

三乙烯四胺基双(二硫代甲酸钠)及其重金属配合物的光谱研究

廖强强^{1,2}, 王中瑗¹, 李义久¹, 相波¹, 程如梅¹, 张勤建³

1. 同济大学化学系, 上海 200092
2. 上海电力学院上海高校电力腐蚀控制与应用电化学重点实验室, 上海 200090
3. 加西贝拉压缩机有限公司, 浙江 云和 314011

摘要 采用红外光谱、紫外光谱、原子吸收光谱及元素分析研究了三乙烯四胺基双(二硫代甲酸钠)(DTC-TETA)的结构及其重金属配合物的配位行为。在DTC-TETA的红外光谱图中,在 $1461 \sim 1388 \text{ cm}^{-1}$ 处和 $1174 \sim 996 \text{ cm}^{-1}$ 处分别出现含有部分双键性质的C—N键和C—S键的特征吸收峰;在紫外光谱图中,分别在265和290 nm处出现两个最大吸收峰,分别对应于N...C...S基团的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁和S...C...S基团中硫原子上非键电子向共轭体系的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁;元素分析结果表明该化合物中碳、氢、氮、硫的摩尔比近似为2.4:1:1。在Cu(), Cd(), Zn(), Ni()配合物的紫外光谱图中分别在紫外区的321, 310, 311, 325 nm处出现新的最大吸收峰。流动注射与火焰原子吸收联用分析结果表明DTC-TETA对铜、镉、镍、锌等重金属离子的络合能力强于二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)。

关键词 三乙烯四胺(TETA); 二硫化碳; 配合物; 流动注射; 火焰原子吸收光谱(FAAS)

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)03-0829-04

引言

共沉淀分离富集技术与原子吸收光谱法联用在分析样品中痕量元素方面具有简便、灵敏的优点^[1-5],近年来得到迅速发展。利用含二硫代氨基甲酸基团(DTC)的螯合剂与不同重金属离子生成疏水性螯合物作为共沉淀载体是一种比较普遍的手段^[6-8],而二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)则是一种常用的有机沉淀剂^[9-11]。Gusis等^[12]研究了DTC基团中N原子上取代基的改变与重金属离子螯合性能的关系,发现随着取代基的增大,DTC与铜的络合常数提高,对重金属铜的螯合作用增强。根据Gusis等的思路,作者合成了一种新的、长碳链的、含DTC基团的螯合剂,对该螯合剂的结构进行了表征,并比较了其于DDTC在共沉淀分离富集技术应用中的效果。

1 实验

1.1 主要仪器及试剂

Nicolet FTIR NEXUS型傅里叶红外分光光度计(美国); Agilent 8453UV-Vis光谱仪(美国); Vario EL型有机元素

分析仪(德国); Agilent 3510型原子吸收光谱仪(美国),配有氘灯扣背景校正装置和所测定金属元素的空心阴极灯; FIA-3110型流动注射分析仪(北京吉大小天鹅仪器有限公司);自制编结反应器(KR)。三乙烯四胺、二硫化碳、DDTC、硫酸铜、硝酸镉、硝酸镍、氯化锌均为分析纯试剂; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼砂缓冲溶液(25, pH 9.25)。

1.2 螯合剂的合成

在装有温度计、回流冷凝管和电动搅拌器的三口烧瓶中,按一定摩尔比加入三乙烯四胺、二硫化碳和氢氧化钠及适量水,在冰浴中反应2 h。之后撤去冰浴,使反应温度逐渐升至室温(约30),继续反应3 h,用乙醇、甲醇洗涤、真空抽滤,55真空干燥,得淡黄色产品DTC-TETA。

1.3 火焰原子吸收测定条件与编结反应器的制作

(1)火焰原子吸收测定条件: Cu, Cd, Ni, Zn的测定波长分别为324.8, 228.8, 232.0, 213.9 nm;狭缝宽度为0.2 nm;乙炔流量 $1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$;空气流量 $7.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$;雾化器的提升速度为 $10.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(2)编结反应器(KR)的制作:用内径0.5 mm,外径1.0 mm的聚四氟乙烯管打结成外径为15 mm相互交联的扣结,长度为250 cm。

收稿日期: 2007-10-08, 修订日期: 2008-01-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(20577034)和上海市重点学科建设项目(P1304)资助

