

一种 H 酸衍生物新试剂的合成并用于铜(Ⅱ)离子的显色反应

王百木¹, 黄文华¹, 袁章莹², 张雷^{2*}

(1. 永城职业学院, 河南永城 476600; 2. 上海师范大学 生命与环境科学学院化学系, 上海 200234)

摘要:以 H 酸钠盐和 4-氨基苯磺酸为主要反应物, 制备了偶氮类试剂 7-(4-磺酸基苯偶氮)-8-羟基-1-氨基-3,6-萘二磺酸(简称 SPAHANS)。采用红外光谱法、紫外-可见分光光度法和元素分析法对 SPAHANS 的组成及结构作了检测。研究了该试剂与铜(Ⅱ)的显色反应。在 pH 4.5 的乙酸-乙酸钠缓冲体系中, 在 40~65 ℃加热 5 min 后, 铜(Ⅱ)和 SPAHANS 反应生成配合比为 1:2 的棕褐色配合物, 在其最大吸收波长 510 nm 处的摩尔吸光率为 $1.6 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。铜(Ⅱ)量在 0.22~3.0 mg · L⁻¹ 范围内服从比耳定律。方法的检出限(3s/k)为 $5.6 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 取质量浓度为 1.0 mg · L⁻¹ 铜(Ⅱ)标准溶液, 同时测定 9 次, 测得相对标准偏差为 0.17%。

关键词: 7-(4-磺酸基苯偶氮)-8-羟基-1-氨基-3,6-萘二磺酸; H 酸钠盐; 铜(Ⅱ); 光度法

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2010)05-0545-03

Synthesis of a New Azo Reagent of H-acid Derivative and Its Use in the Color Reaction with Cupric Ion

WANG Bai-mu¹, HUANG Wen-hua¹, YUAN Zhang-ying², ZHANG Lei^{2*}

(1. Yongcheng Vocational College, Yongcheng Henan 476600, China;

2. Dept. of Chemistry, College of Life and Environmental Sciencn, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: A new azo reagent, 7-(4-sulfophenylazo)-8-hydroxy-1-amino-3,6-naphthalene disulfonic acid (SPAHANS), was synthesized by the reaction of diazonium compound of 4-aminobenzene sulfonic with H acid in 0.25 mol · L⁻¹ Na₂CO₃ solution of pH 9.0. Molecular composition and structure of SPAHANS were determined by FT-IRS, UV-VIS spectrophotometry and elementary analysis. It was found that in an acetate buffer medium of pH 4.5 and heated at 40—65 ℃ for 5 min, a stable coordination complex (Cu²⁺ : R=1 : 2) was formed by the reaction of SPAHANS with cupric ion, having the absorption maximum at 510 nm. Linear relationship between values of absorbance and concentration of Cu²⁺-ion was obtained in the range of 0.22—3.0 mg · L⁻¹. Detection limit (3s/k) found was $5.6 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The molar absorptivity of the color system was found to be $1.6 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Test for precision was made with standard Cu²⁺ solution of 1.0 mg · L⁻¹ for 9 determinations, giving value of RSD 0.17%.

Keywords: SPAHANS; H-acid; Cupric ion; Photometry

收稿日期: 2009-02-21

基金项目: 上海市教委创新项目(SK 200719); 上海市自然科学基金(09ZR 1423500)

作者简介: 王百木(1965—), 男, 河南柘城人, 副教授, 研究方向为电分析化学。

* 联系人

由于大多数偶氮类试剂中含有氮、硫易配位原子而使其具有很多潜在的应用价值, 因此, 对于偶氮类试剂的合成及应用已得到了人们的重视, 并进行了深入的研究^[1-2]。作为配体, 偶氮类试剂可与多种金属离子发生配合反应, 据此可采用光度法测定金属离子的含量^[3-8]。为了改善试剂的灵敏度及选择

性,开发更有价值的偶氮类试剂,本工作合成了偶氮类试剂 7-(4-磺酸基苯偶氮)-8-羟基-1-氨基-3,6-萘二磺酸(简称 SPAHANS),并用红外光谱法、紫外-可见分光光度法和元素分析法对 SPAHANS 的组成及结构作了检测,研究了该试剂与铜(II)的显色反应,建立了测定微量铜(II)的方法,将该法应用于合金标样和鸡肝脏中微量铜的测定。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

