

5-(5-溴-3-碘-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯的合成及其与铈(III)显色反应的探讨

霍燕燕, 韩 权, 李 欣, 杨晓慧

(西安文理学院化学工程学院, 陕西西安 710065)

摘要:以 5-溴-3-碘-2-氨基吡啶和 2,4-二氨基甲苯为主要原料,设计合成新试剂 5-(5-溴-3-碘-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯(5-Br-3-I-PADAT),用红外光谱和核磁共振波谱对其结构进行了表征,并研究了试剂与铈(III)的反应。结果表明,在 pH 4.8 的 HAc-NaAc 缓冲体系中,铈(III)与 5-Br-3-I-PADAT 可形成棕红色的络合物,该络合物在 536 nm 和 576 nm 处有两个吸收峰,铈(III)的质量浓度在 0.04~0.70 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时符合比尔定律,方法检出限为 0.010 $\mu\text{g}/\text{mL}$,表观摩尔吸光系数为 $2.18 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。方法用于铈炭催化剂中铈的测定,测定值和参考值相一致,结果的相对标准偏差(RSD, $n=6$)为 0.88%,回收率分别为 98%和 96%。

关键词:5-(5-溴-3-碘-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯;光度法;铈

中图分类号:O657.32

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2018)08-0048-05

铈是铂族元素中性质最稳定、价格最昂贵的金属,由于其优良的物理化学性质,广泛应用于现代工业中,主要用于汽车尾气催化剂、均相催化剂、器皿材料、热电阻感温材料、防磨涂料等。因此,铈的测定具有重要意义。

目前,铈测定方法主要有分光光度法^[1-2]、原子吸收光谱法(AAS)^[3-4]、激光热透镜光谱法^[5]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[6]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[7-8]、催化光度法^[9]、X射线荧光光谱法(XRF)^[10]等。AAS和激光热透镜光谱法虽然灵敏度高,却存在基体效应大的问题;ICP-MS和ICP-AES虽具有灵敏度高、检出限低等优点,但一般用于多元素分析;催化光度法往往反应条件苛刻,选择性不够理想;XRF难以作绝对分析,定量分析需要匹配的标样。而分光光度法应用范围广、设备便宜、操作简便、检测速度快,在铈的常规分析中占据重要地位。

吡啶偶氮胺类试剂是测定贵金属的一类高灵敏分析试剂,经过对此类试剂研究发现,单取代和同类双取代基的吡啶偶氮类化合物已有合成,如 5-I-PADAT^[4]、3,5-diCl-PADMA^[11]等,但不同类双取代的吡啶偶氮类化合物的合成及其应用,研究相对较

少。为了进一步研究吡啶偶氮类试剂结构与性能的关系,改善该类试剂的灵敏度和选择性,本文尝试在吡啶环的 5 位上引入溴,3 位上引入碘,选取 2,4-二氨基甲苯为偶联组分,合成 5-(5-溴-3-碘-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯(5-Br-3-I-PADAT),并系统研究了该试剂与铈(III)的显色反应及其应用。方法用于测定铈炭催化剂中铈,结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Nicolet is50 FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪(美国赛默飞);AVANCE 400MHZ 超导傅立叶数字化核磁共振仪(瑞士布鲁克);T6 新世纪紫外-可见分光光度计(北京普析);PHS-2C 型酸度计(上海雷磁);Milli-Q 纯水器(美国密理博)。

铈(III)标准储备溶液:1.00 mg/mL,配制方法参考文献[4];铈(III)标准工作溶液:2 $\mu\text{g}/\text{mL}$,由铈(III)标准储备溶液逐级稀释而成;5-Br-3-I-PADAT 乙醇溶液:1.0 $\times 10^{-3}$ mol/L;乙酸-乙酸钠缓冲溶液:用 0.25 mol/L 乙酸钠溶液将 0.25 mol/L 乙酸调节至 pH 值为 4.8;高氯酸:6 mol/L。

实验所用试剂均为分析纯;实验用水为超纯水

收稿日期:2018-03-15

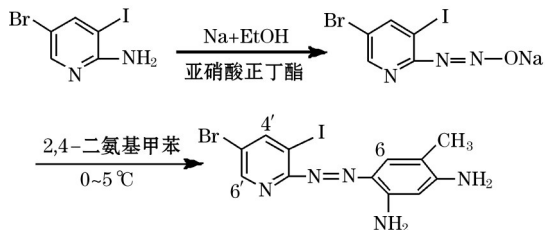
基金项目:西安市科技计划项目(2016CXWL09);陕西省教育厅项目(16JK2194);2015 年国家级大学生创新项目

