

1-偶氮苯-3-(5-氯-2-吡啶)-三氮烯的合成 及与锌的显色反应

张鑫燕^① 郑云法^a

(浙江丽水职业技术学院 浙江省丽水市 323000)

^a 浙江丽水学院 浙江省丽水市 323000)

摘 要 合成了新显色剂 1-偶氮苯-3-(5-氯-2-吡啶)-三氮烯。在表面活性剂 OP 存在下, pH 为 10.5—11.5 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--NaOH}$ 缓冲溶液中, 新显色剂 1-偶氮苯-3-(5-氯-2-吡啶)-三氮烯与锌发生显色反应, 生成 4:1 的红色配合物。配合物的最大吸收峰位于 530nm, 表观摩尔吸光系数为 $1.25 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Zn^{2+} 浓度在 0—480 $\mu\text{g/L}$ 范围内遵守比耳定律。测定废水中微量锌, 结果令人满意。

关键词 1-偶氮苯-3-(5-氯-2-吡啶)-三氮烯, 锌, 显色反应, 分光光度法。

中图分类号: O657.32 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2006)06-1221-04

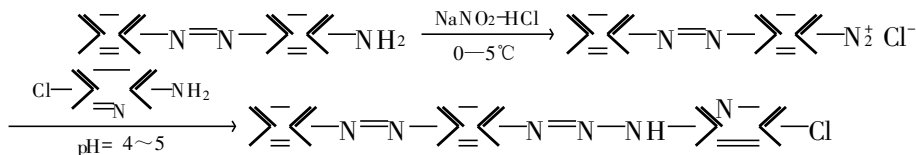
1 前言

三氮烯试剂及其在光度分析中的应用已有评述^[1,2]。这类试剂是测定 I B、II B 族金属的优良试剂且研究十分活跃^[3,4]。但对含杂环的三氮烯试剂的研究报道较少^[5,6]。近年来, 我们曾将噻唑、苯并噻唑等引入该类试剂中, 使试剂的灵敏度有所提高^[7,8]。为了进一步探讨此类试剂的分析性能, 我们将 5-氯-2-吡啶引入, 合成了未见报道的 1-偶氮苯-3-(5-氯-2-吡啶)-三氮烯 (ABCPDT), 并对其分析性能和锌的显色反应进行了研究。结果表明, 方法用于废水样中微量锌的测定, 结果令人满意。

2 实验部分

2.1 ABCPDT 的合成

2.1.1 合成路线的设计



2.1.2 合成方法和步骤

(1) 重氮化: 称取 2.0g (0.01mol) 对氨基偶氮苯溶于 10mL 6mol/L HCl 中, 冷却到 0℃ 左右。在 0—5℃ 条件下缓慢加入冷至 2℃ 以下的 0.7g NaNO_2 (0.01mol) 溶于 5mL 水的溶液, 缓慢搅拌, 使其温度在 0—5℃ 反应 3h, 得澄清的重氮盐溶液。

(2) 偶合: 称取 1.3g (0.01mol) 的 2-氨基-5-氯-吡啶溶于 20mL 的丙酮溶液中, 冷却后缓慢加

^① 联系人, 电话: (0578) 2886305(办); (0578) 2129778

作者简介: 张鑫燕 (1964—), 女, 浙江省诸暨市人, 副教授, 从事分析化学科研与教学工作。

收稿日期: 2006-07-10; 接受日期: 2006-08-26

至上述重氮盐溶液中,并用饱和的 Na_2CO_3 溶液调节 $\text{pH}4-5$ 。在 5°C 以下反应 2h 后调 pH 为中性。再升温至 $10-15^\circ\text{C}$,继续反应 1h。然后将其倾入大量的冰水中,有黑褐色沉淀产生。静置过夜,抽滤即得粗产品。

(3) 分离和提纯:以丙酮做溶剂,苯和乙酸乙酯(8:1)作展开剂,柱层析分离,经旋转蒸馏后干燥,得 2.4g 褐色粉末,产率为 64%。

2.2 ABCPDT 的物性

纯的 ABCPDT 是一种棕褐色的粉末状固体,微溶于水,易溶于乙醇、丙酮等有机溶剂。熔点为 $154-155^\circ\text{C}$ 。

2.3 ABCPDT 的结构表征

按合成产物的分子式计算各元素的理论值(%)和测定值(%),两值相符(括号内为理论值):C 53.36(53.54),H 3.39(3.41),N 21.89(22.05)。IR(KBr 压片): 3421cm^{-1} 处,表明 $-\text{NH}-$ 伸缩振动吸收; 1600cm^{-1} 、 1507cm^{-1} 处,表明为苯环骨架振动吸收; 1413cm^{-1} 处,表明为不对称的 $-\text{N}=\text{N}-$ 伸缩振动吸收; 1438cm^{-1} 处,表明为杂环上 $-\text{C}-\text{N}-$ 的伸缩振动吸收;指纹区 $550^{-1}-620\text{cm}^{-1}$ 有一 $-\text{C}-\text{Cl}$ 吸收峰。试剂的分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_6\text{Cl}$,分子量为 336。

