

钯(II)对显色体系 DAoVMPPM-V(V)-H₃PO₄ -Mn(II)-Tween60阻抑作用的研究

On Inhibition of Palladium(II) in Colour System of DAoVMPPM-V(V)-H₃PO₄-Mn(II)-Tween60

林会松 徐其亨* 尹家元*

Lin Huisong Xu Qiheng Yin Jiayun

(广西职业技术学院 南宁明阳 530227)

(Guangxi Vocational Technology College, Mingyang, Nanning, Guangxi, 530227)

摘要 研究在酸性介质中钯(II)阻抑试剂 DAoVMPPM 与 V(V)显色反应的动力学参数,反应的表观速率常数 $K_0 = 2.285 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$,表观活化能 $E_a = 67.51 \text{ kJ/mol}$ 。基于这种阻抑作用建立了一种测定钯的动力学光度分析法, Pd(II)含量在 $0.5 \mu\text{g}/25\text{mL} \sim 10.0 \mu\text{g}/25\text{mL}$ 能被准确检出,检出限为 $5.0 \times 10^{-9} \text{ g/mL}$ 。该方法灵敏度高,稳定性好,用于石钯渣和钯催化剂中钯的测定,本法的相对标准差 RSD 为 $1.0\% \sim 1.5\%$,回收率为 $96\% \sim 103\%$ 。

关键词 二安替比林邻烯丙氧基苯基甲烷 (DAoVMPPM) 动力学分光光度法 阻抑作用 钯(II) 钒(V)

中图分类号 O 614.82

Abstract In acidic medium the palladium (II) inhibits the rate of colour reaction system in DAoVMPPM-V(V)-H₃PO₄-Mn(II)-Tween20. The kinetic parameters of the inhibited reaction are studied. Rate of reaction apparent constant (K_0) is $2.285 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and energy of activation (E_a) is 67.51 kJ/mol . On the bases of such inhibition, a kinetic spectrophotometry determining trace palladium (II) is established. The limit of detection is $5.0 \times 10^{-9} \text{ g/mL}$. Palladium (II) can be determined accurately in the range of $0.5 \mu\text{g}/25\text{mL} \sim 10.0 \mu\text{g}/25\text{mL}$. This method has high sensitivity and good stability. It is applied to the determination of palladium (II) in samples of palladium catalyst and litho-palladium dross, the relative standard deviation is $1.0\% \sim 1.5\%$, and the recovery is $96\% \sim 103\%$.

Key words Diantipyryl-(-o-vinyl methoxy)-phenyl methane (DAoVMPPM), kinetic spectrophotometry, inhibition, palladium(II), vanadium(V)

近年来,动力学分析方法由于其灵敏度高,检测限低发展很快^[1]。但大多数是有关催化作用的报道,阻抑作用的报道较少。我们发现,钯(II)对新试剂二安替比林邻烯丙氧基苯基甲烷 (DAoVMPPM) 与 V(V)的显色反应的阻抑作用,从而研究了该阻抑反应的动力学参数,并建立了一种动力学测定 Pd(II)的方法。在磷酸介质中, Mn(II)和 Tween60存在下, Pd(II)含量在 $0.5 \mu\text{g}/25\text{mL} \sim 10.0 \mu\text{g}/25\text{mL}$ 内与 ΔA 值成良好线性关系,该方法用于石钯渣和钯催化剂样品中 Pd(II)的测定,与推荐值吻合程度好。

1 实验部分

1.1 试剂 DAoVMPPM的合成与鉴定

在小烧杯中,将 1.62 g 邻烯丙氧基苯甲醛和 3.76 g 安替比林溶于 10 mL 95% 乙醇中,加入浓 HCl 6 mL ,在 60°C 水浴中加热并搅拌 30 min 左右,生成白色稠状物表明反应完成。反应物倒入大烧杯中用 300 mL 蒸馏水稀释,用氨水中和至中性,吸滤,沉淀用 5% HCl 重结晶 2~3 次,干燥,得白色粉末状产品,熔点 $> 120^\circ\text{C}$ 。

元素分析结果,计算值(测得值): C, 74.68 (74.60); H, 6.27 (6.25); N, 9.72 (9.70)。

红外光谱分析结果 (cm^{-1}): 2850, 1060, $\gamma_{\text{Ar-O-R}}$, $\gamma_{\text{C-O}}$, 芳醚; 3060, $\gamma_{\text{Ar-H}}$, 芳香环; 1600, 1550, 1450, $\gamma_{\text{C=C}}$, 碳-碳双键; 1320, $\gamma_{\text{C-N}}$, 胺基; 750, $\delta_{\text{Ar-H}}$, 4个

