

文章编号:1671-6833(2005)03-0012-03

4-(2-噻唑偶氮)-6-甲酰基-间苯二酚光度法测定铅

刘伟¹, 韩润平², 刘赞³, 王玲玲³

(1. 郑州大学生物工程系, 河南 郑州 450052; 2. 郑州大学化学系, 河南 郑州 450052; 3. 河南省环境监测中心站, 河南 郑州 450004)

摘要: 研究了新显色剂 4-(2-噻唑偶氮)-6-甲酰基-间苯二酚(TARF) 与铅的显色反应的条件. 在 pH 值为 7.5~8.0 的硼砂-盐酸缓冲溶液介质中, TARF 与 Pb(II) 形成稳定的摩尔比为 1:1 的紫色配合物, 最大吸收波长在 565 nm 处, 表观摩尔吸光系数为 $1.62 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, Pb(II) 在 0~3.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内遵守比耳定律. 在一定掩蔽剂的作用下, 试剂可用于测定环境水质标准样品中铅的测定.

关键词: 4-(2-噻唑偶氮)-6-甲酰基-间苯二酚; 铅; 分光光度

中图分类号: O 657.32

文献标识码: A

0 引言

铅是对人体有害的一种元素, 在自然界中分布极广, 易通过水、食物等进入人体, 在体内超过一定量即引起中毒. 中毒时对神经系统、肾脏、造血系统等都有明显的损害. 目前测定铅的方法有原子吸收光度法 ICP-AES 法、紫外可见分光光度法、微分电位法等. 紫外可见分光光度法因其具有测量范围宽、操作简便快速等优点, 近年来研究极为活跃. 目前, 紫外可见分光光度法用来测量铅的显色剂有甲酯类^[1]、变色酸双偶氮类^[2]、卟啉类^[3]等, 噻唑偶氮类极少报道^[4], 因为噻唑偶氮类受其结构影响, 一般用于过渡金属的分光光度测定^[5~7]. 本文作者合成了一种新型显色剂 4-(2-噻唑偶氮)-6-甲酰基-间苯二酚, 并将其用于铅的分光光度测定中, 结果令人满意.

1 实验部分

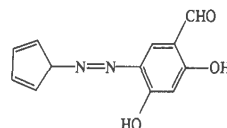
WFZ-25 型紫外可见分光光度计; 721 型分光光度计; PHS-2 型酸度计.

铅标准溶液: 溶解 1.598 0 g 硝酸铅于 110 $^{\circ}\text{C}$ 烘干于含有 1 mL 含有浓硝酸的水中, 用水稀释至 1 000 mL, 配得标准铅储备液(浓度为 1.00 mg/mL), 用时稀释成 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液; TARF 乙醇溶液(0.20 mg/mL); Triton X-100 溶液; OP 溶液; Tween-80 溶液; PVA 溶液(质量分数均为 2%) ; CTAB 溶液; OPB 溶液; SDS 溶液; DS-

BS 溶液(质量分数均为 0.1%) ; 硼砂-盐酸缓冲溶液(PH 6.5~9.7) ; 环境水质标准样品来源于中国环境监测总站. 其余试剂均为分析纯, 所用水均为二次蒸馏水.

1.2 TARF 的合成及结构鉴定

将 2-氨基噻唑重氮化^[8] 后与 2,4-二羟基苯甲醛偶合制得 4-(2-噻唑偶氮)-6-甲酰基-间苯二酚(TARF), 经薄层层析、元素分析、红外光谱及核磁共振氢谱可知其结构式如下:



薄层层析为单色斑点, $R_f = 0.36$. 元素分析(括号当中为理论值): $w(\text{C}) = 50.32\%$ (48.18%), $w(\text{H}) = 3.07\%$ (2.84%), $w(\text{N}) = 15.81\%$ (16.84%). 红外光谱: 1238($\text{Ar}-\text{OH}$), 1622($\text{C}=\text{O}$), 3430($\text{Ar}-\text{OH}$, TARF 中醛基邻位羟基缔合), 1492($\text{C}=\text{C}$ 包括苯环和噻唑环中的所有双键). 核磁共振氢谱(CDCl_3 溶液, δ): 9.87($-\text{CHO}$), 8.17、8.19($\text{Ar}-\text{H}$), 6.55($\text{Ar}-\text{OH}$ 非缔合), 7.42、7.97(噻唑环).