2.4 仪器和主要试剂

仪器:ABAT AR330 傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司);ABANCEAV-300 型核磁共振仪(瑞士布鲁克公司);722 型分光光度计(上海申化仪表自控公司);pHS-3B 型酸度计(上海雷磁仪器厂)。

试剂:0.4g/L ABCPDT 的无水乙醇溶液(自合成); Zn^{2+} 标准溶液按一般方法配制,储备液 1.000g/L,工作液 $5\mu\text{g}/\text{mL}$; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲溶液,配制后经酸度计校正;2%(V/V)的表面活性剂 OP、Triton X-100、十二烷基磺酸钠(SDBS)、Tween-80、十二烷基硫酸钠(SLS)、NP-40 的水溶液及 2%(V/V)的十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)乙醇溶液,其他试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

2.5 实验方法

移取一定量的 Zn^{2+} 标准溶液(不大于 $10\mu\text{g}$)于 25mL 的容量瓶中,依次加入 3.5mL $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲溶液($\text{pH}=11.0$)、0.5mL 2% 的 OP 表面活性剂、1.5mL 0.4g/L 的 ABCPDT 无水乙醇溶液,以水定容,摇匀后放置 20min,用 1cm 比色皿在波长 530nm 处以试剂空白为参比,测定吸光度。

3 结果与讨论

3.1 配合物的吸收光谱

在 OP 表面活性剂存在的碱性条件($\text{pH}=11.0$)下,试剂 ABCPDT 的最大吸收峰位于 430nm,于相同条件下,该试剂与 Zn^{2+} 形成红色配合物,配合物的最大吸收峰位于 530nm。吸收光谱曲线见图 1。

3.2 酸度及缓冲溶液用量的影响

研究了在 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲体系中,ABCPDT 与 Zn^{2+} 的显色反应。结果表明,最佳 pH 值范围为 10.5—11.5,且最

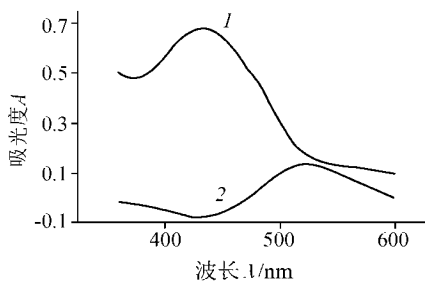


图 1 吸收曲线图

1——试剂空白对水;

2——络合物对试剂。

佳缓冲溶液用量为 3.0—5.0mL。本实验选用了 pH= 11.0 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--NaOH}$ 缓冲溶液 3.5mL。

3.3 表面活性剂的选择及用量

考察了表面活性剂对该方法灵敏度的影响, 结果表明, 不加表面活性剂时体系混浊, 在表面活性剂存在下体系清晰; 离子型表面活性剂 SDBS、SLS 等使显色反应灵敏度不如非离子型表面活性剂, 非离子型表面活性剂 Triton X-100、OP、Tween-80、NP-40、NP-10 等均可起增溶增敏作用, 其增溶增敏效果见表 1。以 OP 效果最佳, 所以本实验选用 OP。体积百分比为 2% 的 OP 的最佳用量为 0.5—1.0mL, 本实验选 0.5mL。

表 1 不同表面活性剂的影响

表面活性剂	SDBS	SLS	OP	Tween-80	NP-40	Triton X-100	NP-10
A	0.004	0.002	0.372	0.138	0.302	0.359	0.208

3.4 ABCPDT 的用量

试验不同显色剂用量对显色体系的影响, 结果表明, 0.4g/L 的 ABCPDT 溶液用量为 1.0—2.5mL 时, 配合物的吸光度最大且稳定。实验取 0.4g/L 的 ABCPDT 无水乙醇溶液 1.5mL。

3.5 配合物的组成及稳定性

在本实验条件下, 用直线法和平衡移动法测定配合物的配合比 $\text{Zn(II)}:\text{ABCPDT}=1:4$ 。在室温下, 配合物的吸光度在 10min 以内即可达到最大值, 并在室温配合物至少稳定 10h 以上。

3.6 校准曲线

取不同量的 Zn^{2+} 标准溶液, 按实验方法绘制校准曲线。结果表明, 在 25mL 溶液中, Zn^{2+} 的质量浓度在 0—12.0 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内符合比耳定律, 其回归方程为: $A=0.0595C+0.0552$ ($C:\mu\text{g}/25\text{mL}$), 相关系数 $r=0.9997$, 表观摩尔吸光系数为 $1.25\times10^5\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

