

新显色剂 HSNPT 的合成及其与铜的光度性能研究*

严国兵,张春牛,郑云法
(丽水学院 化学系,浙江 丽水 323000)

摘要 :合成了新显色剂 2-羟基-4-磺酰氨基苯-3-(4-硝基苯)-三氮烯(HSNPT),并对 HSNPT 与铜的显色反应进行了研究。结果表明:在表面活性剂 TX-100 存在下,在 pH=11.0 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot\text{NaOH}$ 缓冲溶液中,HSNPT 与铜形成配合比为 3:1 型淡黄色配合物。配合物最大吸收峰位于 535nm 处,表观摩尔吸光系数为 $1.60 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。 Cu^{2+} 的浓度在 25mL 中 0~12 μg 范围内符合比尔定律。

关键词 :2-羟基-4-磺酰氨基苯-3-(4-硝基苯)-三氮烯;铜;显色反应;光度法

中图分类号 :O657.32

文献标识码 :A

文章编号 :1672-6693(2005)04-0036-03

Studies on Synthesis of a New Chromogenic Reagent HSNPT and Its Colour Reaction with Copper

YAN Guo-bing, ZHANG Chun-niu, ZHENG Yun-fa

(Dept. of Chemistry, Lishui College, Lishui Zhejiang 323000, China)

Abstract :A new chromogenic reagent 2-hydroxy-4-sulfamylbenzen-3-(4-Nitrophenyl)-Triazene(HSNPT) has been synthesized and described in this paper. A color reaction of Cu(II) with HSNPT was investigated. The experimental results showed that in the presence of the surface active agent TX-100 and in a $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot\text{NaOH}$ medium at pH 11.0, Cu(II) reacts with HSNPT to form a light yellow complex. The molar ratio of Cu(II) to HSNPT is 1:3. The molar absorptivity of the complex is $\epsilon = 1.60 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at the determination wavelength of 535 nm. The Beer's law is well obeyed in the range of 0~12 μg /25mL for copper at the determination wavelength. This method has been successfully applied to determine trace amounts of copper in the alloy samples with satisfactory results.

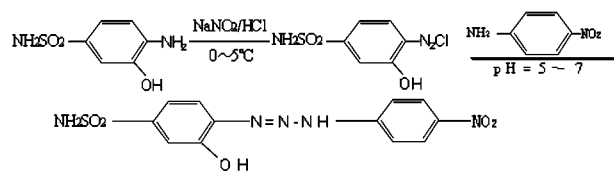
Key words :2-hydroxy-4-sulfamylbenzen-3-(4-Nitrophenyl)-Triazene; copper; color reaction; Spectrophotometry

三氮烯试剂与第 I B、II B 金属元素有高灵敏度的显色反应,可用来测定样品中微量 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 等金属离子^[1~4]。三氮烯类试剂含有 $-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-$ 功能基,为了改善该类试剂的光度性能,在三氮烯 1,3 位引入不同的功能基团,以提高测定金属离子的灵敏度与选择性,寻找更好的反应体系和测定方法。本文设计并合成了 2-羟基-4-磺酰氨基苯-3-(4-硝基苯)-三氮烯(HSNPT),并对 HSNPT 与铜(II)的显色反应进行了研究。结果表明:在选取的实验条件下,具有较高的灵敏度和稳定性,且操作方法简单,是一种测定微量铜的较好方法。拟定方法用于合金样品中微量铜的测定,结果令人满意。

1 实验部分

1.1 HSNPT 的合成

1.1.1 合成路线设计



1.1.2 合成方法和步骤

(1) 重氮化。称取 2.0g(0.01mol) 2-羟基-4-磺酰氨基苯胺加入到 6mL 冰乙酸、4mL 浓磷酸及 1mL 丙酸的混合溶液中,搅拌并加入 1mL 甲酸使其溶解均

* 收稿日期 2005-01-12 修回日期 2005-05-24

作者简介:严国兵(1975-),男,江西吉安人,讲师,硕士,研究方向为有机合成及光度分析。

匀,冷至 5°C 以下。将上述溶液缓慢加入冷至 2°C 以下的 $0.7\text{g NaNO}_2(0.01\text{mol})$ 溶于 $12\text{mL } 6\text{mol/L}$ 的盐酸溶液,控制反应温度在 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$,反应 1h 。得澄清的橙红色重氮盐溶液。

(2) 偶合。称取 $1.4\text{g}(0.01\text{mol})$ 对硝基苯胺溶于 20mL 的丙酮中,冷却后慢慢加入上述重氮盐溶液中,用饱和的 Na_2CO_3 溶液调反应体系的 pH 值至 $4\sim 5$ 。在反应 1h 后,升温至 $15\sim 18^{\circ}\text{C}$,调 pH 值为中性,反应 1h ,然后将其倾入 700mL 冰水中,有大量黄色沉淀产生,静置过夜,抽滤即得粗产品。粗产品分别用 $1:1$ 的冰醋酸和 $1:1$ 的乙醇溶液洗涤后,再用乙醇、丙酮和水的混合溶剂进行重结晶,干燥后即得黄色粉末 1.8g ,产率为 53% 。

