

# 2-(5-溴-4-甲基-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺 双波长叠加光度法同时测定钯和铑

霍燕燕

(西安文理学院化学工程学院, 陕西西安 710065)

**摘要:**以试剂 2-(5-溴-4-甲基-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺(5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA)为显色剂,建立了双波长叠加分光光度法同时测定铑和钯的新方法。结果表明:钯与 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA 在 0.9~4.2 mol/L 高氯酸介质中,形成稳定络合物;而铑与 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA 在 pH 值为 4.2~5.0 的近中性介质中形成稳定络合物,络合物一旦形成则很稳定,向其中加入强酸酸化,该配合物不仅不分解,反而吸收峰红移,吸光度增大。研究还发现,铑、钯与 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA 形成的络合物,均呈现两个强弱不等的吸收峰,强峰分别位于 605 nm 和 606 nm,弱峰分别位于 558 nm 和 563 nm。在 605 nm 和 562 nm 处,其各自的强弱峰对应的吸光度之和与溶液中铑、钯的质量浓度具有良好的线性关系。铑、钯质量浓度分别在 0~0.55 μg/mL 和 0~1.04 μg/mL 范围内符合比尔定律;利用双波长叠加的分光光度法测得铑、钯的表现摩尔吸光系数分别为  $\epsilon_{Rh} = 2.64 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  和  $\epsilon_{Pd} = 1.40 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,铑络合物的组成为  $n(\text{Rh}) : n(5\text{-Br-4-CH}_3\text{-PADMA}) = 1 : 2$ ,钯络合物的组成为  $n(\text{Pd}) : n(5\text{-Br-4-CH}_3\text{-PADMA}) = 1 : 1$ 。方法用于实际样品催化剂中铑和钯的同时测定,结果的相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )分别为 1.4% 和 4.9%,测定值与原子吸收光谱法测定值相一致。

**关键词:**2-(5-溴-4-甲基-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺;钯;铑;分光光度法

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2016)11-0076-05

贵金属钯、铑等由于无可替代的催化活性,被广泛用于汽车排尾净化装置,为保护环境起到重要作用。由于世界汽车工业发展迅速,使得车用催化剂耗用贵金属量逐年攀升。但使用过量的贵金属如钯对人体会产生很强的过敏反应和有关的毒副作用,同时具有致癌性,对环境的污染和对人体生理的危害最为严重。因此,控制和检测环境中的微量钯和铑具有重要的现实意义。目前报道的贵金属分析方法主要有光度法<sup>[1-3]</sup>、电化学法<sup>[4]</sup>、中子活化法<sup>[5-6]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)<sup>[7]</sup>、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[8]</sup>、火焰原子吸收光谱法<sup>[9]</sup>和石墨炉原子吸收光谱法<sup>[10]</sup>等。在微量钯和铑的分析检测中,光度法具有经济、操作简便和快速等优点,目前较为常用。

本文研究了 2-(5-溴-4-甲基-2-吡啶偶氮)-5-二

甲氨基苯胺(5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA)与铑和钯的显色反应,试验发现 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA 与铑和钯形成的络合物均有两个强度不等的吸收峰,且两个强峰和两个弱峰的位置均十分接近,利用试剂与铑、钯反应的酸度存在较大差异,同时二者的吸光度具有良好的加和性,利用双波长叠加法,建立了同时测定钯和铑的新方法。方法测得钯、铑的表现摩尔吸光系数分别为  $1.40 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  和  $2.64 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。该法应用于实际样品中铑和钯的同时测定,结果满意。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及试剂

T6 新世纪型紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);PB-10 型酸度计(北京赛多利

收稿日期:2016-06-23

基金项目:国家自然科学基金项目(21545014);西安市科技计划项目(CXY1531WL34);陕西省教育厅项目(16JK2194)

