

4, 4'-二偶氮苯重氮氨基偶氮苯与Ag(I)的 显色反应及其应用

周 能

(玉林师范学院化学系 广西玉林市 537000)

赵书林 刘典梅

(广西师范大学化学化工系 广西桂林市三里店 541004)

摘 要 4, 4'-二偶氮苯重氮氨基偶氮苯在Triton X-100存在下与Ag(I)的显色反应。在pH 10.0的硼砂-氢氧化钠缓冲溶液中, 试剂与Ag(I)形成1:1的红色配合物, 其最大吸收波长为540nm, 表观摩尔吸光系数为 $7.55 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Ag(I)的浓度在0~0.28mg/L范围内符合比耳定律。应用于显影废液和钮扣电池液中Ag的测定, 结果令人满意。

关键词 4, 4'-二偶氮苯重氮氨基偶氮苯 银 分光光度法

中图分类号: 0657.32 文献标识码: B 章编号: 1004-8138(2003)02-0205-04

1 前言

三氮烯类试剂是分光光度法测定镉、汞的良好试剂[1], 也是近年发展较好的测定微量银的试剂之一[2-4]。4, 4'-二偶氮苯重氮氨基偶氮苯可用于钴、汞的测定[5, 6], 而用于测定银还未见有报道。本文报道了4, 4'-二偶氮苯重氮氨基偶氮苯与Ag(I)的显色反应, 并建立了分光光度计测定银的新方法。镉、汞、镍等离子的干扰, 可用EDTA掩蔽除去, 应用于显影废液和银锌钮扣电池液中银的测定, 回收率在96%—103%之间, 相对标准偏差小于5%。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

TU-1901双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); pHs-3C型数显酸度计(上海雷磁仪器厂)。

银标准溶液: 称取经105℃干燥2h后的优级纯硝酸银1.5748g于250mL烧杯中, 用150mL水溶解, 并加入几滴浓硝酸, 然后转移至1000mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 得到含银1.00mg/mL的贮备液, 使用时取适量贮备液, 用水稀释成10 μ g/mL的工作液;

Triton X-100: 5% (V/V) 水溶液;

硼砂-氢氧化钠溶液: 用0.05mol/L的硼砂溶液, 于酸度计上, 以稀的氢氧化钠溶液调节至pH 10.0。

4, 4'-二偶氮苯重氮氨基偶氮苯 (0.02%, 按文献[6]方法合成): 称取0.1g试剂, 溶于500mL N, N-二甲基甲酰胺溶液中。

所用试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

2.2 实验方法

在25.0mL容量瓶中,依次加入一定量($\leq 7\mu\text{g}$)的Ag(I)标准溶液、5mL pH 10.0的硼砂-氢氧化钠缓冲溶液、4mL 5% Triton X-100溶液和1.50mL 0.02%的4,4'-二偶氮苯重氮氨基偶氮苯溶液,用蒸馏水定容,摇匀。20min后以相应的试剂空白为参比,用1cm比色皿,在540nm波长处测量吸光度。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

按实验方法显色,然后在分光光度计上,分别以水和试剂空白为参比,在400—600nm 波长之间扫描,得试剂和配合物的吸收光谱如图1所示。从图1可见,Ag(I)与显色剂形成的配合物的最大吸收波长为540nm,试剂的最大吸收波长位于430nm处,对比度 $\Delta\epsilon$ 110nm。

3.2 显色反应条件的选择

3.2.1 溶液酸度的影响 实验结果表明,在TritonX—100存在下,显色反应在pH 9.7~10.2的范围内,配合物的吸光度最大且恒定,试验选用pH 10.0的硼砂-氢氧化钠缓冲溶液控制体系酸度,其用量在4.5~6.0mL范围内吸光度最大且保持稳定,故实验选用5mL。

3.2.2 表面活性剂的种类和用量的影响 实验表明,非离子型表面活性剂TritonX—100、乳化剂OP、Tween—80等有明显的增溶和增敏效果;阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钠,有增溶但无增敏作用,反而稍稍降低吸光度;阳离子表面活性剂溴化十六烷基三甲基铵、溴化十六烷基吡啶能与试剂显色,干扰测定。而在非离子表面活性剂中,尤以TritonX—100效果最好,故实验选用TritonX—100为增溶增敏剂,其5%的TritonX—100溶液的用量为3.5~6.0mL时,吸光度最大且保持稳定,实验选用4mL。

