

文章编号: 0254-5357(2006)04-0341-04

1-(4-硝基苯基)-3-(3,5-二溴吡啶)三氮烯的合成及其与镍的显色反应

王智敏, 申屠超, 金建忠

(浙江树人大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310015)

摘要: 合成了1-(4-硝基苯基)-3-(3,5-二溴吡啶)三氮烯(NPDBPDT), 并研究了NPD-BPDT与镍的显色反应。在pH 10.0的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -NaOH缓冲溶液介质中, 表面活性剂Triton X-100存在下, 镍与试剂生成摩尔比为1:4的络合物在470 nm处有最大正吸收峰, 表观摩尔吸光系数为 $1.02 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; 在540 nm处有最大负吸收峰, 表观摩尔吸光系数为 $1.15 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; 以540 nm为参比波长、470 nm为测量波长进行双波长测定, 表观摩尔吸光系数为 $2.17 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。镍含量在0~480 $\mu\text{g/L}$ 内符合比尔定律。方法用于合金样品中镍的测定, 结果与原子吸收法相符, 加标回收率为98.0%~102.0%; 精密度小于5% (RSD, $n=6$)。

关键词: 1-(4-硝基苯基)-3-(3,5-二溴吡啶)三氮烯; 合成; 镍; 双波长分光光度法
中图分类号: O657.32; O614.813 **文献标识码:** A

Synthesis of 1-(4-Nitrophenyl)-3-(3,5-Dibromopyridyl)-Triazene and Its Chromatogenic Reaction with Nickel(II)

WANG Zhi-min, SHEN-TU Chao, JIN Jian-zhong

(College of Biology and Environment, Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015, China)

Abstract: The synthesis of a new reagent 1-(4-nitrophenyl)-3-(3,5-dibromopyridyl)-triazene (NPDBPDT) and its chromatogenic reaction with nickel(II) were reported in this paper. In the buffer solution of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -NaOH (pH = 10.0) and in the presence of surface active agent of Triton X-100, nickel reacts with the chromogenic reagent to form a complex with the molar ratio of 1 : 4. This compound has a positive peak at 470 nm with an apparent molar absorptivity of $1.02 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ and a negative peak at 540 nm with an apparent molar absorptivity of $1.15 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The apparent molar absorptivity is $2.17 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ using dual-wavelength spectrophotometric measurement with the reference wavelength at 540 nm and measurement wavelength at 470 nm. Beer's law is obeyed in the range of 0 ~ 480 $\mu\text{g/L}$ for Ni(II). The method has been applied to the determination of Ni(II) in practical samples and the results are in agreement with those provided by AAS. The recoveries of the method are 98.0% ~ 102.0% with precision of less than 5% RSD ($n=6$).

Key words: 1-(4-nitrophenyl)-3-(3,5-dibromopyridyl)-triazene; synthesis; nickel; double-wavelength spectrophotometry

收稿日期: 2005-12-13; 修订日期: 2006-04-01

基金项目: 浙江树人大学重点资助课题项目(2005A11001)

作者简介: 王智敏(1965-), 男, 浙江青田人, 理学硕士, 高级实验师, 主要从事分析化学方法研究。

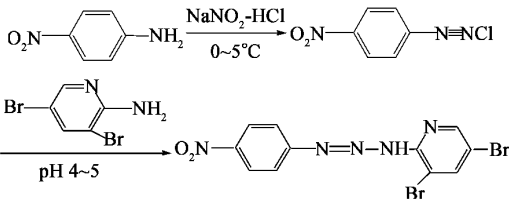
E-mail: wangzhimin001@ yahoo. com. cn.

三氮烯试剂是测定第IB、IIB族金属离子的优良试剂,对这类试剂的合成和应用报道较多^[1-5];但对含杂环的三氮烯试剂的研究报道较少^[6-7]。本文利用新合成的试剂1-(4-硝基苯基)-3-(3,5-二溴吡啶)三氮烯(NPDBPDT)对镍的显色反应进行了研究。在Triton X-100存在下,该试剂与镍形成的配合物在470 nm和540 nm处存在正、负两个吸收峰,可用470 nm(波峰)和540 nm(波谷)双波长叠加的方法^[8-12]测定Ni(II),灵敏度较单波长提高一倍多,且选择性较好。

1 NPDBPDT的合成

1.1 合成路线

NPDBPDT的合成反应如下:



