

选择性试剂 2-(4-安替比林偶氮)-5-二甲氨基苯甲酸的合成及其分析应用

Synthesis and Application of the Selective Chromogenic Reagent 2-(4-Antipyrinylazo)-5-N,N'-dimethylaminobenzoic Acid

褚少凤¹, 刘 巍², 田应朝³, 刘松愈³

Chu Shaofeng¹, Liu Wei², Tian Yingchao³, Liu Songyu³

(1. 昆明市官渡区环境监测站, 云南昆明 650200;

2. 云南大学化学系, 云南昆明 650091; 3. 云南烟草研究院, 云南昆明 650106)

(1. Kunming Guandu Environmental Monitoring Centre, Kunming, Yunnan, 650200, China;

2. Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming, Yunnan, 650091, China;

3. Yunnan Academy of Tobacco Science, Kunming, Yunnan, 650106, China)

摘要:改变安替比林偶氮的取代基团,合成出一种新的选择性试剂 2-(4-安替比林偶氮)-5-二甲氨基苯甲酸(AADMB),并采用薄层层析法、元素分析法、红外光谱法和核磁共振波谱法鉴定AADMB。建立以AADMB为试剂的分光光度法测定Pd(II)。结果表明,在弱酸性介质中Pd(II)与AADMB反应形成红色的配合物,常见金属离子均无较强的干扰,说明AADMB是一种选择性较强的杂环偶氮试剂。在阳离子表面活性剂氯代十六烷基三甲铵存在下,该配合物的最大吸收波长在485 nm,表观摩尔吸光系数为 $2.04 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,钯量在0~25 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$ 内遵守比尔定律,检测极限为0.2 μg 。建立的新分析方法应用于测定活性碳及石钯渣中的微量Pd,测定结果接近活性碳及石钯渣中Pd的标准含量,回收率分别为96%和95%。

关键词:高效选择性试剂 2-(4-安替比林偶氮)-5-二甲氨基苯甲酸 合成 应用 钯

中图分类号:O614.823

Abstract: The selective chromogenic reagent, 2-(4-antipyrinylazo)-5-N,N'-dimethylaminobenzoic acid(AADMB) is synthesized, and analyzed by the thin-layer chromatography, the element analysis, infrared spectrum, the magnetic resonance imaging. In the weak acid medium, the reagent reacts with palladium ions and creates a red complex. The determination of palladium is hardly interfered with the common metal ions. In the presence of positive ionic surfactant, this complex has an apparent molar absorptivity $2.04 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. at 485 nm Beer's law is obeyed over the range of 0~25 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$ for palladium ions. The detection limit is 0.2 μg . The suggested method is applied to the determination of microamounts of palladium in the catalysts and slag which contain palladium. The recovery is 96% and 95%, respectively.

Key words: selective reagent, 2-(4-Antipyrinylazo)-5-N,N'-dimethylaminobenzoic acid, synthesis, application, palladium

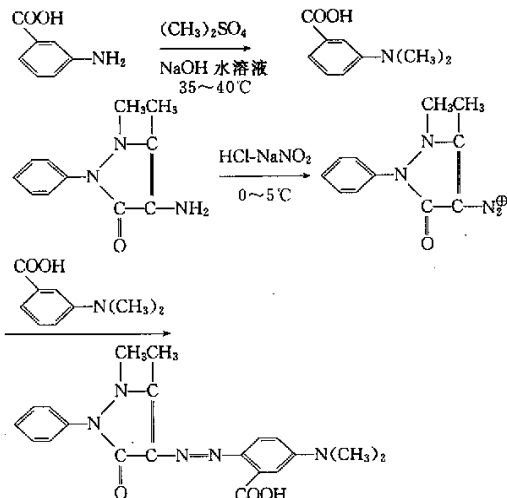
杂环偶氮化合物是一类发展比较迅速的分析试剂,而安替比林偶氮试剂则是杂环偶氮试剂中一类较新的试剂。特别是目前,提高分析试剂的灵敏度和选择性是一些学者致力于研究的范围,改造结构就是一种有效的途径。文献[1,2]报道,安替比林偶