NICOLET AVATR 370DTGS 红外光谱仪; CARY 100 紫外光谱仪; Perkin-Elmer 240C 元素分析仪; pH S-3C 酸度计。

铜(II)标准溶液:称取纯度为 99.99% 的铜 0.100 0 g 于 150 mL 烧杯中,加硝酸(1+1)溶液 20 mL,温热溶解。加热蒸发至近干,再加入浓硫酸 5 mL,小心加热直至冒白烟时停止加热,冷却至室温。加入少量水使盐类溶解后,移入 100 mL 容量瓶中,以水定容。此溶液为 $1.000\ 0\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜(II)储备溶液,临用时再稀释成 $10.0\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液。

所用试剂均为分析纯,水为二次去离子水。

1.2 SPAHANS 的合成

1.2.1 对-氨基苯磺酸的重氮化

称取 4-氨基苯磺酸 1.73 g,溶解于 $2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液 12 mL 中,冰浴冷却,控温在 $0 \sim 5\ ^\circ\text{C}$,磁力搅拌 30 min。将 $1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸钠溶液 10 mL 慢慢滴加到 4-氨基苯磺酸溶液中($1\ \text{滴} \cdot \text{s}^{-1}$),磁力搅拌 30 min,得重氮盐溶液。在此过程中,反应体系温度始终保持在 $0 \sim 5\ ^\circ\text{C}$ 。再加入少量脲,去除多余的亚硝酸钠,得到紫红色的重氮盐溶液。

1.2.2 对-氨基苯磺酸重氮盐与 H 酸的偶合

称取 H 酸钠盐($0.01\ \text{mol}$) 3.68 g 溶解于 pH 9.0 的 $0.25\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸钠溶液 50 mL 中,冰浴控温 $0 \sim 5\ ^\circ\text{C}$ 。将上述制成的 4-氨基苯磺酸重氮盐在不断搅拌下慢慢加入此 H 酸-钠盐溶液,滴加速度为 $1\ \text{滴} \cdot \text{s}^{-1}$ 。滴加完毕后,继续搅拌 1 h。溶液颜色由橘红色变为鲜红色,再变为砖红色,最后为暗红色。同时,溶液也逐渐变得黏稠。将此反应液置于冰箱中静置过夜。然后用适量浓盐酸(约 50 mL)酸化至沉淀完全析出。过滤、洗涤(先用 $2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液洗涤数次,再用水洗)、抽干,再用水重结晶。于 $50\ ^\circ\text{C}$ 干燥箱中烘干,得到深红色固体,即

为 SPAHANS。产品回收率为 68.7%。

1.3 SPAHANS 的表征

1.3.1 SPAHANS 的溶解性及稳定性

SPAHANS 为深红色固体粉末,性质稳定,长期放置($0 \sim 22\ ^\circ\text{C}$)无明显变化。SPAHANS 极易溶解于水,水溶液呈深红色。当 $\text{pH} > 10$ 时,颜色变深。微溶于乙醇和丙酮,不溶于苯、氯仿。

1.3.2 SPAHANS 的组成和结构分析

元素分析(理论值,质量分数): C 41.58% (41.62%); H 4.01% (4.05%); N 8.03% (8.09%); O 27.68% (27.75%); S 13.47% (18.50%)。

红外光谱分析(KBr 压片): $3\ 421\ \text{cm}^{-1}$ (N—H), $1\ 632\ \text{cm}^{-1}$ (N=N), $1\ 553\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 416\ \text{cm}^{-1}$ (C=C), $1\ 208\ \text{cm}^{-1}$ (C—O), $1\ 108\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 161\ \text{cm}^{-1}$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$)。

紫外-可见分光光度分析:SPAHANS 的最大吸收波长为 404 nm,其在最大吸收波长处的摩尔吸光率为 $1.16 \times 10^3\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

