

1-(4-安替比林)-3-(8-喹啉)-三氮烯的合成及其分析应用^①

袁跃华^{②a} 杨百勤^a 田茂忠

(山西大同大学化学系 陕西省大同市 037000)

a(陕西科技大学化学与化工学院 陕西省咸阳市 712081)

摘要 报道了新试剂 1-(4-安替比林)-3-(8-喹啉)-三氮烯(APQT)的合成及其与镉(II)的显色反应研究。在 Triton X-100 存在下, pH 10.5 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 的缓冲溶液中, 试剂与镉(II)形成 2:1 型的橙红色络合物, 最大吸收波长为 525nm, 表观摩尔吸光系数为 $2.25 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 镉含量在 0—15 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内遵守比耳定律。

关键词 1-(4-安替比林)-3-(8-喹啉)-三氮烯, 分光光度法, 镉。

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2006)04-0827-04

1 前言

环境中镉(II)的含量是环境污染最重要的指标之一。镉(II)离子及其盐均是具有积蓄性的有害物质, 镉可以使酶失去活性, 引起高血压和心血管疾病, 镉进入生物体可引起缺铁性贫血, 镉还能造成肾小管的损伤, 从而削弱钙和磷酸盐的吸收, 致使矿物质缺乏而导致骨痛病^[1,2], 因此, 简单、快速、准确地测定环境水样中镉的含量具有重要意义。三氮烯试剂是测定镉、汞、锌、镍、铜等金属离子的高灵敏显色试剂^[3-6], 由于喹啉偶氮类、三氮烯类试剂具有独特的“氮, 氮”配位结构, 与金属离子显色反应的选择性好、对比度较大^[7-9], 加上这类试剂合成方便, 所以, 我们合成了新试剂 1-(4-安替比林)-3-(8-喹啉)-三氮烯[1-(4-Antipyrinyl)-3-(8-Quinoly)-Triazene, 简称 APQT], 并对试剂与镉(II)的显色反应进行了研究。结果表明, 在 Triton X-100 存在的碱性介质中, APQT 与镉(II)形成了 2:1 的橙红色络合物, 表观摩尔吸光系数为 $2.25 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 是目前光度法测定镉的高灵敏显色体系之一。用拟定的方法对环境水样中痕量镉的含量进行了测定, 结果满意。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

722 型分光光度计(上海精密仪器有限公司); 70-L 型远红外线干燥箱(上海申光仪器仪表有限公司); pH S-25B 型数字显示酸度计(上海大中分析仪器厂); 580B 双光束红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司)。

APQT 溶液: 0.2g/L 的乙醇溶液; Cd(II) 标准溶液: 由镉粒(99.99%) 制备含镉质量浓度为 1.00g/L 的贮备液, 再稀释为 5mg/L 的操作液; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲溶液: 称取 19.07g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot$

① 陕西科技大学科研基金资助项目(ZX04-12)、山西省留学基金资助项目(No 200310)

② 联系人, 电话: (0352) 6091621; E-mail: yyhb1994@163.com

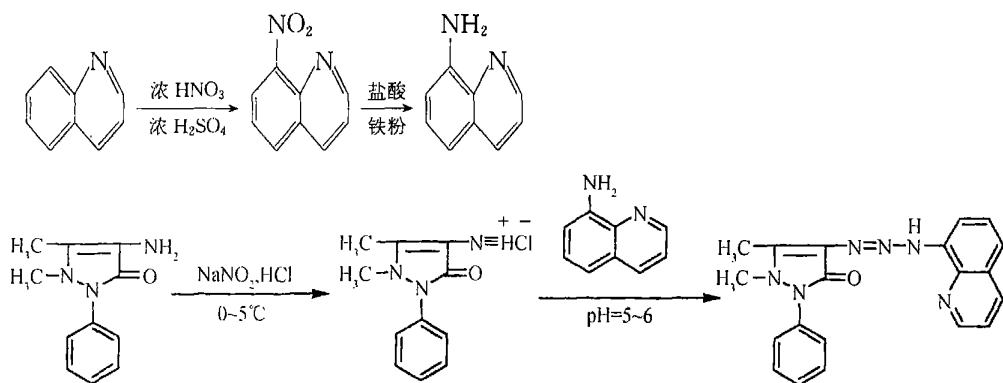
作者简介: 袁跃华(1966—), 女, 江苏省丹阳市人, 山西大同大学讲师, 硕士研究生, 从事有机合成和光谱分析的研究。

