

5-(4-羧基苯偶氮)-8-(对甲苯磺酰氨基)-喹啉与 金显色反应研究及应用^①

殷志禹^② 徐其亨 赵建为

云南大学化学系 昆明 650091

摘要 以8-氨基喹啉为母体,合成了新试剂5-(4-羧基苯偶氮)-8-(对甲苯磺酰氨基)-喹啉(CPTSQ),研究了它与Au的显色反应,在CTMAB存在下,于pH 10~13的NaOH介质中,CPTSQ与Au形成2:1紫蓝色络合物,最大吸收峰位于610 nm,摩尔吸光系数 $1.0 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,Au含量在0~1.2 mg/L内符合比尔定律。方法选择性好,灵敏度高,操作简便,已用于金矿石样品中Au的测定,结果满意。

关键词 8-氨基喹啉衍生物 金 光度分析

目前,Au的光度测定常用硫代米蚰酮光度法^[1]、浮选光度法^[2]。我们曾合成过8-氨基喹啉衍生物,用于Au的荧光^[3]和光度分析^[4]。现在又合成了5-(4-羧基苯偶氮)-8-(对甲苯磺酰氨基)-喹啉(CPTSQ),已用于Co的测定^[5],发现此试剂还可用于Au的测定,并且效果良好。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

金标准溶液:用纯金按常规方法配成1.0 g/L的储备液,使用时用0.1 mol/L HCl配成20.0 mg/L的标准溶液。

CPTSQ溶液: $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,加1 mL 0.1 mol/L NaOH溶液,用亚沸蒸馏水配制。

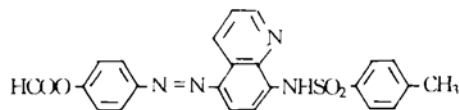
721型分光光度计,1.0 cm比色皿。

1.2 CPTSQ的合成及鉴定

将1.0 g 5-(对羧基苯偶氮)-8-氨基喹啉(CPAQ)与1.1 g 对甲基苯磺酰氯在NaOH碱性溶液中反应。粗产品用 $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=1:2$

的混合溶液重结晶,得砖红色结晶,收率77%。m. p. >200℃。分子式 $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{SO}_4$ 。各元素的质量分数计算值(实验值):C 62.16 (62.06);H 3.06 (3.62);N 12.61 (12.66);S 7.21 (7.17)。红外光谱: $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 3 342, 1 136 (羧羟基), 1 682 (羰基), 1 596, 1 498 (C=C, C=N喹啉基), 1 430 (N=N), 1 329 (Ar-NH₂), 1 291, 1 153 (S=O), 1 100 (N-S-C), 845 (C-H面外, 1,4取代苯), 1 126 (=C-H, 面内), 788 (C-H, 芳杂环上三个相邻氢)。

用纸层析展开,只有一个斑点,证明为纯品。结合合成路线,可推定为目的产物,结构如下:



1.3 实验方法

于25 mL比色管中加入20.0 μg Au, 3.5 mL $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的CPTSQ溶液,

① 国家自然科学基金资助课题(920143)。

② 殷志禹 男,副教授,从事微量元素分析。

5.0 mL 2 g/L CTMAB 溶液及 4 mL 0.25 mol/L NaOH 溶液,水定容后于 55℃ 水浴加热 20 min,取出冷却,以试剂空白作参比测量吸光度。

1.4 条件选择

1.4.1 吸收光谱

试剂和络合物的吸收光谱如图 1 所示。未加 CTMAB 时,试剂最大吸收波长为 440 nm,络合物最大吸收位于 540 nm。加入 CTMAB 后,试剂吸收峰移至 460 nm,络合物吸收峰移至 610 nm,对比度 $\Delta\lambda = 150$ nm,灵敏度提高了 1 个数量级。CTMAB 使络合物吸收峰移动 70 nm,对比度大增,起到强烈增敏作用。

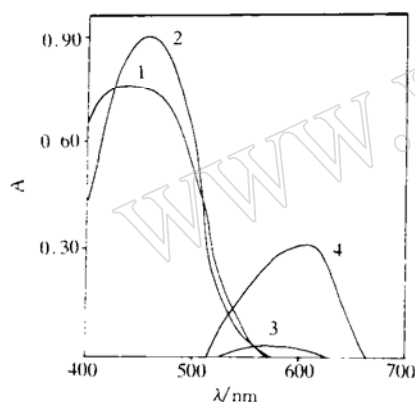


图 1 吸收光谱

1 - CPTSQ, 水作参比; 2 - CPTSQ - CTMAB, 水作参比;

3 - CPTSQ - Au(Ⅲ), 试剂空白作参比;

4 - CPTSQ - CTMAB - Au(Ⅲ), 试剂空白作参比。

Au(Ⅲ) 20.0 μg, 比色皿 1.0 cm。

1.4.2 pH 值的选择及其控制

研究表明,体系最佳显色 pH 为 10~13,实验选用加入 0.25 mol/L NaOH 溶液控制酸度。3.0~7.0 mL 0.25 mol/L NaOH 溶液效果较好,实验选用 4.0 mL。

1.4.3 表面活性剂的选择

试验了多种阳离子、阴离子及非离子表

面活性剂,只有阳离子表面活性剂有增敏作用,以 CTMAB 效果最好。当加入 2 g/L CTMAB 4.0~7.0 mL 时,吸光度基本恒定,实验选用 5.0 mL。