1.2 合成方法和步骤

1.2.1 重氮化

称取1.38 g(0.01 mol)对硝基苯胺溶于20 mL 6 mol/L HCl中,冰浴冷却至0℃左右。在0~5℃条件下缓慢加入冷却至2℃以下的0.01 mol NaNO₂溶液(0.7 g NaNO₂溶于5 mL水)5 mL,缓慢搅拌,使其在0~5℃反应2 h,得澄清的重氮盐溶液。

1.2.2 偶合

称取2.52 g(0.01 mol)2-氨基-3,5-二溴吡啶溶于20 mL丙酮中,冷却后缓慢加至上述重氮盐溶液中,并用100 g/L Na₂CO₃溶液调节pH至4~5,在5℃以下反应2 h。调节pH至中性,再升温至10~15℃,继续反应1 h。然后将其倾入大量冰水中,有大量黄褐色沉淀生成。静置过夜,抽滤即得黄褐色粉末的粗产品。

1.2.3 分离和提纯

粗产品先用水洗几次,再用丙酮和乙醇混合溶液($\varphi_{\text{丙酮}}:\varphi_{\text{乙醇}}=2:1$)重结晶两次,60~70℃下干燥得纯品。熔点184~185℃。

1.3 NPDBPDT的物性及结构表征

按合成产物的分子式计算各元素的理论值($w_{\text{理论}}/\%$)和测定值($w_{\text{测定}}/\%$),两者相符(括号内为理论值):C 32.70(32.92)、H 1.82(1.75)、

N 17.53(17.46)。红外光谱测试(KBr压片):3421 cm⁻¹处,表明为—NH—伸缩振动吸收;1600、1507 cm⁻¹处,苯环骨架振动吸收;1413 cm⁻¹处,表明为不对称的—N=N—伸缩振动吸收;1338 cm⁻¹处,表明为NO₂伸缩振动吸收;1438 cm⁻¹处,表明为杂环上—C—N—的振动吸收;证明合成产物确实是NPDBPDT,其分子式为:C₁₁H₇N₅O₂Br₂,摩尔式量为401.0。NPDBPDT是一种黄褐色的粉末状固体,微溶于水,易溶于乙醇、丙酮等极性有机溶剂。

2 实验部分

2.1 仪器和主要试剂

722S型分光光度计(上海分析仪器总厂);pHS-3B型精密pH计(上海雷磁仪器厂)。

NPDBPDT溶液:0.2 g/L无水乙醇溶液;Ni(II)标准溶液:按常规方法配制,储备液1.000 g/L,工作液10 mg/L;Triton X-100、Tween-80、TX-15、OP、OP-40、NP-10、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)、溴化十六烷基吡啶(CPB)溶液均为20 g/L;pH 10.0的Na₂B₄O₇-NaOH缓冲溶液:配制后经酸度计校正pH值。

其他试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

2.2 实验方法

于25 mL容量瓶中,依次加入一定量的Ni(II)标准溶液(不大于12 μg)、Na₂B₄O₇-NaOH缓冲溶液(pH 10.0)3.5 mL、20 g/L Triton X-100溶液1.0 mL、0.2 g/L NPDBPDT-乙醇溶液1.0 mL,用水定容,摇匀,室温发色20 min后,分别于470 nm和540 nm处,用1 cm比色皿,以试剂参比测定吸光度。Ni(II)的总吸光度 $A_{\text{Ni}}=A_{470\text{ nm}}-A_{540\text{ nm}}$ 。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

在实验条件下,试剂与镍形成络合物,吸收光谱如图1所示。由图1可见,在470 nm处有一最大正吸收峰;540 nm处有一最大负吸收峰。试剂的最大吸收峰在530 nm。

3.2 酸度的影响

试验了不同pH对显色体系的影响,结果表明,酸度对显色反应有影响。由表1可见,pH为9.5~11.0时,吸光度最大且稳定。本实验选用pH 10.0的Na₂B₄O₇-NaOH缓冲溶液3.5 mL。

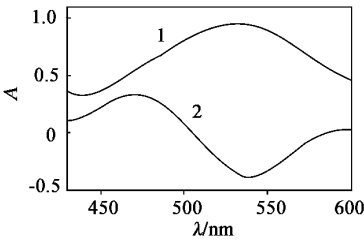


图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of the complex and reagent
1—NPDBPDT + Triton X-100 (水作参比); 2—Ni(Ⅱ) + NPDBPDT + Triton X-100 (NPDBPDT + Triton X-100 作参比);
 $m[\text{Ni(Ⅱ)}]=5\text{ }\mu\text{g}$; A 为吸光度。

