

9-(2-羟基-5-偶氮对甲苯)苯基荧光酮与钼显色反应的研究及应用

刘慧珍¹ 李在均¹ 刘丽萍¹ 潘教麦²

(1 江南大学化学与材料学院, 江苏 无锡 214036; 2 华东师范大学化学系, 上海 200062)

摘要:合成了新显色剂 9-(2-羟基-5-偶氮对甲苯)苯基荧光酮(HMAPPF), 并采用红外、核磁和质谱分析确定分子结构。在研究新试剂与钼(VI)显色反应基础上, 建立了测定合金钢种微量钼的光度分析方法。在盐酸、磷酸及 CTMAB 存在下, 钼(VI)与 HMAPPF 室温立即反应, 生成红色络合物, 体系至少可以稳定 12 h 以上。钼络合物的最大吸收峰位于 522 nm, 表观摩尔吸光系数达 $1.54 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 在 25 mL 溶液中, 钼(VI)量在 0~12 μg 范围内符合比尔定律。此外, 该显色反应体系具有良好的选择性, 绝大多数金属离子有较大的允许量, 可用于复杂样品中微量钼的测定。方法应用于合金钢中微量钼的分析, 结果与原子吸收光谱法一致, 加标回收率和相对标准偏差分别在 97.8%~102.5%和 0.25%~0.30%之间。

关键词: 9-(2-羟基-5-偶氮对甲苯); 苯基荧光酮; 合成; 钼; 分光光度法; 合金钢

钼是重要的合金元素, 广泛应用于特殊材料的生产中, 其含量对材料的理化性质影响很大。目前, 测定微量钼的方法主要有石墨炉原子吸收光谱法和分光光度法^[1-2], 后者最为常用^[3-5]。近年来, 一些新试剂被研究应用于光度法测定钼, 如对羧基苯基荧光酮^[6]和二溴邻硝基^[7], 但它们在灵敏度和反应速度方面仍需进一步提高。根据量子化学理论及实际经验, 增加显色剂分子中电子共轭体系可提高试剂与金属离子显色反应的灵敏度, 而引入羟基、甲基等供电子助色基团有利于降低反应的活化能, 加快显色反应速度。基于以上考虑, 本文成功地设计并合成了一种新的荧光酮衍生物——9-(2-羟基-5-偶氮对甲苯)苯基荧光酮(HMAPPF)。研究表明, HMAPPF 与钼的显色反应在室温下立即完成, 钼络合物表观摩尔吸光系数达 $1.54 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 方法在灵敏度及反应速度方面均有明显的提高, 已成功地应用于合金钢中微量钼的直接测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

TU-1901 型分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);

钼(VI)标准储备液: 0.1 g/L, 称取 0.1000 g 高纯金属钼于 250 mL 烧杯中, 加 20 mL HNO_3 (1+3), 5 mL H_2SO_4 , 加热使其溶解并蒸发至冒白烟, 冷却, 移入 1000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。使用时稀释成 10 mg/L 的标准工作溶液;

HMAPPF 溶液: 0.4 g/L, 称取 0.1000 g HMAPPF 固体试剂(自制)于烧杯中, 加入体积分数 95%乙醇溶解后转入 250 mL 容量瓶中定容, 摇匀;

溴化十六烷基三甲胺(CTMAB)溶液: 10 g/L;

抗坏血酸溶液: 50 g/L;

混酸溶液: 6 mol/L 盐酸和 6 mol/L 磷酸等体积混合;

其余试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 HMAPPF 的合成及特性

在 100 mL 烧杯中, 加 10 g 对甲苯胺溶于 30 mL 水中, 然后加入 30 mL 盐酸, 冷却至 0 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 滴加 10 mL 400 g/L 亚硝酸钠溶液。在另一个 1000 mL 烧杯中, 加 10 mL 水杨醛和 600 mL 水, 在搅拌下加入 20 g 碳酸钠, 在冰箱内冷却至 0 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 取出。滴加上述重氮盐