SPAHANS 的分子结构式见图 1。

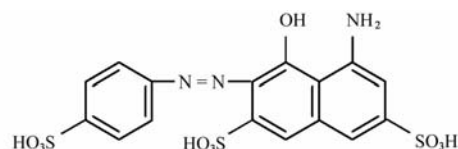


图 1 SPAHANS 的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of SPAHANS

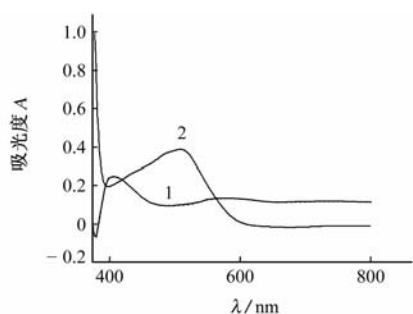
1.4 试验方法

移取适量 $10\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜(II)标准溶液于 25 mL 容量瓶中,加 pH 4.5 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 3.5 mL 和 $5\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ SPAHANS 溶液 4.0 mL,用水稀至 20 mL,摇匀。在 $40 \sim 65\ ^\circ\text{C}$ 水浴中加热 5 min 后取出,冷却至室温,定容。于 510 nm 波长处,以试剂空白为参比,用 1 cm 比色皿测定溶液吸光度。

2 结果与讨论

2.1 试剂 SPAHANS 及铜(II)-SPAHANS 配合物的吸收光谱

按试验方法在紫外-可见分光光度计上绘制试剂及配合物的吸收曲线(图 2)。由图 2 可知:试剂 SPAHANS 的最大吸收峰位于 404 nm(曲线 1),而 SPAHANS 与铜(II)配合物的最大吸收峰位于 510 nm(曲线 2),两者的最大吸收波长之差(对比度 $\Delta\lambda_{\text{max}} = \lambda_{\text{Cu-SPAHANS}} - \lambda_{\text{SPAHANS}}$)为 106 nm(大于 60 nm)。因此,可采用分光光度法对铜(II)进行测定。



1. SPAHANS 2. 铜(II)-SPAHANS 配合物
图2 SPAHANS及铜(II)-SPAHANS配合物的吸收光谱
Fig. 2 Absorptive curves of SPAHANS and the complex of Cu(II)-SPAHANS

2.2 条件试验

2.2.1 介质及其酸度的选择

按试验方法分别选择乙酸-乙酸钠、氯化钾-盐酸、邻苯二甲酸氢钾-氢氧化钾、邻苯二甲酸氢钾-盐酸、磷酸二氢钾-磷酸氢二钾、硼酸-碳酸钠、硼酸-氢氧化钾为显色介质进行对比试验。试验结果表明:在pH 3.6~5.2的乙酸-乙酸钠缓冲体系中,SPAHANS与铜(II)配合物的吸光度最大且基本恒定。试验选择pH 4.5的乙酸-乙酸钠缓冲溶液作显色介质。

2.2.2 缓冲溶液用量的选择

试验结果表明:当缓冲溶液的用量在3.0 mL以上时,铜(II)-SPAHANS配合物的吸光度达到最大值且基本恒定。试验选择pH 4.5的乙酸-乙酸钠缓冲溶液的用量为3.5 mL。

2.2.3 SPAHANS用量的选择

试验结果表明:当 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ SPAHANS用量在3.5 mL以上时,铜(II)-SPAHANS配合物的吸光度最大且基本恒定。试验选择 SPAHANS 溶液的用量为4.0 mL。

2.3 显色速率及配合物的稳定性

铜(II)与 SPAHANS 的显色反应在室温下(约22℃)反应速度极慢,需8 h才能显色完全。当温度升高时,反应速率明显加快,当水浴温度达到40℃以上时,5 min即可反应完全。但水浴温度不能超过65℃,大于65℃时,将会有沉淀产生。这可能是由于高温下配合物不稳定而分解,而铜(II)又易发生水解产生氢氧化铜甚至氧化铜沉淀。对于前者,可从高温加热后溶液的棕褐色逐渐变浅甚至呈黄绿色得以证实;而观察不到蓝色的氢氧化铜或黑色的氧化铜,则可能是由于溶液的颜色掩盖了沉淀的颜色。试验选择40~65℃水浴加热5 min。