表 1 体系 pH 值对 Ni(Ⅱ)测定的影响^①

Table 1 Effect of pH value on Ni(Ⅱ) determination

pH	A	pH	A
7.5	0.634	10.5	0.733
8.0	0.672	11.0	0.728
8.5	0.703	11.5	0.714
9.0	0.718	12.0	0.701
9.5	0.731	12.5	0.681
10.0	0.736		

① $m[\text{Ni(Ⅱ)}]=5\text{ }\mu\text{g}$; A 为吸光度。

3.3 显色剂用量的影响

试验了不同显色剂用量对显色体系的影响。对 5 μg Ni(Ⅱ)、0.2 g/L NPDBPDT 溶液 0.5~1.5 mL,络合物吸光度最大且稳定。本实验选用显色剂 NPDBPDT 溶液 1.0 mL。

3.4 表面活性剂的选择及用量

不加表面活性剂时,体系混浊;试验了等量的 Triton X-100、Tween-80、OP、OP-40、NP-10、TX-15、CTMAB、SDBS、CPB 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 CTMAB、SDBS 和 CPB 对体系有增溶作用;而非离子型表面活性剂对体系都有增溶增敏作用,且以 Triton X-100 增敏作用最强。20 g/L Triton X-100 溶液用量为 0.5~2.0 mL,吸光度最大且基本不变。本实验选用 Triton X-100 溶液 1.0 mL。

3.5 络合物的组成及稳定性

在上述条件下,采用平衡移动法和直线法测定络合物中摩尔比组成为 $n_{\text{Ni}}:n_{\text{NPDBPDT}}=1:4$ 。室温下,络合物的吸光度在 15 min 以内可以达到最大值,并至少稳定 5 h 以上。

3.6 工作曲线

取不同量的 Ni(Ⅱ)标准溶液,按实验方法绘制工作曲线,分别在 470 nm 和 540 nm 处进行单波

长测定,表观摩尔吸光系数分别为 $1.02\times10^5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $1.15\times10^5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。其回归方程为[C 为 25 mL Ni(Ⅱ)的量, μg]:波长 470 nm 处, $A_{470\text{ nm}}=0.0698C-0.0019$,相关系数为 0.9996;540 nm 处, $A_{540\text{ nm}}=0.0768C+0.0048$,相关系数为 0.9997。以 540 nm 为参比波长、470 nm 为测量波长进行双峰双波长测量,其表观摩尔吸光系数为 $2.17\times10^5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$,Ni 含量在 0~480 mg/L 符合比尔定律。

3.7 共存离子的影响

在 25 mL 容量瓶中测定 5 μg Ni(Ⅱ),相对误差在 $\pm 5\%$ 时,以下离子不干扰测定(以 μg 计): Na^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 Br^- 、 F^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、三乙醇胺、硫代硫酸钠 5×10^4 ; SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 1×10^3 ;可允许 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 500, Pb^{2+} 、 Fe^{2+} 50, Cu^{2+} 10, Hg^{2+} 、 Co^{2+} 8, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 5。加入 20 mg NaF-三乙醇胺和硫代硫酸钠作混合掩蔽剂时,可以允许 Pb^{2+} 、 Fe^{2+} 100; Cu^{2+} 25; Hg^{2+} 、 Co^{2+} 20; Zn^{2+} 15; Cd^{2+} 10 存在。

4 样品分析

4.1 镁合金样品中镍的测定

称取 0.1000 g 镁合金于 100 mL 烧杯中,加入 6 mol/L HCl 20 mL,待剧烈反应停止后滴加 3~5 滴 H_2O_2 ,小心加热溶解并蒸发至近干。残渣以适量 0.1 mol/L HCl 溶解,在溶液中滴加 7 mol/L $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 至出现大量沉淀后,再过量几滴。将浊液转入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度摇匀,干过滤。移取 2.0 mL 试液于 25 mL 容量瓶中,加入 3 mL 混合掩蔽剂,以下按实验方法进行。分析结果见表 2。

4.2 铝合金样品中镍的测定

称取 0.1000 g 铝合金于 100 mL 烧杯中,加入 6 mol/L HCl 10 mL 加热溶解并滴加几滴 H_2O_2 ,待溶液清亮后加 50 mL 水,再滴加 7 mol/L $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中和至生成大量白色沉淀,并缓慢过量滴加几滴 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$,再将浊液转入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,干过滤。移取 1.0 mL 试液于 25 mL 容量瓶中,加入 3 mL 混合掩蔽剂,以下按实验方法进行。分析结果见表 2。