作者简介:霍燕燕(1983—),女,实验师,硕士,主要从事光谱分析方面的研究;E-mail:huoyeye@163.com

(由 Milli-Q 型离子交换纯水器制得)。

1.2 试剂的合成与表征

1.2.1 合成路线



1.2.2 5-溴-3-碘-2-氨基吡啶重氮盐的制备

取烘干的 250 mL 三颈烧瓶, 加入 80 mL 无水乙醇, 再称取 2.48 g 金属钠, 分批加入无水乙醇中, 搅拌至完全溶解。加入 5.0 g 5-溴-3-碘-2-氨基吡啶, 反应液立刻由无色变为棕黄色, 加热回流 1 h, 反应物逐渐溶解, 溶液变澄清。待溶解完全, 反应液呈深棕色。停止加热, 稍冷, 温度降至 60 °C 以下, 迅速加入 60 mL 新制备的亚硝酸正丁酯, 烧瓶中立即产生大量白雾, 溶液变为深红棕色。加热至 60 °C 回流 4 h, 反应液呈棕褐色, 室温下冷却, 静置 1 h, 抽滤, 用无水乙醚充分洗涤, 干燥, 得呈红棕色粉末状固体, 产率为 78.69%。

1.2.3 5-(5-溴-3-碘-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯的合成

称取 2.07 g (0.006 mol) 5-溴-3-碘-2-氨基吡啶重氮盐, 于 30 mL 乙醇-水(体积比为 1:1) 搅拌至完全溶解, 冰盐浴冷却至 0 °C; 称取 0.73 g (0.006 mol) 2,4-二氨基甲苯溶于 50 mL 乙醇-水(体积比为 1:1), 冰盐浴冷却至 0 °C。将上述两溶液于 250 mL 三颈瓶中混合, 反应液呈暗红色, 保持温度在 5 °C 以下, 不断搅拌并缓慢滴加 4.8 mL 盐酸-水(体积比为 1:3), 调节 pH 值为 3~4, 大约 1.5 h 滴完(约 20 s/滴), 混合液逐渐变红, 继续反应 4 h, 停止搅拌, 静置过夜。次日, 量取 200 mL 水加入反应液中, 并用 50 g/L 氢氧化钠溶液调节 pH 值近中性, 静置 2 h, 待沉淀完全析出, 抽滤, 大量水洗, 干燥至恒重, 得暗红色粉末状粗品 1.57 g, 产率 55.18%。将上步制得的偶联粗品溶解于 300 mL 乙醇-水(2:1) 的溶液中重结晶二次提纯, 干燥后得到具有金属光泽的暗红色针状晶体。

1.2.4 5-(5-溴-3-碘-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯的表征

红外光谱(KBr 压片法) 其特征峰为: ν (苯环) 1477~1633 cm^{-1} , ν (N-H), ν (NH₂) 3465.95, 3372.5, 3301.6 cm^{-1} , δ (N-H), δ (NH₂) 1633.6 cm^{-1} , ν_{as} (CH₃)

2920.2 cm^{-1} , ν_{s} (CH₃) 2854.1 cm^{-1} , δ_{as} CH₃ 1477.4 cm^{-1} , δ_{s} CH₃ 1382.4 cm^{-1} , ν C-N 1251.5 cm^{-1} , ν C-I 444.9 cm^{-1} , ν C-Br 523.7 cm^{-1} , 568.8 cm^{-1} 。氢核磁共振波谱(溶剂: DMSO): δ CH₃ 2.023, δ NH₂ 6.169; δ H₃ 5.922, δ H₆ 7.639, 7.625, 7.273, δ H₄ 8.007, 8.003, 7.993, 7.989, δ H₆' 8.575, 8.571。

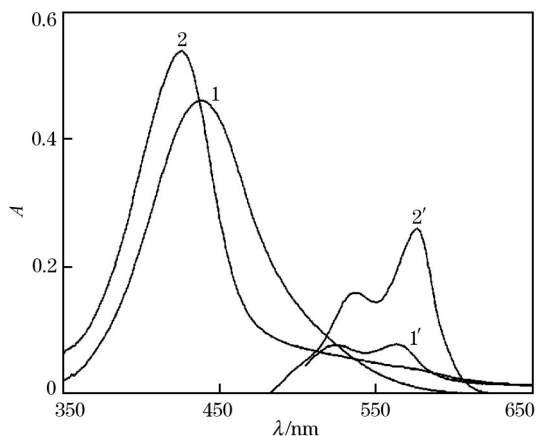
1.3 实验方法

按次序加入一定量的铈标准工作溶液、2.5 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH 4.8)、1 mL 1×10^{-3} mol/L 5-Br-3-I-PADAT 乙醇溶液于 10 mL 比色管中, 沸水浴加热 10 min, 流水冷却至室温后, 再加入 2.0 mL 6 mol/L 高氯酸, 用水稀释到刻度并摇匀。用 1 cm 比色皿在 536 nm 和 576 nm 处, 以试剂空白为参比测定络合物的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

