

# 新显色试剂 1-(4-磺基苯)-3-(2-吡啶)-三氮烯的合成及其与镉(II)的显色反应

章汝平 何立芳<sup>①</sup>

(福建龙岩学院化学与材料工程系 福建省龙岩市凤凰北路 1 号 364000)

**摘要** 合成了一种新三氮烯类显色剂 1-(4-磺基苯)-3-(2-吡啶)-三氮烯(简称 SPPT), 并研究了在 Triton X-100 存在下, 于 pH 为 9.18 的  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$  缓冲溶液中与镉的显色反应。结果表明, 试剂与镉生成橙红色配合物。方法用于废水中微量镉的测定, 结果令人满意。

**关键词** 1-(4-磺基苯)-3-(2-吡啶)-三氮烯, 合成, 镉。

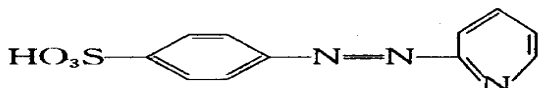
中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)02-0242-04

## 1 前言

环境和生物试样中微量镉、汞等是具有生物毒性的重金属元素, 在人体中的过量积累, 会导致各种疾病的发生。近年来在微量镉、汞等元素的分光光度测定中, 新有机显色剂不断出现<sup>[1-5]</sup>。杂环三氮烯类试剂因其与部分金属离子有良好的显色性能, 且易合成, 易提纯。为了探索此类试剂的分析性能及应用范围, 我们合成了未见报道的 1-(4-磺基苯)-3-(2-吡啶)-三氮烯(SPPT), 结构为:

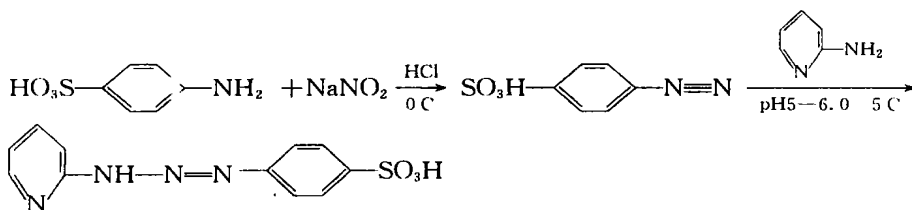


并对其分析性能及其与镉的显色反应进行了研究。结果表明, 在 Triton X-100 存在下, 于 pH=9.18  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$  缓冲溶液中该试剂与镉有灵敏的显色反应, 并用于废水中微量镉的测定, 结果满意。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂的合成与鉴定

#### 2.1.1 合成原理



① 联系人, 电话: (0597) 2295440; 手机: (0) 13859588664; E-mail: helefeng@163.com

作者简介: 章汝平(1956—), 男, 福建省龙岩市人, 副教授, 从事有机合成的研究。

收稿日期: 2005-10-10; 接受日期: 2005-10-21

### 2.1.2 合成方法

重氮化:称取 7.0g 对氨基苯磺酸,溶于 50mL 20% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液中,放冰浴中冷却 0—5℃。将冷至 0℃ 左右的  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸缓缓滴入,至无  $\text{CO}_2$  气泡产生,再加入 50mL  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸,搅拌均匀,产生大量乳状物,在其中加入冰块。另称取 3.0g 亚硝酸钠溶于 10mL 水中,冷至 5℃ 以下。然后在搅拌下慢慢滴入上述溶液,于冰水浴上放置 40min。用 15%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液调节其 pH 值为 6 左右。

偶合:将 2.27g 2-氨基吡啶于 20mL 15%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中,于搅拌下将其滴加到上述重氮盐溶液中,搅拌 30min,加入 8g 醋酸钠,搅拌,置冰箱中放置过夜。