1.3 实验方法

于 25 mL 比色管中依次准确加入 10.00 mL 浓度为 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铅标准溶液, 1.0 mL TARF 溶液, 5.0 mL 硼砂-盐酸缓冲溶液, 定容, 5 min

收稿日期: 2005-04-07; 修订日期: 2005-05-24

基金项目: 河南省重点攻关项目(0223031800); 教育部留学回国人员科研启动基金项目

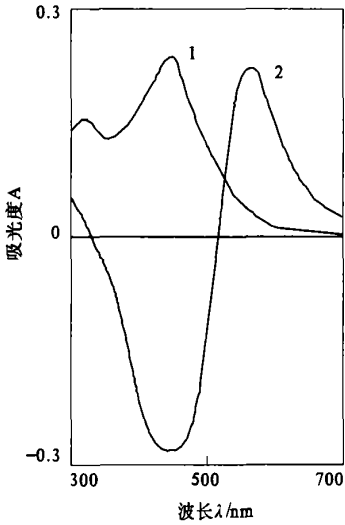
作者简介: 刘伟(1967-), 河南省柘城县人, 郑州大学副教授, 博士. 主要从事生物分析科研工作.

后,用 3 cm 比色皿,在 565 nm 处测定.以相同条件做试剂空白.

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱及测定波长选择

按实验方法分别以水和试剂空白为参比,用 1 cm 比色皿,绘制试剂和络合物的吸收曲线,见图 1.最大吸收峰在 565 nm 处,故选用 565 nm 作为测定波长.



1-TARF 对水, TARF 浓度为 1.61×10^{-5} ml/L;
2-TARF 铅复合物对试剂空白, Pb^{2+} 浓度为 9.66×10^{-5} ml/L, TARF 浓度为 1.61×10^{-5} ml/L

图 1 TARF 及其铅复合物的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of TARF and complex

2.2 显色条件的选择

2.2.1 PH 值对显色反应的影响

按实验方法,在不同酸度介质中进行显色反应,结果表明,pH 在 7.5~8.0 之间吸光度达最大且恒定本实验选用 pH7.7 的硼砂-盐酸缓冲溶液.

2.2.2 缓冲溶液用量的影响

按实验方法,改变缓冲溶液用量测定吸光度值.当缓冲溶液用量在 4~16 mL 时,吸光度最大且恒定.故选用 5.0 mL 硼砂-盐酸缓冲溶液控制酸度.

2.2.3 显色剂用量的影响

按实验方法,改变显色剂用量测定吸光度值.结果表明,当显色剂用量在 0.6~1.4 mL 时,吸光度最大且稳定.实验选用 TARF(0.2 mg/mL) 乙醇溶液 1 mL.

2.2.4 显色温度、时间及配合物稳定性

实验表明,在室温下配合物 5 min 内吸光度

达到最大值,可在 2h 内恒定不变.

2.2.5 表面活性剂的影响

试验了 4 类 8 种表面活性剂(高分子活性剂 PVA;非离子表面活性剂 Triton X-100、OP、Tween-80;阴离子表面活性剂 CTAB、OPB;阳离子表面活性剂 SDS、SDBS)对显色反应的影响,结果表明表面活性剂在以上条件下不起作用,故不选用.当 Triton X-100 浓度很低时,使配合物完全褪色.

2.2.6 试剂加入次序的影响

试剂加入次序对配合物的形成有极大的影响.实验表明,配合物吸光度达最大时,试剂加入顺序应为:铅标准溶液、TARF、缓冲溶液、水.

2.2.7 配合物的组成 按摩尔比法和直线法测得配合物的组成比为 $Pb^{2+}:TARF = 1:1$.

2.3 标准曲线与灵敏度

铅含量在 0~3.2 $\mu g/mL$ 范围内服从比尔定律.标准曲线具有下述回归公式:

$$A = 0.01 \times C_{Pb} - 0.016 \quad 2, r = 0.997,$$

$$\epsilon_{565} = 1.62 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

其中:A 为吸光度,r 为相关系数, ϵ_{565} 为 565 nm 的摩尔吸光系数.

2.4 方法的选择性

试验了 35 种离子对 50 $\mu g/10 \text{ mL}$ 铅溶液的干扰容量.当测定误差不超过 $\pm 5\%$ 时,下列共存离子的最大允许量(mg)为: $K^+、Na^+$ (30), Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sn^{2+} (5), Mb (VI), Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Gr (I)(III)、 V (V)(0.668), Gr (VI)(0.4), Zr (IV)(0.13), Fe^{3+} 、 In (III)(0.03), Cl^- (300), NH_4^+ (160), SO_4^{2-} (100), NO_3^- (80), 硫脲(50), SCN^- (29), SO_3^{2-} 、 Br^- 、 F^- 、酒石酸根、柠檬酸根(10), CN^- (4), $C_2O_4^{2-}$ (2), 邻菲罗啉(1.5).加入 50 mg 硫脲,可使 0.02 mg 的 Cu^{2+} 不干扰测定.加入 1.5 mg 邻菲罗啉,可使 0.03 mg 的 Co (II)、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Hg^{2+} 和 0.01 mg 的 N (II)、 Cd (II) 不干扰测定.

