

4,4'-二偶氮苯重氮氨基苯与镍的显色反应

顾勇冰, 王智敏, 郑云法

(丽水师范专科学校 化学系, 浙江 丽水 323000)

摘要: 在 OP-40 表面活性剂存在下, 研究了 4,4'-二偶氮苯重氮氨基苯(BABAB)与镍的显色反应。在 pH=9.0~10.5 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲溶液中, 该试剂与镍生成 2:1 型深红色配合物。配合物的最大吸收峰位于 $\lambda=540\text{nm}$ 处, 表观摩尔吸光系数达 $1.59 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。 Ni^{2+} 的浓度在 0~10 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内符合比耳定律。

关键词: 4,4'-二偶氮苯重氮氨基苯; 镍; 显色反应

中图分类号: O657.32 文献标识码: A 文章编号: 1672-3708(2003)06-0043-02

三氮烯试剂与第 I B、II B 金属元素有高灵敏度的显色反应, 可用来测定样品中微量 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 等金属离子^[1-5]。本文报道了 4,4'-二偶氮苯重氮氨基苯(BABAB)与镍的显色反应, 结果表明, 在 OP-40 表面活性剂存在下, 试剂 BABAB 与镍形成组成比为 2:1 的稳定红色配合物, 在测定波长 $\lambda=540\text{nm}$ 处, 表观摩尔吸光系数达 $1.59 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 且操作方法较为简单, 有较高的灵敏度和较好的再现性, 不失为一种测定微量镍的较好的方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

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); 0.4g/L BABAB 的无水乙醇溶液(自合成); Ni^{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-40、Triton X-100, TX-15、Tween-80、CTMAB、SLS、NP-10 的水溶液, 其它试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

移取一定量的 Ni^{2+} 标准溶液(不大于 10 μg)于 25ml 容量瓶中, 依次加入 4.0ml 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲溶液(pH=9.5), 1.0ml 2% 的 OP-40 表面活性剂和 1.0ml 0.4g/L 的 BABAB 无水乙醇溶液, 以水定容, 摇匀后放置 20min, 用 1cm 比色皿, 在 540nm 处以 Ni^{2+} 离子空白测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

在 OP-40 表面活性剂存在的碱性条件, 试剂 BABAB 的吸收峰在 430nm。该试剂与 Ni^{2+} 形成深红色配合物, 配合物的最大吸收峰位于 $\lambda=540\text{nm}$ 处, 吸收光谱曲线见图 1。

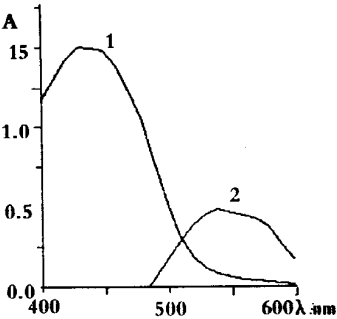


图 1 吸收光谱

Fig 1. Absorption spectra

- 1. BABAB(对水空白)
- 2. 配合物(对试剂空白)

2.2 酸度的影响

研究了在 Na₂B₄O₇- NaOH 缓冲体系中, BABAB 与 Ni²⁺ 的显色反应。结果表明, 最佳 pH 值范围为 9. 0~ 10. 5, 且最佳缓冲溶液用量为 3. 0~ 5. 0ml。本实验选用 pH= 9. 5 的 Na₂B₄O₇- NaOH 缓冲溶液 4. 0ml。

2.3 BABAB 用量的影响

对 5μgNi²⁺, 实验了不同用量显色剂对显色反应的影响, 结果表明 0. 4g/L 的 BABAB 溶液用量为 0. 5~ 1. 5ml 时, 配合物的吸光度最大且稳定。大于 2ml 的显色剂用量导致溶液浑浊, 无法测定。实验取 0. 4g/L 的 BABAB 无水乙醇溶液 1. 0ml。

2.4 表面活性剂的选择及用量

表面活性剂的加入有明显的增溶增敏作用, 不加表面活性剂, 体系浑浊无法测定。试验了 OP- 40、Triton X- 100, TX- 15、Tween- 80、CTMAB、SLS、NP- 10 等表面活性剂对显色反应的影响。结果表明, 离子型表面活性剂如 CTMAB、SLS 等对体系增敏作用很小。非离子表面活性剂对体系的增敏作用较大, 其中以 OP- 40 增溶增敏效果最佳, 其次为 Triton X- 100。OP- 40 用量为 0. 5~ 2. 0ml 时, 配合物的吸光度最大且稳定, 实验取 OP- 40 表面活性剂 1. 0ml。

2.5 配合物的组成及稳定性

在选定条件下, 用直线法和平衡移动法测定实验条件下配合物的配合比 Ni²⁺: BABAB 为 1: 2, 配合物的吸光度在 20min 内可达最大, 在室温下至少稳定 6h 以上。

2.6 工作曲线

取不同量 Ni²⁺ 标准溶液, 按实验方法绘制工作曲线。结果表明, 其摩尔吸光系数为 1. 59 × 10⁵ L • mol^{- 1} cm^{- 1}, Ni²⁺ 的浓度在 0~ 10μg/ 25mL 范围内符合比耳定律, 其回归方程为: A= 0. 102c+ 0. 024 (c 的单位为 μg/ 25mL), 相关系数为 r= 0. 9994。

