

文章编号: 0254-5357(2005)02-0112-03

1-偶氮苯-3-(5-氯-2-吡啶)-三氮烯 的合成及其与镍的显色反应

郑云法, 张春牛, 顾勇冰

(丽水学院化学系, 浙江 丽水 323000)

摘要:报道了新显色剂1-偶氮苯-3-(5-氯-2-吡啶)-三氮烯的合成及其与镍的显色反应。在pH 10.5的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -NaOH缓冲溶液中和表面活性剂OP存在下,1-偶氮苯-3-(5-氯-2-吡啶)-三氮烯可与镍发生显色反应,生成3:1的红色配合物,据此建立了分光光度法测定镍的方法。配合物的最大吸收峰位于540 nm处,表观摩尔吸光系数为 $1.62 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。 Ni^{2+} 的质量浓度在0~480 $\mu\text{g}/\text{L}$ 符合比尔定律。用拟定方法测定合金中的微量镍,结果与标准值相符,6次测定的相对标准偏差(RSD) < 2%。

关键词:1-偶氮苯-3-(5-氯-2-吡啶)-三氮烯; 镍; 分光光度法

中图分类号: O657.32; O614.813

文献标识码: A

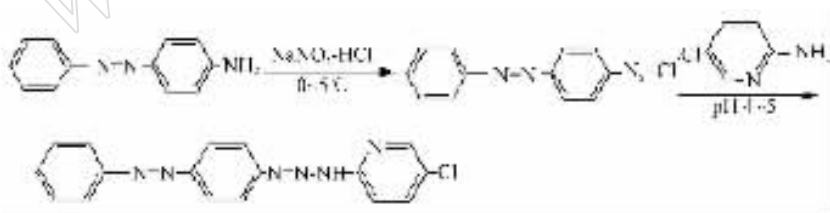
三氮烯试剂是测定I B、II B族金属元素的优良试剂。有关这类试剂的合成和应用报道较多^[1-3],但对含杂环的三氮烯试剂的研究报道较少^[4-6]。为了进一步探讨此类试剂的分析性能,作者将5-氯-2-吡啶引入,合成了1-偶氮苯-3-(5-氯-2-吡啶)-三氮烯(ABCPDT),并对其与镍的

显色反应进行了研究。结果表明,在表面活性剂OP存在下,该试剂与镍有灵敏的显色反应。

1 实验部分

1.1 ABCPDT的合成

1.1.1 合成路线的设计



1.1.2 合成方法和步骤

① 重氮化:称取2.0 g (0.01 mol)对氨基偶氮苯溶于10 mL 6 mol/L HCl中,冷却到0 °C左右。在0~5 °C条件下缓慢加入冷至2 °C以下的0.7 g NaNO_2 (0.01 mol)溶于5 mL水的溶液,缓慢搅拌,使其温度在0~5 °C反应2 h,得澄清的重氮盐溶液。

② 偶合:称取1.3 g (0.01 mol)2-氨基-5-氯-吡啶溶于20 mL的丙酮溶液中,冷却后缓慢加至上述重氮盐溶液中,并用饱和的 Na_2CO_3 溶液调节pH 4~5,在5 °C以下反应2 h后调pH为中性,再

升温至10~15 °C,继续反应1 h。然后将其倾入大量的冰水中,有黑褐色沉淀产生。静置过夜,抽滤即得粗产品。

③ 分离和提纯:以丙酮做溶剂,苯和乙酸乙酯(体积比为8:1)作流动相,柱层析分离,干燥后得2.1 g 褐色粉末,产率为63%。

1.2 ABCPDT的物性及结构表征

ABCPDT是一种棕褐色的粉末状固体,微溶于水,易溶于乙醇、丙酮等有机溶剂。熔点为144~145 °C。

收稿日期: 2004-09-01; 修订日期: 2005-02-23

基金项目: 浙江丽水学院重点课题(KZ04006)

作者简介: 郑云法(1954-),男,浙江缙云人,教授,从事有机合成及分析测试研究。

按合成产物的分子式计算各元素的理论值($w/\%$)并与测定值($w/\%$)比较,两值相符(括号内为理论值):C 53.36(53.54),H 3.39(3.41),N 21.89(22.05)。红外光谱结果(KBr 压片):3 421 cm^{-1} 处,表明为—NH—伸 缩 振 动 吸 收;1 600 cm^{-1} 、1 507 cm^{-1} 处,表明为苯环骨架振动吸收;1 413 cm^{-1} 处,表明为不对称的—N = N—伸 缩 振 动 吸 收;1 438 cm^{-1} 处,表明为杂环上—C—N—的伸 缩 振 动 吸 收。试剂的分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_6\text{Cl}$,分子量为 336.5。

