

二安替比林对 - (-2, 4-二硝基苯氧基-) 苯基甲烷 与铬显色反应的研究

Chromogenic Reaction of Cr (VI) with Diantipyrynyl [*p* - (-2, 4-Dinitrophenoxy-) -] Phenyl Methane

蒙 丹军 叶龙军* 黄梅兰 苏艳华 林会松
Meng Danjun Ye Longjun Huang Meilan Su Yanhua Lin Huisong

(广西职业技术学院食品工程系, 南宁市明阳 530227)

(Dept. of Food Engineering, Guangxi Vocational-Technology College,
Mingyang, Nanning, Guangxi, 530227, China)

摘要 合成新试剂二安替比林对 - (-2, 4-二硝基苯氧基-) 苯基甲烷 (DApDN PPM), 以正交试验设计寻找该试剂与微量 Cr (VI) 显色反应的最佳显色条件。最佳条件为: 最大吸收波长 485 nm, 显色剂 1.00% DApDN PPM 用量 0.60 ml, (1+4) H₃PO₄ 用量 3.00 ml, 0.40 mol L⁻¹ Mn(II) 用量 8.00 ml, 加热温度 85°C, 加热时间 8 min 在 0.10~ 0.80 μg/25 ml 范围内呈现良好线性关系, 线性回归方程为: $A = 1.036C (\mu\text{g}/25\text{ ml}) - 0.008$, $r = 0.998$ 摩尔吸光系数为 $1.30 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。用该法测定水样中 Cr (VI) 含量, 结果满意。

关键词 铬 (VI) 二安替比林对 - (-2, 4-二硝基苯氧基-) 苯基甲烷 (DApDN PPM) 分光光度法
中图分类号 O614.611

Abstract Diantipyrynyl [*p* - (-2, 4-Dinitrophenoxy-) -] phenyl methane (DApDN PPM) is prepared. The best conditions of the chromogenic reaction of diantipyrynyl [*p* - (-2, 4-dinitrophenoxy-) -] phenyl methane with Cr (VI) are sorted out by orthogonal design. With the additions of 0.60 ml 1.00% DApDN PPM, 3.00 ml (1+4) H₃PO₄, 8.00 ml 0.40 mol/L Mn(II) at 85°C water bathing for 8 min, a good linear relation is available in the Cr (VI) concentration range from 0.10 to 0.80 μg/25 ml. There is a maximum absorbance at 485 nm. The linear regression equation is $A = 1.036C (\mu\text{g}/25\text{ ml}) - 0.008$ ($r = 0.998$). The molar absorptivity is $1.30 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The proposed method is applied to the determination of Cr (VI) in the sample of water with satisfactory results.

Key words Chrome (VI), diantipyrynyl [*p* - (-2, 4-dinitrophenoxy-) -] phenyl methane (DApDN PPM), spectrophotometry

二安替比林类芳香族衍生物作为显色剂在测定铬 (VI)、钒 (V) 等离子具有较好的稳定性和较高的灵敏度^[1], 但芳醚类衍生物未见有报道。另外研究二安替比林类显色剂与金属离子的反应条件都是采用单因素试验法, 确定出的条件是不尽合理。本文合成了新试剂二安替比林对 - (-2, 4-二硝基苯氧基-) - 苯基甲烷, 并用正交试验设计法研究了该试剂与铬

(VI) 的显色反应, 结果表明, 显色体系有较高的灵敏度和稳定性。该方法用于水样中铬的测定, 结果满意。

1 试验部分

1.1 二安替比林对 - (-2, 4-二硝基苯氧基-) 苯基甲烷 (DApDN PPM) 的合成

将 0.1 mol 对 - (-2, 4-二硝基苯氧基-) 苯甲醛溶于 10 ml 95% 乙醇中, 再加入 0.2 mol 安替比林, 完全溶解后加入 5 ml 浓盐酸, 混匀, 置于 60°C 水浴中在不

断搅拌下反应至稠状。反应物倒入 300 ml 水中，静置过夜，抽滤。滤物用 5% 盐酸重结晶，得白色产物。元素分析结果，测得值 (计算值)：C, 64.85 (64.91)；H, 4.62 (4.64)；N, 12.93 (12.98)。红外分析谱 (cm^{-1})：1188, 1069, $\gamma_{\text{Ar-O-Ar}}$, $\gamma_{\text{C-O}}$ 芳醚；3053, $\gamma_{\text{Ar-H}}$, 芳香环；1542, 1485, 1394, $\gamma_{\text{N=O}}$, 硝基；1596, 1584, 1453, 495, $\gamma_{\text{C=C}}$, 碳-碳双键；1318, $\gamma_{\text{C-N}}$, 胺基；756, 879, $\delta_{\text{Ar-H}}$ 芳氢；1651, $\gamma_{\text{C=O}}$, 内酰胺中羰基；2914, 2820, 1005, 1069, $\gamma_{\text{-CH}_3}$, 甲基。结合合成路线，可证实合成产物为目标产物。

