

5—(2′—噻唑偶氮)—2, 4—二羟基 苯甲酸的合成及其分析性能的研究*

胡淑贤 郭荆燕**

齐大勇

(化学工程学院)

(中国科学院生态环境研究中心)

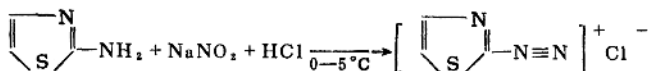
摘 要 本文合成了噻唑偶氮2, 4—二羟基苯甲酸 (TADBA), 研究了试剂的分析性能。实验结果表明, 对于测定Fe (II), TADBA具有较好的选择性和较高的灵敏度。

关键词 噻唑偶氮试剂

分光光度分析的发展与有机显色剂的研究密切相关。研究具有优异分析化学特性的新型有机显色剂, 无疑是发展分光光度分析法的重要方面之一。噻唑偶氮染料 (简称TzAD) 是常用的有发展前途的重要显色剂^{[1][2]}, 其特点是灵敏度高, 对比度好、易合成、易提纯、且产率较高。近年来的发展方向是寻找高灵敏、水溶性大的新型TzAD试剂。本文介绍了[5—(2′—噻唑偶氮)—2, 4—二羟基苯甲酸] (简称TADBA) 试剂的合成方法, 并对其分析性能进行了初步研究。

1 试剂的合成及提纯^{[3][4]}

1.1 重氮化反应



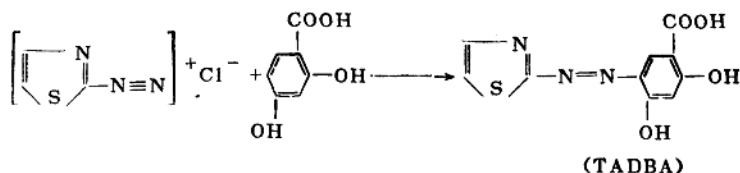
取2.0g (0.02mol) 2—氨基噻唑, 溶于20mL6N盐酸中, 冷至0~5℃, 在不断搅拌下, 滴加10mL水中含有1.4g亚硝酸钠 (0.02mol) 的溶液。因反应放热, 需控制滴加速度, 以维持温度在0~5℃之间。加毕后, 继续在此低温下搅拌半小时。

1.2 偶联反应

* 国家自然科学基金资助项目

** 郭荆燕为本院80级本科生

收稿日期: 1991—04—20



取3.1g 2,4-二羟基苯甲酸 (0.02mol), 溶于30mL 1:2的水、乙醇溶液中, 冷至0~5℃, 在搅拌下, 滴加上述重氮盐溶液, 反应液很快变为红色, 并有少量沉淀产生。继续在冷却下搅拌1小时, 然后在保持冷却和搅拌下, 滴加饱和醋酸钠溶液25mL, 至PH为4~5。此时, 有红色沉淀不断析出, 继续搅拌半小时, 放置过夜。翌日, 用浓盐酸约12mL酸化混合物, 至PH为2左右, 搅拌均匀, 抽滤。用水洗涤沉淀3~4次。抽干。风干后, 得一红棕色粗产品约3.0g (0.01mol)。

1.3 提纯

按1g与10~15mL的比例, 将粗产品置于热水中, 加热煮沸约30分钟, 趁热过滤。再将沉淀置于50mL乙醇中, 加热回流约1小时, 趁热过滤, 将滤液在室温下放置、冷却, 有红棕色沉淀析出。静置、过夜。翌日, 抽滤, 并用水洗涤沉淀3~4次。抽干、风干后, 得到一红棕色粉末结晶。本品易溶于N,N-二甲基甲酰胺, 略溶于乙醇、水。其熔点为: 257.0~257.5℃。