2.5 样品分析

环境水质标准样品(由中国环境监测总站提供)使用时割开安瓿瓶,用 10 mL 干燥的移液管从安瓿瓶中准确移取浓样 10.00 mL 于 250 mL 容量瓶中,用质量分数为 1% HNO_3 溶液定容.稀释后环境水质标准样品中各成分的浓度(mg/L)均为:样品 1 Cu 1.00 ± 0.05 , Zn 0.360 ± 0.011 , Cd 0.160 ± 0.008 , N 0.601 ± 0.024 , Gr 0.640 ± 0.036 , Pb 1.34 ± 0.07 ; 样品 2 Cu 1.24 ± 0.04 , Zn 0.300 ± 0.009 , Cd 0.120 ± 0.005 , N 0.500 ± 0.020 .

G_r 0.499±0.020,Pb_r 1.20±0.06. 测定时,再移取 10.00mL 上述溶液至 1 000 mL 容量瓶中,定容,按实验方法进行分析.铅的测定结果见表 1.结果表明,在某些掩蔽剂的作用下,新显色剂TARF 可用于环境样品中铅的测定,并得到了较好的结果.该

实验为偶氮类显色剂用于主族金属测定提供了一种假设.偶氮类显色剂因受其结构的限制,一般用于过渡金属的分光光度测定中,实验表明可以通过对显色剂的改进,将其应用扩大到非过渡金属离子的测定.

表 1 铅的测定结果

Table 1 Results for the determination of lead

样品编号	保证值/(mg·L ⁻¹)	7 次测定值/(mg·L ⁻¹)							平均值/(mg·L ⁻¹)	相对标准偏差/%
1	1.34±0.07	1.37	1.39	1.44	1.32	1.37	1.42	1.35	1.38	2.99
2	1.20±0.06	1.27	1.24	1.20	1.34	1.29	1.16	1.27	1.25	4.92

3 结论

新显色剂 4-(2-噻唑偶氮)-6-甲酰基-间苯二酚在铅的测定中具有较高的灵敏性和一定的选择性,在一些掩蔽剂的作用下,可用于水质样品中铅的测定.

参考文献:

[1] 石邦辉,孔祥生,康云华. 双硫脲分光光度法测定水中微量铅的改进[J]. 中华预防医学杂志, 2003, 37(4):273~275.
[2] 吴岚,常江,潘教麦. 用二溴对甲基偶氮溴磺新显色剂光度法测定铝合金中微量钪[J]. 冶金分析, 2002, 22(4):7~9.
[3] 俞善辉,彭志华,吴斌才. 微乳液中铅与新显色剂

meso-一四(2,5-二氟苯基)卟啉的显色反应的研究[J]. 分析试验室, 2003,22(4):40~43.
[4] 张国文,刘永华. 新显色剂测定食品中的钪[J]. 南昌大学学报(工科版), 1996,18(1):58~61.
[5] 刘永文,孟双明,方国臻,等. 新显色剂 2,6-二羟基苯基重氮氨基偶氮苯与镉的显色反应的研究和应用[J]. 理化检验-化学分册, 2002,38(2):61~63.
[6] 葛昌华,潘富友,梁华定. 新显色剂 2-(5-羧基-1,3,4-三氮唑偶氮)-5-二氨基苯甲酸光度法测定钒的研究[J]. 分析科学学报, 2003,19(1):54~56.
[7] 张小玲,刘根起,樊学忠. 显色剂 1-羟基-2-(5-NO₂-2-吡啶偶氮)-8-氨基-3,6-萘二磺酸与镍显色反应的研究[J]. 理化检验-化学分册, 2002,38(12):603~605.
[8] 程广禄,上野景平,今村寿明. 有机分析试剂手册[M]. 北京:地质出版社,1985.158.

Determination of Lead Using Spectrophotometric Method with
4-(2thiazolylaze)-6formyl resorcinol

LIU Wei¹, HAN Run-ping², LIU Zan³, WANG Ling-ling³

(1.Department of Biological Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052,China; 2.Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052,China; 3.Environment Monitoring Center Station of Henan Province, Zhengzhou 450004,China)

Abstract: The conditions of color reaction of a new reagent 4-(2thiazolylaze)-6formyl resorcinol (TARF) with lead (Pb) are studied. The results show that the new color reagent reacts with lead to form a stable purple complex (1:1 by molar) in the medium of Na₂B₄O₇-HCl at pH 7.7. The approximate molar absorptivity is 1.62×10⁴L/(mol·cm) and maximum absorption wavelength is 565nm. Pb(Ⅱ) follows Beer's Law when it is between 0~3.2 μg/mL. After adding some masking agents, the reagent is applied to determinate Pb(Ⅱ) in water standard samples.

Key words: 4-(2thiazolylaze)-6formyl resorcinol; lead; spectrophotometry