作者简介:霍燕燕(1983-),女,硕士,实验师,研究方向为现代光谱分析;E-mail:huoyeye@163.com

斯公司)。

钯(II)标准储备溶液: 1 000  $\mu\text{g/mL}$ , 准确称取 0.100 0 g 光谱纯金属钯于 150 mL 烧杯, 加入 50.0 mL 王水溶解后, 再加入 1.0 mL 200 g/L NaCl 溶液, 水浴蒸干, 用 10.0 mL 6 mol/L HCl 溶解, 冷却后转入 100 mL 容量瓶中, 以 6 mol/L HCl 稀释至刻度, 使用时逐级稀释成 4  $\mu\text{g/mL}$  钯标准工作溶液; 铑(III)标准储备溶液: 1 000  $\mu\text{g/mL}$ , 准确称取 0.325 7 g 氯亚铑酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{RhH}_2\text{OCl}_5$  (光谱纯) 于 100 mL 烧杯中, 加入 15.0 mL 1 mol/L HCl 溶解, 转移至 100 mL 容量瓶中, 用 1.0 mol/L HCl 定容至刻度, 摇匀, 使用时稀释成 2  $\mu\text{g/mL}$  铑标准溶液; 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA 乙醇溶液:  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L; HAc-NaAc 缓冲溶液: pH 4.5, 0.25 mol/L; HClO<sub>4</sub>: 6 mol/L。

所用试剂除特别说明外均为分析纯, 实验用水为 18.2 M $\Omega \cdot \text{cm}$  的高纯水。

## 1.2 实验方法

10 mL 比色管中, 加入一定比例的钯、铑标准溶液, 2.0 mL pH 4.5 HAc-NaAc 缓冲溶液及 1.0 mL 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA 乙醇, 沸水浴加热 10 min, 流水冷却, 加入 2.5 mL HClO<sub>4</sub>, 沸水浴加热 5 min, 用水稀释至刻度, 摇匀, 用 1 cm 比色皿以相应试剂空白为参比, 于 605 nm 和 562 nm 处测量钯和铑的总吸光度。于另 1 个 10 mL 比色管中, 加入同样比例的钯、铑标准溶液, 2.5 mL HClO<sub>4</sub>, 1.0 mL 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA 乙醇溶液, 沸水浴加热 5 min 后, 以流水冷却至室温, 用水稀释至刻度, 摇匀, 用 1 cm 比色皿以相应试剂空白为参比, 于 605 nm 和 562 nm 处测量吸光度之和, 此为钯的吸光度。铑的吸光度为  $A_{\text{Rh}}^{562+605} = (A_{\text{Rh}+\text{Pd}}^{562} - A_{\text{Pd}}^{562}) + (A_{\text{Rh}+\text{Pd}}^{605} - A_{\text{Pd}}^{605})$ 。

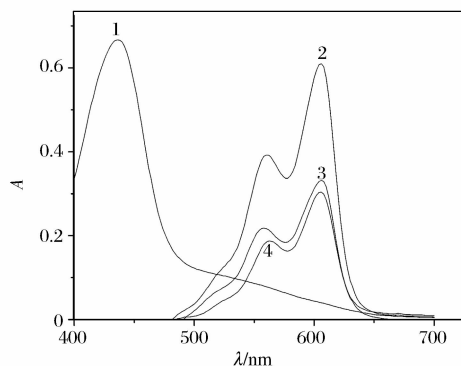
## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光谱

按照实验方法绘制 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA 和络合物的吸收光谱, 见图 1。由图 1 可知: 在 1.5 mol/L HClO<sub>4</sub> 介质中, 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA 的最大吸收波长位于 436 nm 处, 铑络合物的两个吸收峰分别位于 605 nm 和 558 nm 处, 钯络合物的两个吸收峰分别位于 606 nm 和 563 nm 处。实验选择在 605 nm 和 562 nm 处进行双波长叠加测量。

### 2.2 介质及酸度

为了考察介质及其酸度对测定结果的影响, 研



1. 试剂空白/水, pH 4.5,  $c(5\text{-Br-4-CH}_3\text{-PADMA}) = 2.0 \times 10^{-5}$  mol/L, 1.5 mol/L HClO<sub>4</sub>;
2. 铑钯络合物/试剂空白,  $\rho(\text{Rh}) = 0.2 \mu\text{g/mL} + \rho(\text{Pd}) = 0.4 \mu\text{g/mL}$ , pH 4.5,  $c(5\text{-Br-4-CH}_3\text{-PADMA}) = 1 \times 10^{-4}$  mol/L, 1.5 mol/L HClO<sub>4</sub>;
3. 铑络合物/试剂空白,  $\rho(\text{Rh}) = 0.2 \mu\text{g/mL}$ , pH 4.5,  $c(5\text{-Br-4-CH}_3\text{-PADMA}) = 1 \times 10^{-4}$  mol/L, 1.5 mol/L HClO<sub>4</sub>;
4. 钯络合物/试剂空白,  $\rho(\text{Pd}) = 0.4 \mu\text{g/mL} + c(5\text{-Br-4-CH}_3\text{-PADMA}) = 1 \times 10^{-4}$  mol/L, 1.5 mol/L HClO<sub>4</sub>。