作者简介: 廖强强, 1971年生, 上海电力学院副教授 e-mail: liaoqq1971@yahoo.com.cn

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

在 $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 范围内, 对 DTC-TETA 进行了红外光谱 (KBr 压片) 测定。从图 1 可以看出, 在 $3\ 424\ \text{cm}^{-1}$ 为 N-H 的特征吸收, 由于有氢键的存在吸收峰较宽; $1\ 461 \sim 1\ 388\ \text{cm}^{-1}$ 处是取代的二硫代氨基甲酸基中碳氮键的特征吸收峰, 此峰处在 C-N 单键 ($\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$) 和 C=N 双键 ($\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$) 的特征吸收峰之间, 表明此峰所代表的 C-N 键具有部分双键的性质^[13]; 碳硫键的红外特征吸收在 $1\ 174 \sim 996\ \text{cm}^{-1}$, 是强吸收峰, 低于 C=S 双键的特征吸收 ($1\ 501 \sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$), 高于 C-S 单键的特征吸收 ($700 \sim 600\ \text{cm}^{-1}$), 表明此峰所代表的 C-S 键也具有部分双键的性质^[14]。这些都表明二硫化碳与三乙烯四胺反应生成了二硫代氨基甲酸类物质。

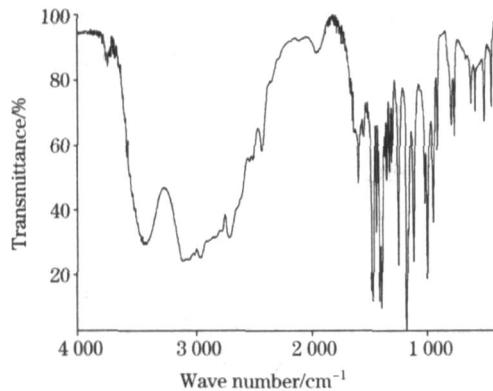
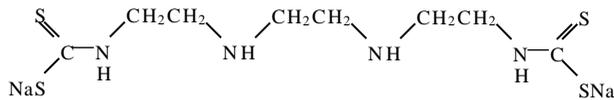


Fig 1 FTIR spectrum of DTC-TETA

2.2 元素分析

为了进一步确定 DTC-TETA 的组成, 对其进行了元素分析, 测试结果见表 1。对元素分析结果取平均值, 经计算得碳、氢、氮、硫的摩尔比为 2.4 : 1 : 1, 说明在碱性介质中三乙烯四胺与二硫化碳形成结构的化合物, 见 Scheme 1。



Scheme 1 Complex

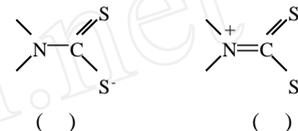
Table 1 Results of elemental analysis

N/ %	C/ %	S/ %	H/ %
18.96	33.65	40.18	5.209
18.83	34.21	39.85	4.735

2.3 紫外光谱分析

由于含 DTC 基团的化合物是双共轭体系, 在紫外区具有两个很强的吸收峰, 而且极易与重金属离子发生配位作用, 在紫外区形成新的吸收峰。为了证明所合成的化合物是否含有 DTC 官能团, 对该化合物及其重金属配合物进行了紫外光谱测定。图 2 为 DTC-TETA 及其重金属配合物的吸

收光谱图, 重金属配合物溶液的紫外光谱测试是以 DTC-TETA 溶液为参比的。从图 2 可看出 DTC-TETA 分别在 265 和 290 nm 处出现两个最大吸收峰。265 nm 处为 $\text{N} \dots \text{C} \dots \text{S}$ 基团的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 290 nm 处为 $\text{S} \dots \text{C} \dots \text{S}$ 基团中硫原子上非键电子向共轭体系的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[15]。从共振论角度考虑, 二硫代氨基甲酸负离子主要有两种共振体, 即 () 和 () 式^[13], 见 Scheme 2。



Scheme 2 Resonance body

结合红外光谱图, 再一次证明了碳氮和碳硫之间的具有部分双键的结构特征。而其 Cu (), Cd (), Zn (), Ni () 配合物分别在紫外区的 321, 310, 311, 325 nm 处有一最大吸收峰, 说明重金属离子加入后, 配位作用的存在使配体分子的共轭体系发生显著的变化, 最大吸收峰显著红移^[16]。