1.2 仪器与试剂

UV 110 (紫外可见分光光度计 (北京瑞利分析仪器公司), 1 cm 比色皿。恒温水浴锅 (北京医疗器械厂)。

铬 (VI) 标准溶液：称取 0.1414 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于适量水中，然后转入 50 ml 容量瓶定容。使用时逐级稀释成 $0.10 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 标准工作液。

1.00% DApDN PPM 溶液 (W/V)：称取 1.00 g DApDN PPM，溶于适量的 95% 乙醇中然后转入 100 ml 容量瓶，用 95% 乙醇定容。

0.40 mol L^{-1} Mn (II) 溶液：称取 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 36.92 g，加稀 H_2SO_4 (1+3) 1 ml 用水溶解后，转入 500 ml 容量瓶定容。

磷酸溶液：(1+4)。

以上用水均为蒸馏水，试剂均为 AR 级。

1.3 试验方法

准确吸取 $0.50 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ Cr (VI) 标准工作液置于 25 ml 比色管中，再加 1.00% DApDN PPM 0.60 ml, (1+4) H_3PO_4 3.00 ml, 0.40 mol L^{-1} Mn (II) 8.00 ml, 定容，摇匀。置于 85°C 的水浴中加热 8 min, 流水冷却至室温，以试剂空白作参比，用 1 cm 比色皿在 485 nm 处测定各管的吸光度 A ，以 Cr (VI) 含量对吸光度作标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

取 $0.50 \mu\text{g}$ 铬 (VI) 按实验方法显色，在不同波长下测定显色体系的吸光度，绘制吸收光谱曲线，见图 1 可见显色体系的最大吸收波长为 485 nm, 空白吸收很小。

2.2 不同介质对显色体系的影响

试验表明，碱性条件下体系不显色，在 H_2SO_4 、 HNO_3 条件下出现浑浊， HCl 、 HAc 条件下显色效果差， H_3PO_4 存在下显色效果最佳。表面活性剂 Tween 20、Tween 40、Tween 60、Tween 80、OR、SD、CTMAB

的加入未能取得好的显色效果。不加入 Mn (II) 体系很难显色，有 Mn (II) 存在时体系很快显色完全，其作用可能是催化^[2]。

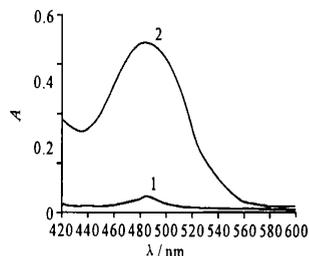


图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

1 试剂空白对蒸馏水 Reagent blank (Cr (VI) = $0.00 \mu\text{g}$) against water; 2 显色体系对试剂空白 Chromogenic reaction system (Cr (VI) = $0.5 \mu\text{g}$) against reagent blank

2.3 加热温度和时间对显色体系的影响

试验表明，在室温条件下体系不显色，加热不同温度和时间，显色效果不同。加热温度 85°C ，加热时间 8 min 为最佳。

2.4 显色后体系的稳定性

按试验方法显色后，体系的吸光度在 0.5 h 内变化小于 1.5%，可认为 0.5 h 内是稳定的。

2.5 正交试验设计^[3]选择显色的最佳条件

影响 DApDN PPM 与 Cr (VI) 显色反应的因素有 5 个：显色剂 DApDN PPM 的用量、Mn (II) 的用量、 H_3PO_4 的用量、加热温度和时间。选取各因素 5 个水平进行初步试验，根据随机原则安排为：1.00% DApDN PPM 2.00 ml, 0.60 ml, 3.00 ml, 0.20 ml, 1.00 ml; (1+4) H_3PO_4 7.00 ml, 4.00 ml, 1.00 ml, 5.00 ml, 3.00 ml; 0.40 mol L^{-1} Mn (II) 6.00 ml, 8.00 ml, 3.00 ml, 4.00 ml, 10.00 ml; 加热温度 60°C , 75°C , 95°C , 98°C , 85°C ; 加热时间 3 min, 5 min, 7 min, 8 min, 10 min。用 $L_{25}(5^5)$ 正交表，共安排 25 个条件试验，其中 Cr (VI) 的加入量为 $0.50 \mu\text{g}$ ，按试验方法显色后测其吸光度值作为考察指标。

根据试验结果，以各因素的水平为横坐标，各水平的吸光度值指标之和为纵坐标，画出各因素对显色体系影响的变化趋势图，如图 2~ 图 6 从图 2~ 图 6 可知，最佳的显色条件为：1.00% DApDN PPM 0.60 ml; (1+4) H_3PO_4 3.00 ml; 0.40 mol L^{-1} Mn (II) 8.00 ml; 加热温度 85°C ; 加热时间 8 min。用该条件进行显色，Cr (VI) 加入量 $0.50 \mu\text{g}$ ，测得吸光度 $A = 0.515$ ，大于在初步试验中任一条件下的吸光度，因此从变化趋势图确定的条件为最佳显色条件。