将沉淀过滤抽干,用水和 36% 的醋酸洗涤数次,抽干。于 60℃ 下烘干。经(1:1)乙醇丙酮重结晶两次,即得橙黄色固体产物纯品。

### 2.1.3 试剂的鉴定

试剂的红外光谱:  $3432\text{cm}^{-1}$  为 N—H 伸缩振动产生的吸收;  $1628, 1597\text{cm}^{-1}$  等吸收峰证明有苯环存在;  $1530\text{cm}^{-1}, 1462\text{cm}^{-1}$  等吸收峰说明 N=N 存在;  $1355, 1285\text{cm}^{-1}$  等为 C—N 吸收;  $1030\text{cm}^{-1}$  为 S=O 弯曲振动的吸收;  $833, 721\text{cm}^{-1}$  的吸收,表明为 1,4 二取代;  $640\text{cm}^{-1}$  强吸收峰为 S=O 的伸缩振动产生,证明有苯磺酸基存在。

试剂的元素分析结果(括号内为理论值): C 为 47.48% (47.52%); H 为 3.62% (3.56%); 氮为 20.13% (20.22%)。

由红外光谱和元素分析的结果表明,所合成的试剂即为目标试剂。试剂为橙黄色粉末。微溶于丙酮;能溶于乙醇,水。熔点 138—139℃,分子式:  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$ ; 分子量: 278。

## 2.2 主要试剂和仪器

镉标准溶液:准确称取 3.1369g  $\text{CdSO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  溶于水后,加(1+1)硫酸酸化,并用水定容至 100mL 的容量瓶中,此标液质量浓度为  $1.000\text{mg}/\text{mL}$ 。试验时工作液用此标液稀释成  $10\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

缓冲溶液(pH= 9.18):用  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--NaOH}$  配制。

表面活性剂:  $1.000\times 10^{-3}\text{mol}/\text{L}$  十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)溶液;  $1.000\times 10^{-3}\text{mol}/\text{L}$  十二烷基硫酸钠(SLS)溶液;  $1.000\times 10^{-3}\text{mol}/\text{L}$  十二烷基苯磺酸钠(SDBS)溶液; 5% Triton X-100 溶液; 5% OP 溶液; 5% Tween-80 溶液。

SPPT 溶液: 0.025% 乙醇溶液。实验用水均为二次蒸馏水。

UV-2000 型分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司), pHS-3C 型精密酸度计(上海伟业仪器厂), AVATAR 360 FT-IR 红外光谱仪(美国尼高丽公司), TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)。

## 2.3 实验方法

在 25mL 容量瓶中,依次加入一定量 Cd(II) 标准溶液( $\leq 10\mu\text{g}$ )、2.0mL SPPT 溶液、3.0mL 5% Triton X-100、3.0mL  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--NaOH}$  缓冲溶液(pH= 9.18),以水稀释至刻度,摇匀。以试剂空白作参比,1cm 比色皿,在波长 350nm 处测定吸光度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 试剂和络合物的吸收光谱

结果见图 1。

由图 1 可见,试剂的最大吸收波长:为 350nm,络合物呈现负吸收,其最大吸收波长位于 349nm 处。

### 3.2 酸度对显色反应的影响

在 pH 为 9.1—9.3 的  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$  缓冲体系中, 显色络合物具有稳定的最大吸光度值, 其结果如图 2 所示。