参照实验方法, 绘制试剂和络合物的吸收曲线, 如图 1 所示。试剂和络合物在弱酸条件下最大吸收波长分别为 440、525 和 563 nm, 加入高氯酸酸化后, 试剂的吸收峰紫移到 426 nm, 络合物的两个吸收峰分别红移至 536 nm 和 576 nm 处, 吸光度明显增大, 实验选用 536 nm 和 576 nm 为测定波长。



1. 试剂对水空白(pH=4.8, $c_{5\text{-Br-3-I-PADAT}} = 1 \times 10^{-5}$ mol/L);
2. 试剂对水空白(pH=4.8, 1.5 mol/L HClO₄, $c_{5\text{-Br-3-I-PADAT}} = 1 \times 10^{-5}$ mol/L); 1'. 络合物对试剂空白(pH=4.8, $c_{5\text{-Br-3-I-PADAT}} = 1 \times 10^{-4}$ mol/L, $c_{\text{Rh}} = 0.2 \mu\text{g/mL}$); 2'. 络合物对试剂空白(pH=4.8; 1.5 mol/L HClO₄, $c_{5\text{-Br-3-I-PADAT}} = 1 \times 10^{-4}$ mol/L, $c_{\text{Rh}} = 0.2 \mu\text{g/mL}$).

图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

2.2 显色酸度

试验考察了显色酸度对反应的影响。移取 2 μg

铑标准工作溶液,参照实验方法以 HAc-NaAc 缓冲溶液(pH 3.6~5.5)和磷酸二氢钠-硼砂缓冲溶液(pH 6.0~9.5)控制溶液酸度,分别测定 pH 值为 3.4、3.6、3.8、4.0、4.5、4.8、5.0、5.5、6.0、6.5 时体系的吸光度。结果表明,当 pH<4.5 时,体系吸光度随 pH 值增大而增加,当 pH=4.5~5.5 范围内,体系的吸光度达到最大值并恒定,当 pH>5.5 时,体系吸光度随 pH 值增大而减小。因此本法选择加入 pH 4.8 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液进行显色。

2.3 5-Br-3-I-PADAT 溶液(显色剂)用量

试验考察了 5-Br-3-I-PADAT 溶液用量对反应的影响。移取 2 μg 铑标准工作溶液,分别加入 0.10、0.30、0.50、1.0、1.5、2.0 mL 1×10⁻³ mol/L 5-Br-3-I-PADAT 乙醇溶液,其他同实验方法操作。结果表明,5-Br-3-I-PADAT 溶液用量在 0.5~2.0 mL 范围内,溶液吸光度达恒定最大值。本法选择加入 1.0 mL 1×10⁻³ mol/L 5-Br-3-I-PADAT 乙醇溶液。

2.4 测定介质

试验考察了测定介质对反应的影响,研究了硫酸、高硫酸、磷酸和盐酸对体系的影响。移取 1 mL 铑标准工作溶液于 10 mL 比色管中,加入不同浓度的上述介质,其他操作参照实验方法。结果表明,铑络合物在 0.12~3.96 mol/L 硫酸、0.18~8.1 mol/L 高氯酸、0.6~8.92 mol/L 磷酸和 0.6~1.7 mol/L 盐酸介质中均可稳定存在,而在 HClO₄ 介质体系中吸光度值最大,且酸度范围较宽。因此本法选择 2.5 mL 6 mol/L HClO₄ 作为测定介质。

2.5 加热时间及络合物的稳定性

试验考察了加热时间对反应的影响。移取 2 μg 铑标准工作溶液于 10 mL 比色管中,设定沸水浴加热时间分别为 1、3、5、10、15、20、25、30 min,其他同实验方法,测定体系的吸光度。实验结果表明,加热时间为 3~30 min 时,吸光度变化趋势逐渐平稳,因此本法选择加热时间为 10 min。

