

6-NO₂-BTAMB 与钴显色反应的研究与应用

鲍霞 张小玲^{①a}

(淮南师范学院化学与化工系 安徽省淮南市学院路 278 号 232001)

a(北京理工大学理学院化学系 北京市海淀区中关村南大街 5 号 100081)

摘 要 研究了 6-NO₂-BTAMB 与钴显色反应。实验表明,在 pH 6.2—7.4(CH₂)₆N₄-HCl 体系中,钴与试剂定量地形成稳定的蓝绿色络合物,表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{650} = 1.18 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;钴浓度在 0—6 $\mu\text{g}/10\text{mL}$ 范围内符合比耳定律。用于 VB₁₂和钴分子筛中微量钴的测定,结果令人满意。

关键词 钴;分光光度法;苯并噻唑偶氮苯甲酸

中图分类号:O657.32

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2010)04-4446-05

1 引言

超分子化学是一门新兴的有广阔发展前景的边缘学科。慈云祥^[1]认为超分子是具有特殊功能的高度复杂的组织化整体,是多种化学物种的结合体,可以将其列为多元络合物体系的一类。目前,超分子作用的研究多集中于由不同有机分子间相互作用形成的特殊络合物^[2,3],而对金属离子参与的体系研究较少。杂环偶氮苯甲酸类化合物是一类高灵敏度金属显色剂,该类试剂与金属离子显色反应灵敏度高、选择性好,在以往的研究中,大多讨论了不同表面活性剂的增溶和增敏作用^[4]对显色反应的影响,而对溶剂和缓冲介质的影响机理研究较少。本文研究发现,金属离子、溶剂、缓冲介质与显色剂之间存在一定的超分子作用,溶剂、缓冲介质的浓度和种类对显色反应的灵敏度有很大的影响。

2-(6-硝基-2-苯并噻唑偶氮)-5-二甲氨基苯甲酸(简称 6-NO₂-BTAMB)是一种新型偶氮苯甲酸类试剂,已被用于镍^[5]、铜^[6]的测定,但与钴的显色反应迄今未见报道。文章研究了(6-NO₂-BTAMB)-Co 显色体系中的超分子作用,并对反应机理进行了探讨。据此,建立了 6-NO₂-BTAMB 与钴显色反应新体系, $\lambda_{\text{max}} = 650\text{nm}$, $\epsilon_{650} = 1.18 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。用于 VB₁₂和钴分子筛中微量钴的测定,结果令人满意。

2 实验部分

2.1 仪器与主要试剂

TU-1901 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器责任有限公司);721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂);pHS-3E 数字型酸度计(江苏电分析仪器厂);

钴标准溶液:准确称取 0.1000g 金属钴(99%)于 50mL 烧杯中加入 5mL 1:1 硝酸,在水浴上加热溶解,并蒸发至近干,然后用少量水溶解,冷却后移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释到刻度。摇

① 联系人,电话:(0554)6672650;E-mail:hnbaoxia@qq.com

作者简介:鲍霞(1969—),女,安徽省寿县人,硕士,教授,主要从事光谱分析和相关研究工作。

收稿日期:2009-10-26;接受日期:2009-12-12

匀后此溶液 1mL 含钴 1mg, 实验时稀释成浓度为 10μg/mL 钴的工作溶液;

(CH₂)₆N₄-HCl 缓冲溶液: 1.0mol/L 六次甲基四胺溶液在酸度计上用浓盐酸调至 pH 6.6;

6-NO₂-BTAMB (本实验室合成) 乙醇溶液: 1.0×10⁻³mol/L;

所用试剂均为分析纯, 并按常规方法配制。实验用水为二次蒸馏水。

2.2 实验方法

在 10mL 比色管中, 依次加入 0—0.6mL 10μg/mL 钴标准溶液、1.0mol/L pH6.6 (CH₂)₆N₄-HCl 缓冲溶液 0.40mL、1.0×10⁻³mol/L 6-NO₂-BTAMB 溶液 1.60mL、乙醇 7.40mL, 用水稀释至刻度, 摇匀, 以试剂空白作参比, 室温放置 30min 后于 650nm 波长处用 1cm 比色皿测量其吸光度。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