图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

究了钯和铑与 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA 在不同酸度介质中的显色反应。考察了 HClO<sub>4</sub>、HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 对 Pd(II)-5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA 显色体系的影响, 于 10 mL 比色管中, 依次加入 1.00 mL 钯标准溶液, 不同浓度的 HClO<sub>4</sub>、HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液, 再加入 1.00 mL  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA 乙醇溶液, 其他条件不变, 按照 1.2 实验方法操作。结果表明, 钯与 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA 可在 0.9 ~ 4.2 mol/L HClO<sub>4</sub>、0.12 ~ 0.24 mol/L HCl、1.08 ~ 3.06 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 2.25 ~ 11.04 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 介质中定量显色, 形成稳定络合物, 而在此酸度范围内铑完全不能显色。

同时也考察了 HAc-NaAc、HClO<sub>4</sub>、HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 对 Rh(III)-5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA 显色体系的影响, 于 10 mL 比色管中, 依次加入 1.00 mL 铑标准溶液, 不同酸度的 HAc-NaAc 缓冲溶液, 再加入 1.00 mL 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA 乙醇溶液, 沸水浴加热 10 min, 流水冷却, 再加入不同浓度的 HClO<sub>4</sub>、HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 固定其他条件, 按照 1.2 实验方法操作。结果表明, 铑与 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA 在 pH 值为 4.2 ~ 5.0 的 HAc-NaAc 缓冲液中定量反应, 络合物一旦形成则很稳定, 加入强酸化到上述酸度范围内, 络合物不仅不分解而

转换为具有较高吸收特性的双质子化型体,使得吸收峰红移、吸光度增大、灵敏度提高。铑络合物分别在 0.3 ~ 5.4 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、0.6 ~ 4.8 mol/L HClO<sub>4</sub>、0.6 ~ 4.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 0.18 ~ 1.2 mol/L HCl 中,吸光度最大且趋于稳定,4 种酸中 HClO<sub>4</sub> 介质中体系的吸光度最高。

因此,方法选择 pH 4.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液作为铑的显色酸度,以 1.5 mol/L HClO<sub>4</sub> 作为钯和铑、钯含量的测定介质。

### 2.3 显色剂用量

对于钯,取 14 支 10 mL 比色管,依次加入 1.00 mL 钯标准溶液、2.5 mL 6 mol/L HClO<sub>4</sub>,再分别加入 0.25、0.40、0.50、1.00、1.50、2.00、3.00 mL 1.0 × 10<sup>-3</sup> mol/L 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA 乙醇溶液,固定其他条件,按照 1.2 实验方法操作。结果表明,当显色剂的用量不小于 0.40 mL 时,吸光度即达到恒定且为最大值。

而对于铑,取 12 支 10 mL 比色管,依次加入 1.00 mL 铑标准溶液,2.0 mL HAc-NaAc 缓冲溶液,再分别加入 0.25、0.40、0.50、1.00、1.50、2.00 mL 1.0 × 10<sup>-3</sup> mol/L 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA 乙醇溶液,固定其他条件,按照 1.2 实验方法操作。实验结果表明,显色剂的用量不小于 0.40 mL 时,吸光度达到恒定且为最大值。因此实验选用 1.0 mL 显色剂。

### 2.4 显色时间及络合物稳定性

室温下,铑与试剂几乎不能反应。按照实验方法操作并沸水浴加热 5 min,吸光度即可达到恒定且为最大值,经强酸化后溶液的吸光度至少可稳定 24 h。因此实验选用沸水浴加热 10 min。

室温下,钯与试剂显色较慢,定量显色需要约 1 h,且灵敏度较低。按照实验方法操作并沸水浴加热 2 min 后溶液的吸光度达到恒定且为最大值,至少可稳定 24 h。因此实验选择沸水浴加热 5 min。

