

## 钯-结晶紫-高碘酸钾-十二烷基苯磺酸钠 体系动力学光度法测定钯 ( II )

### Determination of Trace Palladium ( II ) by Kinetic Spectrophotometry based on Oxidation of Crystal Violet by Potassium Periodate in the Presence of Sodium Dodecyl Benzene Sulphonate

魏小平 李建平\*

Wei Xiaoping Li Jianping

(广西地质环境监测总站 桂林市环城南路 541004)

(Guangxi Monitoring Center of Geological Environment, Huancheng Nanyilu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

**摘要** 在 0.01 mol/LHAc 溶液中, 钯 ( II ) 可灵敏地催化高碘酸钾氧化结晶紫的褪色反应, 加入十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 后, 体系的最大吸收波长由 585nm 移至 575 nm, 催化褪色的灵敏度显著增加, 吸光度与钯 ( II ) 浓度在 0~0.2 mg/L 范围内呈线性关系 ( $r = 0.9990$ ), 检出限为 0.006 mg/L。体系加入 SDBS 后高碘酸钾不仅作为氧化剂, 还与结晶紫、高碘酸钾和 SDBS 间形成离子络合物。利用拟定的方法测定实际样品中的钯, 结果满意。

**关键词** 钯 动力学光度法 十二烷基苯磺酸钠 增敏作用

**中图分类号** O657.32

**Abstract** A new kinetic spectrophotometric method for the determination of trace amount of palladium ( II ) sensitized by sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) was proposed. In 0.01 mol/L HAc buffer solution, the oxidizing decoloration of crystal violet by potassium periodate can be sensitively catalysed by palladium ( II ). With adding of SDBS, the sensitivity of the catalytic indicating reaction increased largely. The absorbency and concentration has linear relationship ranging from 0~0.2 mg/L of Pd. Detect limit is 0.006 mg/L. The mechanism of the reaction was proposed. When SDBS was added into the solution, it could act as an oxidan, and combined with crystal violet, potassium periodate and SDBS to be a complex compound. The method was applied to the determination of Pd samples with satisfactory results.

**Key words** palladium, kinetic spectrophotometry, sodium dodecyl benzene sulphonate, sensitization

动力学光度法测定钯的体系主要分为两种类型, 一种是利用钯催化次磷酸钠还原有色试剂的反应<sup>[1~3]</sup>, 另一类型是钯的催化氧化反应<sup>[4]</sup>。近年来表面活性剂在动力学分析中的应用日益受到重视<sup>[5~7]</sup>。表面活性剂可以提高分析的灵敏度和选择性, 改善反应条件, 简化分析步骤等, 但将表面活性剂应用于动力学法测定钯尚未见报道。为了研究十二烷基苯磺酸

钠 (SDBS) 对钯催化高碘酸钾氧化结晶紫褪色反应的作用, 我们在 0.01 mol/LHAc 体系中加入 SDBS, 发现体系的最大吸收波长紫移, 测定的灵敏度明显提高, 据此, 我们建立了测定钯的新的动力学光度法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

722 型光栅分光光度计 (上海第三分析仪器厂); 501 型超级恒温器 (上海实验仪器总厂)。

钯标准溶液: 按文献 [8] 配制; 结晶紫 (CV) 溶液:  $1 \times 10^{-3}$  mol/L; 高碘酸钾溶液: 0.02 mol/L; 十

2001-10-04 收稿, 2001-11-23 修回。

\* 桂林工学院应用化学系, 桂林, 541004 (Department of Applied Chemistry, Guilin Institute of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China)。现为浙江大学化学系 2000 年博士生。

