

水杨醛缩邻氨基苯酚的合成及 铅荧光反应的研究和应用

李永强 刘晓霞 王崇妍 张远馥 王金中^①

(河南大学化学化工学院 河南省开封市 475001)

摘要 合成了荧光试剂水杨醛缩邻氨基苯酚,在 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液介质中,铅离子能使其荧光强度增强,荧光增强的程度随铅离子含量的增加而增大。据此建立了测定痕量铅离子的直接荧光分析方法。并研究此试剂与铅荧光反应的最佳条件,在 $\lambda_s/\lambda_m = 386/502\text{nm}$ 处,铅离子含量在 $0.0-200.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与 ΔF 呈良好的线性关系,方法的检出限为 $1.62 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该方法操作简便快速,具有极高的灵敏度。用于蓄电池废水中铅含量的测定,结果与火焰原子吸收光谱法基本一致,效果令人满意。

关键词 荧光增强, 铅离子, 水杨醛缩邻氨基苯酚。

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)05-0987-05

1 前言

铅是重金属污染元素之一,在人体内可引起累积性中毒,导致贫血和末梢神经炎,并影响儿童智力发育,因此铅的测定一直是环境检测的一项重要指标。环境样品中铅的含量较低,用经典的滴定分析方法难以测定,已报道测定微量铅的方法有原子吸收光谱法^[1]、光度法^[2]、连续氢化物 ICP-AES^[3]、阳极溶出伏安法^[4]以及极谱法^[5]等。本文以水杨醛缩邻氨基苯酚作为荧光试剂,在 pH 为 9.10 的 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液介质中铅离子能增强其荧光强度,据此建立了直接荧光法测定铅离子的方法。本文用此方法测定了环境水中的铅含量,用标准加入法测得平均回收率为 99.8%,相对标准偏差为 1.18%,实验表明,该方法灵敏、准确,操作简便,重复性较好。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

LS-30 荧光光度计(美国 Perkin Elmer 公司);970CRT 荧光分光光度计(上海精密科学仪器有限公司);pHS-PL 酸度计(上海雷磁仪器厂);HH-4 数显恒温水浴锅(金坛市华峰仪器有限公司);98-II-B 磁力搅拌器(天津市泰斯特仪器有限公司);BS210S 电子分析天平(北京赛多利斯天平有限公司)。

铅离子标准储备溶液:称取一定量硝酸铅,用水溶解配制成 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液,用时稀释为 $2.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的工作液;

水杨醛缩邻氨基苯酚(H_2L)溶液:称取适量水杨醛缩邻氨基苯酚(自制),加入一定量无水乙醇溶解,然后用水定容,配制成 $1.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液;

$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液: pH= 9.10;

实验用水为二次蒸馏水。所用试剂均为分析纯。

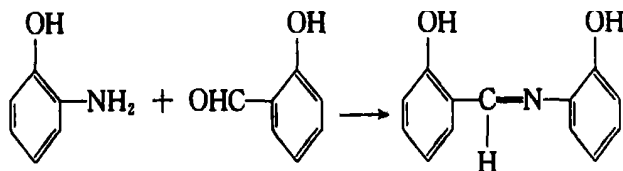
① 联系人,手机:(0)13781188023;E-mail: iamlyq1981@162.com

作者简介:李永强(1981—),男,河南省嵩县人,硕士生,研究方向:谱学与痕量分析。

收稿日期:2006-05-31;接受日期:2006-06-16

2.2 试剂的合成

试剂的合成路线如下:



称取 1.03g 邻氨基酚(laif) 于 500mL 三颈瓶中,加入 50mL 二甲苯作溶剂,不断用电磁搅拌, N_2 保护下不断加热回流,用滴液漏斗滴加 1.45g 水杨醛(syq),立刻有棕红色片状晶体生成,滴完后继续反应 30min,冷却抽滤并用二甲苯洗涤 2—4 次,真空干燥后称重为 2.26g,产率 91.13%,与文献[6]值基本相符。

比较水杨醛、邻氨基苯酚、水杨醛缩邻氨基苯酚 3 者的红外光谱图,我们发现水杨醛中出现的 $\nu_{C=O}$ (1640cm^{-1}) 和在邻氨基苯酚中出现的 ν_{N-H} (3420cm^{-1} , 3515cm^{-1}),在水杨醛缩邻氨基苯酚中均消失了,而出现了 $\nu_{C=N}$ 的特征红外吸收峰 1568cm^{-1} ,说明了产物的存在。经测定熔点为 185—186°C。