3.1.1 显色剂的吸收光谱

王明真^[7]认为, 溶质分子和溶剂分子间的作用力只是一般的作用力(即范德华作用力), 则可根据微扰理论导出处理电子光谱峰波数与溶剂的物理性质(n , ϵ)的关系式:

$$(\nu_{\max}^{\text{UV}} = 10^7/\lambda_{\max}^{\text{UV}}): \nu_{\max}^{\text{UV}} = \nu_0^{\text{UV}} + (A + C)\left[\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right] + B\left[\frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)}{\epsilon(n + 2)^2}\right] + D\left[\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right]$$

式中: ν_0^{UV} 和 $\nu_{\max}^{\text{UV}}$ ——分别为溶质处于气相和在溶液中的光谱峰的波数; $\lambda_{\max}^{\text{UV}}$ ——溶质处于溶液中的光谱峰波长; ϵ 和 n ——分别为溶剂的介电常数和折射率; 系数 A 、 B 、 C 和 D ——不随溶剂变化的常数^[8]。将试剂的 $\nu_{\max}^{\text{UV}}$ 同溶剂参数进行四元线性回归, 得到相应的回归方程:

$$\nu_{\max}^{\text{UV}} = 20.554 - 13.359\left[\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right] - 0.088\left[\frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)}{\epsilon(n + 2)^2}\right] + 0.928\left[\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right]$$

6-NO₂-BTAMB 水溶液(含水 90% 以上)呈紫红色, 最大吸收峰为 560nm, 随着乙醇用量的增加, 试剂最大吸收逐渐紫移至 542nm(见图 1)。由于在乙醇体系中显色剂的最大吸收峰紫移, 显色反应的对比度增大且空白在络合物最大吸收处的吸收降低, 因此显色反应灵敏度显著提高。

3.1.2 络合物的吸收光谱

按实验方法在 TU-1901 型紫外可见分光光度计上, 以水和试剂空白为参比, 绘制试剂和络合物的吸收曲线(见图 2)。由图 2 可知, 在 pH6.6 的 (CH₂)₆N₄-HCl 缓冲介质中, 当以水为介质时, 显色剂和络合物的最大吸收波长分别为 560nm 和 650nm, 钴络合物的吸光度很低, 对比度 $\Delta\lambda = 90\text{nm}$; 换用 90% 乙醇体系后, 显色剂的最大波长由 560nm 紫移至 542nm, 但络合物的最大吸收波长保持不变, $\Delta\lambda = 118\text{nm}$, 钴络合物的灵敏度提高了 13.7 倍。本实验选用 90% 乙醇体系, 以 $\lambda = 650\text{nm}$ 为测定波长。

3.2 溶剂的影响

实验表明, 在高浓度的有机溶剂存在时, 出现一个很强的络合物显色增敏区, 由于试剂在不同溶剂中的 $\lambda_{\max}$ 不同, 有机溶剂对钴络合物的增敏效应强弱的顺序为: 乙醇 > 丙醇 > 丁醇 > 丙酮 > 甲醇 > 叔丁醇, 它们对络合物的 $\lambda_{\max}$ 和显色反应的最佳 pH 值无影响。本反应最佳乙醇含量为 85%—95%, 本实验选用体系为 90% 乙醇体系。

3.3 缓冲剂的种类及酸度的影响

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net
本文试验了几种 pH ≈ 6.6 的缓冲剂, 结果表明: 用 HAc-NaAc 缓冲剂, 显色反应灵敏度极低,

试剂与钴离子几乎不显色;用混合磷酸盐缓冲剂,显色液不透明;惟有六次甲基四胺缓冲体系作为缓冲剂,络合物有稳定最大的吸光度值。这可能是由于 6-NO₂-BTAMB 与金属离子配位的功能团为羧基,上述缓冲剂的含氧酸根会产生竞争副反应,从而使主反应完全程度降低,醋酸含有与显色剂分子相同的羧基,副反应更强烈,显色反应几乎不能发生。六次甲基四胺不含羧基且在乙醇中有较大的溶解度,显色反应灵敏度高。实验表明,在 pH 6.2—7.4(CH₂)₆N₄·HCl 体系中,钴与试剂定量地形成稳定的蓝绿色络合物。本文选用 1.0mol/L pH= 6.6 的六次甲基四胺-盐酸缓冲溶液 0.40mL。

