

新显色剂对偶氮苯重氮氨基偶氮硝基苯与镉显色反应研究

江万权, 张峰, 戚帮华, 朱玉瑞

(中国科技大学 化学系, 合肥 230026)

摘 要: 报道了显色剂对偶氮苯重氮氨基偶氮硝基苯 (ADAANB) 在表面活性剂 Tween-80 和四硼酸钠介质中与镉的灵敏显色反应。在 pH9.8 溶液中, ADAANB 最大吸收为 455nm, 其与镉生成的紫红色配合物最大吸收波长为 566 nm, 表观摩尔吸光系数为 $1.5 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 镉含量在 0~16 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内符合比尔定律。方法可用于废水中痕量镉的测定。

关键词: 吸光光度法; 对偶氮苯重氮氨基偶氮硝基苯; 镉

吸光光度法作为一种简单快速的分析方法, 使测定合金和废水中镉的常用方法, 方法的选择性和灵敏度主要取决于所选择的显色剂及显色体系^[1-3]。三氮烯类试剂在光度分析中具有广泛应用, 主要用于镉、汞、镍等的测定。此类试剂的测定条件和灵敏度的显著变化主要与金属离子、显色剂和表面活性剂构成的共轭体系有关。因此, 在显色剂中引进适当的取代基是合成新试剂的重要途径之一, 而体系中辅助配体和表面活性剂的引入, 不仅起到增溶作用, 还可以改善测定条件, 提高灵敏度。为此, 作者合成了含有四个苯环的一种新显色剂对偶氮苯重氮氨基偶氮硝基苯, 通过增大共轭体系提高灵敏度; 并研究不同取代基对显色体系灵敏度及稳定性的影响; 在表面活性剂存在下, 在四硼酸钠碱性介质中与镉显色反应的条件及共存离子干扰等因素。结果表明, 非离子表面活性剂 Tween-80 对镉的显色反应有良好的增溶增敏效果。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

TU-1901 双光束 UV-VIS 分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司), pHs-3 型酸度计; 镉标准溶液: $1.0\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 称取 99.99% 的镉粉 0.1000g, 用盐酸 (1+1) 10mL 溶解, 定容 100mL, 试验时稀释成 $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 工作液。

对偶氮苯重氮氨基偶氮硝基苯溶液 (ADAANB): $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ N,N-二甲基甲酰胺溶液 (DMF)。

缓冲溶液: $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液, 用 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 NaOH 溶液调至所需 pH, 用酸度计校准 pH。

混合掩蔽剂: 将 0.1 g KCN 溶解到 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液 100mL 中, 再加入酒石酸钠 5g。

甲醛溶液：2%（体积分数）

试剂均为分析纯，水为蒸馏水。

1.2 试剂的合成

1.2.1 将对氨基偶氮苯 2g 在冰水浴下慢慢溶入 6mL 浓盐酸中，冷却至 0℃。

1.2.2 冰水浴下将 NaNO_2 0.8 g 慢慢加入到 4 mL 浓硫酸中，全部加完后，冷却至 0℃。

1.2.3 冰水浴下将 1.2.2 的产物加入到 1.2.1 中，充分搅拌，0~10℃下放置 3 h。

1.2.4 将 1.2.3 的产物倾入盛有冰水混合物 200mL 的大烧杯中（若有不溶物，在冰存在下过滤除去），用 $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液调节 pH 至 4-5，立即将溶有对氨基偶氮硝基苯的丙酮溶液慢慢加入到重氮盐中，在冰水浴下搅拌一夜，抽滤得到产物。再用 DMF 重结晶 2 次，即可得红褐色的最后产物。

1.2.5 该试剂的分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_2$ ，分子量为 450.50。试剂元素分析结果，实测值（质量分数，理论值）：C63.76（63.98），H4.12（4.04），N24.93（24.88）。红外光谱（KBr 压片）：3418 cm^{-1} 处有 =NH 吸收峰，1599 cm^{-1} 和 1505 cm^{-1} 处有苯环两个特征吸收峰，1306 cm^{-1} 处有 -NO₂ 伸缩振动吸收峰。

1.3 试剂性质

该试剂为红褐色固体粉末，难溶于水，微溶于乙醇，易溶于丙酮、DMF。试剂在不同 pH 溶液中呈现不同颜色，pH<12 为亮黄色，pH12-14 为橙红色，pH>14 为紫红色，强碱中呈蓝紫色。

1.4 试验方法

移取相当于 16 μgCd^{2+} 的标准溶液于 25.0mL 容量瓶中，加入 pH9.8 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_8$ 缓冲溶液 4mL，50 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Tween-80 溶液 2mL，0.2 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ADAANB 溶液 2.5mL，用水稀释至刻度，摇匀。在 566nm 波长处用 1cm 比色皿测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

