

5—Br—PADAP 光度法测定黄铁矿中微量银

廖克敏 葛 玮

中南地勘局230研究所

2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙基氨基苯酚(简称5-Br-PADAP)为铀(VI)、钒(V)、钴(II)等多种金属离子的灵敏显色剂^[1],但试剂能否作为银(I)的显色剂,则迄今尚未见有报导。本工作试验了以阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SLS)

增溶时,5-Br-PADAP与银的显色反应,结果表明:在pH5.5-8的硝酸-乙酸钠缓冲介质中,Ag-5-Br-PADAP-SLS三元络合物于550nm处有最大吸收,表观摩尔吸光系数为 $6.5 \times 10^4 \cdot l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,银浓度在0—1.6ppm间遵守比尔定律。较之

常用银的光度法如铜试剂萃取光度法^[2]，二甲氨基若丹宁法^[3]，双硫脲萃取光度法^[2]等的灵敏度都高。本法采用Mg-CyDTA和柠檬酸钠为联合掩蔽剂，并用硫代硫酸钠将红色络合物褪色后的溶液作参比，则可使方法的选择性和准确度较显著地提高，从而可不经分离直接测定样品中 $n \times 10^{-3}\%$ 以上的银。

试验部分

一、试剂

十二烷基硫酸钠 (SLS)，1%水溶液。

5-Br-PADAP，0.12%酒精溶液。

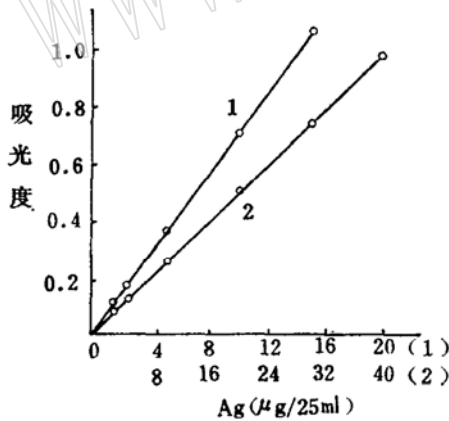
硝酸-乙酸钠缓冲液，pH6.5。用1N硝酸调节1000毫升1M乙酸钠溶液的pH值至6.5。

0.11M Mg-0.1M CyDTA 缓冲掩蔽剂 (pH ~ 6)。

银标准溶液，10μgAg · ml⁻¹ (1% HNO₃ 介质)。

二、试验方法

取10微克银于25毫升量瓶中，加水10毫升，5%柠檬酸钠、Mg-CyDTA各2毫升，0.5%酚酞1滴，用2N氢氧化钠中和至红色。再用1.0N硝酸回滴至无色，并过量1滴。依次加入1% SLS，pH6.5缓冲液各2毫升，0.12%显色液1毫升，每加一溶液均即摇匀。15分钟后，按绘制校正曲线步骤测量络合物的吸光度。见下图。



银的工作曲线

Working curve of silver

结果与讨论

1. 银与5-Br-PADAP的显色反应

Ag-5-Br-PADAP络合物的最大吸收峰在540毫微米处 (pH5.5-8)，在此体系内加入SLS后，即形成水溶性的红色络合物，其吸收峰为550毫微米，比二元络合物的吸收峰红移了10毫微米，且灵

敏度也急剧增高 ($\epsilon = 6.5 \times 10^4 \cdot M^{-1} \text{cm}^{-1}$)。

2. 络合物形成的最佳条件

通过试验，在pH5.5-8之间生成的络合物其吸光度一致。本试验选用缓冲液2毫升。在25毫升体积内，含0.05%5-Br-PADAP 2-3毫升，1% SLS 1.5-2.5毫升，可满足30微克银的显色需要。络合物在15℃以上显色完全，可稳定10小时。银的线形范围在0-0.6μgAgml⁻¹ (3厘米比色池)，0-1.6μgAgml⁻¹ (1厘米比色池)。