1998-01-09收稿, 1998-05-11修回。

* 云南大学化学系,昆明,650091(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming, Yunnan, 650091)

相邻芳氢; 1 650, $\gamma_{\text{C=O}}$, 内酰胺中羰基; 2 950, 2 860, 1 350, 1 400, $\gamma_{\text{C-H}}$, 甲基, 亚甲基; 3 010, 1 310, 690, $\gamma_{\text{-CH=CH}_2}$, 丙烯基

结合合成路线, 证实合成产品为目标产物

1.2 主要仪器与试剂

722型光栅分光光度计, 1 cm比色皿, 501型超级恒温槽。

钒(V)标准溶液: 用高纯 V_2O_5 试剂加适量硝酸用蒸馏水溶解后配成含钒(V) $200 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的储备液, 使用前稀释成 $1.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准工作液; 0.5% (ω) DAoV MPM: 称取 1.00 g DAoV MPM, 溶于 95% 乙醇中, 定容至 200 mL; Pd(II) 标准溶液: 称取 0.1000 g 金属钯, 用王水溶解, 加入 NaCl 0.2 g, 于水浴中蒸干 2 次, 加入浓 HCl 10 mL 和 20 mL 蒸馏水, 溶解后移入 100 mL 容量瓶中, 定容, 得 $1000 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Pd(II) 储备液, 使用前用 $1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 逐级稀释成含 Pd(II) $2.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准工作液; 6.0 mg/mL Mn(II) 溶液: 称取 9.23 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 加入 1 硫酸 3 mL, 加水溶解, 定容至 500 mL; 1.0% (ρ) Tween 60 水溶液 (配制 1 周后使用); 2- 磷酸

1.3 实验方法

在两支 25 mL 比色管中, 分别依次加入 2- 1 H_3PO_4 2.0 mL, 6.0 mg/mL Mn(II) 溶液 4.0 mL, 1.0% (ρ) Tween 60 水溶液 3.0 mL, 0.5% (ω) DAoV MPM 溶液 1.0 mL 后, 一支准确加入 V(V) $0.8 \mu\text{g}$ (催化显色反应), 另一支加入 V(V) $0.8 \mu\text{g}$ 和 Pd(II) $5.0 \mu\text{g}$ (阻抑显色反应), 用水稀释至刻度, 摇匀, 于 $(90 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 水浴中加热 18 min, 流水冷却至室温, 定容。用 1 cm 比色皿, 以试剂空白作对照, 于 480 nm 波长处测量催化显色反应的吸光度 A_0 和阻抑显色反应的吸光度 A , 并计算 $\Delta A = A_0 - A$ 的值及 $\ln \Delta A$ 的值

1.4 实验条件的选择及动力学参数的测定

1.4.1 吸收光谱

按实验方法显色, 测定不同波长下的吸光度, 绘制成吸收曲线 (图 1)。可见催化显色体系和阻抑显色体系的 λ_{max} 均为 480 nm, 试剂空白的对照吸收较小

1.4.2 介质的选择和磷酸的用量

两种体系均在酸性条件下才显色, 实验表明磷酸效果最好。2- 1 H_3PO_4 用量在 1.0 mL ~ 3.0 mL 范围内 ΔA 值稳定, 实验选用 2.0 mL

1.4.3 Mn(II) 用量的影响

无 Mn(II) 时, 两种体系都难以显色, 实验表明, 6.0 mg/mL Mn(II) 溶液用量在 3.5 mL 以上 ΔA 值

稳定, 实验选用 4.0 mL

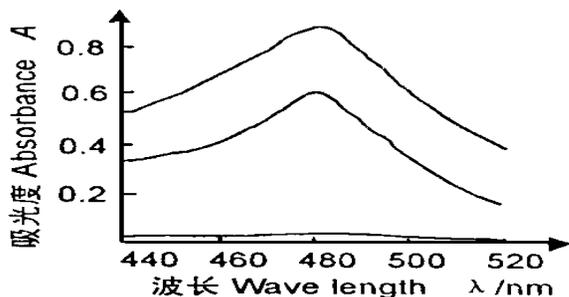


图 1 吸收曲线

Fig. 1 Absorption curves

1. H_3PO_4 -Mn(II) -Tween60-DAoV MPM-V(V) 体系 The system of H_3PO_4 -Mn(II) -Tween60-DAoV MPM-V(V); 2. H_3PO_4 -Mn(II) -Tween60-DAoV MPM-V(V) -Pd(II) 体系 The system of H_3PO_4 -Mn(II) -Tween60-DAoV MPM-V(V) -Pd(II); 3. 对照 CK