广西科学 2003 年 2 月 第 10 卷第 1 期

二烷基苯磺酸钠溶液: 0.1 mol/L。

## 1.2 实验方法

取 2 支 10 mL 具塞比色管, 于其中 1 支加入适量钡标准溶液, 再分别在 2 支管中依次加入 0.2 mol/L 的醋酸 0.5 mL,  $1 \times 10^{-3}$  mol/L 结晶紫溶液 0.6 mL, 0.1 mol/L SDBS 溶液 1.0 mL, 0.02 mol/L 高碘酸钾溶液 4.0 mL, 用水稀释至 10 mL, 摇匀, 于沸水浴中加热反应 16 min。取出流水冷却 4 min。取部分溶液, 转至 1 cm 比色皿中, 以水作参比, 于波长 575 nm 处, 分别测定空白及催化体系的吸光度  $A_0$  和  $A$ , 并计算出  $\ln(A_0/A)$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收曲线

从图 1 可见, 含钡和不含钡体系未加 SDBS 时吸收曲线形状相同, 最大吸收波长均为 585 nm, 说明两体系中的反应为催化和非催化反应。两体系中加入 SDBS 后, 吸收曲线形状仍相同, 最大吸收波长移至 575 nm, 且 2 条曲线的吸光度差值明显增大。说明加入 SDBS 后, 起到增敏作用。

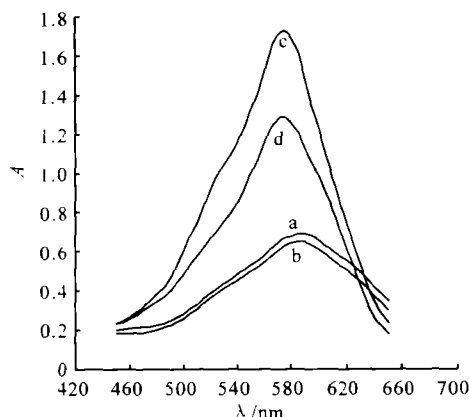


图 1 吸收曲线

Fig. 1 Absorption curves

a. 0.01 mol/L HAc +  $5 \times 10^{-3}$  mol/L CV +  $8 \times 10^{-3}$  mol/L KIO<sub>4</sub>;  
b. a + 0.05 μg/mL Pd<sup>2+</sup>; c. a + 0.01 mol/L SDBS; d. b + 0.01 mol/L SDBS

### 2.2 条件实验

#### 2.2.1 反应介质及浓度

催化与非催化反应须在 pH 值 < 3 的弱酸性溶液中进行。在盐酸、硫酸、磷酸介质中反应时催化和非催化反应都很快, 但二者间的色差很小, 而在醋酸介质中反应,  $\ln(A_0/A)$  有最大值。进一步试验表明, 当醋酸浓度为 0.01 mol/L 时,  $\ln(A_0/A)$  最大。本文确定 0.2 mol/L 醋酸用量为 0.5 mL。

#### 2.2.2 结晶紫浓度影响

$1 \times 10^{-3}$  mol/L 结晶紫用量为 0.5 ~ 0.7 mL 时,

$\ln(A_0/A)$  最大且恒定。本文取 0.6 mL。

#### 2.2.3 高碘酸钾浓度影响

经过对氯酸钾、溴酸钾、碘酸钾和高碘酸钾进行试验, 最后确定采用高碘酸钾作氧化剂。高碘酸钾的浓度影响如图 2 所示。本文选择 0.02 mol/L 高碘酸钾 4.0 mL。

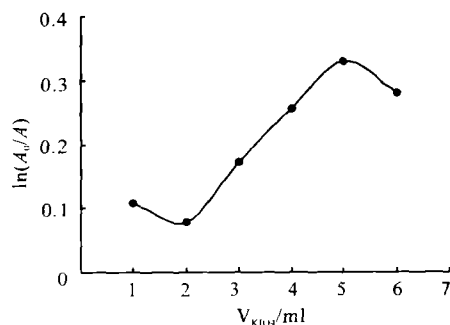


图 2 高碘酸钾浓度影响结果

Fig. 2 Effect of amount of potassium periodate

#### 2.2.4 表面活性剂影响试验

试验阳离子、阴离子和非离子等多种表面活性剂, 发现阴离子表面活性剂有一定增敏作用, 其中十二烷基苯磺酸钠的增敏作用最为显著, 对 0.1 mol/L SDBS 用量进行考察, 结果见图 3。本文选择十二烷基苯磺酸钠 1.0 mL。