氮试剂能与 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 等离子发生显色反应。作者改变偶联组分结构,合成了新试剂 2-(4-安替比林偶氮)-5-二甲氨基苯甲酸(AADMB)。试验证明,该试剂仅与 Pd^{2+} 和 Rh^{3+} 发生明显的显色反应,表现出较好的选择性,特别是在阳离子表面活性剂氯代十六烷基三甲铵(CTMAB)存在下,灵敏度得到了较大的提高。方法可直接用

于实际样品中微量钯的测定。

1 试剂的合成和鉴定

1.1 合成路线



1.2 合成步骤

1.2.1 重氮化反应 称 2 g 4-氨基安替比林溶于适量 HCl 中, 搅拌下滴加 1 g NaNO₂ 的水溶液, 45 min 滴完, 继续搅拌 30 min, 用 KI 试纸检验, 使反应完全, 整个反应都保持在 0~5°C 以内, 制得红色重氮盐溶液, 备用。

1.2.2 烷基化与偶联反应 将 1.4 g 间氨基苯甲酸溶于 20 ml 20% NaOH 水溶液中, 在 40°C 左右, 搅拌下将 0.03 mol 硫酸二甲酯滴入, 升温至 60°C 反应 2 h。用稀 HCl 调节反应液的 pH 值为 7~8, 用水稀释至 100 ml, 再加 30 ml 吡啶, 混合液在冰浴上冷却至 0~5°C。在搅拌过程中, 将重氮盐溶液滴入, 冰浴中反应 2 h, 放置过夜。析出的沉淀经过滤、水洗后, 将沉淀溶于 5% NaOH 溶液中, 过滤除去不溶物。深红色的溶液用稀盐酸调至 pH 值为 2~3, 静置, 析出的沉淀经过滤、水洗、干燥, 得目的物粗品。粗品用有机溶剂重结晶, 得黄绿色针状晶体, b. p. 186~188°C, 产率 30%, 用氯仿与丙酮为淋洗剂于硅胶 G 柱上进行进一步纯化。

1.3 鉴定

1.3.1 薄层层析鉴定

试剂提纯前后在薄层硅胶 G 板上的展开结果示于图 1。提纯前展开显色有 2 个斑点, 提纯后展开显色, 仅有一个黄绿色的斑点, R_f=0.368。表明试剂 AADMB 仅含单一成分。

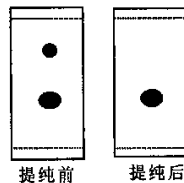


图 1 AADMB 的薄层层析结果

1.3.2 元素分析

元素分析测实值(理论值)(%): C63.27(63.31), H5.74(5.88), N18.39(18.46)。

1.3.3 红外光谱分析

3445 cm⁻¹ 有 -OH, 3230 cm⁻¹, 3150 cm⁻¹ 有 Ar-H, =C-H, 1710~1670 cm⁻¹ 有 >C=O, 1590~1410 cm⁻¹ 有 -C=C-, 苯环, 安替比林环及 -N=N- 特征峰。

1.3.4 核磁共振(¹HNMR)

6.8~8.1(m, 8H, Ar-H), 3.1(s, 3H, N-CH₃), 2.7(s, 3H, CH₃), 1.9[s, 6H, Ar-N(CH₃)₂]。

元素分析、红外光谱和核磁共振谱测试结果表明, AADMB 具有目标产物的分子结构。

2 结果与讨论

2.1 主要试剂及仪器

钯标准溶液: 称取 0.1000 g 钯, 以王水溶解, 氯化钠 0.2 g, 于水浴上蒸干 2 次, 加 10 ml HCl 溶解盐类, 蒸馏水定容于 100 ml 得 1.00 mg/ml 的贮备液, 使用时稀释至 10.0 μg/ml。AADMB 溶液: 用 N,N-二甲基甲酰胺与 95% 乙醇(2:1) 配成 0.02% 的溶液。HAc-NaAc 缓冲溶液, pH 值 4.1。表面活性剂: 1% 的氯代十六烷基三甲铵(CTMAB)水溶液。721A 型分光光度计。pHS-2 型酸度计。