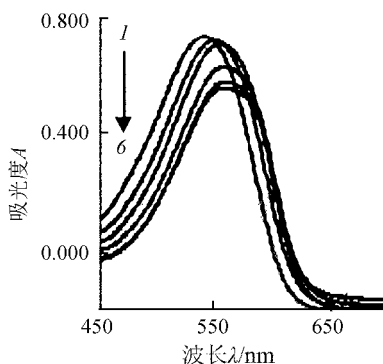


图 1 显色剂在不同浓度乙醇溶剂中的吸收光谱

1——乙醇;2——乙醇:水= 4:1;3——乙醇:水= 3:2;
4——乙醇:水= 2:3;5——乙醇:水= 1:4;6——水。

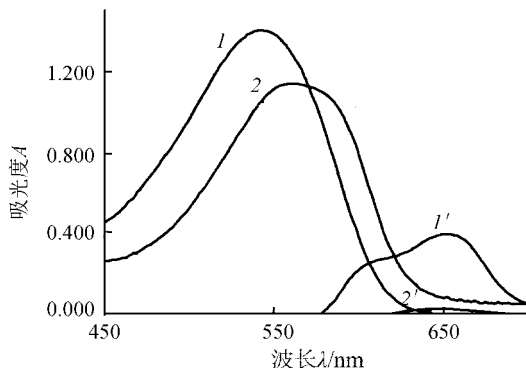


图 2 显色剂及其络合物吸收光谱

1——显色剂乙醇溶液(水为参比);
2——显色剂水溶液(水为参比);
1'——显色剂-钴-乙醇(1 号为参比);
2'——显色剂-钴-乙醇(2 号为参比)。

3.4 显色时间及稳定性

在本实验体系中,6-NO₂-BTAMB 与钴瞬间显色,30min 后可使吸光度达到最大值,吸光度至少在 24h 内保持不变。

3.5 显色剂用量的影响

当 10⁻³mol/L 6-NO₂-BTAMB 用量在 0.8mL 以上时(加入 2.0μg 钴),吸光度达到最大值且恒定,而从 0.8mL 以后,吸光度变化不大,相对误差较小,一般习惯取最大值的 2 倍量,故本实验选用 1.6mL 进行测定。

3.6 络合物的组成

用平衡移动法和摩尔比法测得络合物中钴与 6-NO₂-BTAMB 的组成比为 1:2。

3.7 校准曲线及灵敏度

结果表明,钴的浓度在 0—6μg/10mL 范围内遵守比耳定律。络合物的表观摩尔吸光系数为 1.18×10⁵L·mol⁻¹·cm⁻¹;回归方程式为: $y = 0.1998x - 0.0128$, 相关系数 $r = 0.9999$ 。

3.8 共存离子的影响

本文对 2μg/10mL 钴的测定进行了 30 余种阴阳离子的干扰实验,结果表明:当吸光度的测量误差小于±5%时,共存离子的允许量为(mg):

Na⁺ (20); NH₄⁺、K⁺ (10); Ca²⁺ (4); Mg²⁺ (2); Au (0.1); Hg²⁺、Cd²⁺、Ag⁺ (0.04); Cr³⁺、Mn²⁺ (0.03); Bi³⁺、Al³⁺、Ir²⁺ (0.02); Fe³⁺、VO₂⁺、Pt²⁺ (0.01); Rh (0.006); Zn²⁺、Pd²⁺ (0.004); Cu²⁺ (0.0004); Ni²⁺ (0.0001); NO₃⁻ (20); NO₂⁻ (2.5); F⁻ (1); H₂PO₄⁻ (0.4); HCO₃⁻、SO₄²⁻ (0.3);

