

# 双(6-氧-丁烯二酸单酯)- $\beta$ -环糊精对钯(Ⅱ)-2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚显色反应的作用及其应用

邱宇平<sup>1</sup>, 孙小梅<sup>2</sup>, 沈静茹, 李步海<sup>2</sup>

(1. 南京教育学院生化系, 南京 210017; 2. 中南民族学院化学系, 武汉 430074)

**摘 要:**研究了双(6-氧-丁烯二酸单酯)- $\beta$ -环糊精(简称  $\beta$ -CD 衍生物)对 Pd(Ⅱ)-2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚(简称 Pd(Ⅱ)-5-Br-PADAP) 显色反应的增敏作用。在 pH=4.0~5.0 的 HAc-NaAc 介质中,该体系最大吸收波长为 590 nm,表观摩尔吸光系数为  $6.71 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,钯(Ⅱ)含量在 0~11  $\mu\text{g}/10 \text{ mL}$  范围内服从比尔定律。方法用于活性炭载体催化剂和矿样中钯的测定。

**关键词:** $\beta$ -环糊精衍生物;2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚;钯;增敏作用;催化剂;矿样

中图分类号:O657.32

文献标识码:A

文章编号:1000-0720(2000)05-0053-03

环糊精对某些显色反应的作用已有不少研究工作<sup>[1~6]</sup>,但环糊精衍生物对显色反应的影响却鲜见报道。本文研究了双(6-氧-丁烯二酸单酯)- $\beta$ -环糊精对 Pd(Ⅱ)-5-Br-PADAP 体系的影响。较  $\beta$ -CD 而言,其增敏作用更强。在曲通 X-100 影响下,这一趋势更加明显。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及试剂

721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂);IR-440 型红外光谱仪(日本岛津);UV-240 型紫外-可见分光光度计(日本岛津);pH-3 型酸度计(上海第二分析仪器厂)。

钯(Ⅱ)标准溶液:准确称取 0.0844 g 氯化钯(A.R.  $\text{PdCl}_2$ ),加浓盐酸 1 mL,硝酸数滴,加热溶解,并蒸至冒烟,再加少量盐酸至溶解完全,以蒸馏水定容至 50 mL,得钯(Ⅱ)的 1.0 mg/mL 的储备液,钯(Ⅱ)工作液由储备液稀释 100 倍得到;5-Br-PADAP 无水乙醇溶液: $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\beta$ -环糊精;马来酸酐;曲通 X-100;300 g/L 水溶液;HAc-NaAc 溶液;pH 4.0。

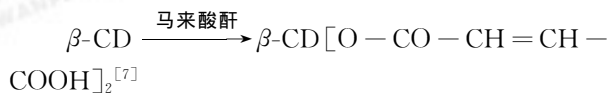
### 1.2 实验方法

在试管中分别依次加入 5-Br-PADAP 溶液 0.5 mL, Pd(Ⅱ)工作液 1 mL,  $\beta$ -CD 衍生物溶液 0.5 mL, 曲通 X-100 溶液 4 mL, 用水稀释至 10 mL, 用 1 cm 比色皿, 以相应试剂为参比, 于波长 590 nm 处测定吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 衍生物的合成及表征

单独加入  $\beta$ -CD 和马来酸酐均能使体系产生一定增敏,本文拟用马来酸酐与  $\beta$ -CD 合成一种新的  $\beta$ -CD 衍生物,以期达到更好的增敏效果。



红外光谱  $\nu_{\max} \text{ cm}^{-1}$ : 3350(S, OH); 2900(W,  $\text{CH}_2$ ); 1700(m, C=O); 1420(W,  $\text{COO}^-$ )

### 2.2 吸收光谱

钯(Ⅱ)与 5-Br-PADAP 在 pH 3.0~6.0 范围内形成稳定络合物,最大吸收波长在 570 nm 处;加入  $\beta$ -CD 或其衍生物,均能使体系产生增敏作用。其中,  $\beta$ -CD 存在时,体系增敏且络合物最大吸

收波长不变; $\beta$ -CD 衍生物存在时,体系增敏且络合物最大吸收波长红移至 590 nm 处。

2.3 反应酸度

选择氯乙酸缓冲液、HAc-NaAc 缓冲液、磷酸缓冲液,试验了 pH 在 1.0~7.0 范围内不同酸度对体系的影响。结果表明,在 pH 为 4.0~5.0 的 HAc-NaAc 缓冲液内所形成的配合物的吸光度最大且恒定,实验选取 pH=4.0 的 HAc-NaAc 缓冲体系。