配合物形成后在室温下可稳定存放8,12 h以后吸光度下降3.2%,24 h以后吸光度下降5.6%。

2.4 配合物组成及条件稳定常数的测定

试验采用连续浓度变化法和摩尔比法测定了铜(II)与 SPAHANS 配合物的物质的量比均为1:2。采用连续浓度变化法测得配合物的条件稳定常数为 5.7×10^{12} 。

2.5 共存离子的干扰

按试验方法对25 μg/25 mL铜(II)进行测定,当测定结果的相对误差小于±5%时,各共存离子的最大允许量(以mg计)为:Na⁺、K⁺、F⁻(100),NH₄⁺(65),SO₄²⁻、NO₃⁻(60),PO₄³⁻(50),Ca²⁺、Ba²⁺(45),Mg²⁺、SiO₃²⁻、SO₃²⁻(40),柠檬酸钠(25),Ag⁺、Zn²⁺、Cl⁻、焦磷酸钠(15),Ni²⁺(12),Hg²⁺、Br⁻(10),Co²⁺、Pd²⁺、Pt²⁺(5),Cd²⁺、V(V)(4),Ce(IV)(3),Bi³⁺(2.5),Sn⁴⁺(2),Al³⁺(1.5),Fe³⁺(0.025)。当加入100 g·L⁻¹氟化钠溶液5 mL时,Fe³⁺的共存量可达2.0 mg。

2.6 工作曲线和检出限

按试验方法对系列铜(II)标准溶液进行显色测定,结果表明:铜(II)的质量浓度在0.22~3.0 mg·L⁻¹范围内服从比耳定律,线性回归方程为 $A=0.18+0.0076\rho$,相关系数为0.998。由工作曲线的斜率求得表观摩尔吸光率为 $1.6 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。按试验方法对11份试剂空白进行测定,方法的检出限(3s/k)为 $5.6 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.7 方法的精密度

平行配制9份含铜(II)1.0 mg·L⁻¹的试液,按试验方法进行显色测定,测得结果的标准偏差为0.0017 mg·L⁻¹,相对标准偏差(n=9)为0.17%。

2.8 样品分析

2.8.1 合金样品中铜的测定

分别称取镁合金标准样品(BH 0502-2, BH 0501-1) 0.200 0, 0.500 0 g, 镍铜合金标准样品(BH 0504-2) 0.100 0 g于3个小烧杯中,加入浓盐酸12 mL,浓硝酸3 mL,在烧杯上反盖小漏斗,微热,使样品溶解完全(必要时可补加盐酸和硝酸)。加热近干后,再加入盐酸3 mL,加热近干,反复3次(赶尽二氧化氮)。加水溶解后,用50 g·L⁻¹氢氧化钠溶液将其调到微酸性,移入100 mL容量瓶中,定容,摇匀。移取样品处理液5 mL于25 mL容量瓶中,加入100 g·L⁻¹氟化钠溶液5 mL,按试验方法

(下转第550页)

2.5 样品分析

按试验方法对3个不同产地的山茱萸样品进行分析,记录峰面积,根据线性回归方程计算样品中齐墩果酸和熊果酸的含量,测得齐墩果酸的结果分别为1.462,1.632,1.503 mg·g⁻¹,熊果酸的结果分别为6.808,6.209,5.876 mg·g⁻¹。用其中1个山茱萸样品进行6次分析,测得齐墩果酸平均值为1.462 mg·g⁻¹,相对标准偏差为2.03%,熊果酸平均值为6.808 mg·g⁻¹,相对标准偏差为2.29%。

相对文献[6-10]报道的山茱萸药材中齐墩果酸和熊果酸的含量测定方法,毛细管区带电泳、高频电导法操作简便、快速、重现性好,可用于山茱萸药材的质量控制。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:化学工业出版社, 2005:20.
- [2] 赵世萍,付桂香. 山茱萸化学成分和药理作用的研究进展[J]. 中草药, 1997,28(3):187-188.
- [3] 徐丽珍,李慧颖,田磊,等. 山茱萸化学成分的研究[J]. 中草药, 1995,17(9):18-19.