1.2 HSNPT 的结构表征

按合成产物的分子式计算的元素分析测定值($\%$),与各元素的理论值相符(括号内为理论值), $\text{C}42.76(42.73)$; $\text{H}3.23(3.26)$; $\text{N}20.72(20.77)$ 。

$\text{IR}(\text{KBr 压片}) 3\ 217.9/\text{cm}$ 为没有分子内键合的 $-\text{OH}-$ 的伸缩振动吸收峰, $3\ 300\sim 3\ 471/\text{cm}$ 有 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰, $3\ 038.6/\text{cm}$ 为苯环上的 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰, $1\ 620/\text{cm}$ 、 $1\ 597.8/\text{cm}$ 、 $1\ 504.0/\text{cm}$ 、 $1\ 412.3/\text{cm}$ 为苯环骨架振动吸收峰, $1\ 338\ \text{cm}$ 有 $-\text{NO}_2$ 的伸缩振动吸收峰, $1\ 296.6\ \text{cm}$ 和 $1\ 070.8/\text{cm}$ 有 $-\text{SO}_2$ 特征吸收峰。试剂的分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{SO}_5$,分子量为 337 。

1.3 主要仪器和试剂

Nicolet 330 型傅立叶变换红外光谱仪;722 型分光光度计(上海精密仪器有限公司);pHs-3B 型酸度计(上海雷磁仪器厂)。

0.4g/L HSNPT 的无水乙醇溶液; Cu^{2+} 标准溶液按一般方法配制,储备液 1.000g/L ,工作液 5mg/L ; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot\text{NaOH}$ 缓冲溶液,配制后经酸度计校正;体积分数为 2% 的表面活性剂 OP-40、TX-100、TX-15、Tween-80、CTMAB、SLS、NP-10 的水溶液,其它试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

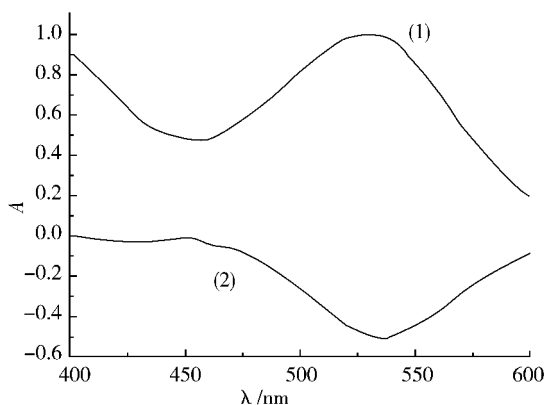
1.4 实验方法

移取一定量的 Cu^{2+} 标准溶液(不大于 $10\mu\text{g}$)于 25mL 容量瓶中,依次加入 3.5mL 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot\text{NaOH}$ 缓冲溶液($\text{pH}=11.0$), $1.0\text{mL } 2\%$ 的 TX-100 表面活性剂和 $1.5\text{mL}(0.4\text{g/L})$ 的 HSNPT 无水乙醇溶液,以水定容,摇匀后放置 20min ,用 1cm 比色皿,在 535nm 处以试剂空白作为参比测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 配合物的吸收光谱

在 TX-100 表面活性剂存在的碱性介质中,该试剂与铜形成淡黄色配合物,配合物的最大负吸收峰位于 535nm 处,吸收光谱曲线见图 1。



注(1) HSNPT 与水(2) HSNPT + Cu^{2+} 与 HSNPT

图 1 吸收光谱

2.2 酸度及缓冲溶液的影响

研究了在 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot\text{NaOH}$ 缓冲体系中, HSNPT 与 Cu^{2+} 的显色反应。结果表明,最佳 pH 值范围为 $10.0\sim 12.0$,且最佳缓冲溶液用量为 $3.0\sim 5.0\text{mL}$ 。本实验选用了 $\text{pH}=11.0$ 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot\text{NaOH}$ 缓冲溶液 3.5mL 。

2.3 HSNPT 用量的影响

对 $5\mu\text{g Cu}^{2+}$,考察了不同用量显色剂对显色反应的影响,结果表明, 0.4g/L 的 HSNPT 溶液用量为 $0.5\sim 2.5\text{mL}$ 时,配合物的吸光度最大且稳定。实验取 0.4g/L 的 HSNPT 无水乙醇溶液 1.5mL 。

