

1-(4-硝基苯基)-3-(4-安替吡啉基)-三氮烯 分光光度法测定痕量银

龙 跃, 李 杰, 王 超

(郑州大学 化学系 河南 郑州 450001)

摘要: 在新三氮烯试剂 1-(4-硝基苯基)-3-(4-安替吡啉基)-三氮烯与银配位反应的基础上, 建立了更灵敏和选择性更好的测定银离子的分光光度方法. 结果表明, 反应摩尔吸光系数为 $1.26 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 最大吸收波长为 530 nm, 银量在 0~460 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内符合比尔定律. 对显影废液中的痕量银离子进行测定, 结果令人满意.

关键词: 新三氮烯试剂; 银; 表面活性剂

中图分类号: O 657.32

文献标识码: A

文章编号: 1671-6841(2010)04-0080-03

0 引言

应用三氮烯试剂寻求高灵敏度、高选择性、简便、快速、准确的对有色金属离子 Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} 的分析测定方法已有探索和研究^[1-6], 但用于样品中 Ag^+ 的测定报道不多. 为了改善三氮烯类试剂的分析性能, 提高其与金属离子显色反应的灵敏度与选择性, 作者合成了新显色剂 1-(4-硝基苯基)-3-(4-安替吡啉基)-三氮烯, 建立了一种测定银的光度分析新方法, 与 Ag^+ 的显色反应具有比较高的灵敏度和选择性. 用拟定的方法测定了显影废液中的痕量银, 结果令人满意.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Lambda 35 型紫外分光光度计(美国 Perkin Elmer 公司); PS-2 型半自动酸度计(上海分析仪器厂).

Ag^+ 标准溶液: 储备液 1 mg/mL(用高纯金属银配制); 工作液: 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

硼砂-盐酸缓冲溶液: 0.5 mol/L 硼砂溶液, 在酸度计上用 0.1 mol/L 盐酸溶液调至所需 pH 值.

溴化十六烷基吡啶(CPB)溶液: 体积分数 2% 的乙醇水溶液(用体积分数 95% 的乙醇配制).

1-(4-硝基苯基)-3-(4-安替吡啉基)-三氮烯(NPAPT)溶液: 3.5×10^{-4} mol/L NPAPT 的乙醇溶液(用无水乙醇配制), NPAPT 由作者自行合成^[7].

其他试剂均用分析纯级或以上级别配制, 水为二次蒸馏水.

1.2 实验方法

移取 5 μg Ag^+ 标准溶液, 置于 25 mL 容量瓶中, 加 1 滴质量分数 0.1% 的对硝基酚溶液. 用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调至黄色后依次加 5 mL 硼砂-盐酸缓冲溶液、2.5 mL NPAPT 溶液、0.45 mL CPB 溶液、3 mL N,N-二甲基甲酰胺溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀 20 min 后于 530 nm 处, 用 1 cm 比色皿, 以相应试剂空白为参比, 在 Lambda 35 型紫外分光光度计上测定吸光度.

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

在 400~600 nm 波长范围内绘制吸收曲线, 结果表明, 试剂空白的最大吸收波长为 425 nm, 而反应产物

收稿日期: 2010-04-04

基金项目: 河南省科技攻关资助项目, 编号: 0624420031

Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

作者简介: 龙跃(1960-), 男, 教授, 硕士, 主要从事光谱分析和天然产物化学研究, E-mail: longyue@zzu.edu.cn.

的最大吸收波长为 530 nm,相对于试剂空白红移了 105 nm,说明 NPAPT 与 Ag^+ 之间发生了明显的配位反应.在 530 nm 处,试剂空白基本无吸收, NPAPT + CPB 与 Ag^+ 配合物的最大吸收波长为 530 nm.故选用 530 nm 为测定波长.

2.2 碱度的影响

用一系列 pH 值不同的硼砂-盐酸缓冲溶液进行测定,结果表明, pH 在 8.40~9.45 之间其吸光度值最大且恒定,选用 pH 8.90 进行测定.

2.3 NPAPT 用量的影响

实验结果表明,显色剂 NPAPT 在 2.0~3.0 mL 之间,配合物吸光度最大且稳定,小于 2.0 mL 或大于 3.0 mL,吸光度均降低,故选用 3.5×10^{-4} mol/L NPAPT 溶液 2.5 mL.

2.4 CPB 的影响

试验了阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂和阳离子表面活性剂的增溶、增敏作用.结果表明,阳离子表面活性剂有显著的增敏效应,其中以 CPB 效果最好,具体影响如下:

1) CPB 用量的影响.实验表明, CPB 在 0.30~0.60 mL 之间吸光度恒定.故选用 0.45 mL CPB.

2) CPB 对最大吸收的影响.未加 CPB 时, NPAPT 与 Ag^+ 配合物的最大吸收波长为 520 nm.加 CPB 可使最大吸收波长红移 10 nm,吸光度值增加 0.91 左右.

3) CPB 对碱度的影响.未加 CPB 时,其 pH 在 8.40~8.95 之间吸光度恒定,加表面活性剂 CPB 可使碱度范围加宽.

2.5 溶剂的影响

在 CPB 表面活性剂存在时,加入 N,N-二甲基甲酰胺溶液,可增加显色灵敏度,加快显色速度,明显提高配合物的稳定性,这可能是 N,N-二甲基甲酰胺能起到辅助配位作用.加入的最佳量为 2~4 mL,选用加入 N,N-二甲基甲酰胺溶液 3 mL.