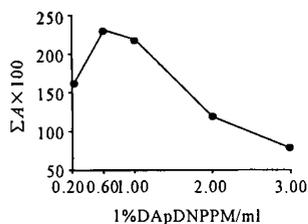


图 2 显色剂各水平影响变化趋势图

Fig. 2 Influence of DApDN PPM (Cr(VI) = 0.50 μg)

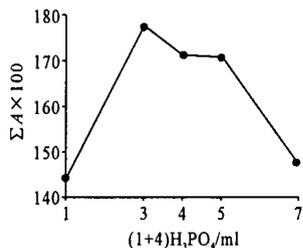


图 3 (1+4) H₃PO₄影响各水平影响变化趋势图

Fig. 3 Influence of (1+4) H₃PO₄ (Cr(VI) = 0.50 μg)

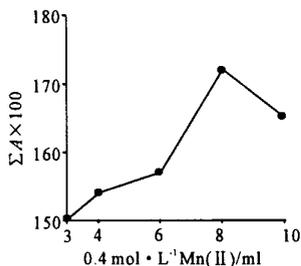


图 4 0.40 mol L⁻¹ Mn(II) 各水平影响变化趋势图

Fig. 4 Influence of Mn(II) (Cr(VI) = 0.50 μg)

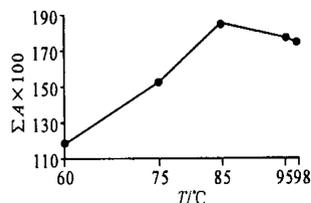


图 5 显色温度各水平影响变化趋势图

Fig. 5 Influence of temperature (Cr(VI) = 0.50 μg)

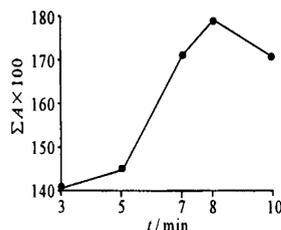


图 6 加热时间各水平影响变化趋势图

Fig. 6 Influence of heating time (Cr(VI) = 0.50 μg)

2.6 方法的线性范围

分别取不同量的 Cr(VI) 在上述选取的最佳条件下进行试验, 结果表明 Cr(VI) 浓度在 0.10~0.80 μg · (25 ml)⁻¹ 范围内呈良好线性关系, 线性回归方程 $A = 1.036 C (\mu\text{g}/25 \text{ ml}) - 0.008$, 相关系数为 0.998, 由线性回归方程算出显色体系的表观摩尔吸光系数为 $1.30 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。对 0.50 μg Cr(VI) 进行 5 次平行测定, 其相对标准偏差 (RSD) 为 1.3%。

2.7 干扰试验

在选取的最佳显色条件下, 对 0.50 μg Cr(VI) 进行干扰试验, 结果表明, 相对误差 ± 5% 时, 5000 倍的 K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO⁻, NH₃; 1000 倍的 Mg²⁺, Zn²⁺, Sr(III), La(III); 500 倍的 Ca²⁺, Ni²⁺, SiO₃²⁻, F⁻; 100 倍的 Sb(III), Hg²⁺, W(III), Cr(III); 50 倍的 Pb²⁺; 10 倍的 Mo(VI), Bi(III); 5 倍的 Fe³⁺, V(V), Cu²⁺ 不干扰测定。硫脲严重负干扰。

2.8 分析应用

用洁净容器采集明阳龙潭水源水 200 ml, 加氢氧化锌共沉淀剂 (ZnSO₄ · 7H₂O 8.0 g 溶于 100 ml 水中; NaOH 2.4 g 溶于 120 ml 水中, 混合两溶液) 20 ml 静置 20 min, 过滤, 吸取滤液 10.00 ml 按试验方法进行测定吸光度, 由线性回归方程计算相应的铬含量。5 次测定结果为 0.58 μg/ml, 0.56 μg/ml, 0.55 μg/ml, 0.58 μg/ml, 0.56 μg/ml, RSD 为 2.4%。标准铬(VI) 加入量为 0.20 μg/25 ml, 测得的标准铬(VI) 分别为 0.20 μg/ml, 0.19 μg/ml, 0.21 μg/ml, 0.21 μg/ml, 0.20 μg/25 ml, 回收率分别为 100%, 95%, 105%, 105%, 100%。

参考文献

- 徐其亨, 李强, 王海涛. 二安替比林苯基甲烷含氧衍生物的合成及其分析应用研究. 冶金分析, 1994, 14(6): 5-9.
- 杨晓云, 尹家元, 周中万等. 二安替比林甲烷芳环衍生物的合成及其光度性质的研究. 化学试剂, 1993, 15(3): 146-148.
- 郑用熙. 分析化学中的数理统计的方法. 北京: 科学出版社, 1986. 180-208.

(责任编辑: 蒋汉明)