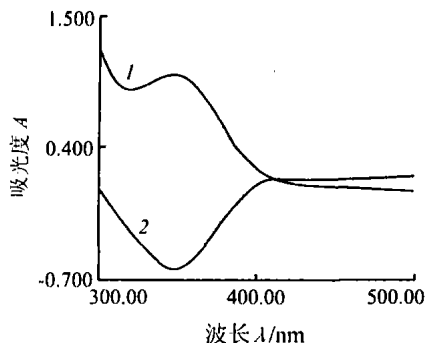


图 1 吸收光谱

1——试剂(水做参比); 2——络合物(试剂空白参比)。

本实验采用 pH= 9.18 的缓冲溶液, 用量为 3mL。

### 3.3 显色剂用量的影响

实验表明: 浓度为 0.025% 的 SPPT 显色试剂, 用量在 1.5—2.5mL 时, 吸光度最大且稳定。本实验选用 2.0mL。

### 3.4 表面活性剂的影响

实验了 CTMAB 和 SLS、SDBS 及 OP、Tween-80 和 Triton X-100 等阳离子和阴离子及非表面活性剂对显色反应的影响, 非离子表面活性剂对显色反应有良好的增溶增敏作用, 其中以 Triton X-100 效果最为明显, 故选用 5% Triton X-100 溶液, 用量为 3mL。

### 3.5 络合物的组成及其稳定性

用连续变化法和直线法测定了在 Triton X-100 存在下, 络合物的组成比为  $\text{Cd}(\text{II}) : \text{SPPT} = 1 : 2$ , 室温下显色反应迅速完成, 显色体系的显色速度较快, 稳定, 显色 5min 后吸光度达到恒定最大值, 20h 后的吸光度基本不变。

### 3.6 校准曲线

$\text{Cd}(\text{II})$  含量在 0—240 $\mu\text{g/L}$  范围内遵守比耳定律。线性回归方程为  $y = -0.04 - 0.124x$ , 相关系数  $r = 0.9991$ , 络合物的表观摩尔吸光系数  $\epsilon = 1.71 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

### 3.7 共存离子的影响

对于 5 $\mu\text{g}$  的  $\text{Cd}(\text{II})$ , 当测定的相对误差  $\leq \pm 5\%$  时, 共存离子的允许量( $\mu\text{g}$ ) 为:  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  (2000);  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  (200);  $\text{Co}^{2+}$  (50);  $\text{Cu}^{2+}$  (30);  $\text{Zn}^{2+}$  (25);  $\text{Ag}^+$  (20);  $\text{Fe}^{2+}$  (5);  $\text{Hg}(\text{I})$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  干扰严重。用 1mL 1% 三乙醇胺可使  $\text{Fe}^{2+}$  允许量达 50 $\mu\text{g}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  30 $\mu\text{g}$ 。用 1mL 1% 硫脲可使  $\text{Cu}^{2+}$  允许量达 100 $\mu\text{g}$ 。可见本试剂对  $\text{Cd}(\text{II})$  的测定的选择性较好。

### 3.8 水样中微量镉分析

取废水和环境水样, 经消化处理后, 加入掩蔽剂 1mL (1%  $\text{NaF}$ -硫脲), 用本法进行测定, 结果见表 1。

表 1 废水中  $\text{Cd}(\text{II})$  测定结果 ( $n=5$ )

样 品	测定值 (mg/L)	RSD (%)	AAS <sup>①</sup> (mg/L)	经典法 <sup>②</sup> (mg/L)
电镀废水	1.29	1.8	1.21	1.35
环境水样	0.153	2.6	0.149	0.160

① 原子吸收光谱法; ② 双硫脲分光光度法。

## 参考文献

- [1] 王光辉, 应敏. 2,6-二溴-4-羧基苯重氮氨基偶氮苯的合成及与汞的显色反应[J]. 分析实验室, 2000, 19(2): 74—76.  
 [2] 曹小安, 韩玉冰, 周怀伟等. 邻羟基苯重氮氨基偶氮苯分光光度测定痕量汞[J]. 分析实验室, 2001, 20(2): 77—79.  
 [3] 杨明华, 龚楚儒, 金传明等. 2,6-二溴-(4-硝基苯)-3-(4-硝基苯)-三氮烯的合成及与镉的反应[J]. 化学试剂, 2000, 22(2): 106—107.  
 [4] 夏心泉, 崔薇, 丁海军. 新试剂 NBTDPNP 的合成及与镉的显色反应[J]. 环境工程, 2001, 19(2): 37—39.  
 [5] 夏心泉, 丁海军, 崔薇. 水中微量汞的分光光度测定研究[J]. 工业水处理, 2001, 21(3): 28—30.