ADAANB 溶液呈现红色，最大吸收波长 455nm。在 Tween-80 表面活性剂存在下，试剂与镉生成紫红色配位物，最大吸收波长 566nm，对比度 $\Delta \lambda$ 达 111 nm。吸收光谱见图 1。

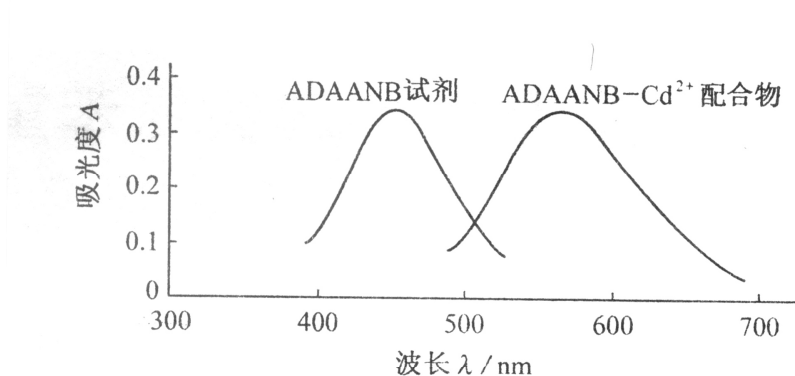


图 1 试剂和配合物吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of ADAANB and its complex with cadmium(II)

2.2 显色酸度和缓冲溶液用量

按试验方法, 仅改变缓冲溶液的 pH。结果表明, 溶液 pH 在 9.4-10.2 范围内, 配位物吸光度最大且稳定不变, 试验选用 pH 9.8。缓冲溶液用量大于 2mL 时, 络合物吸光度最大且恒定不变, 试验选用 4mL。

2.3 表面活性剂的选择与用量

试验表明, 当不加入表面活性剂时, 体系不显色。阴离子和阳离子表面活性剂对体系的增溶增敏效果不明显, 而非离子表面活性剂对本显色体系均有良好的增溶增敏作用。这可能是加入非离子表面活性剂后, 形成了三元配合物。试验了几种非离子表面活性剂, 如 Tween-80、Triton-100、OP-10 对显色体系的影响, 以 Tween-80 的增溶增敏作用为最佳。50 g · L⁻¹ Tween-80 溶液用量在 1-3mL 范围内, 吸光度最大且稳定不变, 试验选用 2 mL。

2.4 显色剂用量、试剂加入顺序及络合物稳定性

试验表明, 0.2 g · L⁻¹ ADAANB 溶液用量在 2-4 mL 范围内, 吸光度最大且稳定不变, 试验选用 2.5mL。改变试剂加入顺序, 不影响配合物的生成及稳定性, 室温时, 镉与 ADAANB 反应需 5min 可达最大值, 该体系至少 6h 吸光度稳定不变。

2.5 共存离子的影响

测定 10 μg Cd²⁺, 相对标准误差小于 ±5% 时, 下列离子不干扰 (以 mg 计): Na⁺、Cl⁻、Br⁻、F⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻、酒石酸根、SCN⁻ (5), Ca²⁺ (2)、Ba²⁺、Cr⁶⁺、Mn²⁺ (1), Pb²⁺ (0.2), La³⁺、硫脲 (0.05), Ga³⁺、NH₄⁺ (0.02), Co²⁺、Zn²⁺ (0.01); 而 Ni²⁺、Ag⁺、Hg²⁺、Cu²⁺、Tl³⁺、Fe³⁺、Pb²⁺等量时有干扰。

2.6 符合比尔定律范围

按照试验方法，分别在 25.0mL 容量瓶中加入一定量的镉标准溶液，试验表明，镉含量在 0-16 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内遵守比尔定律。标准曲线方程为

$$y = 0.0548x + 0.006, \quad \gamma = 0.9993, \quad \text{表观摩尔吸光系数为 } 1.5 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

2.7 与以其它光度法测镉试剂的比较

合成的显色剂对偶氮苯重氮氨基偶氮硝基苯（ADAANB）作为新的三氮烯类显色剂，使光度法测定镉的最灵敏试剂之一。几种三氮烯类试剂吸光光度法测定镉的方法比较见表 1。

