

1-(2-萘酚-4-磺酸)-3-[4-(苯基偶氮)苯基]-三氮烯合成及与阴离子表面活性剂的显色反应

章汝平, 何立芳

(福建龙岩学院化学与材料工程系, 福建龙岩 364000)

摘要: 合成了新试剂 1-(2-萘酚-4-磺酸)-3-[4-(苯基偶氮)苯基]-三氮烯 (NASAPAPT), 研究了该试剂与阴离子表面活性剂(AS)十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠的显色反应的条件. 试剂和十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠形成配合物的最大吸收分别位于 441nm 和 432nm, 表观摩尔吸光系数为 $1.51 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $2.29 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 建立了水相测定微量阴离子表面活性剂的新方法, 方法已应用于合成水样及环境水样中阴离子表面活性剂的测定.

关键词: 三氮烯; 阴离子表面活性剂; 显色反应

中图分类号: O657.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-0375(2007)01-0006-05

多数洗涤剂含有阴离子表面活性剂, 这些表面活性剂进入水中, 因其分子聚集能产生乳化、泡沫以及悬浮等现象而影响水质. 为了生态平衡和可持续发展, 水质分析及保护已成为环保和分析工作者的一个热门课题. 目前关于光度分析法检测阴离子表面活性剂的报道, 较多的是使用三苯甲烷类试剂, 如近期分别报道溴甲酚紫^[1]和溴甲酚绿^[2]光度法测定阴离子表面活性剂, 该类试剂显色稳定性欠佳, 有些需萃取. 三氮烯试剂与阴离子表面活性剂有良好的显色反应, 本文合成了 1-(2-萘酚-4-磺酸)-3-[4-(苯基偶氮)苯基]-三氮烯 (NASAPAPT) 新试剂, 研究了该试剂在碱性介质和十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB) 阳离子表面活性剂存在的条件下, 与阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (DSO₄Na)、十二烷基苯磺酸钠 (DBOSO₃Na) 的显色反应. 该试剂用于测定上述阴离子表面活性剂, 显色快、稳定、灵敏度达 10^4 数量级, 可用于水中有关阴离子表面活性剂分析.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-2000型分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司), pHs-3C型精密酸度计(上海伟业仪器厂), AVATAR 360FT-IR红外光谱仪(美国尼高丽公司), TU-1901双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司), BS323S电子分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司).

固体NaNO₂, 4-氨基-3-羟基-1-萘磺酸, 脲, 对氨基偶氮苯, 硼砂, 固体氢氧化钠, 十二烷基

收稿日期: 2006-10-16

基金项目: 福建省教育厅资助项目(JB04181)

作者简介: 章汝平(1956-), 男, 福建龙岩人, 副教授, 学士, 研究方向: 有机合成

硫酸钠, 十二烷基苯磺酸钠, 乙酸, 乙醇, 饱和 K_2CO_3 溶液. 所用试剂均为分析纯试剂, 蒸馏水为二次蒸馏水.

1.2 1-(2-萘酚-4-磺酸)-3-[4-(苯基偶氮)苯基]-三氮烯试剂的合成^[3]

1.2.1 合成路线

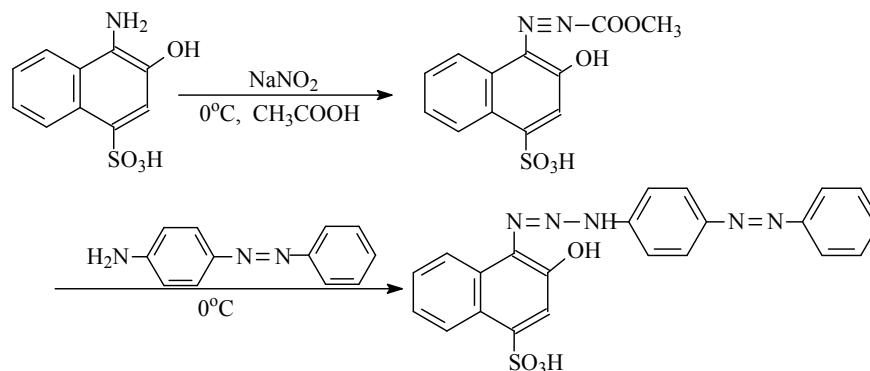


图1 NASAPAPT合成路线图

1.2.2 合成步骤

取1.0g $NaNO_2$ 溶于少许水中, 冷至 $0^\circ C$ 后, 加入到含有2.4g (10mmol) 4-氨基-3-羟基-1-萘磺酸和10mL乙酸的 $0^\circ C$ 乙醇溶液中. 10min后, 加入少量脬, 反应30min, 制得黄色溶液A.

另取2.0g (约10mmol) 对氨基偶氮苯溶于100mL乙醇中, 冷却至 $0^\circ C$, 搅拌下滴加到A溶液中, 溶液变红色, 滴加完毕, 用饱和 K_2CO_3 溶液调节反应液的pH至5左右, 溶液转化为深红色, 低温放置反应1h. 然后抽滤, 用水、乙醇洗涤, 用乙醇溶液重结晶, 低温干燥, 收率53.8%.