2.7 共存离子的影响

在 25ml 容量瓶中测定 5μg 的 Ni²⁺, 硫脲、KI、硫代硫酸钠、三乙醇胺等较大量存在(≈ 20mg) 时对测定结果无影响, 硫脲与硫代硫酸钠同时存在时(各 20mg) 对测定结果也无影响。试验了常见离子对反应体系的影响, 误差在 ±5% 以内时, 共存干扰离子的允许量如下(μg 计): K⁺、Na⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻ (> 1000, 未做上限), Ca²⁺、Mg²⁺、Ba²⁺ (200), MoO₄²⁻ (50), WO₄²⁻、Al³⁺ (30), Fe³⁺、Pb²⁺ (10), Co²⁺ (8), Zn²⁺ (6), Cu²⁺、Ag⁺ (5), Hg²⁺ (3)。以 20mg 的硫脲和 20mg 硫代硫酸钠作为混合掩蔽剂时, 允许 Ag⁺ (80), Fe³⁺ (50), Zn²⁺、Cu²⁺ (30), Co²⁺ (15), Hg²⁺ (8) 存在。

3 水样中微量镍的测定

用该试剂分析普通自来水和市售矿泉水中 Ni(II) 的含量。取水样 10mL, 加入 20mg 硫脲和 20mg 硫代硫酸钠的混合掩蔽剂后按实验方法测定, 结果见表 1。

表 1 水样中镍含量测定结果
Tab 1. the determination of Ni(II) in water (n= 5)

样品	编号	本法测得试样含镍 量(μg/20mL)	加入量 (μg)	回收量 (μg)	RSD (%)
自来水	1	1. 41	3. 0	4. 38	2. 13
	2	1. 36	3. 0	4. 31	3. 67
	3	1. 42	3. 0	4. 38	2. 82
市售矿泉水	1	0. 34	3. 0	3. 33	2. 94
	2	0. 32	3. 0	3. 33	3. 12
	3	0. 36	3. 0	3. 35	2. 78

(下转第 50 页)

- [3] 浙江植物志编委会. 浙江植物志(第1~7卷)[M]. 杭州:浙江科技出版社, 1989-1993.
- [4] 吴征镒. 中国种子植物属的分布区类型[J]. 云南植物研究, 1991(增IV): 1-139.
- [5] 叶居新, 杨海龙, 洪瑞川. 江西水生维管束植物和群落的生态地理分布及其保护[J]. 南昌大学学报, 1997, 21(1): 95-102.
- [6] 胡仁勇, 戴灵鹏, 陈靛. 温州市近郊水生维管束植物资源[J]. 江西科学, 2002, 20(1): 47-51.
- [7] 丁炳扬, 曾汉元, 华顶山发现中华水韭[J]. 植物杂志, 2001, (4): 4.
- [8] 丁炳扬, 张庆勉, 方云亿. 浙江淡水维管束植物的区系特点与地理分布[J]. 水生生物学报, 2001, 25(2): 128-136.

Preliminary Analysis of the Resources and Floras of Aquatic Plants in Lishui City, Zhejiang Province

ZHU Sheng - chao¹, XU Yan - yun¹, YE Xiao - guo², LI Wang - liang³

(1. Biology Department of Lishui Teachers College, Lishui 323000, China; 2. Qingyuan No.3 Middle School, Qingyuan 323800, China; 3. Qingtian Chuanliao Middle School, Qingtian 323502, China)

Abstract: The present paper reports for the first time 115 species of aquatic plants belonging to 73 genera and 40 families living in Lishui of south - western Zhejiang province. Among them, 4 species belonging to 4 genera and 4 families are Pteridophyta, and 111 species belonging to 69 genera and 36 families are Angiospermae. Analysis shows that the subtropical character of the flora in this area is quite obvious. This paper also analyzes the features of the horizontal distribution and vertical distribution of aquatic plants.

Key words: aquatic plant; flora; resources; Lishui City

(上接第44页)

参考文献:

- [1] 龚楚儒, 金传明, 陈才元等. 新试剂1-偶氮苯基-3-(5-硝基-2-吡啶)-三氮烯的合成及其与镉的显色反应[J]. 化学研究与应用, 2001, 10(5): 534-535.
- [2] 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): 99-102.
- [3] 赵桂丹, 郑云法, 应练芬等. 1-(2,6-二氯-4-硝基苯)-3-(4-硝基苯)-三氮烯分光光度法测定钴[J]. 冶金分析, 2002, 22(5): 55-57.
- [4] 杨明华, 恭楚儒, 金传明等. 4,4'-二偶氮苯重氮氨基苯的新法合成及其与镉的显色反应研究[J]. 海南师范学院学报, 1998, 4(11): 58-60.
- [5] 王磊, 孙培培. 三氮烯试剂的结构与性能关系的研究[J]. 化学学报, 1995, (53): 923.

The Color Reaction of 4,4' - Biazobenzenediazoaminobenzene with Nickel

GU Yong - bing, WANG Zhi - min, ZHENG yun - fa

(Department of Chemistry, Lishui Teacher's College, Lishui 323000, China)

Abstract: The color reaction of 4,4' - biazobenzenediazoaminobenzene with nickel was investigated. In the presence of the surface active agent OP-40 and pH = 9.3 ~ 10.0 using Na₂B₄O₇ - NaOH as the amortizing system, BABAB with Ni(II) forms a red complex. The molar absorptivity of the complex is $\epsilon = 1.59 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at the determination wavelength of 540 nm with the molar ratio of Ni(II) to BABAB is 1 : 2. The Beer's law is well obeyed in the rang of 0 - 10 $\mu\text{g Ni}/25\text{ml}$ at the determination wavelength.

Key Words: 4,4' - biazobenzenediazoaminobenzene, nickel, color reaction