2.3 实验方法

于两支 10mL 具塞比色管中,依次加入水杨醛缩邻氨基苯酚 2.5mL、 $NH_4Cl-NH_3 \cdot H_2O$ 缓冲溶液 1.0mL,其中一支加入适量 $2.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 铅离子工作液,另一支为试剂空白,然后稀释至刻度,摇匀后在 60°C 的恒温水浴锅中静置 10min,流水冷却终止反应。使用 1cm 皿,在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 405/512\text{nm}$ 处分别测量溶液的荧光强度,计算出二者的相对荧光强度差值 ΔF 。

3 结果讨论

3.1 激发光谱与发射光谱

水杨醛缩邻氨基苯酚在酸性介质中能发出强烈的紫色荧光。按实验方法,配制水杨醛缩邻氨基苯酚试剂溶液,在荧光分光光度计上分别扫描其激发光谱与发射光谱,由图 1 可知,体系的最大激发波长为 386nm,发射波长为 502nm。而且当体系中加入铅离子后,最大激发和发射波长没有发生位移,但峰值荧光强度有明显增强。且体系荧光强度的变化值与铅离子量在一定范围内具有线性关系。

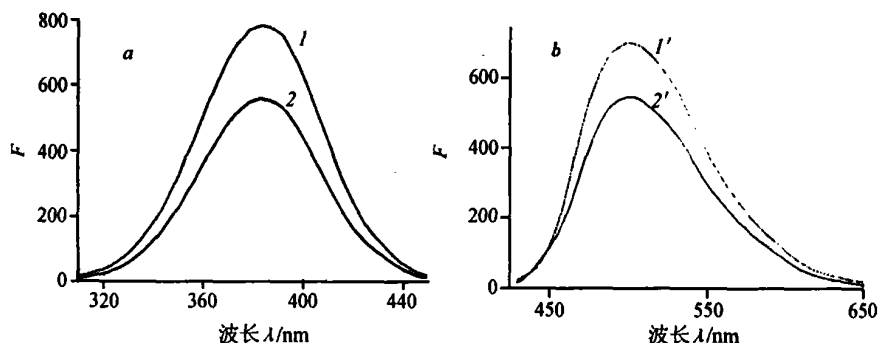


图 1 激发光谱(a)与发射光谱(b)

H_2L : $2.5 \times 10^{-5}\text{mol/L}$; Pb^{2+} : $0.15\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $NH_4Cl-NH_3 \cdot H_2O$: pH= 9.10; 1.0mL

1, 1'— $H_2L + (CH_2)_6N_4-HCl + Pb^{2+}$; 2, 2'— $H_2L + (CH_2)_6N_4-HCl$ 。

3.2 最佳实验条件的选择

3.2.1 反应介质及 pH 的影响

水杨醛缩邻氨基苯酚在乙醇水溶液中荧光强度相对较低,然而在不同的介质中其荧光强度都有所增强。按照实验方法,在相同条件下分别考察了柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液、磷酸二氢钠-氢氧化钠缓冲溶液、 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液、磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液和 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{-HCl}$ 缓冲溶液。发现用 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液时体系荧光强度最强且铅离子的增强作用相对更加明显。因此又配制了一系列不同 pH 值的 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液分别为 pH = 8.10、8.25、8.44、8.70、8.95、9.10 和 9.40,结果发现用 pH = 9.10 的 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液作为反应介质效果最佳。

3.2.2 水杨醛缩邻氨基苯酚用量的影响

按照实验方法,在其他条件不变的情况下,研究了水杨醛缩邻氨基苯酚浓度在 5.0×10^{-6} — $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 之间对体系 ΔF 的影响。结果发现,当水杨醛缩邻氨基苯酚浓度较低时 ΔF 较小,并且相对荧光强度不高,随着用量的增加 ΔF 逐渐增大,综合考虑,选用 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的水杨醛缩邻氨基苯酚溶液为 2.5mL。

3.2.3 缓冲溶液用量的影响

缓冲溶液的用量对体系的荧光强度影响很大,按实验方法,在其他条件不变的情况下,改变 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液的用量,对荧光强度的变化进行了考察。结果发现,刚开始随着缓冲溶液用量的逐渐增加,空白溶液和试样溶液的荧光强度都有所增强,而荧光强度变化量 ΔF 则随着缓冲溶液用量的增加而迅速增强,达到一定值后基本趋于平衡。因此,本文选择其用量为 1.0mL。