3.2.3 显色剂用量的影响 0.02%的显色剂溶液的用量在1.2~2.5mL范围内,吸光度最大且稳定,小于1.2mL或大于2.5mL吸光度均明显降低,故实验选用1.5mL。

3.2.4 显色时间及配合物的稳定性 室温下加入显色剂立刻能显色,17min后吸光度达到最大值,至少稳定36h。故实验中应在显色20min后再进行吸光度测定。

3.3 配合物的组成

用体积因素平衡移动法和直线法,测定了配合物中银与显色剂4,4'-二偶氮苯重氮氨基偶氮苯的组成比,两种方法测得结果均为1:1(M:R)。

3.4 校准曲线

实验条件下,Ag(I)的浓度在0~0.28mg/L的范围内,符合比耳定律,吸光度与Ag(I)的浓度之间,呈现线性关系。线性回归方程为 $A=0.0277C(\mu\text{g}/25\text{mL})+0.00076$,相关系数 $r=0.9996$,由计算得配合物的表观摩尔吸光系数为 $7.55\times 10^4\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

3.5 共存离子的影响

测定6.0 μg $\text{Ag}(\text{I})$ / 25mL, 当相对误差 $\leq \pm 5\%$ 时, 下列离子的允许量(以 μg 计): K^+ 、 Na^+ (4000); Ba^{2+} 、 Sr^{2+} (500); NH_4^+ (300); Ca^{2+} 、 Mg^{2+} (400); Pb^{2+} (50); $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 Al^{3+} (30); $\text{V}(\text{V})$ 、 Bi^{3+} (10); Zn^{2+} 、 Co^{2+} (6); $\text{W}(\text{IV})$ 、 Fe^{3+} (5); Cu^{2+} 、 Hg^{2+} (2); Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} (<1); Cl^- (1000); F^- 、 SO_4^{2-} (300); 酒石酸 钾钠(60000); EDTA(1000)。当1000 μg EDTA同时存在下, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 的允许量, 可提高至20 μg , Hg^{2+} 的允许量可达到25 μg 。

4 样品分析

4.1 显影废液中 $\text{Ag}(\text{I})$ 含量的测定

取显影废液样品10mL, 按文献[4]处理, 冷却后以稀氢氧化钠溶液调节pH至4左右, 然后定容至100mL。测量时取5.0mL试液于25.0mL容量瓶中, 加入1mL 0.1%的EDTA溶液, 以下按实验方法显色测定, 测定结果列于表1。

表1 样品测定结果

样品双硫脲法(mg/L) 本法测定值(mg/L) RSD(n=5) (%)

显影废液 2.502.574.6

钮扣电池液 4.604.421.4

4.2 钮扣电池液中 $\text{Ag}(\text{I})$ 含量的测定

将钮扣电池钳开, 取出正极固体, 以3mol/L硝酸微热溶解, 冷却后定容于500mL容量瓶中。测量时取适量试液于25.0mL容量瓶中, 并加入1mL 0.1%的EDTA溶液, 以下按实验方法显色测定, 测定结果见表1。

参考文献

- [1] 曹诗侗, 李旭. 三氮烯试剂在光度分析中的应用[J]. 分析试验室, 1987, 6(4): 26—38.
- [2] 徐斌, 范连生, 徐贤英. 氮替比林基重氮氨基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—62.
- [3] 冯泳兰等. 1-(2-羟基-3, 5-二硝基苯)-3-[4-(苯基偶氮)苯基]-三氮烯与银的显色反应及其应用[J]. 衡阳师范学院学报, 1999, 20(3): 37—39.
- [4] 高嵩, 金小成, 赵文字. 苯并噻唑重氮氨基偶氮苯与银显色反应的研究[J]. 沈阳化工学院学报, 1999, 13(2): 151—154.
- [5] 杨明华, 龚楚儒, 金传明, 余志刚. 4, 4'-二偶氮苯重氮氨基苯与钴的显色反应及其应用[J]. 分析科学学报, 1999, 15(5): 415—417.
- [6] 汪朝存, 哈成勇, 4, 4'-对偶氮苯重氮氨基偶氮苯与汞(I)的显色反应及其应用[J]. 化

学通报, 2000, (4): 44—46.

作者简介: 周能(1968-), 男, 广西玉林市人, 广西师范大学在职硕士研究生, 讲师, 从事有机分析试剂的合成及应用研究。

本文摘自“光谱实验室Vol 20, No, 2 P 205~207