Ac⁻ (0. 2); SCN⁻ (0. 05); S₂O₃²⁻ (0. 04); 硫脲(0. 4)。

4 机理探讨

金属离子在水溶液中以水合离子形式存在, 它们与显色剂配位时, 要求金属离子先脱去水化层, 显色剂取代离子的水化层, 将离子屏蔽起来的可能性越大, 生成的络合物便越稳定。慈云祥等^[9, 10]认为乙醇通过氢键等作用力可以与水形成溶剂合物, 还可以与金属离子、显色剂或络合物发生再溶剂化作用。水以及金属离子溶剂合物的形成, 不仅改变水的结构, 破坏金属离子的水合外层, 而且还可以使内配位层进一步发生去水化作用, 从而大大抑制金属离子的水解聚合, 提高金属离子的反应活性, 有利于平衡向络合物形成的方向移动。

主-客体化学是超分子化学中一个非常重要的研究领域。它研究较小的有机分子或离子(客体)在较大的有机分子(主体)空腔中的络合。当主体与客体的几何形状和结合部位相契合互补时, 主体分子能够选择性地与客体分子相互作用^[11], 引起主体分子对客体分子的络合与包含, 形成主客络合物。6-NO₂-BTAMB 既有亲水的羧基, 又有亲酯的苯并噻唑基, 显色剂在不同的溶剂中以不同的聚集体形式存在。在水溶剂中, 显色剂分子的羧基向外伸展, 形成一个亲酯核心, 羧基等功能基团向外伸展, 显色剂分子的功能基团相距甚远, 尤其不利于 1 : 2 等高配体络合物的形成; 在有机溶剂中, 其极性刚好相反, 其羧基向内伸展, 而疏水的基团面朝外, 此时显色剂分子聚集体(主体)就犹如油中的一滴水, 形成亲水的富电子空穴, 金属离子易进入其中, 且功能基距离较近, 络合物易于生成。

5 样品分析

5. 1 VB₁₂针剂中钴的测定

取 4 支 VB₁₂针剂(0. 5mg/ 支, 湖北咸宁制药厂)置于 100mL 烧杯中, 加入 5mL 浓硝酸, 在砂浴上微热使其完全分解, 再向其中加入 5mL 1 : 1 的盐酸, 加热蒸发至近干, 如此反复操作 2—3 次, 残渣以少量热水溶解后, 转移至 25mL 容量瓶中, 用二次蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。准确移取 0. 400mL 试样溶液于 10mL 比色管中, 按照实验方法进行测定, 同时用加入 0. 20mL 10μg/mL Co²⁺ 标准溶液的方法对待测试样进行标准回收试验, 结果见表 1。

5. 2 含钴分子筛中钴的测定

准确称取 0. 0500g 含钴分子筛样品置于 100mL 烧杯中, 加入 5mL 1 : 1 硝酸, 于电热板上加热, 蒸干稍冷后加入 5mL 6mol/L 的盐酸溶解, 加适量水, 低温加热至变混, 冷却后过滤, 滤液转入 100mL 容量瓶中, 以二次蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。准确移取上述试样溶液 0. 400mL 于 10mL 比色管中, 按照实验方法进行测定, 同时用加入 0. 20mL 10μg/mL Co²⁺ 标准溶液的方法对待测试样进行标准回收试验结果见表 1。

表 1 样品的分析结果

样品	推荐值	加入值	测得值	相对标准偏差 RSD(<i>n</i> = 8, %)	回收率 (%)
VB ₁₂	16. 3μg/ 支	0. 00μg/ 支	16. 40μg/ 支	1. 5	100. 4
	16. 3μg/ 支	30. 4μg/ 支	46. 86μg/ 支	1. 4	
钴分子筛	0. 708%	0. 00%	0. 701%	1. 0	98. 9
	0. 708%	1. 000%	1. 689%	1. 1	

