

吡啶偶氮苯二胺类化合物在光度分析中的应用

Ⅲ. 5-Br-PADAT与镍离子反应的研究

王金英 容庆新 莫可超 阎晓亭

(化学系)

吡啶偶氮苯二胺类化合物是近年来出现的高灵敏测钴试剂, 计有 5-Cl-PADAB⁽¹⁻⁴⁾、3,5-di-Cl-PADAT、5-Br-PADAT⁽⁶⁾ 和 3,5-di-Br-PADAT⁽⁵⁾ 等。除测钴外, 还有用于测定钡⁽⁷⁾和铜⁽⁸⁾。本文研究5-Br-PADAT与镍离子的显色反应条件及应用于铜合金中微量镍的测定。

实 验 部 分

一、主要试剂和仪器

- (1) 镍标准溶液: 按常法配制后, 用EDTA法标定浓度。工作液为1微克镍/毫升。
- (2) 5-Br-PADAT由本室合成⁽⁹⁾、配成0.025%乙醇溶液。
- (3) 醋酸盐的缓冲溶液(pH5.8), 用pH计校正。
- (4) 仪器: 72型分光光度计、Unican SP1800型分光光度计。

二、实验方法

于50毫升容量瓶中, 加入标准镍溶液、10毫升醋酸缓冲液、2毫升0.025%显色剂, 放置5分钟, 以水稀释至刻度, 摇匀, 用1厘米或3厘米比色皿在波长520毫微米处测吸光度, 以相应的试剂空白作参比。

结 果 和 讨 论

(1) 吸收光谱: 如图1试剂最大吸收在445毫微米, 络合物的最大吸收在504毫微米, ΔA 值差最大在515—525毫微米, 选520毫微米作为测量的波长。

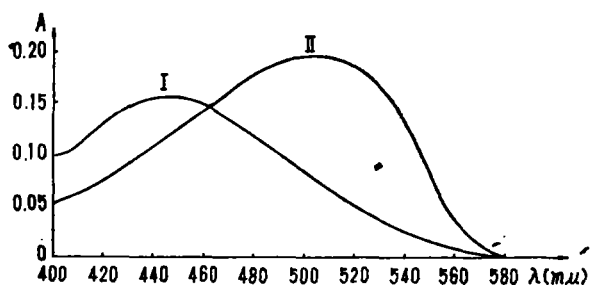


图1 吸收曲线
I 为试剂吸收曲线 II 为络合物吸收曲线

本文1983年3月收到, 莫可超、阎晓亭是80届毕业生。

(2) pH值对显色反应的影响: pH5.6—6.4范围内显色, 其络合物的吸光度最大。

(3) 缓冲溶液用量: 实验证明pH5.8缓冲溶液7—15毫升最好. 本法选用10毫升。

(4) 显色剂用量: 0.025%的显色剂以1.5—3.5毫升为最适宜。

(5) 络合物稳定性: 络合物5分钟显色完全, 2小时内稳定, 以后稍有下降。

(6) 络合物组成: 用克分子比法和等克分子连续变化法测定其组成时, 发现络合物离解度稍大, 用斜率比法求得组成为 $\text{Ni}^{2+}:\text{PADAT} = 1:2$ 。

(7) 异种离子存在对显色反应的影响: 实验证明大量 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 及 NO_3^- 没有妨碍, 其它离子的允许量: Mg^{2+} 200微克, Ca^{2+} 40微克, Ba^{2+} 30微克, Pb^{2+} 60微克, Al^{3+} 90微克(加入2%NaF 3毫升可允许3毫克), Cd^{2+} 10微克, Hg^{2+} 0.7微克, Ag^+ 6微克, Mn^{2+} 50微克, Cr^{3+} 10微克, Au^{3+} 15微克, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 100微克, Sn^{4+} 100微克, V(IV) 6微克, Mo(VI) 250微克, Ti^{4+} 4微克, W(VI) 8微克. 用 $\text{NH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ 可掩蔽400微克 Cu^{2+} , 用 $(\text{NaPO}_3)_6$ 可掩蔽50微克 Fe^{3+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 30微克, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 30毫克, S^{2-} 50微克, SiO_3^{2-} 50微克没有干扰。

Co^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 、 Sb(V) 、 NO_2^- 及EDTA有干扰。使用混合掩蔽剂(2毫升5%NaF + 0.2毫升0.5% $(\text{NaPO}_3)_6$ + 3毫升7% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 5毫升饱和 $\text{NH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$)可以联合掩蔽2毫克 Al^{3+} 、50微克 Fe^{3+} 及400微克 Cu^{2+} 。

(8) 工作曲线: 取0.25、0.5、1.0、2.0、4.0、6.0、7.0微克镍分别加于50毫升容量瓶中, 加5%NaF 2毫升、醋酸缓冲液10毫升、0.5% $(\text{NaPO}_3)_6$ 0.2毫升、7% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1.5毫升、饱和 $\text{NH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ 2毫升、0.025%显色剂2毫升以下, 按实验方法进行。结果证明0.25—7微克镍/50毫升(0.005—0.14ppm)的范围内符合比尔定律。摩尔吸光系数 $\epsilon_{620} = 7.6 \times 10^4$ 灵敏度0.00096微克/厘米²。

(9) 用于铜合金和铝合金中微量镍的测定(如表1)。铜合金用 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 溶样, 铝合金用 $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ 溶样。

表1 合金中镍含量的测定

合金名称	编号	原含镍(%)	测得值(%)	平均值(%)	误差
铜合金	Q_{A15}	0.40	0.378, 0.398, 0.400 0.418, 0.428	0.404	+1.0%
	Q_{A17}	0.40	0.370, 0.400, 0.400	0.390	-2.5%
铸铝	ZL_3	0.064	0.0615, 0.0676, 0.0640	0.0638	-0.3%
			0.0618, 0.0615		

参 考 文 献

- [1] Shibata. S., *Anal. Chim. Acta*, 55(1971), 231.
- [2] 孙龄高等, 分析化学, 1973, 1, 31.
- [3] 吴桂庄等, 分析化学, 1973, 1, 36.
- [4] 蔣月瑾等, 全国岩石分析经验交流文集, 科学出版社, 1976, 67.
- [5] Shibata. S., *Anal. Chim. Acta*, 73(1974), 107.
- [6] 容庆新、潘庆洪等, 中山大学学报(自然科学版), 1980, 4, 44.
- [7] 陈明德、刘玉茹、唐祖光等, 分析化学, 1979, 4, 263.
- [8] 容庆新、陈惠凤等, 分析测试通报, 1983, 2, 1.
- [9] 潘庆洪等, 中山大学学报(自然科学版), 1982, 1, 82.