## Study on the Synthesis of a New Chromogenic Reagent 1-(4-Sulfophenyl)-3-(2-Pyridinamine)-Triazene and Its Colour Reaction with Cd(II)

ZHANG Ru-Ping HE Li-Fang

(Department of Chemistry and Materials Engineering, Longyan College, Longyan, Fujian 36400, P.R. China)

**Abstract** The synthesis of a new reagent 1-(4-sulfophenyl)-3-(2-pyridinamine)-triazene (SPPT) and its color formation reaction with Cd(II) are reported. In a weak alkaline medium  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-HCl}$  (pH = 9.18) and in the presence of triton X-100, Cd(II) reacts with reagent to form orange-red complex. The method has been applied to the determination of micro amounts of Cd(II) in wastewater with satisfactory results.

**Key words** 1-(4-Sulfophenyl)-3-(2-Pyridinamine)-Triazene, Synthesis, Cadmium.

### 致本期及以往各期每篇论文的联系人 拟赠《光电光谱分析》一书的通知

各有关同志:

《光电光谱分析》是我们编辑出版的一套丛书,共分4册(净重1.7kg),主要内容如下文所述。如果你认为对你有参考价值的话,可以赠送你一套(邮资自付,普通印刷品8元,挂号另加3元,请用邮票支付),有意者来信告知收件人和详细地址,同时将邮票放在信中挂号寄来。

《光谱实验室》编辑部

2006年3月25日

电话:(010)62452937, 电邮:gpsys@263.net; gpsys81@citiz.net; gpsysh@public.sti.ac.cn,

联系地址:北京市81信箱66分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林,邮编:100095

#### 《光电光谱分析》主要内容如下:

本书(增刊)由周开亿主编,韦雅文、谢荣厚等为技术顾问。由《光谱实验室》编辑部编辑,已出版。1套4册,16开,共1236页,185万字。

第1册:光电光谱分析原理,30万字。论述了光电光谱分析的特点和应用范围、激发光源、分光系统、接收系统、计算机、定量分析方法、数据处理等。主要执笔者为南开大学翁永和教授。

第2册:光电光谱仪,70万字。介绍了国产的和进口的(美、英、日、德、瑞士等国)光电光谱仪的仪器结构、特点、功能、软件、日常操作等。由各个公司提供材料,主要执笔者有长城铝业公司金海泉高级工程师、贵阳钢厂李锦光高级工程师、华山机械厂郝庚民高级工程师、天津师范大学高宝岩副教授、本溪钢铁公司张宝森、周玉臣高级工程师、大连耐酸泵厂王春德高级工程师、钢铁研究总院谢荣厚教授等。

第3册:光电光谱分析方法和应用,65万字。其中有钢铁分析、有色金属分析、地质物料分析、化工环保试样分析、同位素分析等。主要执笔者由钢铁研究总院韦雅文高级工程师、本溪钢铁公司张宝森、周玉臣高级工程师、沈阳有色金属加工厂梁愚铃高级工程师、河南岩石矿物测试中心陈方伦高级工程师、北京铀矿地质研究所谭世源高级工程师、复旦大学杨之昌教授等。

第4册:附录.光电光谱分析简明手册,20万字。介绍了从事光电光谱分析常用的物理-化学常数,常用分析线波长,谱线和背景干扰状况,试样化学处理方法,计量单位的换算等。由沈阳有色金属加工厂梁愚铃高级工程师编写,中国科学院物理研究所赵玉珍研究员等审校。

本书(增刊)比较全面地总结了三十年来我国光电光谱分析工作的经验,比较集中地反映了各种高新技术和电子计算机在光谱分析中的应用,是理论与实际密切结合并兼有手册性的著作。

《光电光谱分析》1套4册,价值110元。