6 结论

研究结果表明 2-(6-硝基-2-苯并噻唑偶氮)-5-二甲氨基苯甲酸(简称 6-NO₂-BTAMB)可与钴

发生灵敏的显色反应,可用于微量钴的分析测定。研究还发现金属离子、溶剂、缓冲介质与显色剂之间存在一定的超分子作用,溶剂、缓冲介质的浓度和种类对显色反应的灵敏度有很大的影响。

参考文献

- [1] 慈云祥,周天泽. 分析化学中的多元络合物[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 421—422.
- [2] 文先红,郭明. 光谱法研究环糊精与艾地苯醌的超分子作用[J]. 光谱实验室, 2009, 26(1): 1—4.
- [3] 冯桂龙,王宏,杨亚江. 客体小分子在超分子有机凝胶体系中的扩散释放[J]. 化学学报, 2008, 66(5): 576—580.
- [4] 杨清玲,鲁群岷,刘忠芳等. 钴(II)-2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚体系共振瑞利散射法测定环境水样中十二烷基苯磺酸钠[J]. 化学学报, 2008, 66(21): 2371—2378.
- [5] 鲍霞,张小玲. 苯并噻唑偶氮苯甲酸试剂与镍显色反应体系中超分子的作用及其应用[J]. 分析化学, 2006, 34(4): 529—532.
- [6] 张光,张林林,万秀琴等. 2-[(6-NO₂-苯并噻唑) 偶氮]-5-二甲氨基苯甲酸与铜显色反应的研究及应用[J]. 分析化学, 1995, 22(11): 1155—1157.
- [7] 王明真,秦元西,高振衡. 5,5'-二(取代苯基)-2,2'-联噻二唑-1,3,4 电子光谱的溶剂效应[J]. 有机化学, 1987, 7(1): 52—55.
- [8] 王明真,景乃勇,高振衡. 1,4-双[5'-(2'-苯基噻唑基)] 苯及其 2'-(4'-叔丁基苯基) 衍生物的电子光谱的溶剂效应[J]. 高等学校化学学报, 1986, 7(5): 421—425.
- [9] 慈云祥,杨若明. 多元络合物显色反应中的有机溶剂化效应-铁(III)-铬天青 S-溴化十六烷基三甲铵-含氧有机溶剂体系[J]. 高等化学学报, 1984, 5(5): 635—640.
- [10] 慈云祥,杨若明. 多元络合物显色反应中的有机溶剂化效应-镓(III)-铬天青 S-溴化十六烷基三甲铵-含氧有机溶剂体系[J]. 中国科学 B 辑, 1985, 15(3): 209—219.
- [11] 吴骊珠. 几种超分子体系光化学的研究[D]. 北京: 中国科学院感光化学研究所, 1995.

Study and Applications of Interaction in 6-NO₂-BTAMB-Cobalt Colour Reaction System

BAO Xia ZHANG Xiao-Ling^a

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Huainan Normal University, Huainan Anhui 232001, P. R. China)

^a(Department of Chemistry, School of Sciences, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China)

Abstract The supermolecule interaction in 6-NO₂-BTAMB-cobalt colour reaction system was studied. In (CH₃)₆N⁺4-HCl buffer solution, 6-NO₂-BTAMB react with cobalt (II) to form blue-violet 2:1 complexes in the presence of ethanol and its the absorption maximum is at 650nm. And compared with other typical reagents for determination of cobalt, 6-NO₂-BTAMB is one of the most sensitive reagents with an apparent molar absorptivity of $1.18 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed in the range of 0—6 μg/10mL. The proposed method was applied to the determination of cobalt in carbon molecular sieves and vitamin B₁₂ with satisfactory result.

Key words Cobalt; Spectrophotometry; Thiazolylazo Chromogenic Reagent

中国期刊数据库驰名网址

1. 中国数字期刊群 CHINAINFO(万方数据 WANFANG DATA)》
<http://www.periodicals.net.cn> <http://www.wanfangdata.com.cn>
2. 中国期刊网(中国知网 CNKI)》<http://www.cnki.net.cn> <http://www.chinajournal.net.cn>
3. 中国科学引文数据库 CSDC》<http://www.sciencechina.ac.cn>