	2.04	5.98	102.0	99.7
6	2	5.80	1.95	96.7	97.5	2	8	1.96	8.08	98.0	101.0
8	2	7.74	2.06	96.8	103.0	2	10	2.06	9.88	103.0	98.8
10	2	9.66	1.90	96.6	95.0	2	12	1.92	11.62	96.0	96.8
12	2	11.72	1.98	97.7	99.0						

2.8 共存离子的影响

对5 μg Co、10 μg Pd,当测量误差≤±5%时,
 ① 测定Co时共存离子的允许量(mg)为:Na⁺、K⁺、NH₄⁺>20;Mg²⁺、Mo(VI)15;Ba²⁺、Pb²⁺1.5;Al³⁺0.7;Sr²⁺0.3;Ca²⁺0.2;Zr(IV)0.15;Ag⁺、Zn²⁺、Bi³⁺、Ce⁴⁺0.1;Hg²⁺0.08;Fe³⁺0.06;Cr³⁺、Os⁴⁺0.04;La³⁺0.03;Ni²⁺、Cd²⁺0.02;Sn(IV)、Ru³⁺、Rh³⁺0.01;Ir³⁺0.006;Cu²⁺0.002;NO₃⁻、Cl⁻、F⁻>50;酒石酸钠7.5;巯脒3;柠檬酸钠2.5。加1 mL 50 g/L焦磷酸钠可使Cu²⁺、Ni²⁺、Fe³⁺的允许量分别提高至0.02 mg、0.05 mg和0.5 mg。为了防止在pH=7.0时,Al³⁺等高价离子易水解使溶液浑浊,测定时加2 mL 50 g/L KF溶液。
 ② 测定Pd时共存离子的允许量(mg)为:酒石酸110;F⁻100;Cl⁻、Co²⁺55;Na⁺、Cu²⁺40;Mn²⁺、Zn²⁺15;Ni²⁺、Cd²⁺10;Sr²⁺8;Mo(VI)6;K⁺、Al³⁺5;Mg²⁺4;Ba²⁺3;Fe³⁺2;Ca²⁺、Hg²⁺、NH₄⁺1;Pb²⁺0.8;Sn(IV)0.6;Zr(IV)

0.5 ;Bi³⁺ 0.2 ;La³⁺ 0.1 ;Cr³⁺、Ce⁴⁺ 0.07 ;Ag⁺ 0.007 ;
Ru³⁺、Rh³⁺、Os⁴⁺、Ir³⁺ 0.001。

3 样品分析

称取金川矿样 0.2 g 于 100 mL 烧杯中,加 10 mL HCl 待反应停止,加 15 mL HNO₃,加热溶解后,加 1 mL 200 g/L NaCl 溶液,低温蒸至小体积后,于水浴上蒸干,加 2 mL HCl 蒸发至干,反复 3 次。以 10 mL 3 mol/L HCl 溶解后,转入 100 mL 容量瓶中,以水定容。取一定量试液于 25 mL 容量瓶中,加 1 mL 50 g/L Na₂P₄O₇ 溶液,以下同基本操作,测定结果见表 2,可以看到,本法测定结果与原子吸收法(AAS)相符。

4 参考文献

- [1] 刘根起,程永清,张光. 5-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯分光光度法同时测定铜和钴[J]. 冶金分析, 2003, 23(5): 9-11.
- [2] 韩权,林鹏程,吴启勋. 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺光度法同时测定钴和钨[J]. 分析化学, 1992, 20(11): 1363.
- [3] Ivanov V M, Ershova N I, Figurovskaya V N, et al. Optical and chromaticity characteristics of cobalt and palladium 4-(2-pyridylazo) resorcinates[J]. *Journal of Analytical Chemistry* 2001, 56(2): 143-148.

表 2 不同比例钴、钯混合液的测定结果

Table 2 Simultaneous determination results of Co and Pd in mixed solutions

样品	w _B /%								RSD/%	
	AAS法		本法测定值				平均值			
	Co	Pd	Co	Pd	Co	Pd	Co	Pd	Co	Pd
金川矿样			0.220	0.216	0.426	0.431				
	0.22	0.42	0.212	0.220	0.424	0.431	0.216	0.427	1.6	1.0
			0.213	0.216	0.430	0.421				

- [4] 杨晓慧,韩权,刘阿敏,等. 新显色剂 4-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯与钴显色反应的研究及应用[J]. 分析实验室(待发表).
- [5] 王勇,杨瑞丽,杨合情,等. 新型吡啶偶氮试剂质子化行为的分光光度法研究[J]. 陕西师范大学学报:自然科学版, 1996, 24(3): 68-73.
- [6] Yang Heqing, Zhang Guang, Zhang Xiaolin, et al. Synthesis of 5-(5-nitro-2-pyridylazo)-2,4-diaminotoluene and its application to spectrophotometric determination of micro-amounts of palladium[J]. *Talanta*, 1996, 43: 747-753.
- [7] Shibata S, Furukawa M, Goto K. Spectrophotometric studies on the reaction of cobalt with 4-(2-pyridylazo)-1,3-diaminobenzene and its halogen derivatives[J]. *Analytical Chimica Acta*, 1974, 71: 85-91.

第十届全国青年分析测试学术报告会议征文通知 (第一轮)

为展示我国青年分析工作者在分析测试领域的新成就、新进展,促进我国分析测试技术的发展,充分发挥青年分析工作者的作用,受中国分析测试协会青年学术委员会委托,第十届全国青年分析测试学术报告会将由武汉大学测试中心承办,定于2008年9月在武汉召开。热忱欢迎青年朋友踊跃投稿并参加会议。现将会议征文要求通知如下。

1 征文内容

涉及分析测试科学各领域及相关学科的研究论文或报告。

2 征文要求

- (1) 论文的主要完成人为 45 周岁以下的青年人。
- (2) 论文应突出工作的创新性,文字简练、准确,凡在国内外刊物上发表及在全国性会议上报告过的论文,不予受理。
- (3) 论文须经作者所在单位进行保密审查,并加盖公章。
- (4) 先交论文的详细摘要,字数(包括图表)在 1500 字以内,格式请参阅《分析科学学报》来稿要求。
- (5) 截稿日期:2008 年 7 月 31 日。
- (6) 论文请寄:430072 武汉大学测试中心 周珂 收

电话:(027)68752439-8310

E-mail:zbaiping@gmail.com

- (7) 寄交论文一式三份,并 E-mail 发送电子文件。来信请注明作者姓名、性别、职务职称、单位及详细地址,以便联系。请自留底稿,录用与否一律不退稿。
- (8) 鼓励作者通过本次网页(YA10.instrument.com.cn)在线投稿、注册。在线投稿后,不需要邮寄论文。
- (9) 有关会议具体事宜,请见下一轮通知。

本会欢迎国内外分析仪器公司、厂家到会介绍和展出产品,有关具体事宜请通过电话与王军芝(010-68999557)或周平(027-68752136)联系。

第十届全国青年分析测试学术报告会组委会
中国分析测试协会青年学术委员会
(武汉大学测试中心代章)

2008年1月