2.4  $\beta$ -CD 衍生物用量的影响

实验表明, $\beta$ -CD 衍生物用量在 0.3 mL~0.5 mL 时吸光度最大,实验选取 0.5 mL。

2.5 曲通 X-100 浓度的影响

实验表明,曲通 X-100 浓度在 120 g/L~160 g/L 时吸光度最大且恒定,实验选取 120 g/L 的浓度。

2.6 试剂加入顺序的影响

体系中先加入缓冲液和显色剂溶液,试验  $\beta$ -CD 衍生物,Pd(Ⅱ)、曲通 X-100 的加入顺序的影响,结果如表 1 所示。

表 1 试剂加入顺序试验

Tab. 1 Sequence experiment of reagent addition

编号	加入顺序	吸光度
1	$\beta$ -CD 衍生物→Pd(Ⅱ)→曲通 X-100	0.305
2	$\beta$ -CD 衍生物→曲通 X-100→Pd(Ⅱ)	0.278
3	Pd(Ⅱ)→曲通 X-100→	0.292
4	Pd(Ⅱ)→曲通 X-100→ $\beta$ -CD 衍生物	0.235
5	曲通 X-100→ $\beta$ -Cd 衍生物→Pd(Ⅱ)	0.263
6	曲通 X-100→Pd(Ⅱ)→ $\beta$ -CD 衍生物	0.235

可以看出,先加入  $\beta$ -CD 衍生物和 Pd(Ⅱ) 的体系吸光度较大,可能原因是 Pd(Ⅱ) 与 5-Br-PADAP、 $\beta$ -CD 衍生物形成了混配螯合物,在曲通 X-100 的三维立体结构中,产生增敏作用,使吸光度增大。

2.7 工作曲线

由实验得知,在 0~11  $\mu$ g/10 mL Pd(Ⅱ) 内服从比尔定律,求得工作曲线的回归方程为: $A = -0.0181 + 0.06484 c (\mu\text{g}/10\text{mL})$ ,相关系数为 0.9999,表观摩尔吸光系数  $\epsilon = 6.71 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.8 共存离子的影响

在选定条件下,测定 3  $\mu$ g Pd(Ⅱ) 时共存离子的影响,当相对误差不超过  $\pm 5\%$  时共存离子允许量( $\mu$ g)如下: Cd(Ⅱ)(600), Zn(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)(300), Ni(Ⅱ)(200), Ag(Ⅰ)(160), Pd(Ⅱ)(50), Pt(Ⅱ)、Ir(Ⅳ)、Os(Ⅳ)、Co(Ⅱ)(20), Rh(Ⅲ)、Ru(Ⅱ)、V(V)、Fe(Ⅲ)(10), Al(Ⅲ)(7), Au(Ⅲ)(6), Cu(Ⅱ)(0.3),  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$ (1000)。其中 Cu(Ⅱ) 干扰严重,Cu(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)、Al(Ⅲ) 的干扰可通过加入柠檬酸钠及硫脲来消除,其余的干扰可用预先分离的办法。

3 样品分析

钯催化剂:称取 0.082 g Pd-C 催化剂,加入 6 mL 浓硝酸,10 滴高氯酸,小心加热至近干,反复添加硝酸和高氯酸至碳粒完全被氧化,继续加热至冒高氯酸白烟,待白烟冒尽后加入 10 mL 盐酸(1:1)溶解,定容 100 mL 容量瓶中,结果见表 2。

钯矿样:称取 0.1702 g 钯矿样,加入浓盐酸和  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,加热,使其溶解,加入盐酸煮去多余的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,定容 100 mL 容量瓶中,结果见表 2。

表 2 样品分析结果及回收率

Tab. 2 Analytic results and recovery of sample

试样	原子吸收法 测定值(%)	本法测量 平均值(%)	RSD (n=5)(%)	加入 Pd(Ⅱ)量 (%)	回收值 (%)	回收率 (%)
钯催化剂	5.120	5.135	0.55	7.50	6.85	91.3
钯矿样	1.998	2.004	2.43	7.50	7.40	98.6

## 参考文献

- [1] 戚文彬,朱利中. 化学试剂,1987,9(4):208
- [2] 黄辰龙,戚文彬. 分析试验室,1989,8(5):20
- [3] 戚文彬,康继韬. 分析化学,1991,19(11):1234
- [4] 王献科. 分析化学,1991,19(3):297
- [5] 朱利中,周荣美,戚文彬. 分析试验室,1990,9(5):22
- [6] 李益民,戚文彬等. 分析化学,1994,22(6):548
- [7] 丁志刚,任淮衡等. 催化学报,1996,17(6):567

2000,19(5):53~55

**Abstract:** The sensitization effect of bis (6-O-butene diacid ester)- $\beta$ -cyclodextrin on color system of palladium (II)-5-Br-PADAP was investigated. In a medium of pH 4.0~5.0, the maximum absorption wavelength of the system is 590 nm, and the apparent molar absorptivity is  $6.71 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Beer's law is obeyed in the range of 0~11  $\mu\text{g}/10 \text{ mL}$ . The method was applied to determination of Pd in active carbon catalyst and mineral samples.

**Keywords:**  $\beta$ -cyclodextrin derivative; 2-[(5-bromo-2-pyridyl)-azo]-5-diethyl-aminophenol; Palladium; Sensitization effect; Active carbon catalyst; Mineral

**Effect of Bis (6-O-butene diacid ester)- $\beta$ -Cyclodextrin on Color System of Pd (II)-5-Br-PADAP and Its Application** QIU Yu-ping  
(Department of Bio-Chemistry, Nanjing Institute of Education, Nanjing 210017), SUN Xiao-mei, SHEN Jing-ru and LI Bu-hai (Department of Chemistry, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074), Fenxi Shiyanshi,