2 试剂的分析性能

2.1 试剂与仪器

2.1.1 配制钴(II)、钒(V)、钛(IV)、铋(III)、铁(II)、铅(II)等离子的标准工作液。

2.1.2 配制浓度为 1×10^{-5} mol/L的TADBA的乙醇溶液

称取0.0265g TADBA试剂, 用95%乙醇溶解后, 移入100mL容量瓶中, 用95%乙醇稀释至刻度。

2.1.3 各种适宜PH值的缓冲液

PH1.8~3.8范围的缓冲液用1mol/L氨基乙酸和1mol/L硝酸配制; PH4.0~6.5的缓冲液用1mol/L硝酸配制; PH8.0~10.5范围的缓冲液用1mol/L氢氧化铵和1mol/L氯化铵配制。

2.1.4 UV-120-02型分光光度计(日本岛津)

PHS-2型酸度计(上海第二分析仪器厂)

2.2 一般试验方法

在10(或25)mL容量瓶中, 加适量待测金属离子(通常在10μg以内)溶液, 加入0.6~0.8mL 1×10^{-5} mol/L的TADBA乙醇溶液。用1mol/L NaOH和1mol/L HCl, 调至适宜PH值后, 再加入2.0mL适宜PH值的缓冲溶液。摇匀后加适量表面活性剂溶液, 氧化剂

(H_2O_2 水溶液)或还原剂(5%抗坏血酸水溶液)。定容后再摇匀。

取上述制备好的待测溶液,在分光光度计上,于适宜波长处,用1cm比色皿对照相应试剂空白参比液,测量吸光值。

2.3 实验结果和讨论

2.3.1 酸度的影响

测定了TADBA与 Co(II) 、 Fe(II) 、 Pb(II) 、 Bi(III) 、 V(V) 、 Ti(IV) 等离子形成的络合物在不同PH值时溶液的吸光度。绘制曲线并确定各自适宜的PH值范围。见表1。

表1 酸度对TADBA与金属离子显色的影响

离子	吸光度保持不变时PH范围	本文选用的PH
Co(II)	7.2—9.0	8.0
Fe(II)	5.5—6.5, 9.4—10.1	6.0
Pb(II)	5.2—6.9	6.5
V(V)	2.2—4.8	2.5
Ti(IV)	4.1—5.2	4.5

2.3.2 吸收光谱

按上述实验方法,分别测定了TADBA试剂与几种离子形成络合物的摩尔吸光系数,并绘制了试剂对水,以及络合物对试剂的吸收曲线,结果见表2;图1,图2,图3,图4。

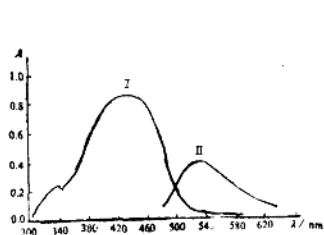


图1 Ti—TADBA吸收光谱

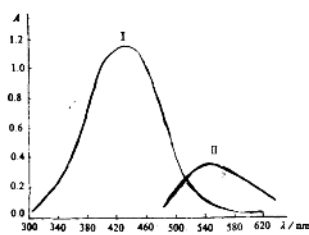


图2 Pb—TADBA吸收光谱

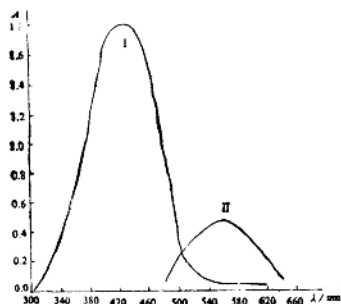


图3 V—TADBA吸收光谱

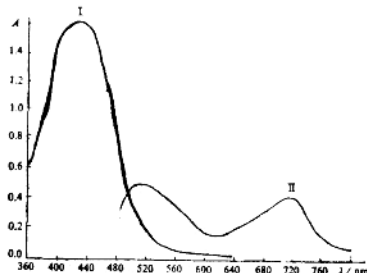


图4 Fe—TADBA吸收光谱

I TADBA, II 络合物

实验结果表明, 试剂TADBA与上述金属离子形成红色络合物(Fe是棕红色)。试剂本身在络合物的最大吸收波长处, 吸收微弱。特别是试剂Fe(II)的测定, 表现出更佳的选择性。