3. 掩蔽剂的选择和共存离子的影响

由于5-Br-PADAP可与许多金属离子有显色反应，为了选择有效的掩蔽剂，对EDTA，CyDTA，Ca-EDTA，Mg-CyDTA，柠檬酸钠等试剂作了详细的观察。实验表明Ca-CyDTA，Mg-CyDTA，柠檬酸钠均可作为掩蔽剂，其中以Mg-CyDTA为最佳。在25毫升体积内含有0.11M Mg，0.1M CyDTA和5%柠檬酸钠各2毫升掩蔽剂时，对10微克银测定时可允许下列元素表(毫克)共存：Ca(20)，Mg(12)，Fe(7)，Al，Bi，Ca(II)，W(VI)(5)，Ti(IV)，SiO₃²⁻(0.15)，Sc，V(VI)，Ga，In，Tl(III)，Ge(IV)，Se(IV)，Te(IV)，Hg，Pt(IV)(0.1)，Zr，As(III)(3)，Pb，Zn，Co(II)，Cd(10)，Ni(7.5)，Cr(III)(0.5)，Cr(VI)，Ba，Sb(III)，Cl⁻(1)，Be(0.75)，U(VI)，V(V)(0.05)，Mn(II)(4)，La，Ce(III)，Th(4.5)，Y(0.4)，Mo(VI)(3.5)，Sn(II,IV)(0.005)，Au(III)(0.01)，Pd(IV)(0.025)，PO₄³⁻(13.5)，F⁻(35)，K(45)，NH₄⁺(17)，Na(227)，NO₃⁻(60)，SO₄²⁻(470)等。

银的测试结果

Analytical results for silver

样品名称	Ag%		样品名称	Ag%	
	已知	测得		已知	测得
组合样*-1	0.0020	0.0025	样号-303	0.0072	0.0077
-2	0.0050	0.0048	-304	0.0188	0.0159
-3	0.010	0.0094	-307	0.0155	0.0133
-4	0.050	0.049	-309	0.0114	0.0101
样号-302	0.0046	0.0041	-3011	0.0015	0.0014

表中*表示：按黄铁矿中各组分的大致含量组合而成，其中含Fe44.10%，Pb、Zn、Cu、As、0.2-1%，Co、Ni、W、Mo0.01-0.2%，U0.001-1%等。

分析方法

一、校正曲线的绘制

分取0.25, 0.5, 1……15微克银于25毫升量瓶中,加水10毫升。5%柠檬酸钠, Mg—CyDTA各2毫升, 0.5%酚酞1滴, 用2N氢氧化钠中和至红色, 再以1N硝酸回滴至无色, 并过量一滴, 依次加入1%SLS、pH6.5缓冲液各2毫升, 0.12%显色液1毫升, 加水至刻度, 每加一溶液均即摇匀。15分钟后, 倒出部分溶液于3厘米比色皿中作为测量溶液, 加2滴10%硫代硫酸钠于剩余溶液中, 使Ag—5—Br—PADAP—SLS络合物褪色, 以此作为参比溶液, 于波长550nm处测量络合物吸光度, 并绘制校正曲线。

二、样品分析

准确称取10毫克样品, 均匀分布于50毫升干烧杯中, 用3毫升优级纯硝酸加热分解, 并蒸发至湿盐状, 用少量水提取并转入25毫升量瓶中, 以下步骤同校正曲线的绘制。按本法操作测试结果如下。

参考文献

- [1] 曹诗偶 理化检验 (化学分册), 18, (5), 53, (1982)。
- [2] 岩石矿物编写小组 《岩石矿物分析》 629—632, 地质出版社 (1974)。
- [3] 吉林冶金研究所 理化检验 (化学分册) 6, 18, (1976)。

Photometric Determination of Micro Amount of Silver in Pyrite

Liao Ke-min

Photometric determination of micro amount of silver with 5-Br-PADAP-SLS as chromogenic agent in Pyrite was studied. The complex has maximum absorption at 550 nm with a molar absorption coefficient of 6.5×10^4 . The calibration curve is linear in the range of 0-1.6 ppm at pH 5.5-8. The interference of fifty foreign ions were tested. The range of detection is $0. \times \times 10^{-3}\%$ for silver.