收稿日期: 2006-03-29; 接受日期: 2006-04-24

10H₂O, 用去离子水稀释至 250mL, 加入适量的 NaOH 至 pH= 10. 5, 用 pH 计校正; Triton X-100 水溶液: 取 15mL Triton X-100 溶于 485mL 的去离子水中即得 3. 0% (V/V) 的 Triton X-100 水溶液。实验用水为去离子水。

2. 2 试剂的合成与表征

2. 2. 1 合成路线



2. 2. 2 合成步骤

(1) 8-氨基喹啉的合成: 在快速搅拌和冰浴冷却下, 控制反应温度在 40℃ 以内, 将浓硫酸 20mL 缓缓滴入喹啉 106. 5mL 中, 然后慢慢滴入 50% 发烟硫酸 183. 2mL。当形成的盐全部溶解后, 控制反应温度在 15—20℃, 1h 内滴入发烟硝酸 56. 9mL, 继续反应 5h 后, 将反应液倒入冰中, 加氨水中和后抽滤。滤饼用 95% 乙醇重结晶得浅黄色针状晶体, 熔点 90—92℃。将 8-硝基喹啉 30g 溶于 50% 乙酸 300mL 中, 加热至 50℃, 分少量多次缓慢地加入还原铁粉 24g, 升温至 55℃, 反应 2h 后用碳酸钠调节至碱性, 进行水蒸气蒸馏, 馏分放置过夜, 过滤得浅绿色 8-氨基喹啉晶体 18. 2g, 熔点 63—65℃, 产率 73. 4%。

(2) 重氮化: 取 4-氨基安替比林 2. 0g 溶于 6mol · L⁻¹ 盐酸 10mL 中, 并冷却至 0℃ 左右, 在搅拌下慢慢滴加含 0. 9g NaNO₂ 的水溶液 5mL, 滴加完毕, 继续搅拌 0. 5h, 然后加入无水 NaAc, 搅拌使之溶解, 调节 pH 为 3—4, 得重氮盐溶液。

(3) 偶联: 把 1. 4g 8-氨基喹啉溶于 20mL 无水乙醇中, 将此溶液慢慢滴加到上述重氮盐溶液中, 温度控制在 0—5℃ 且控制反应液的 pH 为 3—4, 滴加完毕, 继续反应 1h, 调 pH 为中性后, 放置 3h, 抽滤, 产品依次用水和 1 : 1 乙醇水溶液洗涤, 干燥后得棕黄色固体 2. 3g。粗品再用乙醇重结晶 2 次, 再用硅胶柱分离, 以 V 二氯甲烷 : V 乙酸乙酯 为 4 : 1 的混合液淋洗分离, 减压蒸馏得 1. 9g 纯品, 产率为 54. 3%。

将上面所得产品, 用丙酮溶解, 选用 V 二氯甲烷 : V 乙酸乙酯 (2 : 1) 为展开剂进行薄层色谱分析 (TLC) 实验, 只有一个斑点, 证明为纯品。

2. 2. 3 试剂的鉴定及其性能

元素分析结果: 实验值% (理论值%) C: 66. 82 (67. 02); H: 5. 15 (5. 06); N: 23. 38 (23. 45)。试剂的红外光谱数据 (KBr 压片): 在 3420cm⁻¹ 处有一 N—H 的特征吸收峰; 在 3020cm⁻¹ 处有喹啉环 C—H 伸缩振动吸收峰; 在 2360cm⁻¹ 处有 CH₃—C≡C 中—CH₃ 的多重吸收峰; 在 1680cm⁻¹、560cm⁻¹ 和 1500cm⁻¹ 处有苯环和安替比林环骨架的特征吸收峰; 在 1397cm⁻¹ 和 928cm⁻¹ 处有一 N=N— 的特征吸收峰; 在 1660cm⁻¹、1590cm⁻¹ 处有喹啉环 C=C、C=N 伸缩振动吸收峰; 在