1.3 仪器和主要试剂

pHS-3B 型酸度计(上海雷磁仪器厂);722 型分光光度计(上海精密仪器有限公司);0.4 g/L ABCPDT 的无水乙醇溶液; Ni^{2+} 标准溶液按一般方法配制,储备液 1.000 g/L(0.5 mol/L HNO_3 介质),工作液 5 mg/L; pH 10.5 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{NaOH}$ 缓冲溶液, pH 值用酸度计校正; $\varphi=2\%$ 的表面活性剂 OP-40、TX-100、Tween-80、NP-10、SDBS、SLS、OP、NP-40 的水溶液;其它试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

1.4 实验方法

移取一定量的 Ni^{2+} 标准溶液[$m(\text{Ni}^{2+}) \leq 10 \mu\text{g}$]于 25 mL 容量瓶中,依次加入 3.5 mL $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{NaOH}$ 缓冲溶液(pH 10.5),1.0 mL $\varphi=2\%$ 的表面活性剂 OP,1.0 mL 0.4 g/L 的 ABCPDT 无水乙醇溶液,以水定容,摇匀后放置 20 min,用 1 cm 比色皿在 540 nm 处以试剂空白为参比溶液,测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 配合物的吸收光谱

在表面活性剂 OP 存在的碱性条件(pH 10.5)下, ABCPDT 的最大吸收峰在 440 nm,于相同条件下,该试剂与 Ni^{2+} 形成红色配合物,配合物的最大吸收峰在 540 nm 处, $\Delta\lambda=100 \text{ nm}$ 。吸收光谱曲线见图 1。

2.2 酸度及缓冲溶液用量的影响

考察了 pH 值在 7~14 时, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{NaOH}$ 缓冲体系中 ABCPDT 与 Ni^{2+} 的显色反应。结果表明,最佳 pH 值为 10.0~11.0,且最佳缓冲溶液用量为 3.0~5.0 mL。本实验选用 pH 10.5 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{NaOH}$ 缓冲溶液 3.5 mL 控制体系的酸度。

2.3 表面活性剂的选择及用量

考察了表面活性剂对该方法灵敏度的影响,结

果表明,不加表面活性剂时体系混浊;在表面活性剂存在下体系清晰,离子型表面活性剂 SDBS、SLS 的显色反应灵敏度不如非离子型表面活性剂;非离子型表面活性剂 TX-100、OP、Tween-80、NP-40、OP-40、NP-10 等均可起增溶增敏作用,以 OP 效果最佳(表 1)。 $\varphi=2\%$ 的 OP 最佳用量为 0.5~1.5 mL,本实验选用 $\varphi=2\%$ 的 OP 1.0 mL。

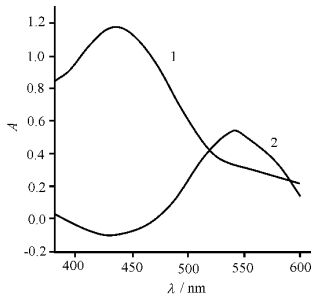


图1 吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra
1—ABCPDT + OP, H_2O 作参比; 2—ABCPDT + OP + $200 \mu\text{g/L Ni}^{2+}$, 试剂空白作参比, A 为吸光度。

表1 不同表面活性剂的影响^①

Table 1 Effect of different surface active reagents on Ni determination

表面活性剂	A	表面活性剂	A
SDBS	0.057	OP-40	0.339
SLS	0.012	NP-40	0.253
OP	0.369	TX-100	0.346
Tween-80	0.279	NP-10	0.224

① 实验中 $m(\text{Ni})=5 \mu\text{g}$, A 为吸光度。

2.4 ABCPDT 的用量

对 $5 \mu\text{g Ni}^{2+}$, 考察了不同用量显色剂对显色反应的影响。结果表明,0.4 g/L 的 ABCPDT 无水乙醇溶液用量为 0.5~1.5 mL 时,配合物的吸光度最大且稳定。实验取 0.4 g/L 的 ABCPDT 无水乙醇溶液 1.0 mL。

2.5 配合物的组成及稳定性

在本实验条件下,用直线法和平衡移动法测定配合物的配合比为 $n_{\text{Ni}^{2+}}:n_{\text{ABCPDT}}=1:3$ 。配合物的吸光度在 15 min 以内即可达到最大值,且在室温下至少可稳定 4 h。

