

1-偶氮苯-3-(6-甲氧基-2-苯并噻唑)-三氮烯的合成及用于汞的光度测定

王文革, 赵书林*, 李舒婷

(广西师范大学 化学化工学院, 桂林 541004)

摘 要: 合成了新显色剂 1-偶氮苯-3-(6-甲氧基-2-苯并噻唑)-三氮烯 (ABMBTT), 并用元素分析和红外光谱法对其分子结构作了验证。研究了该试剂与汞的显色反应, 在批 pH9.5~11.0 的硼酸盐介质中, 有 TritonX-100 存在下, ABMBTT 与汞反应形成 2: 1 的橙色络合物, 其最大吸收波长在 520nm 处, 表观摩尔吸光系数为 $1.50 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 汞的浓度在 0~20 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内符合比尔定律。在焦磷酸钠存在下, 常见离子基本不干扰。已应用于工业废水中微量汞的测定, 测定结果的 RSD 小于 3.5%, 与二苯硫脲光度法进行验证, 结果吻合。

关键词: 光度法; 合成; 1-偶氮苯-3-(6-甲氧基-2-苯并噻唑)-三氮烯; 汞; 工业废水

汞对人类的健康危害极大, 环境中任何形式的汞均可在一定的条件下, 转化成剧毒的甲基汞, 甲基汞进入人体后, 不仅侵害人的神经系统, 而且可导致心脏和高血压等心血管疾病, 并影响人类的肝、甲状腺和皮肤功能。因此, 建立快速测定微量汞的方法, 对于环境保护和生命科学研究均有重要意义。微量汞的测定通常采用双硫脲光度法, 该法需要使用三氯甲烷萃取, 不仅手续繁琐, 而且影响操作者的健康。近年来, 许多新合成的光度试剂相继应用于汞的测定^[1-6], 其灵敏度和选择性得到了较大的改善, 无需萃取分离, 可直接用于环境样品中微量汞的测定。本文研究了 1-偶氮苯-3-(6-甲氧基-2-苯并噻唑)-三氮烯 (ABMBTT) 的合成及与汞的显色反应。结果表明, 该试剂是汞的高灵敏、高选择性的光度试剂, 直接应用于工业废水中微量汞的测定, 结果满意。

1. 试验部分

1.1 主要仪器与试剂

TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司), 721 型分光光度计, pHs-3C 型酸度计;

汞 (II) 标准溶液: $1.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 用 HgCl_2 配制, 使用时再用水稀释至 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 工作溶液;

ABMBTT 溶液: $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 称取 0.1 g ABMBTT 于烧杯中, 用少量的 N,N-二甲基甲酰胺溶解后, 移入 500mL 容量瓶中, 再用 N,N-二甲基甲酰胺稀释至刻度, 摇匀;

硼砂-氢氧化钠缓冲溶液: 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼砂溶液于酸度计上, 以稀氢氧化钠溶液调 pH

至 10.2;

TritonX-100 溶液: 5% (体积百分数)。

以上试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 试剂的合成

取 0.005mol 对氨基偶氮苯 (1.0 g) 溶于 3mL 盐酸中, 在冰浴中冷却至 5℃左右, 于搅拌下加入 5mL 容有 0.35 g (0.005 mol) 亚硝酸钠的溶液, 以冰浴维持 (0~5℃), 继续搅拌 1.5h 得重氮盐溶液。另取 0.90 g (0.005 mol) 6-甲氧基-2-氨基-苯并噻唑, 溶于 25mL 乙醇溶液中, 冰浴冷却至 0~5℃, 在搅拌下慢慢滴加至上述重氮盐溶液中, 滴毕, 用 $100\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调 pH 至 4, 继续搅拌反应 1.5h 后, 用氢氧化钠溶液调 pH 至 7, 放置过夜。析出的沉淀经抽滤后, 用 50% (体积分数) 乙醇溶液洗 3 次, 抽干后沉淀物于红外灯下干燥, 即得粗产品。粗产品用乙醇-水混合溶剂多次重结晶得纯品。