4.3 回收率和精密度

在样品溶液中加入 5.00 μg Ni(Ⅱ),按实验方法操作。由表 2 可见, Ni(Ⅱ)的回收率为 98.0%~102.0%。对镁合金和铝合金样品 6 次测定的相对标准偏差(RSD)均小于 5%。

表 2 精密度和回收率试验^①
Table 2 Precision and recovery tests of the method

样品	精密度试验						标准加入回收试验					
	$w(\text{Ni})/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$					RSD/%	$m(\text{Ni})/\mu\text{g}$					回收率 $R/\%$
	AAS 法	本法单次测定值			$\bar{x}$		镍含量	加入量	本法单次测定值			
镁合金	1.26	1.21	1.26	1.24	1.25	2.8	2.50	5.00	7.49	7.47	7.60	98.2 ~ 102.0
		1.22	1.31	1.25					7.53	7.41	7.59	
铝合金	2.43	2.42	2.38	2.41	2.43	1.5	2.43	5.00	7.48	7.33	7.36	98.0 ~ 101.4
		2.44	2.43	2.49					7.50	7.43	7.45	

① 经 AAS 法测定,样品中干扰离子的含量都在允许范围以内。

5 参考文献

[1] 王智敏,杨明华,沈素眉,等.1-(2,6-二溴-4-硝基苯)-3-(4-硝基苯)-三氮烯光度法测定铜[J].岩矿测试,2002,21(2):158-160.

[2] 张春牛,杨明华,郑云法,等.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.

[3] 龚楚儒,杨明华,胡宗球,等.新试剂(2,6-二氯-4-硝基苯)-3-(4-硝基苯)-三氮烯的合成及其与汞的显色反应研究[J].理化检验:化学分册,2000,36(12):551.

[4] 冯泳兰,邝代治.新试剂1-(2-羟基-3,5-二硝基苯基)-3-[4-(苯基偶氮)苯基]-三氮烯的合成及与季铵盐型阳离子表面活性剂的显色反应[J].分析化学,1999,27(7):836-840.

[5] 方国臻,潘教麦.邻羟基苯基重氮氨基偶氮苯与季铵盐型表面活性剂显色反应的究及应用[J].理化检验:化学分册,2000,36(1):3-4.

[6] 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.

[7] 龚楚儒,杨明华,金传明,等.1-偶氮苯基-3-(5-硝基-2-吡啶)-三氮烯与镉的显色反应及其应用[J].分析化学,2001,29(2):246.

[8] 余协瑜,贾云,邱会东.偶氮氯膦-mK 双波长分光光度法测定硅石中的钛[J].岩矿测试,2004,23(3):191-193.

[9] 徐红,刘绍璞,罗红群.利用夜蓝-亚硝酸根反应以双波长叠加分光光度法测定微量亚硝酸根[J].分析化学,2002,30(5):637.

[10] 张小玲,孙家娟,鲁亚妮,等.双波长叠加2-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺分光光度法同时测定铈和钡的研究[J].冶金分析,2001,21(4):23-25.

[11] 张春牛,郑云法,顾勇冰.1-(4-硝基苯基)-3-(5-溴-吡啶)-三氮烯的合成及其与铜的显色反应[J].海南师范学院学报:自然科学版,2005,18(1):63-65.

[12] 张春牛,郑云法,顾勇冰,等.1-(4-硝基苯基)-3-(5-溴吡啶)-三氮烯的合成及其与镉(Ⅱ)离子的显色反应[J].化学研究,2005,16(1):87-98.

仪器信息网“新品发布”栏目全新改版

经过仪器信息网编辑部、技术部工作人员近一个月的紧张筹备,全新改版后的“新品发布”栏目(<http://www.instrument.com.cn/newproduct/>)终于和大家见面了。

本次改版主要有以下几个特色:

- 1.增加了智能搜索功能。访问者可根据“上市时间”、“仪器类别”、“仪器产地”进行任意组合的新品搜索;
- 2.在栏目中增加了“新品动态”板块。该板块将及时报道全球乃至中国市场的最新仪器信息;
- 3.增加了“上月十大热门新品排行榜”。栏目中的新品仪器将按照各自上月的3i指数进行排序,前十名进入当月榜单。本排行榜每月更新一次。

欢迎广大网友访问本栏目,并请网上仪器展(www.netshow.com.cn)各参展厂商踊跃在后台申报相关新品。

仪器信息网(供稿)