2.6 时间的影响

配合物在室温下立即形成,吸光度随放置时间的增加略有增大, 20 min 后达到最大值,其后至少 2 h 内稳定不变.故选定在 20~120 min 测定为佳.

2.7 配合物的组成

用摩尔比法和直线法测定配合物中 Ag 与 NPAPT 的组成比,两种方法测得的结果均为 $\text{Ag} : \text{NPAPT} = 1 : 1$.

2.8 工作曲线

按实验方法绘制工作曲线,结果表明, Ag^+ 在 0~460 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内符合比尔定律,体系的吸光度与 Ag^+ 的质量浓度具有良好的线性关系,表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 1.26 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2.9 共存离子的影响

在 25 mL 体积中考察了多种阴、阳离子或化合物在 CPB 存在下对测定的影响.结果表明,测定 5 μg Ag^+ 时,下列离子(μg)引起的偏差在 $\pm 5\%$ 之内: PO_4^{3-} (2.0×10^4), F^- (3.0×10^4), CO_3^{2-} (1.0×10^5), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (1.0×10^5), Ac^- (1.5×10^5), SO_3^{2-} (2.0×10^5), Br^- (1.0×10^6), Cl^- , SO_4^{2-} (1.0×10^5), NO_3^- (3.0×10^5), EDTA (50), 硫脲 (800), 酒石酸根、柠檬酸根 (1 000); Au^{3+} 、 Cr^{3+} (1), Pd^{2+} (2), Fe^{3+} 、 Pt^{2+} (4), Co^{2+} (5), Sn^{2+} 、 As^{3+} (25), Pb^{2+} (30), Ca^{2+} 、 Mg^{2+} (100), Ba^{2+} (200), Sr^{2+} (250), Al^{3+} (260), NH_4^+ (500).

CN^- 、 S^{2-} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 等离子严重干扰.其中, CN^- 、 S^{2-} 阴离子的干扰,在试样处理过程中可以除去; Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 阳离子的干扰必须通过分离除去.

3 显影废液中 $\text{Ag}(\text{I})$ 含量的测定

取显影废液 10 mL 于 100 mL 烧杯中,加入质量分数 5% 的硝酸钡溶液 2 mL,滴加浓氨水 3~5 mL,放置 30 min 后,过滤并以 2 mol/L 氨水洗涤,收集滤液于另一 100 mL 的烧杯中,以银镜分离法^[8]分离阳离子,再用 6 mol/L 的硝酸 10 mL 加热溶解银镜,以稀氢氧化钠溶液调节 pH 至 5 左右,然后定容至 500 mL.测量时取上述试液 5 mL 于 25 mL 容量瓶中,按 1.2 所述实验方法测定样品中 $\text{Ag}(\text{I})$ 的含量,测定结果见表 1.与

采用原子吸收法相比较, 所得结果一致.

表1 显影液中 Ag(I) 含量测定结果

Tab.1 Results of determination on silver(I) in developer waste

试样*	原子吸收法/(mg·L ⁻¹)	本法/(mg·L ⁻¹)	RSD/%
1	7.57	7.64	2.3
2	8.13	8.21	3.1

注: * 表示 6 次测量的平均结果.

参考文献:

- [1] 龙跃, 卢建莎, 张雁冰. 微量镉测定方法的改进[J]. 河南医科大学学报, 1998, 33(2): 73-74.
- [2] 楚天舒, 杨波, 赵慧, 等. 苯并噻唑重氮氨基对硝基苯的合成及其与镍的显色反应[J]. 冶金分析, 2000, 20(6): 4-7.
- [3] 龙巍然, 曹秋娥, 李崇宁, 等. 1-(8-喹啉)-3-(2-苯并噻唑)三氮烯(QBTT)分光光度法测定微量钡(II) [J]. 光谱实验室, 2004, 21(5): 1037-1041.
- [4] 金传明, 胡宗球, 龚楚儒, 等. 新试剂 1-(6-硝基-2-苯并噻唑)-3-(4-硝基苯)-三氮烯的合成及分析性能研究[J]. 化学试剂, 1999, 21(4): 223-225.
- [5] 龙跃, 曹诗侗. 新三氮烯试剂测定微量汞的探讨[J]. 分析实验室, 1993, 12(3): 46-48.
- [6] 龙跃, 王桂红, 卞立新. 高灵敏度分光光度法测定痕量锌[J]. 郑州大学学报: 理学版, 2005, 37(3): 68-69.
- [7] 龙跃, 黄利华. 1-(4-硝基苯基)-3-(4-安替吡啉基)-三氮烯的合成[J]. 郑州大学学报: 理学版, 2009, 41(4): 71-73.
- [8] 徐斌, 凌连生, 徐贤英. 安替比林基重氮氨基-2, 4-二硝基苯与银(I)的显色反应及其应用[J]. 分析科学学报, 1997, 13(1): 60-63.

Spectrophotometric Determination of Trace Silver with 1-(4-Nitrophenyl)-3-(4-antipyrineyl)-triazene as Color Reagent

LONG Yue, LI Jie, WANG Chao

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: 1-(4-Nitrophenyl)-3-(4-antipyrineyl)-triazene (NPAPT) has been synthesized. A new spectrophotometric method for the determination of silver(I), which is more sensitive and selective, is developed based on the color reaction between NPAPT and silver(I). Its apparent molar absorptivity is $1.26 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. The maximum absorption of the complex is at 530 nm, and Beer's law is obeyed for 0 to 460 $\mu\text{g}/\text{L}$ Ag. The method has been employed to determine the trace amounts of silver(I) in developer waste with satisfactory results.

Key words: new triazene reagent; silver; surfactant