3.2.4 反应温度的影响

按实验方法,在同样条件下配制 11 份含铅离子的试液和空白溶液,控制不同温度进行反应,结果表明:随着温度的升高空白溶液的荧光强度有所下降,而试样溶液的荧光强度随着温度的逐渐升高也逐渐升高,因此荧光强度变化量 ΔF 逐渐增大,但达到一定温度后,空白溶液继续下降,而试样溶液则急剧下降,致使 ΔF 有明显减小。这是因为,随着温度的升高荧光物质分子的内部能量发生转化导致量子产率下降,因而使空白溶液的荧光强度下降。而对于试样溶液则可能是刚开始随着温度的升高加速了铅与荧光试剂的络合,因此荧光强度明显增强。但是达到一定温度后,再随着温度的升高,其内部结构可能遭到破坏所以使其荧光强度迅速下降。因此本实验选用 50°C 作为测量温度。

3.2.5 反应时间的影响

按实验方法,在固定其他条件的情况下,研究了反应时间对体系荧光强度变化量 ΔF 的影响。实验结果发现随着反应时间延长,空白溶液荧光强度基本不变,而试样溶液的荧光强度则有明显的上升,因此 ΔF 值有所增大,在 10—15min 反应时间内基本保持不变,本实验选用反应时间为 12min。

3.2.6 线性范围、精密度及检出限

精确量取不同量铅离子的标准溶液,在所选择的最佳条件下,按照实验方法,配成一系列不同浓度的铅离子试液,分别测定其荧光强度并与空白对比,结果表明,铅离子量在 0.0—200.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与荧光强度改变量 ΔF 呈良好的线性关系。其线性回归方程为: $\Delta F = 16.6678 +$

0.9018C_{Pb}²⁺ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 相关系数(r): 0.9978。按照实验方法, 对 Pb²⁺ 含量为 100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液进行 11 次平行测定, 其相对标准偏差为 2.13%。按照 IUPAC(3 σ) 建议, 计算出方法的检出限为 1.62 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3.2.7 共存离子的影响

按实验方法研究了常见阳、阴离子对体系的干扰情况。结果表明, 当铅离子浓度为 100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 以相对荧光强度变化不超过 $\pm 5\%$ 计, 4000 倍的 Cl⁻、I⁻、K⁺、Na⁺; 2000 倍的 NO₃⁻、NH₄⁺、Ac⁻、SO₄²⁻; 1000 倍的 F⁻、HCO₃⁻; 400 倍的 Bi³⁺、Sn⁴⁺、C₂O₄²⁻、Br⁻、Cr³⁺; 200 倍的 Ca²⁺、Al³⁺、Mg²⁺、PO₄³⁻、Fe²⁺、NO₂⁻; 100 倍的 Ag⁺、Hg²⁺、Co²⁺、Cr⁶⁺、CN⁻ 和 20 倍的 Cu²⁺、Cd²⁺ 对实验的测定均无影响。

3.3 样品分析

3.3.1 样品处理

取 50.00mL 废水于 100mL 烧杯中, 加入过量 HNO₃(1+1), 盖上表面皿, 加热至沸腾, 10min 后取下冷却, 调其 pH \approx 5.0, 将全部溶液转移至 1000mL 容量瓶中, 定容, 然后干过滤。开始的滤液 10—20mL 弃去, 收集余下滤液, 作待测试液。

3.3.2 样品测定

取适量上述处理好的样品溶液, 分别用本法和火焰原子吸收光谱法测定, 结果见表 1。

表 1 试样分析结果

($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

样品	本法测定值					平均值	相对标准偏差(%)	原子吸收光谱法
1	28.56	29.12	28.75	28.48	28.89	28.72	0.66	29.06
2	19.83	19.63	19.86	19.62	19.36	19.66	0.89	20.10

3.3.3 回收率测定

用标准加入法测定回收率, 结果见表 2。平均回收率为 100.12%, RSD 为 1.36%。

表 2 回收率实验

($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

原含量	加入量	测得量	回收率(%)
28.62	10.00	38.85	102.3
28.48	15.00	43.39	99.4
28.85	20.00	48.61	98.8
19.68	10.00	29.79	101.1
19.51	15.00	34.36	99.0