2.6 工作曲线

取不同量的 Ni^{2+} 标准溶液,按实验方法绘制

工作曲线。结果表明,在 25 mL 溶液中, Ni^{2+} 的质量浓度在 0 ~ 480 $\mu\text{g/L}$ 符合比尔定律,其回归方程为: $A=0.0769 C+0.0115$ (C 为每 25 mL 的微克数),相关系数 $r=0.9997$ 。计算表观摩尔吸光系数为 $1.62 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.7 共存离子的影响

在 25 mL 容量瓶中测定 5 μg 的 Ni^{2+} ,误差范围在 $\pm 5\%$ 以内时,NaF、草酸钠和硫脲大量存在($>20 \text{ mg}$)时对测定结果无影响,其他常见离子的共存允许量如下(以 μg 计): K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 大于 1 000(未做上限), Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 800, $\text{Al}(\text{III})$ 300, Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 100, Hg^{2+} 5, Cu^{2+} 8, Ag^+ 15, Co^{2+} 10, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 4。以 20 mg NaF、20 mg 草酸钠和 20 mg 硫脲作为混合掩蔽剂时可容许 Fe^{3+} 300, Cd^{2+} 8, Hg^{2+} 10, Zn^{2+} 12, Cu^{2+} 、 Co^{2+} 15 μg 共存。

3 样品分析

准确称取 0.1 g 合金于 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 浓 HCl 加热溶解,并蒸发至近干,加 NH_4Cl 0.5 g,搅拌,加浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 5 mL, $\varphi=30\%$ 的 H_2O_2 3~5 滴,低温加热煮沸 5 min,冷却过滤,滤液定容于 250 mL 容量瓶中。准确移取 1 mL 上述溶液于 25 mL 容量瓶中,加入混合掩蔽剂后按实验方法测定 Ni^{2+} 的含量。结果见表 2。

表 2 样品中镍含量的测定结果

Table 2 Determination results of nickel in samples

样品①	$w(\text{Ni}^{2+})/\%$					RSD/%
	标准值	测定值			平均值	
合金铸铁 1#	1.19	1.17	1.18	1.21	1.19	1.6
		1.20	1.17	1.21		
合金铸铁 2#	1.29	1.27	1.28	1.30	1.28	1.4
		1.26	1.31	1.28		

① 购于山东冶金研究院(部级标样)。

4 参考文献

[1] 龚楚儒. 杂环三氮烯试剂的类型和应用及其进展[J]. 湖北师范学院学报(自然科学版). 2001, 14(1):71—76.

[2] 郭启华,周勇义,邹洪,等. 三氮烯类试剂在光度分析中的应用进展[J]. 冶金分析. 2003,23(1):20—26.

[3] 张春牛,杨明华,郑云法. 1-(2-羟基-5-硝基苯基)-重氮氨基偶氮苯与汞的显色反应[J]. 化学研究与应用. 2003,15(3):405—406.

[4] 汪朝存,哈成勇. 2-吡啶重氮氨基偶氮苯与镉(Ⅱ)的显色反应及其应用[J]. 分析化学. 1998,26(10):1260—1263.

[5] 金谷,江万权,朱玉瑞,等. 1-(偶氮苯)-3-(2-吡啶)-三氮烯与镍的显色反应的研究[J]. 分析试验室. 1998,17(1):23—25.

[6] 张春牛,郑云法,王智敏. 6-硝基-2-苯并噻唑重氮氨基偶氮苯的合成及与镍的显色反应[J]. 冶金分析. 2004,24(2):16—18.

Synthesis of 1-Azobenzene-3-(5-Chloro-2-Pyridyl)-Triazene and Its Color Reaction with Nickel

ZHENG Yun-fa,ZHANG Chun-niu,GU Yong-bing

(Department of Chemistry, Lishui University, Lishui Zhejiang 323000, China)

Abstract: 1-azobenzene-3-(5-chloro-2-pyridyl)-triazene (ABCPDT) as a chromogenic reagent was synthesized and its color reaction with nickel was investigated. In the buffer solution of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ (pH 10.5) and with the existence of surface active agent of OP, 1-azobenzene-3-(5-chloro-2-pyridyl)-triazene reacts with nickel to form a red complex with molar ratio of $\text{Ni}^{2+}:\text{ABCPDT}=1:3$. The absorption maximum of the complex lies at 540 nm with an apparent molar absorptivity of $1.62 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The Beer's law is well obeyed in the range of 0 ~ 480 $\mu\text{g/L}$ of nickel. The method has been applied to the direct determination of nickel in alloy with satisfactory results and precision of less than 2% RSD($n=6$).

Key words: 1-azobenzene-3-(5-chloro-2-pyridyl)-triazene; nickel; spectrophotometry