1.3 试剂的鉴定和一般性质

按合成物分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ 计算各元素的理论值, 分别为 C61.48%, H4.15%, N21.63%, 实际元素分析测定值为 C62.70%, H4.01%, N22.17%, 两者相符。红外光谱于 3446cm^{-1} 处有 -NH- 吸收峰, 1600.6 , 1514cm^{-1} 处有苯环骨架吸收峰, 1395 , 924cm^{-1} 处有 -N=N- 吸收峰, 证明合成产物确属 ABMBTT。

ABMBTT 为棕褐色粉末, 熔点为 178~179℃, 难溶于水, 能溶于 N,N-二甲基甲酰胺、乙醇、丙酮等有机溶剂。在非离子表面活性剂作增溶剂的情况下, 其水溶液在酸性介质下呈桔黄色, 在中性或弱碱性介质中, 有非离子表面活性剂存在下, 该试剂能与 Hg (II)、Cd (II)、Ni (II) 发生灵敏的显色反应, 生成桔红色络合物。

1.4 试验方法

于 25.0mL 容量瓶中依次加入含有 $25\mu\text{g}$ Hg (II) 的标准溶液、pH10.2 的硼砂-氢氧化钠缓冲溶液 5mL, $50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ TritonX-100 溶液 4mL, 轻轻摇匀后, 加入 $0.2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ABMBTT 溶液 2.0mL, 以水稀释至刻度, 摇匀。以试剂空白作参比, 用 1.0cm 比色皿在 520nm 波长处, 测定络合物溶液的吸光度。

2. 结果于讨论

2.1 吸收光谱

按试验方法显色, 然后在分光光度计上分别以水和试剂空白为参比, 在 400~650nm 波长之间扫描, 得试剂和络合物的吸收光谱, 如图 1 所示。从图 1 可知, Hg (II) 与 ABMBTT 形成络合物的最大吸收波长为 520nm, 试剂空白的最大吸收波长为 440nm, 对比度为 80 nm。

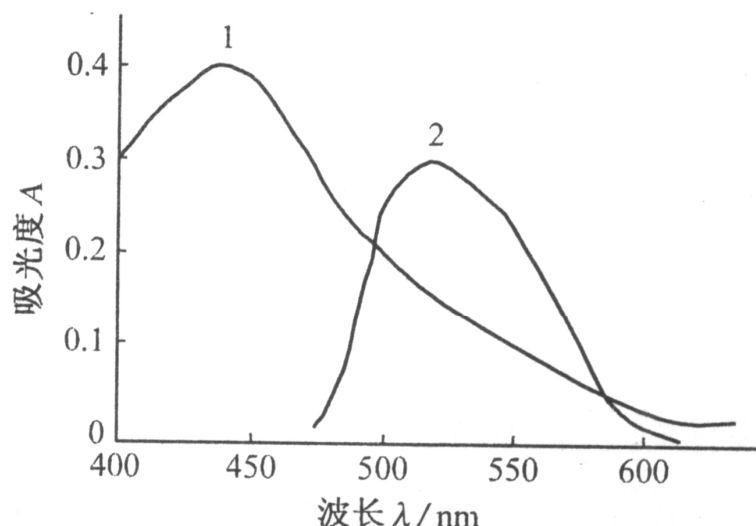


图 1 吸收光谱

图中 1——试剂空白对水 2——络合物对试剂空白

2.2 显色反应条件的选择

2.2.1 溶液酸度的影响

试验结果表明，在 TritonX-100 存在下，显色反应在 pH9.8~10.5 范围内，络合物的吸光度最大且稳定，试验选用 pH10.2 的硼砂-氢氧化钠缓冲溶液控制体系酸度，其用量在 4~6mL 之间时，络合物有最大且稳定的吸光度。故试验选择 pH10.2 的缓冲体系 5mL。