2.2 试验方法

于 25 ml 比色管中, 依次加入 10.0 μg Pd(II), 4.00 ml CTMAB-丙酮, 2.00 ml AADMB 及 3.00 ml pH4.1 HAc-NaAc 缓冲溶液, 以水定容, 50°C 水浴上加热 5 min, 冷却至室温, 于络合物最大吸收波长处, 以试剂空白为参比测量吸光度。

2.3 AADMB 的性质

物化性质: AADMB 为黄绿色晶体, 微溶于水, 易溶于乙醇、乙醚、丙酮和 N,N-二甲基甲酰胺等有机溶剂和酸、碱性水溶液。AADMB 的离解常数: 用光度法^[3]在 22±0.5°C 测定 AADMB 酸离解常数分别为 pK_{a1}=1.56, pK_{a2}=7.82, pK_{a3}=10.97。

2.4 条件选择

2.4.1 吸收光谱

改变波长,测定吸光度,发现不加表面活性剂时,试剂最大吸收峰位于 370 nm 处,配合物的最大吸收峰位于 500 nm 处,对比度 $\Delta\lambda=130$ nm,摩尔吸光系数 $\epsilon_{500}=1.91 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,加入 CTMAB 后,试剂 $\lambda_{\text{max}}=375$ nm,配合物 $\lambda_{\text{max}}=485$ nm,对比度 $\Delta\lambda=110$ nm,摩尔吸光系数 $\epsilon=2.04 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。从摩尔吸光系数的变化看 CTMAB 起到了增敏的作用。

2.4.2 介质酸度及其用量的影响

试验表明,介质的 pH 值在 2.80~6.50,吸光值均可最大且恒定。实验选用 pH 值 4.10 的 NaAc-HAc 缓冲溶液控制酸度,用量在 2.00~6.00 ml 有好的效果,实验选用 3.00 ml。

2.4.3 显色剂用量及加入顺序的影响

按试验方法进行实验,试剂用量在 1.00 ml 以上可使 $10 \mu\text{g Pd}^{2+}$ 显色完全。考虑显色完全和试剂空白不宜太深两因素,选用 2.00 ml。试剂加入顺序为 Pd^{2+} , CTMAB, AADMB, 缓冲溶液。

2.4.4 表面活性剂选择

试验了阴、阳离子,非离子及混合表面活性剂,发现 CTMAB 增敏效果较好,其用量在 1.00~5.00 ml 体系吸光度最大且恒定,实验选用 2.00 ml。

2.4.5 有机溶剂对体系的影响

试验了甲醇、乙醇、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺等有机溶剂,发现丙酮的加入能使络合物的稳定性增强,吸光度增大。其用量在 2.00~4.00 ml 最佳,实验选用 2.00 ml,并作为溶解 CTMAB 的溶剂。混合液在 2.00~6.00 ml 结果较佳,实验选用 4.00 ml。

2.4.6 络合物的稳定性

在室温下,显色反应缓慢,要 1~2 h 才能达到最大值,而在 40~80°C 的水浴中加热 5 min,体系吸光度达最大且稳定。实验选用 50°C 的水浴加热 5 min,流水冷却效果最佳,配合物至少可稳定 30 h。