1.3 实验方法^[4]

在50mL容量瓶中, 依次加入1.5mL $1.000 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 十六烷基三甲基溴化铵阳离子表面活性剂, 1mL十二烷基硫酸钠 (或十二烷基苯磺酸钠) 阴离子表面活性剂, 5mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液, 1.8mL 0.025% (NASAPAPT), 用蒸馏水稀释至50mL, 摇匀, 显色10min后, 以相应试剂参比, 采用1cm比色皿, 于各自离子表面活性剂显色最大波长处, 测定其显色溶液的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 试剂结构鉴定

红外光谱 (400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} , KBr压片) 特征吸收 $\nu (\text{cm}^{-1})$: 3415 (N-H), 1600 (C=N, 苯环C=C), 1530 (-N=N-), 1045 (S=O).

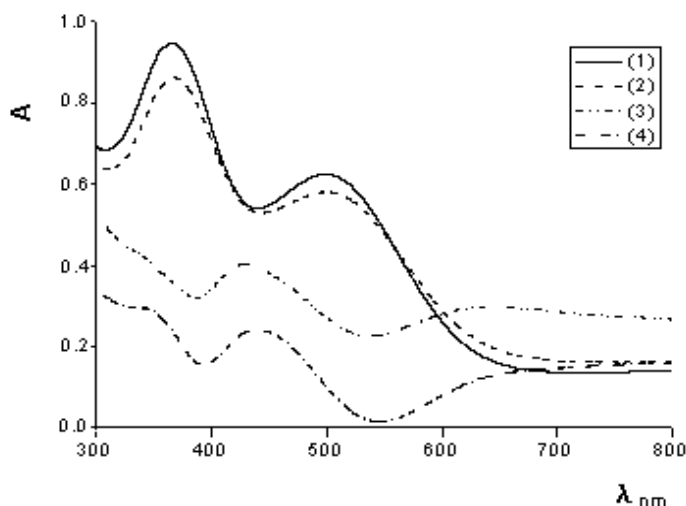
$C_{22}H_{17}N_5SO_4$ 元素分析: 计算值 (%): C 59.05; H 3.83; N 15.65; 实测值 (%): C 59.16; H 3.98; N 15.53.

2.2 试剂 (NASAPAPT) 理化性质

试剂 (NASAPAPT) 为深红色粉末. 熔点为 $216^\circ C$ - $218^\circ C$. 不溶于水, 能溶于乙醇、丙酮、乙酸等有机溶剂. 试剂的乙醇溶液为酒红色; 酸性条件下试剂呈现黄色, 最大吸收波长为440nm; 弱酸性、中性和弱碱性溶液中试剂为橙红色, 最大吸收波长为354nm; 碱性条件下试剂呈现橙黄色, 最大吸收波长为366nm.

2.3 吸收光谱

从吸收光谱图2可见, 试剂 (NASAPAPT) 最大吸收位于366nm, 试剂 (NASAPAPT) 与阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵最大吸收也位于366nm, 试剂 (NASAPAPT) 与阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠形成的络合物的最大吸收分别位于432nm、441nm, 对比度 $\Delta\lambda$ 在66nm-75nm. 当显色体系中加入阴离子表面活性剂后, 体系最大吸收发生红移.



(1) NASAPAPT/水参比; (2) NASAPAPT-CTMAB/水参比;

(3) NASAPAPT-CTMAB-DBOSO₃Na/试剂参比; (4) NASAPAPT-CTMAB-DSO₄Na/试剂参比

图2 阴离子表面活性剂的吸收光谱

2.4 显色介质及用量

试剂与阴离子表面活性剂的显色反应, 应在碱性条件进行, 分别用NaOH、Na₂B₄O₇-NaOH控制碱性, 吸光度测定结果显示, 以浓度为1.0mol·L⁻¹NaOH溶液作显色介质时灵敏度最高, 用量在5mL-8mL时的吸光度稳定, 测定实验中选用5mL.

2.5 显色剂用量

实验表明, 浓度为0.025%的 (NASAPAPT) 显色试剂, 用量在1.7mL-2.0mL时, 吸光度最大且稳定. 实验选用1.8mL.

2.6 配合物的组成

在实验条件下用摩尔比法和等摩尔连续变化法, 测得显色剂 (NASAPAPT) 与阴离子表面活性剂的配合比为: 三氮烯:十二烷基硫酸钠为1:4、三氮烯:十二烷基苯磺酸钠为1:2.

2.7 试剂加入顺序及显色反应稳定性

NASAPAPT试剂用于测定阴离子表面活性剂, 其显色反应的灵敏度与试剂加入的顺序有关, 实验结果表明, 按实验方法加入试剂的顺序最佳. NASAPAPT-十二烷基硫酸钠、NASAPAPT-十二烷基苯磺酸钠的体系均显色快且稳定, 显色6min后吸光度达到最大值并恒定, 4h内吸光度基本不变.