表2 TADBA与几种金属离子的作用

离 子	PH	试剂对水			络合物对试剂	
		$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon(10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon(10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
Co(II)	8.0	430	535	3.6		
Fe(II)	6.0	430	710	2.9		
Pb(II)	6.5	430	535	3.8		
Bi(III)	6.5	430	320	2.2		
V(V)	2.5	430	560	2.4		
Ti(IV)	4.5	430	520	1.9		

2.3.3 试剂用量的影响

按上述实验方法, 保持金属离子浓度不变, 改变加入TADBA试剂用量, 分别测定其吸光度, 并绘制试剂用量与吸光度关系曲线, 从而确定最佳试剂用量范围。见表3。

表3 试剂用量的影响

离 子	吸光度为定值时试剂用量范围(mL)	本文所用试剂用量(mL)
V(V)	0.6—0.9	0.8
Ti(IV)	0.4—0.7	0.6
Pb(II)	0.4—0.6	0.6
Fe(II)		0.8

2.3.4 显色温度、时间及其稳定性

实验结果见表4。

表4 显色时间、温度及稳定性

离 子	显色温度 ($^{\circ}\text{C}$)	显色时间 (min)	稳定性 (h)
V(V)	室温	20	<20稳定
Ti(IV)	室温	20	<20稳定
Co(II)	室温	5	<4稳定
Fe(II)	室温	5	<4稳定
Pb(II)	室温	5	<4稳定

2.3.5 绘制Fe的标准曲线

取0.00, 0.20, 0.50, 0.80, 1.0, 1.5, 2.0mL (10 $\mu\text{g/mL}$) 的Fe(II)标准溶液, 按实验方法分别测定其吸光值, 并绘制标准曲线, 结果表明, Fe(II)含量在0~15 $\mu\text{g/}$

25mL范围内呈线性关系。

2.3.6 水样分析

取50mL自来水样,加1mL盐酸和1mL硝酸,加热煮沸,并蒸至近干。用去离子水洗烧杯四周,再蒸至近干,加入5mL去离子水溶解,定量转移至25mL容量瓶中。按上述拟定的实验方法测定其吸光度。结果列于表5。

表5 自来水样品测定结果

品样	样品中 Fe^{++} 含量(μg)	加入 Fe^{++} 量(μg)	测得值(μg)	回收率(%)
自来水I	2.2	10	12.1	99
自来水II	2.2	10	12.0	99
自来水III	2.2	10	12.1	99

实验结果表明,自来水中常见离子对于测定 Fe^{++} 没有干扰作用。

通过以上实验证明,试剂TADBA在测定 $\text{Fe}(\text{II})$ 方面具有较好的实用价值。在 $\lambda_{\text{max}} = 710(\text{nm})$ 处,其摩尔吸光系数为 $2.9 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,具有良好的选择性和较高的灵敏度,比常用的邻二氮菲测 Fe 方法灵敏度提高一倍多。另外,由于可在近红外区测定,因此许多重金属离子不干扰测定,加之试剂的水溶性较好,使测定方法较为简便,可应用于自来水中微量铁的测定。

参 考 文 献

- [1] Hovind, H R. Analyst, 1975, 100 (1196): 769
- [2] 刘毅平,郑用熙.化学试剂,1987,9(1):21
- [3] 张帆,樊祺泉,安镜如.无机分析用新有机试剂的合成.[出版地不详]海洋出版社,1985,71
- [4] 李中林,黄小凤.有机试剂合成与应用.长沙:湖南科学技术出版社,1986,662

Synthesis of the [5—(2'—Thiazolylazo—)2,4—
Dihydroxy—Benzoic Acid] and the Investigation
of the Analytical Properties

Hu Shuxian Guo Jingyan

Qi Dayong

(College of Chemical Engineering) (The Chinese Academy of Sciences)

Abstract The Thiazolylazo dihydroxybenzoic acid has been synthesized. Its analytical properties have been studied. The results of the experiments show that the TADBA has better selectivity and higher sensitivity for the determination of Fe (II) .

Key word thiazolylazo reagent