2.4.7 工作曲线

试验表明 Pd(II) 在 0~25 $\mu\text{g}/25$ ml 范围内呈良好的线性关系,线性方程为 $A=0.00197+$

$0.0233 C$, 相关系数 $r=0.9994$ 。

2.4.8 络合物组成的测定

用连续变化法和摩尔比法测定配合物中钯与 AADMB 的摩尔比为 $\text{Pd}:\text{AADMB}=1:2$ 。

2.4.9 共存离子的影响

本显色体系具有较好的选择性。常见金属离子均无较大的干扰。对于 10 $\mu\text{g Pd}/25$ ml, 相对误差小于 $\pm 5\%$ 时,以下共存离子或物质的允许量为: Al^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} (1 mg); Bi^{3+} (0.12 mg); Pb^{2+} (0.8 mg); Cu^{2+} (0.7 mg); Co^{2+} , Ce^{4+} , Mg^{2+} (0.1 mg); Zn^{2+} , Cd^{2+} (8 mg); Ti^{3+} , Mo^{6+} (0.05 mg); Fe^{2+} (0.14 mg); Fe^{3+} (0.2 mg); Ba^{2+} , V^{5+} (0.03 mg); Ag^{+} (0.02 mg); Cr^{3+} (1.5 mg); Ga^{3+} , Ca^{2+} (0.5 mg); 三乙醇胺、 NH_2OHCl (2.5 mg); 柠檬酸钠、NaF、酒石酸钾钠 (20 mg); EDTA (0.08 mg); 抗坏血酸 (0.5 mg); 5% H_2O_2 (1 ml); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 mg)。20 mg NaF 能掩蔽 4 mg Al^{3+} 和 0.4 mg Fe^{3+} , Na_2SO_3 、硫脲严重干扰,测定时不能存在。

3 样品分析

3.1 碳钯催化剂中微量钯的测定

称取 0.5037 g 催化剂样品在 600~700°C 的马弗炉中灼烧。灼烧后,扫入烧杯中,用水润湿,加甲酸 1 ml,蒸干,还原其它氧化物,然后加 5 ml 1:2 H_2SO_4 和 2.5 ml 1:1 HClO_4 , 加热溶解。蒸到冒烟后,加 HCl-HNO_3 (3:1) 20 ml 盖上表皿,加热溶解。取下表皿,再蒸到冒烟。加浓 HCl 10 ml,蒸干,再加 10 ml 浓 HCl 定容。干过滤,取部分试液,按试验方法进行测定,结果 5 次测定的平均值为 0.104%,接近活性炭中钯的标准含量 0.111%^[4],详见表 1。

3.2 石钯渣中微量钯的测定

称取 2.0000 g 样品,加 HCl-HNO_3 (3:1) 20 ml 处理,蒸干。加 10 ml 浓盐酸,赶走氮的氧化物后加水溶解,蒸干。再加 2 ml 浓盐酸,定容 100 ml。干过滤,取部分试液,按试验方法进行测定,结果 5 次测定的平均值为 0.124%,接近石钯渣中钯的标准含量 0.120%^[4],详见表 1。

表 1 样品测定结果

样品名称	测定结果(%)					平均值	相对标准偏差(%)	标准加入量(μg)	标准回收量(μg)	回收率(%)
	1	2	3	4	5					
Pd-活性炭	0.105	0.103	0.104	0.103	0.104	0.104	0.58	5	4.80	96
石钯渣	0.123	0.125	0.126	0.124	0.124	0.124	0.64	5	4.75	95

Furukawa 等^[6]提出,试剂中偶联基团的变化及螯合环的大小都可能提高选择性。AADMB 中含有-COOH 结构,该试剂能与金属离子形成两个六员环的螯合结构^[6],特别是螯合环中含有双键时,六员环显得更稳定^[7]。

参考文献:

- 1 Guev S J, Zhvakina M V, Dazhina L G, et al. Determination of michel and galliam with some antipyrilazo compovnds, Zh Anal Khim, 1980, 38(7): 1274.
- 2 艾 萍, 徐其亨. 3 种新的安替比林偶氮衍生物的合成及其分析应用. 化学试剂, 1990, 12(5): 277.
- 3 薛 光, 丘星初, 朱盈权, 等. 络合物组成的测定方法. 成

都: 四川科学技术出版社, 1985.