同时测定钯、铑时,先在 pH 4.5 介质中沸水浴加热 10 min 使铑反应完全,后加酸酸化,再沸水浴加热 5 min 使钯反应完全。

### 2.5 络合物的组成

采用摩尔比法和等摩尔连续变化法测定络合物的组成,分别为铑与试剂的配比为 1 : 2,钯与试剂的配比为 1 : 1。

### 2.6 校准曲线

钯质量浓度在 0 ~ 1.04 μg/mL 范围内符合比尔定律,其线性回归方程  $A = 1.157 \rho(\mu\text{g/mL}) +$

$0.0459$ , 相关系数  $r = 0.9999$ , 其表观摩尔吸光系数  $\epsilon = 1.40 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; 铑质量浓度在 0 ~ 0.55 μg/mL 范围内服从比尔定律,其一元线性回归方程为  $A = 2.53 \rho(\mu\text{g/mL}) + 0.0028$ , 相关系数  $r = 0.9996$ , 表观摩尔吸光系数为  $\epsilon = 2.64 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

### 2.7 共存离子的影响

按照实验方法,考察了多种阴、阳离子对测定的干扰情况。对于 0.4 μg/mL 钯和 0.2 μg/mL 铑,相对误差不超过 ± 5 % 时,测钯时共存离子允许量(倍数)为: K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (2.0 × 10<sup>3</sup>), Cu<sup>2+</sup> (1.0 × 10<sup>3</sup>), Cd<sup>2+</sup>、F<sup>-</sup>、Mo<sup>6+</sup> (5 × 10<sup>2</sup>), Mg<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、As<sup>5+</sup> (1 × 10<sup>2</sup>), Al<sup>3+</sup>、Ag<sup>+</sup>、La<sup>3+</sup>、Ba<sup>2+</sup> (50), Bi<sup>3+</sup>、Ce<sup>4+</sup> (25); 测铑时的共存离子允许量(倍数)为: K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (1.0 × 10<sup>4</sup>), Sr<sup>2+</sup> (5.0 × 10<sup>3</sup>), Pb<sup>2+</sup> (2.5 × 10<sup>3</sup>), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、As<sup>5+</sup>、La<sup>3+</sup>、Sn<sup>4+</sup> (1.5 × 10<sup>3</sup>), Cr<sup>3+</sup> (1 × 10<sup>3</sup>), Ag<sup>+</sup> (5.0 × 10<sup>2</sup>), EDTA (2.5 × 10<sup>2</sup>), Cd<sup>2+</sup> (1.5 × 10<sup>2</sup>), Ce<sup>4+</sup> (50), Al<sup>3+</sup> (25), W<sup>6+</sup>、Bi<sup>3+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> (5), Mo<sup>6+</sup> (2.5)。

### 2.8 不同比例钯和铑混合溶液的测定

参照实验方法,利用双波长叠加和差减法进行了不同比例钯、铑混合液的回收率试验,结果如表 1 所示。由表 1 可见其回收率均在 96 % ~ 106 % 之间。

表 1 不同比例钯和铑混合溶液的回收率

Table 1 Recovery of palladium and rhodium in mixed solutions

加入量 Added/μg		测定量 Found/μg		回收率 Recovery/%	
Rh	Pd	Rh	Pd	Rh	Pd
1.20	4.00	1.15	4.09	96	102
1.00	2.00	0.96	2.02	96	101
0.60	2.40	0.57	2.44	95	102
1.80	3.20	1.74	3.36	97	105
3.60	4.80	3.49	5.18	97	108
4.00	5.20	4.12	5.34	103	103
2.20	3.20	2.14	3.52	97	102
2.40	4.40	2.32	4.58	96	104
3.00	4.00	3.09	4.20	103	105
1.40	6.00	1.49	6.30	106	105
2.00	5.20	2.05	5.50	102	104
2.80	3.60	2.79	3.80	100	102

## 3 样品分析

准确称取 0.374 0 g 钯铑炭催化剂实际样品,加入 20.0 mL HNO<sub>3</sub> 和 16.0 mL HClO<sub>4</sub>, 加热溶

