

5-Br-PADAP作为铋的指示剂的研究

陈永兆 陈煥光 程玉奇 黄洛华

(化学系)

2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚(简称5-Br-PADAP)作为光度显色剂已有报导,但尚未见有用作金属指示剂。我们初步试验发现5-Br-PADAP作为铋的指示剂最好。在pH1至3,5-Br-PADAP呈金黄色,与铋络合呈紫红色,用EDTA滴定铋时有明显的终点突跃,可与常用的二甲酚橙(XO)和邻苯二酚紫(PV)媲美。它能用于目视滴定常量铋(pH1.5—2.0)和分光光度滴定微量铋(pH1.0—1.5)。

实验和讨论

一、仪器与试剂

721型分光光度计和以其为主体改装的光度滴定仪^[1]。0.0200M标准锌溶液,以99.99%的锌片配制。0.02M EDTA溶液,用标准锌溶液标定。每毫升含铋1或2毫克的标准铋溶液,以99.99%的Bi₂O₃配制。0.005M 5-Br-PADAP乙醇溶液。

二、5-Br-PADAP作为铋的指示剂的灵敏度和敏锐性

以5-Br-PADAP作为铋的指示剂时,终点时由紫红色突跃为金黄色,颜色差异大,故终点灵敏。

我们在pH1.0—3.0从波长400—600nm绘制5-Br-PADAP及其铋络合物的吸收曲线,发现在上述pH下在波长590nm有较大的 ΔA (铋-5-Br-PADAP络合物的吸光度减去5-Br-PADAP的吸光度)。在pH3.0—1.5, ΔA 足够大,也即反衬度大,目视终点灵敏。为了提高滴定的选择性,以选择pH1.5—2.0为宜。在pH1.25和1.0,滴定的选择性将更高,但 ΔA 较小,目视滴定难于判断终点,如用分光光度滴定,则能准确滴定微量铋。

当指示剂络合物MI的组成为1:1时,其稳定常数为(略去电荷),

$$K_{MI} = \frac{[MI]}{[M][I]} \quad (1)$$

当MI中的M有50%为EDTA络合, $[MI]=[I]$,颜色发生转变。从式(1)可知

$$pM_{\text{转变}} = -\lg[M]_{\text{转变}} = \lg K_{MI}$$

$$\text{在一定pH下, } pM_{\text{转变}} = \lg K'_{MI} \quad (2)$$

本文1982年11月收到。程玉奇和黄洛华是分析化学专业1981年毕业学生。

即在颜色转变点金属M的浓度的负对数(pM_{转变})等于该指示剂络合物的表现稳定常数(K'_{Ml})的对数。K'_{Ml}值愈大,也即pM_{转变}值愈大,指示剂愈灵敏。当pM_{转变}值与等当点时的pM_等值愈接近,则终点愈敏锐,滴定误差愈小。

我们以连续变化浓度法测得铋-5-Br-PADAP络合物的组成比为1:1,并计算出络合物的表现稳定常数,得出pM_{转变}分别为5.89(pH1)、6.54(pH1.5)和6.81(pH2)。还计算出以EDTA滴定10⁻³M铋溶液时等当点前后的pM值。将计算结果列于表1,并列入XO和PV相应的pM_{转变}⁽²⁾,以资比较。从表1可见,作为铋的指示剂,5-Br-PADAP的pM_{转变}比XO和PV的大,且更接近pM_等,在pH1.5和2,5-Br-PADAP的pM_{转变}落在等当点附近的pM突跃范围内。因此,可以从理论上预见,5-Br-PADAP作为铋的指示剂,不但灵敏,而且终点变色敏锐,滴定误差较小,比XO和PV胜。

表1 以EDTA滴定10⁻³M的铋,等当点前后的pM和5-Br-PADAP、XO及PV的pM_{转变}值

加入 EDTA %	pM	pH	pM _{转变} (即lgK' _{Ml})		
			5-Br-PADAP	XO	PV
99.9					
100 (pM _等)					
100.1					
		1	5.89	4	3
		1.5	6.54		3.8
		2	6.81	5.4	4.5

三、以5-Br-PADAP为指示剂分光光度滴定微量铋

按表2取不同量的铋置于滴定池中,加水30毫升,在pH计上以1M醋酸钠或硝酸调至pH1.5或1.0。加入5-Br-PADAP(pH1用0.05毫升, pH1.5用0.025毫升)。将滴定池置于光度滴定仪内,在波长590nm,用EDTA滴定至吸光度恒定。以消耗的EDTA的体积为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制光度滴定曲线,以外推法求出终点。典型的滴定曲线见图1,测定结果列于表2。从图1和表2可见,滴定曲线的转折点十分明显,结果也准确。