2.2.2 表面活性剂的种类及用量的影响

试验表明，非离子型表面活性剂 TritonX-100、OP、Tween-80 等有明显的增溶和增敏效果；阳离子表面活性剂 CTMAB、CPB 等能与试剂作用呈现红色干扰测定。在试验非离子型表面活性剂中，以 TritonX-100 效果最好，故试验选用 TritonX-100 为增溶、增敏剂，其 5% TritonX-100 溶液用量为 3~5mL 时，吸光度稳定且最大，加入量选用 4mL。

2.2.3 ABMBTT 用量的影响

在 25mL 显色体系中， $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ABMBTT 溶液用量在 1.5~3.0mL 范围内，吸光度最大且基本一致，选用 2.0mL。

2.2.4 显色时间及配位物的稳定性

室温下加入显色剂后立刻显色，瞬间即可达到最大吸光度，此后至少 7h 内稳定不变。操作时，加入各种试剂后可立即进行吸光度测定，无需放置。

2.3 络合物的组成

用平衡移动法和直线法测定了络合物中汞与 ABMBTT 的组成比，两种方法测得的结果

均为 Hg（Ⅱ）：ABMBTT=1：2。

2.4 共存离子的影响

试验了 10 余种常见离子对测定 10.0 μg/25mL 汞的影响，当相对误差小于±5%时，以下离子的允许量（以 μg 计）为：Ba²⁺（8000），Ca²⁺（5000），Mg²⁺、Sr²⁺（2000），Cr（Ⅵ）（1000），Pb²⁺（200），Mn²⁺、Zn²⁺（100），Al³⁺、Fe³⁺、Co²⁺（50），Ag⁺（5），Cu²⁺（2），Ni²⁺、Cd²⁺（1）。在 50mg 焦磷酸钠存在下，可允许 200 μg 的 Cu²⁺、Ni²⁺（500），Cd²⁺（200）存在。

2.5 工作曲线及灵敏度

在试验条件下，Hg（Ⅱ）浓度在 0~20 μg/25mL 范围内符合比尔定律，其线性回归方程为 $A = 0.0291C（\mu\text{g}/25\text{mL}） + 0.004$ ， $\gamma = 0.9996$ ，表观摩尔吸光系数为 $1.50 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.6 样品分析

取工业废水样品 200mL 于 300mL 烧杯中，加入王水 5mL，在不断搅拌下，加热溶液至近干，加入盐酸 3mL，并加热至近干。冷却后用少量水溶解残渣，并用稀氢氧化钠溶液调 pH 至 3~4，移入 50.0mL 容量瓶中，以水定容。分取适量试液于 25.0mL 容量瓶中，加入 50g·L⁻¹ 焦磷酸钠溶液 1mL，按试验方法进行操作，测定结果见表 1。

表 1 工业废水中微量汞的测定结果（n=5）

样号	本法测定值/mg·L ⁻¹	RSD /%	双硫脲法测定值
1	0.242	1.0	0.251
2	0.286	1.8	0.272
3	0.361	3.5	0.352

参考文献：

[1] 徐赋，邹欣平，吴一辉. 安替比林基重氮基-2，4-二硝基苯与 Hg（Ⅱ）的显色反应及应用[J].分析化学，1995，23（5）：579

[2] 王秋云，孙嘉彦，石素萍等. 表面活性剂存在下苯重氮氨基偶氮苯与汞的显色反应[J].理化检验-化学分册，1996，32（2）：117

[3] 郭忠先. 用 2-羟基-5-磺酸基重氮氨基偶氮苯流动注射分光光度法测定汞[J].分析化学，1996，24（4）：459

[4] 郑建华, 王弗鹏. 汞-对甲醛基重氮氨基偶氮- TritonX-100 显色体系的研究及应用[J].理化检验-化学分册, 1995, 31 (1): 29

[5] 赵书林, 夏心泉, 吴丽波等. 苯并噻唑重氮氨基偶氮苯与汞 (II) 的显色反应及应用[J].分析化学, 1997, 25 (10): 1206

[65] 赵书林, 夏心泉, 石飞. 喹啉基重氮氨基偶氮苯的合成及其与汞显色反应的研究[J].分析科学学报, 1999, 15 (3): 221