表 1 三氮烯类试剂测定镉的吸光光度法比较

试剂	测定介质	测定波长 (nm)	线性范围 ($\mu\text{g}/25\text{mL}$)	ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	参考 文献
Cadion(对偶氮苯重氮氨基偶氮硝基苯)	NaOH, Triton-100	480	0-8	1.19×10^5	7
New Cadion (对苯磺酸苯重氮氨基偶氮硝基苯)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Triton-100	525	0-4	1.83×10^5	8
DBKAA (4-硝基-4, 6-二溴-2-羧基苯基重氮氨基偶氮苯)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Triton-100	580	0-6	1.74×10^5	4
DAPAA (4, 10-偶氮苯重氮氨基苯基苯肿酸)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Triton-100	520	0-12.5	1.20×10^5	9
BBDAB (4, 4-二偶氮苯重氮氨基偶氮苯)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Tween -80	546	0-12	1.90×10^5	10
CCDDAA (2-氯-5-羧基苯重氮氨基偶氮苯)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Tween -80	485	0-10	1.24×10^5	11
ADAAS(对偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸)	$\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$, Triton-100	532	0-12	2.02×10^5	12
Cadion Py(2-吡啶重氮氨基偶氮偶氮苯)	$\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$, Triton-100	530	0-12	1.92×10^5	13
ADAANB(对偶氮苯重氮氨基偶氮硝基苯)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Tween -80	566	0-16	1.50×10^5	本法

2.8 样品分析

移取不大于 16 μg 含 Cd^{2+} 的水样于 25.0mL 容量瓶中，加入 pH9.8 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

缓冲溶液 2mL , 50 g · L⁻¹Tween-80 溶液 2mL, 0.2 g · L⁻¹ADAANB 溶液 2.5mL , 混合掩蔽剂 1.0 mL , 混合均匀。5min 后, 加入解蔽剂 1.0 mL, 用水稀释至刻度, 摇匀。在 566nm 波长处, 用 1cm 比色皿测其吸光度。同时制作工作曲线, 测定结果见表 2。。分析结果与石墨炉原子吸收光谱法结果基本一致。

表 2 水样测定结果 (n=6)

样品	加入量/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	测得总量/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	回收率/%	AAS 法/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
湖水	0.0, 0.400	0.0, 0.390	97.5	未检出, 0.398
合成水样	0.0, 0.150	0.160, 0.300	93.3	0.151, 0.300
工业废水	0.0, 0.200	0.220, 0.410	95.0	0.215, 0.415

注: 1) 合成水样组分 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 为: Cd^{2+} (0.15), Na^{+} (15), Ni^{2+} (1), Fe^{3+} (0.5), Ca^{2+} (1), Cu^{2+} (0.15), Cl^{-} (16.6), SO_4^{2-} (12.2)。

参考文献:

[1]曹诗倜, 李旭. 三氮烯类试剂在光度分析中的应用[J]. 分析试验室, 1987, 6 (4): 26

[2] 曹诗倜. 一些有机试剂及其应用研究[J]. 分析科学学报, 1996, 12 (2): 168

[3]Prasada Rao T,Reddy M L P,Ramalingom Pillai A. Application of Ternary and Multicomponent Complexes to Spectrophotometric and Spectrofluorimetric Analysis of Inorganics [J].Talanta,1998,46:756.

[4]韩秀玲, 吴斌才. 新三氮烯类显色剂 DBKDAAN 的合成及其与镉的显色反应研究[J]. 化学试剂, 1996, 18 (4): 229

[5]陈婉如, 杨佛峰, 杨俐苹等. 新汞试剂邻甲氧基苯基重氮氨基偶氮苯的合成及其光度性能的研究[J]. 化学试剂, 1990, 12 (4): 215

[6]江万权, 朱玉瑞, 金谷等. 对偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸分光光度法测定水和土壤中的痕量镍[J]. 分析化学, 1994, 22 (12): 1259

[7]Hsu C G, Hu C S, Jing J.H. Spectrophotometric Determination of Cadmium with Cadion [J].Talanta,1980,27:676.

[8]魏复盛,滕恩江,李前荣等. 新镉试剂双波长分光光度法测定 ppb 级痕量镉. [J]. 分析化学, 1985, 13 (10): 762

[9] 金谷, 朱玉瑞, 张宝忠等. 4, 10-偶氮苯重氮氨基苯磺酸分光光度法测定镉研

究[J]. 分析化学, 1989, 17: 875

[10]Wei F S, Jiang W Q, Teng E J, et al. Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Cadmium in with BBDAB [J].Anal Letters,1990,23(12):1193.

[11]樊学忠, 刘志平, 聂天明. 新显色剂 2-氯-5-羧基苯重氮氨基偶氮苯的合成及与镉显色反应的研究[J]. 分析试验室, 1994, 13 (6): 39

[12]Jing W Q, Zhu Y R, Teng E J, et al. Synthesis of ADAAS and its Application for Spectrophotometric Determination of Cadmium[J].Anal Letters,1992,25(2):331.

[13]Zhu Yu-Rui, Wang Chao-Cun, Chen Jun, et al. Spectrophotometric Determination of Cadmium by Chromogenic Reagent 2-Pyridine-iazonaminobenzene in the Pressue of Triton X-100. [J].Analyst,1995,120(12):2853.