解,待溶液近干后,再加 2.0 mL HCl,反复 3 次,残渣以 0.10 mol/L HCl 溶解。将溶液转入 100 mL

容量瓶中,定容、摇匀。移取适量上述溶液并参照实验方法测定,结果如表 2 所示。

表 2 样品中钯和铑的测定结果

Table 2 Determination results of palladium and rhodium in the sample

样品 Sample	参考值 Reference* w/%		测定值 Found w/%				平均值 Average w/%		相对标准偏差 RSD/%	
	Rh	Pd	Rh	Pd	Rh	Pd	Rh	Pd	Rh	Pd
钯铑炭催化剂	0.40	0.40	0.40	0.38	0.40	0.40	0.39	0.40	1.4	4.9
			0.40	0.40	0.39	0.39				
			0.39	0.38	0.40	0.41				

注: \* 参考值为原子吸收光谱法测定结果,该值由西北有色金属研究院提供。

## 参考文献:

[1] 李振亚,马媛,吴立生. 光度法直接测定原生富铂矿及浮选精矿中痕量铂、钯的研究[J]. 分析试验室, 2000, 19(4): 5-7.  
LI Zhen-ya, MA Yuan, WU Li-sheng. Study and application on spectrophotometric analysis of trace platinum and palladium in primary mineral and floated concentrate[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2000, 19(4): 5-7.

[2] 韩权,杨龙虎,霍燕燕,等. 5-(5-碘-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯双波长叠加分光光度法同时测定铑和钯[J]. 分析试验室, 2012, 31(10): 58-62.  
HAN Quan, YANG Long-hu, HUO Yan-yan, et al. Simultaneous determination of rhodium and palladium with 5-(5-iodo-2-pyridylazo)-2,4-diaminotoluene by double-wavelength overlapping spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2012, 31(10): 58-62.

[3] 孙家娟,张小玲. 应用 2-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺同时测定铑和钯[J]. 分析试验室, 2001, 20(4): 12-15.  
SUN Jia-juan, ZHANG Xiao-ling. Simultaneous determination of rhodium and palladium by spectrophotometry with 5-(5-nitor-2-pyridylazo)-5-dimethylaminoamine[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2001, 20(4): 12-15.

[4] 陈强,袁九毅,潘峰,等. 极谱络合吸附波同时测定微量钯、铂和铑[J]. 分析化学, 2007, 35(9): 1392.  
CHEN Qiang, YUAN Jiu-yi, PAN Feng, et al. Consecutive determination of the trace amount of rhodium, palladium and platinum by oscillopolarography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(9): 1392.

[5] Dai X X, Koeberl C, Froschl H. Determination of platinum group elements in impact breccias using neutron activation analysis and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after anion exchange

preconcentration[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 436(1): 79-85.

[6] Riet z B, Krarup-Hansen A, Rorth M. Determination of platinum by radiochemical neutron activation analysis in neural tissues from rats, monkeys and patients sreated with cisplatin[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 426(1): 119-126.

[7] 李芬,周西林. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铂铑系列合金中铑[J]. 冶金分析, 2012, 32(2): 59-62.  
LI Fen, ZHOU Xi-lin. Determination of rhodium in platinum-rhodium series alloy by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(2): 59-62.

[8] 袁倬斌,吕元琦,张裕平. 电感耦合等离子体质谱在铂族元素分析中的应用[J]. 冶金分析, 2003, 23(2): 24-30.  
YUAN Zhuo-bin, LÜ Yuan-qi, ZHANG Yu-ping. The application of inductively coupled plasma mass spectrometry in analysis of platinum group elements[J]. Metallurgical Analysis, 2003, 23(2): 24-30.

[9] 施意华,王晟,杨仲平,等. 火焰原子吸收光谱法测定尾气净化金属载体催化剂中铂钯铑[J]. 冶金分析, 2012, 32(3): 14-19.  
SHI Yi-hua, WANG Sheng, YANG Zhong-ping, et al. Determination of platinum, palladium, rhodium in metal carrier catalyst for exhaust gas purification by flame atomic absorption spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(3): 14-19.

[10] 倪文山,孟亚兰,姚明星,等. 铅试金富集-塞曼石墨炉原子吸收光谱法测定矿石样品中铂钯铑铱[J]. 冶金分析, 2010, 30(3): 23-26.  
NI Wen-shan, MENG Ya-lan, YAO Ming-xing, et al. Determination of platinum, palladium, rhodium and iridium in mineral samples by Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry after the preconcentration with lead fire assaying[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(3): 23-26.