铑络合物形成后室温放置 0.5、1、3、5、7、10、20、24 h 测定其吸光度值。实验结果表明,络合物在室温下至少可以稳定存在 24 h。

2.6 共存离子的影响

考察了多种离子对体系的影响。结果显示,对于 0.2 μg/mL 铑(III),当测定结果的相对误差不大于±5%时,共存离子的允许量(以 μg/mL 计)为: F⁻、Cl⁻、Na⁺、Ba²⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺ (2×10³), NO₃⁻ (1.5×10³), Sr²⁺ (1.0×10³), Pb²⁺、Mn²⁺ (5.0×10²), As⁵⁺ (3.0×10²), Au(III)、Zr²⁺、La³⁺ (2.0×10²), Cr³⁺、Ag⁺、Cd²⁺ (1.0×10²), Ni²⁺ (10), Cu²⁺ (4), Pt²⁺ (2)、Bi²⁺ (2), Ru³⁺ (1.6), Fe³⁺、W(VI) (1), Pb²⁺ (0.3)。

2.7 校准曲线、灵敏度及检出限

分别移取 0.20、0.30、0.50、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 铑标准工作溶液,按照实验方法操作。以铑(III)的质量浓度为横坐标,以体系的吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

结果表明,铑(III)线性范围为 0.04~0.70 μg/mL,线性回归方程为 $A = 2.1166\rho (\mu\text{g/mL}) - 0.0037$,线性关系 $r = 0.9999$,表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 2.18 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。对空白溶液平行测定 11 次,按其 3 倍标准偏差得到方法的检出限为 0.010 μg/mL。

3 样品分析

称取 0.2269 g 铑炭催化剂(批号:2008-Rh-0051-64,西北有色金属研究院西安凯丽化工有限公司)于坩埚中,置于烘箱中以 80℃ 烘干至恒重,质量为 0.2074 g,放入马弗炉中以 800℃ 灼烧至炭完全氧化分解,残渣用 1 mol/L 盐酸溶解,转移至 100 mL 容量瓶中并以 1 mol/L 盐酸定容。准确移取一定量的上述溶液于 10 mL 比色管中,参照实验方法测定,结果见表 1。

表 1 铑-炭催化剂中铑的分析结果

Table 1 Analytical results of rhodium in rhodium-carbon catalyst sample

样品 Sample	参考值* Reference value w/%	测定值 Found w/%	平均值 Average w/%	相对标准 偏差 RSD/%	加标量 Added w/%	测得总量 Total found w/%	回收率 Recovery/ %
铑炭催化剂	0.50	0.496, 0.502, 0.501	0.497	0.88	1.000	1.481	98
		0.498, 0.490, 0.495			0.200	0.690	96

* 参考值由西北有色金属研究院西安凯立化工有限公司提供,采用原子吸收光谱法测定。

参考文献:

- [1] Ojeda C B, Rojas F S. Determination of Rhodium: Since the origins until today spectropot-ometric methods [J]. *Talanta*, 2005, 67: 1-19.
- [2] 霍燕燕, 韩权, 杨晓慧, 等. 新显色剂 5-(5-碘-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯与铑(III)高灵敏显色反应的研究及其应用[J]. *分析科学学报*, 2010, 26(4): 162-166.
HUO Yan-yan, HAN Quan, YANG Xiao-hui, et al. Synthesis of 5-(5-iodine-2-pyridylazo)-2, 4-diaminotoluene and its color reaction with rhodium (III) [J]. *Journal of Analytical Science*, 2010, 26(4): 162-166.
- [3] Suvadhan K, Kumar K S, Rekha D, et al. Determination of rhodium in water samples using cloud point extraction (CPE) coupled with flame atomic absorption spectrometry (FAAS) [J]. *Microchim. Acta*, 2007, 157: 237-244.
- [4] Ojeda C B, Rojas F S. Determination of rhodium: Since the origins until today atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta*, 2006, 68: 1407-1420.
- [5] 韩权, 霍燕燕, 孙丽娟, 等. 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺激光热透镜光谱法测定痕量铑的研究[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(8): 988-992.
HAN Quan, HUO Yan-yan, SUN Li-juan, et al. Study on determination of rhodium by laser thermal lens spectrometry using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-dimethylaminoaniline [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2013, 32(8): 988-992.
- [6] 施燕支, 贺闰娟, 王娟, 等. 敞口消解 ICP-MS 同时测定北京地区环境尘土样品中痕量铂、铑、钯的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(4): 741-746.
SHI Yan-zhi, HE Gui-juan, WANG Juan, et al. Simultaneous determination of trace platinum, palladium and rhodium in environmental dust samples by ICP-MS after open-digestion [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(4): 741-746.
- [7] 刘伟, 刘文, 金云杰, 等. ICP-AES 测定等离子熔炼合金中的铂、钯和铑[J]. *贵金属*, 2017, 38(2): 72-78.
LIU Wei, LIU Wen, JIN Yun-jie, et al. Determination of Pt, Pd and Rh contents in plasma smelting alloy by ICP-AES [J]. *Precious Metals*, 2017, 38(2): 72-78.
- [8] Dyachkova A V, Malutina T M, Alekseeva T Y, et al. Chemical preparation of samples of dead automobile catalyzers for subsequent determination of platinum, palladium, and rhodium using atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma [J]. *Inorganic Materials*, 2012, 48(14): 1272-1278.
- [9] 宋学省. 铑(III)-水溶性苯胺蓝-溴酸钾体系阻抑动力学光度法测定痕量铑[J]. *冶金分析*, 2010, 30(10): 51-53.
SONG Xue-sheng. Determination of trace rhodium by inhibition kinetic spectrophotometry in rhodium water soluble aniline blue-potassium bromate system [J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, 30(10): 51-53.
- [10] 刘志强, 牛飞, 白晓军, 等. X 射线荧光光谱滤片法测定镀铑液中铑含量[J]. *冶金分析*, 2011, 31(12): 39-42.
LIU Zhi-qiang, NIU Fei, BAI Xiao-jun, et al. Determination of rhodium in rhodium plating solution by X-ray fluorescence spectrometric filter paper method [J]. *Metallurgical Analysis*, 2011, 31(12): 39-42.
- [11] 韩权, 吴启勋, 杨晓慧. 3,5-二氯-PADMA 与 Rh(III) 的高灵敏显色反应[J]. *贵金属*, 1993, 14(4): 55-58.
HAN Quan, WU Qi-xun, YANG Xiao-hui. High sensitive colour reaction of rhodium (III) with 2-(3,5-dichloro-2-pyridylazo)-5-dimethylaminoaniline [J]. *Precious Metals*, 1993, 14(4): 55-58.

Study on the synthesis of 5-(5-bromo-3-iodine-2-pyridylazo)-2, 4-diaminotoluene and its application in coloring reaction with rhodium (III)

HUO Yan-yan, HAN Quan, LI Xin, YANG Xiao-hui
(School of Chemical Engineering, Xi'an University, Xi'an 710065, China)

Abstract: A new reagent 5-(5-bromo-3-iodine-2-pyridylazo)-2,4-diaminotoluene (5-Br-3-I-PADAT) was designed and synthesized using 5-bromo-3-iodine-2-aminopyridine and 2,4-diaminotoluene as the raw material. Its structure was characterized by infrared spectroscopy (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR). The coloring reaction between this reagent and Rh (III) was studied. The experimental results showed that 5-Br-3-I-PADAT could react with Rh (III) in HAc-NaAc buffer solution (pH 4.8) to form a stable brownish red complex. This complex had two absorption peaks at 536 nm and 576 nm, respectively. Beer's law was

obeyed for Rh (III) in the range of 0.04-0.70 $\mu\text{g}/\text{mL}$. The detection limit of method was 0.010 $\mu\text{g}/\text{mL}$. The apparent molar absorptivity was $2.18 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The proposed method was applied for the determination of trace rhodium in rhodium-carbon catalyst. The found results were consistent with the reference values. The relative standard deviation (RSD, $n=6$) was 0.88%. The recoveries were 98% and 96%, respectively.

Key words: 5-(5-bromo-3-iodine-2-pyridylazo)-2,4-diaminotoluene; spectrophotometry; rhodium

解读金属,洞悉品质——日立分析仪器全系列 QA/QC 金属分析仪解

日立分析仪器开发了一系列金属分析仪,对质量保证/质量控制(QA/QC)过程中的材料可靠性鉴定(PMI)必不可少。一系列金属分析仪和技术确保:

快速、可靠的材料检定——即使在最严格的 QA/QC 应用中也可以做到。

符合标准,帮助您的客户、您的公司甚至您的声誉避免潜在的破坏性后果。

在生产阶段之前对合金材料进行来料检验,避免昂贵的返工。

在发货前确认化学成分和材料检定,避免昂贵的召回。

保证生产线的最佳运行效率。

使用强大的数据管理和报告。

所以,无论何种金属,无论处于哪个工艺阶段,日立分析仪器的产品都将是您最有价值的工具。更多信息请登陆 <https://hha.hitachi-hightech.com/zh/>。