参考文献

- [1] 池克, 高英奇. 火焰原子吸收法测定水中微量铅[J]. 分析试验室, 1994, 13(6): 52—55.
- [2] 潘教麦, 李在均, 徐钟隽. Meso-四(3, 5, 2-溴 242 羟基苯基) 吡啶[T(DBHP)P]二阶导数光度法同时测定废水中锌和铅的研究[J]. 分析试验室, 1994, 13(1): 29—31.
- [3] 杨学群, 周方钦, 龙斯华, 陈良. 连续氢化物 ICP-AES 法测定土壤中痕量铅[J]. 理化检验(化学分册), 2002, 38(12): 620—621.
- [4] 黄文胜, 杨春海, 张升辉. 双硫脲修饰玻碳电极阳极溶出伏安法测定痕量镉和铅[J]. 分析化学, 2002, 30(11): 1367—1370.
- [5] 秦汉明. 示波极谱法测定皮蛋中微量铅[J]. 理化检验(化学分册), 2002, 38(11): 573—574.
- [6] 龙云飞, 程孟琪, 蔡铁军等. 水杨醛缩邻氨基苯酚稀土金属配合物的合成与表征[J]. 稀有金属, 2005, 29(3): 315—319.

Synthesis of Spectrofluorimetric Reagent Salicylaldehyde-*o*-Aminophenol and Its Fluorimetric Reaction with Lead

LI Yong-Qiang LIU Xiao-Xia WANG Chong-Yan ZHANG Yuan-Fu WANG Jin-Zhong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng, Henan 475001, P. R. China)

Abstract Fluorescence reagent Salicylaldehyde-*o*-Aminophenol was synthesized. In the buffer solution medium of ammonium chloride and ammonia, fluorescent intensity Salicylaldehyde-*o*-Aminophenol was enhanced by lead ion. A direct fluorescence analytical method was proposed to determine the trace lead ion based on the increase of fluorescent intensity with the increase of concentration of lead ion. On optimal conditions, $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 386/502\text{nm}$, the detection limit is $1.62\mu\text{g/L}$ and the linear range of determination is $0.00\text{--}200.0\mu\text{g/L}$. The method is simple and highly sensitive, and was applied to the determination of lead (II) in the waste water of storage battery. The results are in agreement with those by atomic absorption spectrometry.

Key words Fluorescence Increasing, Lead Ion, Salicylaldehyde-*o*-Aminophenol.

本刊论文发表的正常周期: 2—8 个月

——您的发明创造得到“优先权”荣誉的必要保障

缩短论文发表周期,是尽早实现学术论文的社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为其在世界上取得“优先权”荣誉的必要保障,因为发明创造的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此,本刊在严格保证质量的条件下,把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

来稿要符合“《光谱实验室》投稿须知”(见本刊 1994—2003 年每年第 1 期)、特别是其中第 4—7 项要求,做到“齐、清、定”(“齐”即全稿包括表、图和照片等齐全,符合本刊对稿件的各项要求;“清”即书写清楚,段落分明,便于排版和校对;“定”即做到稿件内容完整,在排校过程中无须增删修改)是保证论文质量不可缺少的条件。如果您希望论文早日发表(如 2—8 个月),请务必按“须知”写稿。

如果来稿附有同行专家评语及单位推荐信,论文还可以更快发表(0.5—2 个月)。

来稿请用 Word 或北大方正排版,用电子邮件发到本部电子信箱[E-mail: 1) gpsys@263.net; 2) gpsys81@citiz.net; 3) gps@chinajournal.net.cn; 4) gpsys@periodicals.net.cn]。为避免某一电子信箱的服务器发生故障而延误收稿,建议作者向本刊几个信箱同时发送电子邮件,并请作者发了邮件后,打电话通知编辑部,以便及时查询;在尚未开通电子邮件业务的情况下,作者也可向本刊投稿处直接邮寄纸质稿件两份。稿件邮寄地址:北京市 81 信箱 66 分箱(《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林,100095)。

本刊收到作者来稿后,都会及时(1—3 日)回信,并发出“关于收到稿件的通知”。因此,作者发送稿件后 10 日以上都没有消息,一定要及时来电查询。

一篇论文出版,常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系,其中与作者的联系是最重要的一环,一旦脱节,必然中断编辑过程。因此作者来稿时,务必将联系人的详细地址、办公室和家中的电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部,以便能与您及时联系。否则,由此而耽误出版由作者自己负责。

《光谱实验室》编辑部