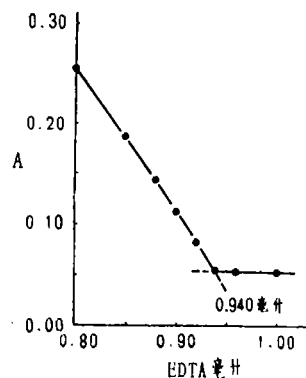


图1 微量铋的光度滴定曲线 pH1.0,加入铋200.0μg,测得199.2μg

表2 光度滴定微量铋的结果

pH	加入铋量 (μg)	滴定所用EDTA溶液		测得铋量 (μg)	差值 (μg)
		ml	M		
1.5	1000.0	2.438	0.001953	995.0	-5.0
	500.0	1.221	0.001953	498.3	-1.7
	200.0	0.938	0.001014	198.8	-1.2
	100.0	0.467	0.001014	99.0	-1.0
	50.0	2.310	0.0001014	49.0	-1.0
	20.0	0.913	0.0001014	19.3	-0.7
	5.0	0.222	0.0001014	4.7	-0.3
1.0	1000.0	2.461	0.001953	1004.4	+4.4
	500.0	1.238	0.001953	505.3	+5.3
	200.0	0.940	0.001014	199.2	-0.8
	100.0	0.467	0.001014	99.0	-1.0
	50.0	2.358	0.0001014	49.8	-0.2
	20.0	0.936	0.0001014	19.8	-0.2
	5.0	0.227	0.0001014	4.8	-0.2

四、以5-Br-PADAP为指示剂目视滴定常量铋

取不同量的铋于烧杯中,加水至约50毫升,用1M醋酸钠小心中和至pH1.5或2.0,加1滴5-Br-PADAP,用EDTA滴定至紫红突变为金黄色为终点。结果列于表3。从表3可见滴定结果准确。

表3 滴定常量铋的结果

pH	加入铋量 (mg)	消耗EDTA溶液		测得铋量* (mg)	误差	
		ml	M		绝对(mg)	相对(%)
1.5	50.00	23.68		50.16	+0.16	+0.32
	20.00	9.45		20.03	+0.03	+0.15
	10.00	4.74	0.01014	10.04	+0.04	+0.40
	5.00	2.36		5.00	0	0
	1.00	0.48		1.00	0	0
2.0	20.00	7.46		20.01	+0.01	+0.05
	10.00	3.81		9.98	-0.02	-0.20
	5.00	1.91	0.01253	5.00	0	0
	1.00	0.39		1.02	+0.02	+2.0

•每个结果均为两次滴定的平均值。

调节pH时宜用醋酸钠或碳酸氢钠,以防止铋水解,在60—70毫升体积中,铋量不

宜超过50毫克,如铋量过大,铋易水解。

用5-Br-PADAP作为铋的指示剂,目视滴定终点极为敏锐,结果准确。曾与XO和PV作比较,XO终点为红变亮黄色,PV为蓝变紫转黄色,终点突跃稍逊。曾在pH3、4和5用铋回滴EDTA,用5-Br-PADAP作指示剂,终点为黄变紫红色,极为敏锐,结果也准确。

在pH1.5以5-Br-PADAP为指示剂,滴定10毫克的铋时,20毫克的Pb、Al、Zn、Cd、Y、Ce或5毫克 Cr^{3+} 不干扰。 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 可用抗坏血酸还原,后者并用硫脲络合就可消除其干扰。Co和Ni可用邻二氮菲隐蔽。 Hg^{2+} 可用抗坏血酸还原为金属汞。 Sb^{3+} 可用氟化铵隐蔽,但氟离子过多时会影响铋的结果。Th、W和Mo干扰滴定。

曾试以5-Br-PADAP为指示剂,用EDTA滴定武德合金的铋(含Bi约45%,还有Sn、Cd、Pb及微量的Si、Mg、Zn、Ag、Cu和Al等)。试样用硝酸溶解后,加硝酸铵煮沸,滤去偏锡酸,滤液稀释至一定体积,分取部份试液,调至pH1.5,加邻二氮菲和硫脲,加5-Br-PADAP后用EDTA滴定。终点突跃极为敏锐。平行测定结果为45.22%、45.09%和45.16%;加入5.00毫克铋,回收得4.96毫克。可见精密度和准确度都是好的。也试用PV作指示剂,终点敏锐性属一般;用XO作指示剂,终点变色缓慢。

参 考 文 献

- [1] 陈永兆、陈焕光,高等学校化学学报, 319(1982),3.
 [2] A.Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry*, P. 366. 368, Interscience Publishers. London, 1963.

The Investigation of 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo) -5-Diethylaminophenol (5-Br-PADAP) as Metallochromic Indicator for Bismuth

Chen Yongzhao

Chen Huangguang

Cheng Yuqi

Huang Luohua

2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-Diethylaminophenol (5-Br-PADAP) has been used for the photometric determination of Zn, Cu, Co (II), Fe(II), Mn(II), Ti(IV), U(VI) and Ni, but the properties as a metallochromic indicator in complexometric titration have not been thoroughly investigated.

Through the determinations of the absorption curves of Bi-5-Br-PADAP complex and its apparent stability constants at pH 1 to 2, it was found that the transition point of the indicator complex is very close to the equivalence point of the EDTA titration of bismuth. The end point is very sharp, with a color change from violet red to golden yellow. The end point is even better than that of xylenol orange and pyrocatechol violet. At pH 1 to 1.5 microquantities of bismuth can be spectrophotometrically titrated as low as 5 μg in 30 ml solution.