1.4.4 表面活性剂的选择

本文试验吐温类 CTM AB 乳化剂 OP 对体系的影响, 其中以 Tween 60 和 Tween 80 的效果最好, 对两种体系均有较大的增敏作用, 并对阻抑体系有增稳作用。1.0% Tween 60 水溶液用量在 2.5 mL 以上 ΔA 值达到稳定, 实验选用 1.0% Tween 60 水溶液 3.0 mL

1.4.5 显色剂的用量

0.5% DAoV MPM 用量在 0.8 mL 以上催化显色体系吸光度 A_0 值达到稳定表明显色完全, 并且阻抑效果也达到稳定, 所以实验选用 1.0 mL

1.4.6 V(V) 标液的用量

V(V) 用量在 $0.1 \mu\text{g}/25\text{mL}$ ~ $2.0 \mu\text{g}/25\text{mL}$ 时, 两种显色体系的吸光度都随 V(V) 的用量增大而增大, 而在 $0.5 \mu\text{g}/25\text{mL}$ ~ $1.2 \mu\text{g}/25\text{mL}$ 用量时, ΔA 值最大并且稳定, 实验选用 $0.8 \mu\text{g}/25\text{mL}$

1.4.7 显色温度及表观活化能

催化显色体系在 50°C ~ 80°C 范围内显色速率加快, 阻抑显色体系的阻抑作用也增大, 85°C 以上阻抑效果趋于稳定 (图 2)。实验选用水浴加热温度为 $(90 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。在 50°C ~ 75°C 范围内, $\ln \Delta A$ 与 $1/T$ 成良好线性, 线性回归方程为: $\ln \Delta A = (8.12 \times 10^3)/T - 21.55$, $r = 0.9992$ 由方程计算出阻抑反应的表观活化能 $E_a = 67.51 \text{kJ/mol}$ 由于反应的表观活化能很大, 所以反应在稍高于室温下才可进行。

1.4.8 显色时间、反应速率常数及稳定性

在 $(90 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 水浴条件下, 随着时间的增加, 阻抑作用逐渐增大, 15 min 后达到稳定 (图 3) 因此实验选用加热时间为 18 min, 显色体系冷却后至少可

表 2 回收率试验结果

Table 2 Tested results of recovery

样品 Sample	称样量 Weighed (g)	样液总体积 Volume (mL)	样液 Pd (II) 含量 Content ($\mu\text{g}/25\text{mL}$)					Pd (II) 加入量 Added (μg)	Pd (II) 测得量 Tested (μg)					回收率 Recovery (%)				
			I	II	III	IV	V		I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
石钯渣 Litho- palladium dross	2.0000	1.000	5.94	5.95	5.94	5.94	5.96	2.0	7.90	7.93	7.92	7.96	8.00	98	99	99	101	102
钯催化剂 Palladium catalyst	2.0000	1.000	5.55	5.54	5.55	5.54	5.55	2.0	7.47	7.50	7.53	7.56	7.61	96	98	99	101	103

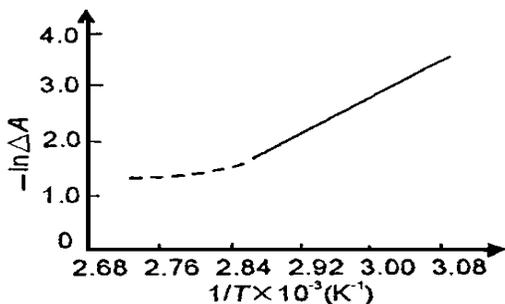


图 2 加热温度的影响

Fig. 2 Influence of temperature

$V(V) = 0.8\mu\text{g}$, $\text{Pd(II)} = 5.0\mu\text{g}$

稳定 3h 加热时间在 4 min~ 14 min 内 ΔA 与显色时间 t 成良好线性, 线性回归方程为: $\Delta A = 2.285 \times 10^{-2} t(\text{min}) - 0.0452$, $r = 0.9993$ 因此阻抑反应可视为准零级反应 反应的表现速率常数通过回归方程求出 $K_0 = 2.285 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$.