2.4 表面活性剂的选择及用量

不加表面活性剂,溶液出现轻微的浑浊。离子型表面活性剂 SDS、CPC、CTMAB 等均不能增加显色反应的灵敏度。非离子型表面活性剂 OP-40、TX-100、TX-15、Tween-80、NP-10 等均可起增溶增敏作用。但以 TX-100 效果最佳,实验选用 TX-100。 2% 的 TX-100 的最佳用量范围为 $0.5\sim 2.0\text{mL}$,本文选 1.0mL 。

2.5 配合物的组成及稳定性

用直线法和平衡移动法测定实验条件下配合物的配合比 $\text{Cu(II)}:\text{HSNPT}$ 为 $1:3$,配合物的吸光度在 20min 内可达最大,且在室温下至少稳定 2h 以上。

2.6 工作曲线及灵敏度

取不同量 Cu^{2+} 标准溶液,按实验方法绘制工作

曲线。结果表明,其线性回归方程为 $A = 0.0208c + 0.3333$ (c 的单位为 25mL 中的 μg 数) 相关系数为 $r = 0.9997$ 。其表观摩尔吸光系数为 $1.60 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Cu^{2+} 的浓度在 25mL 中 $0 \sim 12\mu\text{g}$ 范围内符合比尔定律。

2.7 共存离子的影响

对 $5\mu\text{g}$ 的 Cu^{2+} , 硫代硫酸钠、酒石酸钾钠较大量存在 ($>20\text{mg}$) 时对测定结果无影响, 试验了常见离子对反应体系的影响, 误差在 $\pm 5\%$ 以内时, 干扰离子的共存允许量如下 (以 μg 计): Na^+ 、 NH_4^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、柠檬酸根 (>1000 , 未做上限)、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} (800)、 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 、 Al^{3+} (300)、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} (200)、 Pb^{2+} 、 Ag^+ (15)、 Hg^{2+} (6)、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} (5)、 Ni^{2+} (4)、 Cd^{2+} (2)。以 20mg 硫代硫酸钠 + 20mg 酒石酸钾钠作为混合掩蔽剂时可容

许量: Ag^+ (24)、 Hg^{2+} (20)、 Zn^{2+} (12)、 Ni^{2+} (10)、 Cd^{2+} (8)、 Co^{2+} (7) 共存。

3 样品分析

准确称取 0.1g 试样于 100mL 烧杯中, 加入 10mL HCl (其 HCl 与 H_2O 的体积比为 $V(\text{HCl}):V(\text{H}_2\text{O})=1:1$), 待剧烈反应停止后, 加入 2mL HNO_3 (其 HNO_3 与 H_2O 的体积比为 $V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=1:1$), 低温加热溶解, 并蒸发至近干。残渣以 10mL 0.1mol/L 盐酸溶解, 溶液转入 100mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度混匀。准确移取一定量上述溶液于 25mL 比色管中, 加入 1mL 抗坏血酸 (10%) 混匀, 以下按实验方法进行。同时于待测试液中加入 $5\mu\text{g}$ Cu^{2+} 标准溶液进行标准回收试验, 结果见表 1。

表 1 合金样品中铜的分析结果 ($n=8$), $W(\text{Cu})/\%$

试样	推荐值	测定值	相对标准偏差/%	加入量/ μg	回收量/ μg	回收率/%
LD5	2.28	2.29	0.43	5.00	4.96	99.2
LY2	4.53	4.55	0.45	5.00	5.07	101.4

由表 1 可见, 结果与推荐值基本一致, 回收率在 $99.2\% \sim 101.4\%$ 之间, 该方法用于合金样品中铜的测定, 具有良好的准确度和精密性。

参考文献:

- [1] 龚楚儒. 杂环三氮烯试剂的类型和应用及其进展[J]. 湖北师范学院学报(自然科学版) 2001, 14(1): 71-76.
- [2] 郭启华, 周勇义, 邹洪, 等. 三氮烯类试剂在光度分析中的应用进展[J]. 冶金分析 2003, 23(1): 20-26.
- [3] 张春牛, 杨明华, 郑云法. 1-(2-羟基-5-硝基苯基)-重氮氨基偶氮苯与汞的显色反应[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(3): 405-406.

- [4] 汪朝存, 哈成勇. 2-吡啶重氮氨基偶氮苯与镉(II)的显色反应及其应用[J]. 分析化学, 1998, 26(10): 1260-1263.
- [5] 龚楚儒, 杨明华, 金传明, 等. 1-偶氮苯基-3-(5-硝基-2-吡啶)-三氮烯的合成及其与镉的显色反应[J]. 化学研究与应用 2001, 13(5): 532-533.
- [6] 张春牛, 郑云法, 王智敏. 6-硝基-2-苯并噻唑重氮氨基偶氮苯的合成及与镍的显色反应[J]. 冶金分析 2004, 24(2): 16-18.

(责任编辑 许文昌)