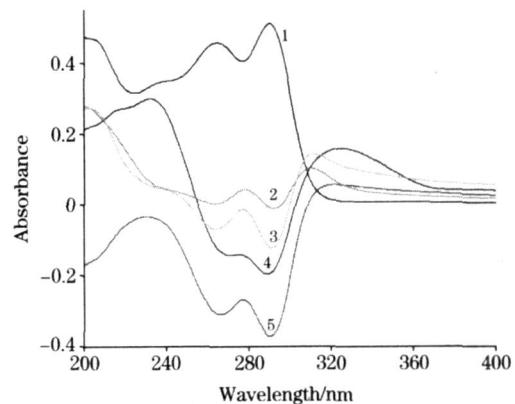


Fig 2 UV spectra of DTC-TETA and its complexes with heavy metal ions

1: DTC-TETA; 2: Cd complex; 3: Zn complex; 4: Ni complex; 5: Cu complex

2.3 流动注射与火焰原子吸收分析

为了比较 DTC-TETA 与 DDTTC 对不同重金属离子的络合能力, 分别以 $0.5\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ DDTTC 和 $0.5\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ DTC-TETA 为络合剂, 流动注射在线吸附预富集编结反应器与火焰原子吸收联用测定被络合的不同重金属离子的吸光度。吸光度越大, 被络合的重金属离子浓度越大, 说明络合剂的络合能力越强。实验流程如表 2 所示。

Table 2 Procedure of FAAS determination coupled with on-line flow injection preconcentration

步骤	功能	时间/s	泵入物质	流速/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)		阀位
				泵 1	泵 2	
1	预富集	60	样品 络合剂	off	6.0	fill
				off	6.0	
2	清洗	5	空气	3.0	off	fill
3	检测	25	乙醇	4.4	off	inject

由表3可见, 重金属离子被 DTC-TETA 络合后, 采用原子吸收测定的吸光度比 DDTC 有较大的提高, 尤其对铜、镉离子的效果更为明显, 说明 DTC-TETA 对于铜、镉等重金属离子的络合效果明显好于 DDTC。尽管 DTC-TETA 的水溶性不如 DDTC, 但该配体含有两个 DTC 基团, 而 DDTC 只有一个 DTC 基团, 这可能是 DTC-TETA 的络合能力优于 DDTC 的原因。

3 结 论

(1) 采用三乙烯四胺与二硫化碳反应, 合成了一种新的、长碳链的、含 DTC 基团的螯合剂 DTC-TETA。在红外光谱图中, 在 $1461 \sim 1388 \text{ cm}^{-1}$ 处和 $1174 \sim 996 \text{ cm}^{-1}$ 处分别出现含有部分双键性质的 C—N 键和 C—S 键的特征吸收峰; 在紫外光谱图中, 分别在 265 和 290 nm 处出现两个最大吸收峰, 分别对应于 N...C...S 基团的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 S...C...S

基团中硫原子上非键电子向共轭体系的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁; 元素分析结果表明该化合物中碳、氢、氮、硫的摩尔比近似为 2.4:1:1。

Table 3 Absorbance of different heavy metal ions reacted with complexing agents

重金属离子/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.5Cu^{2+}	0.1Cd^{2+}	0.2Ni^{2+}	0.04Zn^{2+}
A_1 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ DDTC	0.08	0.251	0.13	0.401
A_2 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ DTC-TETA	0.093	0.285	0.138	0.414
$(A_2 - A_1)/A_1 \times 100\%$	16.3%	13.5%	6.2%	3.2%

(2) 在 Cu(), Cd(), Zn(), Ni() 配合物的紫外光谱图中分别在紫外区的 321, 310, 311, 325 nm 处出现新的最大吸收峰, 说明重金属离子与该螯合剂发生了配位作用。流动注射与火焰原子吸收分析结果表明 DTC-TETA 对于铜、镉、镍、锌等重金属离子的络合效果好于 DDTC。