阳离子表面活性剂的影响: 从实验中得知, 阳离子表面活性剂对显色体系有增敏作用. 显色反应中选用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵, 且浓度为 1.000×10^{-3} mol·L⁻¹的十六烷基三甲基溴化铵用量在1mL-2mL时, 显色体系吸光度达到最大恒定值, 实验选用1.5mL.

2.8 工作曲线

按实验方法分别测定十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠表面活性剂的吸光度, 绘制标准工作曲线, 并进行线性回归处理, 结果见表1.

表1 阴离子表面活性剂的分析特征

表面活性剂	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	回归方程	相关系数 r	线性范围($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
十二烷基硫酸钠	441	1.51×10^4	$A=0.224-0.015C$	0.9990	0~10.29
十二烷基苯磺酸钠	432	2.29×10^4	$A=0.402-0.023C$	0.9992	0~11.36

2.9 共存离子影响

实验条件下, 25mL容量瓶中含100 μg 十二烷基苯磺酸钠样品溶液, 测定其吸光度, 相对误差在 $\pm 5\%$ 以内时, 下列离子含量(μg)不干扰测定: K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 $\text{As}(\text{V})$ 、 Cl^- 、 F^- 、 Br^- 、 I^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Ac^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、柠檬酸根(2000, 未测最高上限); Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} (950); Bi^{3+} 、 $\text{Sn}(\text{IV})$ 、(500); Mn^{2+} (360); Al^{3+} 、 NH_4^+ (160); Zn^{2+} (140); Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} (90); Ag^+ (9)、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} (5).

3 分析应用^[5]

3.1 合成水样分析

模拟环境水样, 参照共存离子影响的条件, 配制含有常见离子和阴离子表面活性剂的水样溶液, 按照实验方法测定其阴离子表面活性剂的含量, 分析结果见表2(合成样1加入的AS为十二烷基硫酸钠, 合成样2加入的AS为十二烷基苯磺酸钠).

表2 合成水样分析结果

编号	加入AS量($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均值($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD(%)
合成样1	4.00	3.98, 3.99, 4.00, 4.01, 4.03	4.002	0.48
合成样2	8.00	8.06, 8.07, 8.08, 8.05, 8.06	8.06	0.14

3.2 龙岩龙津河水样分析

采集龙岩龙津河水样, 控制50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴浓缩, 用约0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 调节水样溶液至pH=8, 过滤, 然后取经处理的水样, 按实验方法测定其阴离子表面活性剂含量(以十二烷基苯磺酸钠表示测定总量), 测定结果见表3.

表3 龙津河水样测定结果

水样	测定值($n=5$) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD(%)	加标量($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率(%)
1	0.14	4.0	1.00	97.8
2	0.18	3.6	1.00	97.4

参考文献

- [1] 易忠胜, 杨华文. 废水中的阴离子表面活性剂的测定[J]. 分析科学学报, 2001, 17(3): 228-230.
- [2] 王峰, 王新, 崔正刚. 分光光度法测定微量阴离子表面活性剂[J]. 日用化学工业, 2002, 32(1): 65-67.
- [3] 冯泳兰, 邝代治, 许金生, 等. 1-(5-萘酚-7-磺酸)-3-[4-(苯基偶氮)苯基]-三氮烯的合成及与阳离子表面活性剂的显色反应[J]. 分析化学, 2002, 30(2): 189-191.
- [4] 冯泳兰. 1-吡啶-3-[4-(苯基偶氮)苯基]-三氮烯-溴化十六烷基三甲铵-阴离子表面活性剂显色反应的研究及应用[J]. 衡阳师范学院学报, 2001, 22(3): 9-13.

[5] 曾成大, 黄恢遂, 何玉兰. 环境卫生检验技术[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1986. 195.

Synthesis of 1-(2-naphthol-4-sulfonic acid)-3-(4-phenylazophenyl) triazene and Study on Its Color Reaction with Anionic Surfactants

ZHANG Ruping, HE Lifang

(Department of Chemistry and Materials Engineering, Longyan College, Longyan, China 364000)

Abstract: The synthesis of new reagent 1-(2-naphthol-4-sulfonic acid)-3-(4-phenylazophenyl) triazene (NASAPAPT) and the condition of its color reaction with anionic surfactant. The maximum absorption wavelength of the complex is respectively at 441 nm, 432 nm. The system was used to determine anionic surfactants by spectroscopy. The apparent molar absorbcency of sodium dodecyl benzene sulfonate (DBOSO₃Na) and sodium dodecyl sulfate (DSO₄Na) are $1.51 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ and $2.29 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectively. The method was applied to analysis of surfactant in synthetic and surrounding water samples with satisfactory results.

Key words: Triazene; Anionic surfactant; Color reaction

(编辑: 王一芳)