1700cm^{-1} 处有 $\text{C}=\text{O}$ 的不对称振动强吸收峰; 在 1060cm^{-1} 和 1080cm^{-1} 处有叔胺的特征吸收峰。结合合成路线, 确定产物的结构与上述结构相符。显色剂为棕黄色固体, 微溶于水, 易溶于乙醇、丙酮、 N,N -二甲基甲酰胺等。

2.3 光度实验方法

于 25mL 容量瓶中, 按次序加入不多于 $5\mu\text{g}$ 的 $\text{Cd}(\text{II})$ 标准溶液, 0.2g/L APQT 乙醇溶液 3.0mL 、 3% (V/V) 的 Triton X-100 水溶液 2.0mL 、 pH 为 10.5 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲溶液 3.0mL , 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置 10min , 以空白试剂为参比, 用 1cm 比色皿于 525nm 处测定络合物的吸光度。

3 结果与讨论

3.1 试剂及络合物的吸收光谱

在 Triton X-100 存在下, pH 为 10.5 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲溶液中, APQT 与 $\text{Cd}(\text{II})$ 形成的络合物的最大吸收峰位于 525nm 处, APQT 的吸收峰位于 430nm 处, 其对比度 $\Delta\lambda=95\text{nm}$ 。

3.2 表面活性剂的选择及用量

实验表明: 非离子型表面活性剂对 APQT 有明显的增溶和增敏作用, 试验了 Tween-80、Triton X-100、乳化剂 OP 等表面活性剂后, 发现其溶解度和灵敏度明显增加, 尤其与 Triton X-100 的增敏效果最佳。当加入 $1.5\text{—}2.5\text{mL}$ 3% 的 Triton X-100 溶液时, 络合物的吸光度最大且稳定, 本实验选用 3% 的 Triton X-100 水溶液 2.0mL 。

3.3 pH 的影响

实验表明, 在 Triton X-100 存在下, APQT 与 $\text{Cd}(\text{II})$ 在 pH $9.7\text{—}10.8$ 的范围内, 形成的络合物的吸光度最大且稳定。实验选用 pH 10.5 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲溶液 3.0mL 控制体系酸度。

3.4 显色剂用量的影响

对 $5\mu\text{g}$ 镉 (II), 当 APQT 的乙醇溶液 (0.2g/L) 用量 $2\text{—}6\text{mL}$ 时, 络合物吸光度最大且稳定, 本实验选用 3.0mL 。

3.5 显色时间及络合物的稳定性

在室温下, APQT 与 $\text{Cd}(\text{II})$ 的络合反应在 10min 内完成, 10min 后吸光度最大且稳定, 吸光度达最大后至少在 12h 内不变。

3.6 校准曲线及灵敏度

在试验最佳条件下绘制校准曲线, 结果表明, 镉含量在 $0\text{—}15\mu\text{g}/25\text{mL}$ 的范围内符合比耳定律。其回归方程为: $A = 0.0801C - 0.0016$ ($C: \mu\text{g}/25\text{mL}$), 相关系数 $r = 0.9997$ 。表观摩尔吸光系数为 $\epsilon = 2.25 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

3.7 络合物的组成

用摩尔比法和等摩尔连续变化法测定了络合物的组成, 测定结果为 APQT 与 $\text{Cd}(\text{II})$ 形成 $2:1$ 的络合物。

3.8 共存离子的干扰

试验了常见离子对 $5\mu\text{g}$ $\text{Cd}(\text{II})$ 显色反应的影响, 当吸光度的改变不超过 $\pm 5\%$ 时的允许量(以 μg 计)为: Na^+ 、 K^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} (3000 , 未做上限); Ca^{2+} 、 Mg^{2+} (800); Ba^{2+} 、 Al^{3+}