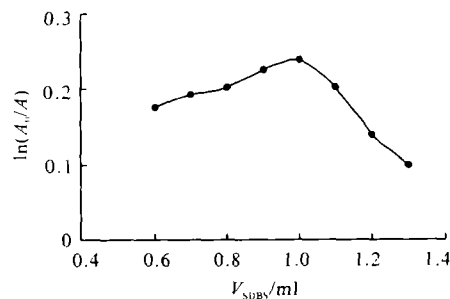


图 3 SDBS 影响结果

Fig. 3 Effect of SDBS on determination

### 2.3 反应温度和时间

当温度低于 65 °C 时, 催化和非催化反应均不进行, 故用流水冷却法来终止反应。温度为 75 ~ 100 °C 时, 随反应温度升高, 两反应速度都加快, 且  $\ln(A_0/A)$  随着增大。本文选择用沸水浴来加热。在沸水浴条件下, 反应时间为 4 ~ 16 min 时, 随时间延长,  $\ln(A_0/A)$  线性增大, 线性回归方程为  $\ln(A_0/A) = -0.127 + 0.0293t$  ( $r = 0.9977$ )。说明反应为一级反应, 其后  $\ln(A_0/A)$  逐渐减小。实验中确定沸水浴反应时间为 16 min。

### 2.4 共存离子影响

对于 10 mL 溶液中 0.5 μg 钡 (II) 的测定, 若允许测定误差为 5%, 则下列离子共存时不干扰 (μg):

Al<sup>3+</sup> (1000), Ca<sup>2+</sup> (600), Mg<sup>2+</sup> (300), Ba<sup>2+</sup> (200), Mo (V) (120), Zn<sup>2+</sup>, Ti (IV) (100), Cr (VI) (80), Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> (50), As<sup>3+</sup> (40), Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> (20), Pb<sup>2+</sup> (12), Mn<sup>2+</sup>, Zr (IV) (8), Au<sup>3+</sup> (5), Pt (IV), V (V) (1)。可见,方法有一定的选择性。

### 2.5 工作曲线及检出限

在上述的最佳条件下,钡(II)浓度在0~0.2 mg/L范围内与ln(A<sub>0</sub>/A)呈线性关系,线性回归方程为ln(A<sub>0</sub>/A)=0.019 0+0.511×C<sub>Pd<sup>2+</sup></sub>(mg/L),线性相关系数0.999 0。浓度继续增大,曲线向浓度轴弯曲。将空白溶液进行19次测定计算标准偏差,按3S<sub>b</sub>/K法求得方法检出限为0.006 mg/L。

### 2.6 反应机理初探

#### 2.6.1 表观活化能确定

由于反应为一级,根据反应温度75~100℃与ln ln(A<sub>0</sub>/A)的关系作ln ln(A<sub>0</sub>/A)-T图,得一直线,线性回归方程为ln ln(A<sub>0</sub>/A)=27.025-10371.64×1/T,(r=0.999 1)。由此计算出本指示反应的表观活化能为E=184.4 KJ/mol。表观活化能较大,说明反应须在较高温度下进行。