# Simultaneous determination of palladium and rhodium with 2-(5-bromo-4-methyl-2-pyridylazo)-5-dimethylaminoaniline by double-wavelength overlapping spectrophotometry

HUO Yan-yan

(School of Chemical Engineering, Xi'an University, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** A novel simultaneous determination method of rhodium and palladium by double-wavelength overlapping spectrophotometry was established using 2-(5-bromo-4-methyl-2-pyridylazo)-5-dimethylaminoaniline (5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA) as coloring reagent. The experimental results showed that palladium could react with 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA in 0.9-4.2 mol/L HClO<sub>4</sub> medium to form a stable complex, while rhodium could react with 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMAI to form stable complex in nearly neutral medium at pH 4.2-5.0. The complex was very stable once formation and it would be not decomposed after adding strong acid. Moreover, the absorption peak red shifted and the absorbance increased. It was also found that both complexes formed from rhodium and palladium with 5-Br-4-CH<sub>3</sub>-PADMA showed two absorption peaks with different intensities. The strong peaks were located at 605 nm and 606 nm, and the weak peaks were located at 558 nm and 563 nm, respectively. The sum of absorbance at 605 nm and 562 nm showed good linearity to the mass concentration of rhodium and palladium, respectively. The apparent molar absorptivity of rhodium and palladium was measured by double-wavelength overlapping spectrophotometry:  $\epsilon_{Rh} = 2.64 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  and  $\epsilon_{Pd} = 1.40 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . The composition of complex was  $n(\text{Rh}) : n(5\text{-Br-4-CH}_3\text{-PADMA}) = 1 : 2$  and  $n(\text{Pd}) : n(5\text{-Br-4-CH}_3\text{-PADMA}) = 1 : 1$ . The proposed method was applied to the simultaneous determination of palladium and rhodium in actual catalyst sample. The relative standard deviation (RSD,  $n=6$ ) was 1.4% and 4.9%, respectively. The found results were consistent with those obtained by atomic absorption spectrometry.

**Key words:** 2-(5-bromo-4-methyl-2-pyridylazo)-5-dimethylaminoaniline; palladium; rhodium; spectrophotometry

## 醴陵市茶山万财坭坭瓷业有限公司简介

醴陵市茶山万财坭坭瓷业有限公司(原湖南省醴陵市茶山坭坭瓷厂)始建于1974年,位于中国四大瓷城之一——湖南醴陵,公司占地面积3.8万平方米,资产1700多万元。主要生产碳硫分析坭坭系列产品、坭瓷系列产品、刚玉坭坭、其他坭坭、纯钨、纯锡、纯铁、钨锡助熔剂等1000多个品种。1978年文作为(高工)与科研人员研制的碳硫分析坭坭、游离碳硫坭坭填补国内空白代替了进口。1983年荣获农牧渔业部部优产品,1985年荣获国家银质奖,1989年荣获农牧部科学技术进步二等奖,1990年荣获国家飞龙奖。省委书记多次来公司视察并题词“厂小志气大”“坭坭创优”。公司历年被市工商局评为重合同守信用企业,被评为市先进单位、湖南省信用企业、银行AAA级信用企业。2005年本公司起草的碳硫分析专用坭坭国家行业标准通过审定实施。通过ISO9001—2000国际质量体系认证。《茶山牌》商标荣获省著名商标,超低碳坭坭荣获市名牌产品。产品畅销全国700多个单位并出口欧洲、亚洲等国家和地区。

公司人才荟萃,具有很强的新产品开发能力。可根据用户要求用最短的时间最快的速度为客户设计和生产各种型号的优质产品。公司研制的超低碳硫分析坭坭、测硫坭坭、舟行坭坭,具有“质量稳定、空白值低、不开裂、不渗漏、耐酸、耐碱、耐高温熔体侵蚀”等优点,深受广大用户的青睐。顾客至上、诚信守约、科技领先、优质高效是公司的一贯宗旨。热烈欢迎广大用户惠顾,您的满意是我们永远的追求。质量领先,服务创造完美,是我公司对广大用户永恒的承诺。

电话:0731-23321297,23321258;网址:www.csggtc.com