- 4 褚少凤, 刘 巍, 田应朝, 等. 钼与 2-(4-安替比林偶氮)-5-氨基苯甲酸的显色反应的研究及其在应用. 云南大学学报(自然科学版), 2002, 24(4): 306.
- 5 Furukawa M, Shibata S. Inorganic specerophotometry, organic reagents, shozo. Bunseki, 1980, (5): 330.
- 6 沈含熙, 李建军. 杂环偶氮类有机试剂结构与性能的关系. 分析化学, 1989, 17(3): 279.
- 7 慈云祥, 周天泽. 分析化学中的配位化合物. 北京: 北京大学出版社, 1986.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 2 页)

性回归方程为:

$$-\lg EC_{50} = 1.2913 + 2.7332 \times 10^{-2} {}^0F + 1.9846 \times 10^{-2} {}^1F, \quad (7)$$

$$n = 27, r = 0.948, s = 0.154, F = 106.46,$$

式中, n 为样本数, r 为相关系数, s 为估计标准误差, F 为 Fischer 检验值。(7) 式的相关性优于文献[3]中(10)式的 0.933, 其 s 值下降了 18.9%。由(7)式给出的计算值见表 1, 从表 1 可见, 计算值与其实验值较好吻合。

将 30 种取代芳烃对发光菌的急性毒性 ($-\lg EC_{50}$) 的实验值^[3] 与对应的 0F 、 1F 关联, 建立的数学表达式为:

$$-\lg EC_{50} = 2.1586 + 3.0957 \times 10^{-2} {}^0F + 1.4307 \times 10^{-2} {}^1F, \quad (8)$$

$$n = 30, r = 0.934(0.913), s = 0.223, F = 92.26,$$

括号中为文献[3]使用多种特殊连接性指数 Δ^0X^V 、 Δ^1X^V 、 Δ^2X^V 、 Δ^3X^V 、 Δ^4X^rV 、 $\Delta^4X^rV_c$ 、 $\Delta^5X^rV_c$ 分别和辛醇/水分配系数 ($\lg K_{ow}$) 同一 $-\lg EC_{50}$ 回归的最佳二元相关系数。可见, 本文给出的相关性更优, 其 s 值只有文献的 89.2%, 说明 0F 、 1F 蕴含了多种特殊连接性指数、 $\lg K_{ow}$ 尚未揭示的影响其生物毒性的因素。用(8)式来估算其毒性, 从表 1 可见, 结果和实验值基本吻合。

3 结果与讨论

A_i 是表征成键原子生物活性的特征值。考察卤代苯、苯胺类、硝基苯类等取代芳烃对斜生栅列藻、发光菌的急性毒性发现, 其毒性与其组成原子及其取代基密切相关, 含氨基等取代芳烃的急性毒性较低; 含氯、溴、硝基、烷基等取代芳烃的急性毒性较高, 且随着取代基数目的增多而增大。

由 0F 、 1F 建立的取代芳烃生物活性的数学模型, 涉及的生物有斜生栅列藻、发光菌; 涉及苯环上连有 Cl、Br、NH₂、NO₂、CHO、CH₃ 等众多官能团的取代芳烃, 因此, 本文的 QSAR 模型具有生物种类和化合物类型的广泛性, 而且估算的结果优于相应的文献, 为定量估算和预测同类型其他化合物的活性提供了参考依据。

参考文献:

- 1 秦正龙. 脂肪醇物理化学性质的分子拓扑研究. 有机化学, 2002, 22(6): 436~439.
- 2 Blum D J W, Speece R E. Determining chemical toxicity to aquatic species. Environ Sci Technol, 1990, 24(3): 248~293.
- 3 王连生, 韩翔晖. 有机污染化学进展. 北京: 化学工业出版社, 1998. 193~197.
- 4 Randic M. On characterization of molecular branching. J Am Chem Soc, 1975, 97(23): 6609~6615.

(责任编辑: 黎贞崇)