(200); Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} (150); Co^{2+} 、 Ag^{+} (20); Ni^{2+} (10); Zn^{2+} 、 Hg^{2+} (5); Cu^{2+} (8)。以 20mg 硫脲和 20mg 的 NaF 作为混合掩蔽剂时可允许: Hg^{2+} (15); Zn^{2+} (10); Cu^{2+} (15); Ni^{2+} (15) 共存。

4 样品分析

取 500mL 环境水样置于烧杯中, 加入王水, 在不断搅拌下加热至近干。再加入 3mL 盐酸, 加热至干。冷却后加入一定量水, 移入 50mL 容量瓶中, 以水定容。然后移取一定量上述试液于 25mL 容量瓶中, 加入 20mg 硫脲和 20mg 的 NaF 作为混合掩蔽剂, 以下按实验方法测定, 分析结果见表 1。

表 1 样品中 Cd(II) 的测定结果

($n=7$)

样品	本法测得值 (μg)	加入值 (μg)	测得值 (μg)	平均回收率 (%)	RSD (%)
湖水	1.67	5.00	6.65	99.6	2.5
地下水	1.12	5.00	6.15	100.6	2.3
废水	3.25	5.00	8.29	100.8	3.1

参考文献

- [1] 陈景文, 曹淑红, 李酃等. 新显色剂 5-氯-2-羟基重氮氨基偶氮苯的合成及其与镉(II)的显色反应[J]. 分析试验室, 2003, 22(5): 79.
- [2] 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.
- [3] 樊月琴, 田茂忠, 冯锋等. 新显色剂 4-甲氧基-2, 5-二磺酸基苯基重氮氨基偶氮苯的合成及其与镉(II)显色反应的研究[J]. 分析科学学报, 2004, 20(3): 263.
- [4] 郑云法, 张春牛, 王俊. 新显色剂 1-偶氮苯-3-(5-氰基-2-吡啶)-三氮烯的合成及其与镉的显色反应[J]. 分析测试学报, 2005, 24(5): 53.
- [5] 韩秀玲, 吴斌才. 新试剂 DCNDAAN 与镉显色反应的研究[J]. 理化检验(化学分册), 1998, 34(8): 344.
- [6] 刘金华, 吴斌才. 新显色剂 1-(2, 6-二溴-4-羧基苯基)-4-偶氮苯-三氮烯与镉显色反应的研究[J]. 理化检验(化学分册), 2003, 39(9): 537.
- [7] 余志刚, 龚楚儒. 新试剂 1-(4-安替比林)-3-(4-溴苯基)-三氮烯的合成及其与镉的显色反应研究[J]. 化学研究与应用, 1997, 9(4): 409.
- [8] She Z G, Gong C R. Synthesis of 1-(4-Antipyrinyl)-3-(4-Chloropyridyl)-Triazene and Colour Reaction with Mercury[J]. Chinese Chemical Letters, 1997, 8(12): 1069.
- [9] 李在均, 侯永根, 潘教麦. 对氯偶氮安替比林与铜显色反应的研究及应用[J]. 冶金分析, 2004, 24(3): 8.

Synthesis and Analytical Application of 1-(4-Antipyrinyl)-3-(8-Quinolyl)-Triazene (APQT)

YUAN Yue-Hua^a YANG Bai-Qing^a TIAN Mao-Zhong

(Department of Chemistry, Shanxi Datong University, Datong, Shanxi 037000, P. R. China)

^a(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, Shanxi 712081, P. R. China)

Abstract A new chromogenic reagent, 1-(4-antipyrinyl)-3-(8-quinolyl)-triazene (APQT), was synthesized, which can react with cadmium(II) and form a red complex in pH 10. 5 Na₂B₄O₇-NaOH buffer solution in the presence of triton X-100. The maximum absorption is at 525nm with an apparent molar absorptivity of $2.25 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beer's Law was obeyed in the range of 0—15 μg of cadmium in 25mL of solution.

Key words 1-(4-Antipyrinyl)-3-(8-Quinolyl)-Triazene; Spectrophotometry, Cadmium.