至无固体为止，放置 1h，盐酸调节体系至 pH2 左右，过滤得 2-羟基-5-对偶氮苯基苯甲醛，在 50 °C 下真空干燥，产率为 90%。

在 250 mL 烧杯中，加入 100 mL 乙酸酐和 5mL 硫酸，当溶液冷却至 40 °C 以下，缓慢加入 15 g 苯醌，整个过程保持充分搅拌并控制反应温度在 40~50 °C 之间，将混合物冷至室温，在剧烈搅拌下倒入冷水中，反应完毕，从反应后的混合物中收集偏三酚三乙酸酯，在 50 °C 下真空干燥，产率为 95%。

合成：在 500 mL 烧瓶中，加入 10 g 2-羟基-5-对偶氮苯基苯甲醛、20 g 偏三酚三乙酸酯和 200 mL 乙醇（1+1），并加入 10 mL 硫酸，在水浴上加热时混合物完全溶解后，用氮气驱除氧气后密封，室温下放置 3 周，过滤得 9-（2-羟基-5-偶氮对甲苯）苯基荧光酮粗品。试剂经乙醇中结晶后，其元素分析结果与理论值基本一致，表明试剂有较高的纯度，产率为 40%。新试剂的分子结构分别被红外光谱、核磁共振和质谱分析所证实。

1.3 实验方法

在 25 mL 容量瓶中，依次加入一定量钼（VI）标准工作溶液或样品溶液、1.0 mL 混酸、2.5 mL CTMAB 溶液和 2.5 mL HMAPPF 溶液，以水定容。以 1 cm 比色皿，试剂空白溶液为参比，测定 522 nm 处络合物的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按实验方法，分别以水和试剂空白为参比，绘制试剂和络合物的吸收曲线，见图 1。从图 1 可以看出，试剂的最大吸收峰位于 462 nm，对比度 $\Delta \lambda$ 为 60 nm，实验中选用 522 nm 为测定波长。

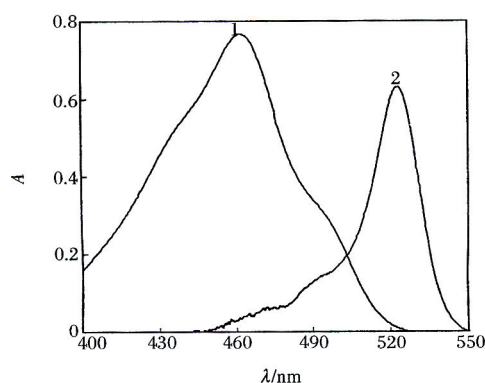


图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

1. 试剂(Reagent); 2. 络合物(Complex)。

$c(\text{试剂}) = 8.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{Mo(VI)}) = 4.17 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。

2.2 反应介质的选择

结果表明，在盐酸和硫酸介质中络合物吸光度明显高于硝酸和磷酸。磷酸能够与许多金属离子形成稳定的无色络合物，有利以提高体系的选择性，但不能提供本反应需碘需要的强酸度，导致络合物吸光度下降，为了确保最高灵敏度和最佳选择性，选用盐酸和磷酸混酸作为介质。当混酸的用量在 0.5~2.0 mL 之间时，络合物的吸光度保持不变，试验选用加入 1.0 mL。

2.3 表面活性剂的影响

在无表面活性剂存在下，试剂与钼（VI）形成的二元络合物在 522 nm 处几乎无吸收。为了提高方法的灵敏度，试验了几种表面活性剂，如阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠（SDS）、非离子表面活性剂 Triton-100 和阳离子表面活性剂 CTMAB 等对体系的影响，结果表明，Triton-100 和 CTMAB 均有显著的增敏作用，其中以 CTMAB 最佳，而 SDS 效果很小。当 10 g/LCTMAB 溶液用量在 2.0~5.0 mL 范围内络合物吸光度恒定且最大，试验选加 2.5 mL。