1.4.4 显色剂用量

20.0 μg Au(Ⅲ), 2.0×10^{-4} mol/L CPTSQ 用量在 2.5~4.5 mL 时,体系吸光度基本恒定,实验选用 3.5 mL。

1.4.5 显色反应速度及体系稳定性

在室温下显色反应缓慢,沸水浴加热灵敏度下降,经试验证明 55℃ 水浴加热 15~30 min 吸光度可达最大且稳定。实验选用加热 20 min,立即冷却后测量吸光度。该体系吸光度至少 24 h 保持不变。

1.4.6 工作曲线

按实验方法绘制工作曲线,Au 含量在 0~1.2 mg/L 与吸光度有良好的线性关系。线性回归方程为 $A = 0.0186C^{①} + 0.0380$,相关系数 $r = 0.9980$,计算求得 $\epsilon_{610} = 1.0 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

1.4.7 络合物组成

用摩尔比法和连续变化法测得 Au: CPTSQ 分别为 1:2.2 和 1:1.9,即其物质的量比为 1:2。曾用多种方法测定 CTMAB 的络合比,未获成功。

1.4.8 共存物质的影响

对于 20.0 μg Au(Ⅲ),下列量(μg)的物质不干扰测定(误差 ≤ 5%): CH_3COO^- 、Al(Ⅲ)、 Sr^{2+} 、V(V)、W(VI) 1000, Mo(VI) 800, PO_4^{3-} 600, Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、As(Ⅲ、V) 500, Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 400, Cr(VI) 150, Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 100, Sn(Ⅱ、Ⅳ)、Se(Ⅳ) 60; Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ag^+ 50; Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pd^{2+} (Ⅱ) 5; Hg^{2+} 、 Co^{2+} 1; 1.0 mL 100 g/L 酒石酸钾钠, 2.0 mL 50 g/L NaF, 3.0 mL 0.01 mol/L EDTA, 0.3

① 式中 C 为 25 mL 中 Au(Ⅲ)的微克量。

mL 40 mL/L 三乙醇胺不干扰测定。对于 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的干扰可加入适量 EDTA 消除之。0.01 mol/L EDTA 1 mL 对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的允许量可提高到约 400 μg 。

表 1 试样分析结果 $w(\text{Au})/10^{-6}$

试样 编号	标准值	本 法 结 果				
		分次测定值		$\bar{x}$	s	
16-K ^①	37.8	36.5	36.8	37.3	37.3	0.073
		37.4	38.4			
GRD-59 ^②	4.1	4.2	4.3	4.3	4.3	0.084
		4.4	4.4			

① 昆明冶金研究院制, 金矿石。
② 云南省物探大队 1987 年制定的金矿石标样。

2 样品测定

称取经 500℃ 灼烧 30 min 并冷却的矿样 1.000~5.000 g 于 250 mL 烧杯中, 加入浓 HCl 10~20 mL, 加热溶解, 趁热过滤, 用水洗涤沉淀 2~3 次后, 将滤纸上沉淀吹洗入原

烧杯中, 加入 10 mL HCl 和 5 mL HNO_3 , 并加入约 0.1 g NaCl, 加热溶解并小心蒸至近干。稍冷后, 加入 3 mL 6 mol/L HCl 溶解盐类。将溶液过滤并稀至适当体积。视含量取适量溶液, 加 0.01 mol/L EDTA 3.0 mL, 按实验方法显色、测量吸光度, 结果列于表 1。

3 参考文献

1 郑用熙, 童爱军. 光度分析. 分析试验室. 1993, 12(3): 80.
2 徐其亨, 周中万, 许秀钧, 等. 硫氰酸盐耐尔蓝萃取浮选光度法测定微量金. 冶金分析. 1987, 7(1): 12.
3 方瑞斌, 徐其亨. 5-苯偶氮基-8-氨基喹啉荧光光度法测定微量金(Ⅲ). 冶金分析. 1988, 8(3): 1.
4 Zeng Zuotao, Xu Qiheng. Colour Reaction of Gold with 5-(4-Sodium Sulphonatephenylazo)-8-Aminoquinoline and Its Analytical Application. Talanta. 1992, 39(4): 409.
5 殷志禹, 徐其亨. 新试剂 CPTSQ 与钴显色反应研究及应用. 云南化工. 1994(2): 27.

〈收稿日期: 1995-03-03, 修回日期: 1995-07-18〉

Study on Chromogenic Reaction of Gold (Ⅲ) with 5-(4-Carboxyphenylazo)-8-(p-toluenesulfonamide) Quinoline and Its Application

Yin Zhiyu, Xu Qiheng, Zhao Jianwei

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming, 650091)

A new chromogenic reagent 5-(4-carboxyphenylazo)-8-(p-toluenesulfonamide) quinoline (CPTSQ) is synthesized and its chromogenic reaction with Au is studied. CPTSQ reacts selectively with Au in pH 10~13 sodium hydrate solution and forms a stable blue-violet chelate. The maximum absorption is at 610 nm with a molar absorptivity of $1.0 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed in the range of 0~1.2 mg/L for Au. The method provides the advantages of high sensitive, good selectivity and easy to operate and had been applied to the determination of trace gold in gold ores with satisfactory results.

Key words: 5-(4-carboxyphenylazo)-8-(p-toluenesulfonamide) quinoline (CPTSQ), gold, chromogenic reaction