3.7 共存离子的影响

在 25mL 容量瓶中测定 5 μg 的 Zn^{2+} , 误差范围在 $\pm 5\%$ 以内时, 三乙醇胺和硫脲大量存在 ($>20\text{mg}$) 时对测定结果无影响, 试验了常见离子的共存允许量如下(以 μg 计): K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2+} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} (大于 1000, 未做上限), Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} (800), Al^{3+} (300), Pb^{2+} 、 Fe^{3+} (50), Cu^{2+} (15), Ag^+ (15), Cd^{2+} (5), Co^{2+} (5), Ni^{2+} (5)。以 20mg 的 NH_4F 和邻二氮菲作为混合掩蔽剂时可容许: Cd^{2+} (15), Co^{2+} (15), Ni^{2+} (10) 共存。

3.8 样品分析

含锌工业废水样品由丽水市环境保护监测站提供。取 20.0mL 水样于 100mL 三角瓶中, 加入 5mL (1+1) H_2SO_4 溶液、5mL 饱和 KMnO_4 溶液, 加热至沸 10min, 冷却后移入 100mL 容量瓶中; 加入 10% 盐酸羟胺 2.5mL, 使溶液完全褪色, 定容至 100mL, 作为待测的水样。取 3.0mL 待测定水样于 25mL 容量瓶中, 加入 2.0mL 混合掩蔽剂 (20mg NH_4F +20mg 邻二氮菲), 然后按实验方法测定吸光度。测定结果见表 2。

表 2 样品中锌含量的测定结果 (μg)

样品	原子吸收法	本法单次测定值						平均值	相对标准偏差(%)	加入量	平均测定值	回收率(%)
1#	6.63	6.7	6.9	6.8	6.5	6.7	6.6	6.68	2.14	3.0	9.72	101.3
2#	4.31	4.3	4.4	4.2	4.5	4.6	4.4	4.40	3.21	5.0	9.41	100.2

注: 各种外来干扰离子的推荐值均在允许范围以内。

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] 张鑫燕, 杨明华, 郑云法. 1-(2,6-二溴-4-硝基苯)-3-(4-硝基苯)三氮烯光度法测定维生素 B₁₂ 中的痕量钴[J]. 化学试剂, 2002, **24**(2): 99—100; 102.
- [5] 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.
- [6] 龚楚儒, 杨明华, 金传明等. 1-偶氮苯基-3-(5-硝基-2-吡啶)-三氮烯与镉的显色反应及其应用[J]. 分析化学, 2001, **29**(2): 246—247.
- [7] 张鑫燕, 张春牛, 顾勇冰等. 1-(6-硝基-2-苯并噻唑)-3-(4-硝基苯)-三氮烯与铜显色反应的研究及应用[J]. 光谱实验室, 2005, **22**(3): 590—592.
- [8] 金传明, 龚楚儒, 杨明华等. 1-(6-乙氧基-2-苯并噻唑)-3-(4-硝基苯)-三氮烯与镉的显色反应[J]. 分析化学, 1998, **26**(10): 1283.

Synthesis of A New Reagent 1-Azobenzene-3-(5-Chloro-2-Pyridyle) - Triazene and Its Color Reaction with Zinc

ZHANG Xin-Yan ZHENG Yun-Fa^a

(Lishui Vocational & Technical College, Lishui, Zhejiang 323000, P. R. China)

^a(Department of Chemistry, Lishui University, Lishui, Zhejiang 323000, P. R. China)

Abstract The 1-azobenzene-3-(5-chloro-2-pyridyle)-triazene (ABCPDT) as a chromogenic reagent was synthesized and its color reaction with zinc has been investigated. In the presence of the surfactant OP, and in the Na₂B₄O₇-NaOH medium of pH 10.5—11.5, ABCPDT forms a 4 : 1 red complex with Zn(II). The apparent molar absorptivity of the complex is $1.25 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 530 nm (λ_{max}). The Beer's law is well obeyed in the range of 0—480 $\mu\text{g/L}$ of zinc. The method was applied to the direct determination of zinc in the wastewater with satisfactory results.

Key words 1-Azobenzene-3-(5-Chloro-2-Pyridyle)-Triazene, Zinc, Color Reaction, Spectrophotometry.

2007 年《光谱实验室》征订启事

《光谱实验室》实际售价连续 3 年下降(2004—2006)之后, 2007 年订价作适当调整如下:
每册(240 页)售价为 40 元, 双月刊, 每份定价为 240 元/年。

欲订阅的读者请到全国各地邮电局(所)办理订阅手续, 邮发代号为 82-863。错过时间者, 可直接通过邮局汇款向本编辑部联络处订阅。

地址: 北京市 81 信箱 66 分箱 刘建林, 邮编: 100095, 电话: (010) 62452937。

《光谱实验室》编辑部

2006 年 11 月 25 日