- [4] KASHIWADA Y, WANG H K, NAGAO T, et al. Anti-AIDS agents 30 anti-HIV activity of oleanolic acid, pomolic acid, and structurally related triterpenoids [J]. Journal of Natural Products, 1998, 61(9):1090-1095.
- [5] LIU Jie. Oleanolic acid and ursolic acid: research perspectives [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2005, 100(1):92-94.
- [6] 刘伟,李兴奇. 山茱萸中熊果酸及齐墩果酸的成分分析 [J]. 河南中医药学刊, 2000,15(5):15-16.
- [7] 鄢立新,唐卫文. 高效液相色谱法蒸发光散射检测器测定山茱萸药材中熊果酸的含量 [J]. 药物分析杂志, 2003,23(5):358-359.
- [8] 皮文霞,蔡宝昌,邱建红. HPLC法测定山茱萸胶囊中熊果酸和齐墩果酸的含量 [J]. 中草药, 2003,34(12):1103-1104.
- [9] 赵永席,马国营,梁恒. RP-HPLC-ELSD测定山茱萸中齐墩果酸与熊果酸的含量 [J]. 中成药, 2005,27(11):1314-1316.
- [10] 王瑞,王淑美,梁生旺,等. 胶束电动毛细管色谱法分离分析山茱萸中齐墩果酸和熊果酸 [J]. 中药材, 2007,30(8):946-950.

(上接第547页)

显色测定,结果见表1。

2.8.2 鸡肝脏中铜的测定

称取经洗涤、烘干的鸡肝脏样品10 g于蒸发皿中,在电炉上炭化后,再于450~500℃的马弗炉中灰化2 h,取出冷却后,加入浓硝酸100 mL(必要时可补加硝酸)。加热近干,再加浓盐酸3 mL,继续加热近干,反复3次(赶尽二氧化氮)。加水溶解后,用50 g·L⁻¹氢氧化钠溶液将其调到微酸性,移入50 mL容量瓶中,定容,摇匀。移取样品处理液5 mL于25 mL容量瓶中,加入100 g·L⁻¹氟化钠溶液5 mL,按试验方法显色测定,结果见表1。

表1 样品中铜的测定结果(n=6)

Tab. 1 Determination of copper in samples

样品	标准值 w/(mg·g ⁻¹)	测定值 w/(mg·g ⁻¹)	RSD /%
BH 0502-2	2.78	2.73	1.39
BH 0504-2	6.76	6.62	0.85
BH 0501-1	0.68	0.66	2.62
鸡肝脏 1	0.008 14 ¹⁾	0.007 95	4.02
鸡肝脏 2	0.008 26 ¹⁾	0.008 44	3.44

注:1) 原子吸收光谱法测定值。

参考文献:

- [1] 杨武. 光度分析中的高灵敏反应及合成[M]. 北京:科学出版社, 2000:62-82.
- [2] 张帆,樊琪泉,安镜如. 无机分析中新有机试剂的合成[M]. 北京:海洋出版社, 1984:123-128.
- [3] 曾科,王松,董缤纷. H酸偶氮类试剂的合成及应用研究[J]. 化学与生物工程, 2005,22(12):39-41.
- [4] 陈红,葛昌华,梁华定,等. 新显色剂3-[(对羧基苯)偶氮]-6-[(5-羧基-1,3,4-三氮唑)偶氮]-变色酸的合成及与铜显色反应的研究[J]. 科学技术与工程, 2006,6(21):364-366.
- [5] 于秀兰,孙玲,杨桂秋,等. 7-(4-安替吡啉偶氮)-8-羟基喹啉-5-磺酸的合成及其与铜的显色反应[J]. 理化检验-化学分册, 2006,42(5):399-400.
- [6] 马卫兴,钱保华,李善忠,等. 1-(2-苯并噻唑偶氮)-2-羟基-3-萘甲酸与铜(Ⅱ)的显色反应研究及应用[J]. 冶金分析, 2005,25(1):19-21.
- [7] 葛昌华,梁华定,潘富友. 新显色剂2-(2-咪唑偶氮)-苯甲酸与铜(Ⅱ)的显色反应[J]. 化学世界, 2000,4(4):218-220.
- [8] 王贵方,何其戈,张光. 新显色剂2,4,4-苯基基重氮氨基偶氮苯的合成及其与汞的显色反应[J]. 分析实验室, 2006,25(9):18-21.