参 考 文 献

- [1] MENGLan-xiang, LIU Ying-mei, FENG Ai-nan (孟兰香, 刘英梅, 冯爱南). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 1985, 13: 682.
- [2] ZHANG Hui-min (张慧敏). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 1985, 5(5): 60.
- [3] CHANG Xi-jun, ZHAN Guang-yao, SU Zhi-xing, et al (常希俊, 詹光耀, 苏致兴, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 1986, 1: 1.
- [4] Kagaya S, Araki Y, Hasegawa K. Fresenius 'J. Anal. Chem., 2000, 366(8): 842.
- [5] SU Yao-dong, HAO Bing-bing, QIN Li-jun, et al (苏耀东, 郝冰冰, 秦立俊, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(3): 589.
- [6] Fang ZL, Sperling M, Welz B. J. Anal. Atomic Spectrometry, 1991, 6: 301.
- [7] SU Yao-dong, HUANG Yan, HAO Bing-bing, et al (苏耀东, 黄 燕, 郝冰冰, 等). Journal of Analytical Science (分析科学学报), 2007, 23(2): 173.
- [8] SU Yao-dong, LI Jing, HUANG Yan, et al (苏耀东, 李 静, 黄 燕, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 564.
- [9] JIN Jing-cai, CHEN Heng-wu (金劲草, 陈恒武). Journal of Instrumental Analysis (分析测试学报), 1997, 16(1): 22.
- [10] QI Wen-qi, CHEN Shu-yu, LIN Shu-qin (齐文启, 陈树榆, 林淑钦). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 1990, 10(4): 46.
- [11] JIA Li, SHANG Chun-lin, JIA Bing-tao (贾 利, 尚春林, 贾炳韬). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 1991, 11(5): 41.
- [12] Gasis R V, Gasis A, Cortina J L, et al. Reactive & Functional Polymers, 1999, 42: 243.
- [13] YIN Han-dong, MA Chun-lin, ZHANG Ru-fen (尹汉东, 马春林, 张如芬). Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学), 1998, 15(2): 76.
- [14] GUO Sheng-li, YIN Yuan-qi (郭胜利, 殷元骥). Journal of Sichuan University (Natural Science Edition) (四川大学学报·自然科学版), 1999, 36(3): 562.
- [15] ZHENG Huai-li, CHEN Chun-yan, YUE Hu-xiu, et al (郑怀礼, 陈春艳, 岳虎秀, 等). Environmental Chemistry (环境化学), 2006, 25(6): 765.
- [16] YUAN Shu-jun, YAN Jin-long, CAI Chun, et al (袁淑军, 严金龙, 蔡 春, 等). Journal of Yancheng Institute of Technology (Natural Science) (盐城工学院学报·自然科学版), 2003, 16(4): 6.

Spectra Study of a Sodian Triethylenetetramine- bisDithiocarbamate and Its Complexes with Heavy Metal Ions

LIAO Qiang-qiang^{1,2}, WANG Zhong-yuan¹, LI Yi-jiu¹, XIANG Bo¹, CHENG Ru-mei¹, ZHANG Qin-jian³

1. Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China

2. Key Laboratory of Shanghai Colleges and Universities for Electric Power Corrosion Control and Applied Electrochemistry, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China

3. Jiaxipera Compressor Co., LTD., Yunhe 314011, China

Abstract A sodion triethylenetetramine- bisdithiocarbamate (DTC-TETA) and its complexes with heavy metal ions were investigated by FTIR, UV, FAAS and elemental analysis, respectively. The FTIR spectrum of DTC-TETA showed strong absorption peaks at 1461-1388 cm^{-1} and 1174-996 cm^{-1} which were attributed to partly double bonds of C=N and C=S, respectively. The UV spectrum of DTC-TETA had two absorption peaks at 265 and 290 nm, assigned to $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of N...C...S radical and nonbonding electron $n \rightarrow \pi^*$ transition of S...C...S radical to conjugated system, respectively. The elemental analysis results demonstrated that the mol ratio of C, H, N and S in DTC-TETA was about 2:4:1:1. As for UV spectrum of its complexes with Cu(), Cd(), Zn() and Ni(), there were four new absorption peaks at 321, 310, 311 and 325 nm, respectively. Coupled to flow-injection, FAAS determination showed that the complexation performance of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} complexes of DTC-TETA was better than that of sodium diethyldithiocarbamate (DDTC).

Keywords Triethylenetetramine (TETA); Carbon bisulfide; Complex; Flow injection; Flame atomic absorption spectrum (FAAS)

(Received Oct. 8, 2007; accepted Jan. 8, 2008)