2.4 显色剂用量

显色剂用量对络合物吸光度影响很大，当用量小于 1.0 mL 时，随着试剂用量的增加吸光度迅速上升，随后增势变缓；当试剂用量在 1.5~5.0 mL 之间时，吸光度基本不变；继续增加试剂用量，吸光度略有下降。试验选用加入 2.5 mL 0.4 g/L HMAPPF 溶液。

2.5 显色反应速度及络合物稳定性

由于显色剂分子中引入了羟基和甲基两个强供电子基团，使它与钼（VI）的显色反应在室温下立即完成，络合物至少可以稳定 12 h 以上。

2.6 工作曲线

移取不同量的钼（VI）标准工作溶液，按实验方法操作，绘制工作曲线。结果表明，在 25 mL 溶液中钼（VI）量在 0~12 μg 范围内符合比尔定律，其回归方程为：

$$A = 0.0623 \rho \text{ (}\mu\text{g/mL)} + 0.0052$$

相关系数 $\gamma = 0.9994$ ，表观摩尔吸光系数为 $1.54 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.7 共存离子的影响

按实验方法，测定了 25 mL 溶液中 10 μg 钼（VI），当测定结果的相对误差 ≤ ±5% 时，下列共存离子的允许量（以 mg 计）为：

Cu^{2+} (500)； Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Fe^{3+} (2.0 mL 5% 抗坏血酸)、 F^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} (100)； Ca^{2+} (50)； Mg^{2+} (25)； Al^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Sr^{2+} 、 B (III)、(10)； W (VI) (2.5)； Hg^{2+} (加 1.0 mL 5% 硫脲)、 Cr^{3+} (1.0)。由此可见，该显色体系具有良好的选择性，能用于复杂样品中微量钼的直接测定。

3 样品分析

准确量取 0.1000 g 合金样品于 100 mL 烧杯中，加入 10 mL 混酸（100 mL 混酸中含 16.5 mL 磷酸和 11.5 mL 硝酸），加热熔解试样，加少量水，然后滴加数滴 40 g/L 高锰酸钾溶液，继续加热 30 s 左右，再滴加 50 g/L 亚硝酸钠溶液至红色消失，冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水定容。

取一定量的试液于 25 mL 容量瓶中，加入 2 mL 5% 抗坏血酸，按实验方法操作，计算样品中钼的含量，结果列于表 1。结果表明，本法测定结果与原子吸收光谱法相一致。

表 1 合金钢中钼的测定结果

样品	测定结果		相对标准偏差%	回收率%
	本法	AAS 法		
20MnMoB	0.217	0.218	0.25	97.8
15CrMnMo	0.280	0.283	0.30	102.5
40CrNiMoA	0.226	0.223	0.27	101.2

参考文献

- [1] Danuta Baralkiewicz, Jerzy Siepak. Determination of trace amounts of molybdenum in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with multiple injections and cool down step [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1997, 353(1): 85~89.
- [2] Burguera J L, Rondon C, Burguera M, et al. Electrothermal atomic absorption spectrometry determination of molybdenum in whole blood [J]. *Spectrochimica Acta: Part B*, 2002, 57(93): 561~569.
- [3] Chongqiu Jiang, Jingzheng Wang, Fang He. Spectrofluorimetric determination of trace amounts of molybdenum in pig liver and mussels [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2001, 439(2): 307~313.
- [4] Junwei Di, Tian Yang. Spectrophotometric determination of molybdenum based on charge transfer complexes by copper(III) [J]. *Talanta*, 2003, 61(2): 165~171.
- [5] Mahir Alkaia, Myroslava Kharun, Fedor Chmilenko. Spectrophotometric determination of molybdenum with Alizarin Red S in the presence of poly(sulfonylpiperidinylmethylenedihydroxide) [J]. *Talanta*, 2003, 59(3): 605~611.
- [6] 李在均, 侯永根, 汤坚, 等. 新试剂对羧基苯基荧光酮与钼显色反应的研究及应用 [J]. *分析实验室*, 2004, 23 (2): 39~41.
- [7] 朱理哲. 钼-二溴邻硝基苯基荧光酮-CTMAB 体系的分光光度法研究 [J]. *光谱实验室*, 2001, 18(92): 189~191.