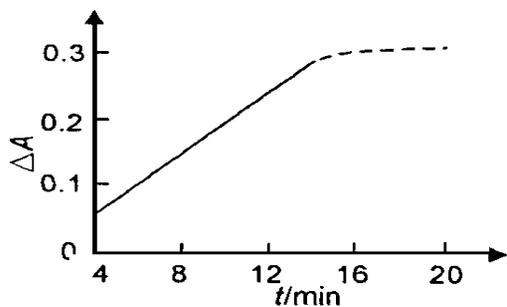


图 3 加热时间的影响

Fig. 3 Influence of time

$T = 363 \pm 0.5 \text{K}$, $V(V) = 0.8\mu\text{g}$, $\text{Pd(II)} = 5.0\mu\text{g}$

1.4.9 工作曲线

在选定的条件下, Pd (II) 含量在 $0.5\mu\text{g}/25\text{mL}$ ~ $10.0\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内与 ΔA 成良好线性, 线性回归方程为:

$$\Delta A = 0.05312 C (\mu\text{g}/25\text{mL}) + 0.0434, r = 0.9992$$

对含 Pd (II) $5.0\mu\text{g}$ 的标液进行 5 次平行测定, 相对标准偏差 3.0%。取 $\Delta A = 0.05$ 根据工作曲线计算出检测限^[2]为 $5.0 \times 10^{-9} \text{g/mL}$

1.4.10 共存离子的影响

对于 $5.0\mu\text{g}/25\text{mL}$ Pd (II), 相对误差在 $\pm 5\%$ 以内时, 下列离子的量 (μg) 不干扰: Na^+ , K^+ (5

000); Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} (3 000); Ba^{2+} (1 500); Zn^{2+} , Al^{3+} , Bi (III) (200); Ni^{2+} , Co^{2+} , Sb (III), Pb^{2+} (100); Si (IV), Ti (IV) (50); Th (IV), Mo (VI), Y^{3+} , Cr^{3+} , W (VI), B (III), In^{3+} , Au (III), Pt (IV), La^{3+} , Ga (III), Zr (IV), Ru^{3+} , Te (IV), Fe^{3+} , Rh^{3+} , Ge (IV), Sn (II) (10); Ce (IV) (5); Cu^{2+} (1); Cr (VI), Mn (VII), 草酸, 硫脲严重干扰 对 Fe^{3+} 的干扰可用 NH_4F 掩蔽, 因此方法有一定的选择性

2 试样分析

准确称取 1 g~ 2 g 石钯渣样品或钯催化剂样品, 用水润湿 (含碳钯催化剂应先在 600°C ~ 700°C 灼烧), 加甲酸 1 mL, 蒸干, 还原钯的氧化物 然后加入 5 mL H_2SO_4 和 2.5 mL HClO_4 , 加热溶解, 蒸干, 加 HCl HN O_3 (3+ 1) 20 mL, 盖上表面皿, 加热溶解后, 取下表面皿, 小心蒸干, 加入浓 HCl , 再蒸干两次 然后加浓 HCl 10 mL, 冷却后过滤, 定容至 100 mL 用 1.0 mol/L 的 HCl 溶液稀释后取适量稀释液测定, 实验结果见表 1, 回收率试验结果见表 2

表 1 样品分析结果

Table 1 Analytical results of samples

样品 Sample	钯含量 Content of Pd(II) (mg/g)	钯含量 Content of Pd(II) (mg/g)					SD/%
		推荐值* Recommended	本法测得值 Present method				
		I	II	III	IV	V	
石钯渣 Litho- palladium dross	1.195	1.188	1.190	1.188	1.188	1.192	1.5
钯催化剂 Palladium catalyst	1.111	1.110	1.108	1.110	1.108	1.110	1.0

* 推荐值由昆明贵金属研究所提供, 按文献 [3] 测得值。

参考文献

- Horacio A M ottoia, Dolores P é rez-Bendito. Kinetic determinations and some kinetic aspects of analytical chemistry. Anal. Chem. 1996, 68(12): 257- 289.
- 周天泽. 化学分析测试中干扰的消除. 北京: 首都师范大学出版社, 1996. 38
- 李振亚. 双波长分光光度法同时测定含铍、金、硒、碲冶金物料中钨、钼的研究. 冶金分析, 1993, 13(6): 25.

(责任编辑: 邓大玉)