#### 2.6.2 反应机理

为弄清SDBS对体系的增敏作用,设计如下试验:(1)分别配制a. HAc+CV、b. HAc+CV+IO<sub>4</sub><sup>-</sup>、c. HAc+CV+IO<sub>4</sub><sup>-</sup>+Pd<sup>2+</sup>、d. HAc+CV+SDBS、e. HAc+CV+IO<sub>4</sub><sup>-</sup>+SDBS、f. HAc+CV+IO<sub>4</sub><sup>-</sup>+SDBS+Pd<sup>2+</sup>等溶液,在未加热情况下测定吸光度。结果表明,体系a、b、c、d的最大吸收波长为585 nm,体系e、f的最大吸收波长为590 nm;(2)将上述体系分别加热16 min,流水冷却,测定吸光度,体系a、d的最大吸收波长仍然为585 nm,b、c的最大吸收波长为580 nm,e、f的最大吸收波长为575 nm。本文体系中随IO<sub>4</sub><sup>-</sup>和SDBS加入量的增加,催化和非催化体系的吸光度均呈上升的趋势,说明IO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CV、SDBS都参与形成有色胶束化合物。可见,SDBS加入后产生的增敏作用是由于形成了多元离子络合物,使反应速度加快,这样,既作为多元离子络合物中组分之一,又是氧化剂的IO<sub>4</sub><sup>-</sup>氧化了络合物中的另一组分CV褪色。

### 3 样品分析

按文献[9]合成电镀模拟活化液。取模拟电镀

液及实际的塑料电镀废液5 ml,用文献[8]的方法进行处理,吸取处理后的试液适量,按实验方法测定,同时用文献[8]的方法对实际废液进行对照测定,结果见表1。

表1 样品分析结果

Table 1 Analytical results of samples

| 样品<br>Sample              | 测定值 Observation<br>/g·L <sup>-1</sup> |      |      |      |      |      | 平均值<br>Average | RSD<br>/% | 参考值<br>Refer-<br>ence<br>/g·L <sup>-1</sup> | 相对<br>误差<br>Rela-<br>tive<br>error/% |
|---------------------------|---------------------------------------|------|------|------|------|------|----------------|-----------|---|--------------------------------------|
|                           | 1                                     | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                |           |   |                                      |
| 模拟液<br>Modelling<br>water | 2.32                                  | 2.24 | 2.35 | 2.17 | 2.25 | 2.41 | 2.29           | 3.78      | 2.20  | 4.09                                 |
| 废液1<br>Waste<br>water 1   | 0.63                                  | 0.57 | 0.61 | 0.61 | 0.62 | 0.60 | 0.61           | 3.40      | 0.60  | 1.67                                 |
| 废液2<br>Waste<br>water 2   | 0.42                                  | 0.38 | 0.40 | 0.40 | 0.42 | 0.40 | 0.40           | 3.73      | 0.43  | -6.98                                |

从表1可见,测定结果的准确度和精密度均较好。

### 参考文献

- Dutt V V S Eswara, Mottola H A. Catalytic determination of palladium (II) and inhibitors by the application of palladium (0) catalysis in the reduction of dyes in the presence of hypophosphite. Anal Chem, 1976, 48: 80.
- 张志琪, 郑行望, 崔立程. 催化动力学光度法测定痕量钡. 分析化学, 1995, 23(11): 1326~1328.
- 陈国树, 陆颖. 催化褪色法测定痕量钡. 分析化学, 1995, 23(4): 489~491.
- 成荣明, 杨宝林, 何建伟. 催化分光光度法测定微量钡. 分析实验室, 1999, 18(2): 35~38.
- Mottola H A, Perez-bendito D. Kinetic determinations and some kinetic aspects of analytical chemistry. Anal Chem, 1996, 68(12): 257~289.
- 李建平, 张彦斌, 魏小平. 表面活性剂增敏动力学光度法测定酚. 分析化学, 1998, 25(5): 586~589.
- 李建平, 王雪燕. 表面活性剂增敏阻抑反应动力学光度法测定痕量铂. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(3): 443~445.
- 李建平, 陈维喜, 魏小平. 催化动力学极谱法测定痕量钡的研究. 理化检验—化学分册, 1997, 33(10): 459~461.
- 柳玉波. 表面处理工艺大全. 北京: 中国计量出版社, 1996. 317.

(责任编辑: 邓大玉)