

3,5-diBr-PADAP在SLS存在下与银离子的 颜色反应机理的探讨

吴水生

洪水皆

(国防科技大学材料系, 长沙)

(中国科学院环境化学研究所, 北京)

摘要 3,5-diBr-PADAP在SLS存在下与 Ag^+ 的颜色反应是水相中银的最灵敏的显色反应之一, 已用于废水中痕量银的光度法测定。本文以有机溶剂萃取法、离子交换法、分光光度法和红外光谱法探讨了该显色反应的机理, 并确定其显色产物为 $\text{Ag}(3,5\text{-diBr-PADAP})_2(\text{SLS})_2$ 。

关键词: 2-[(3,5-二溴)-2吡啶偶氮]5-二乙氨基苯酚; 十二烷基硫酸钠; 银。

近20多年来, 表面活性剂在分析化学中的应用研究一直十分活跃。为探讨阴离子表面活性剂在胶束增溶分光光度法的机理, 本文对在表面活性剂十二烷基硫酸钠(SLS)存在下3,5-diBr-PADAP与 Ag^+ 的颜色反应本质进行了探讨, 初步揭示了阴离子表面活性剂在反应中所起的作用。

一、实验结果与讨论

(一) 银(I)与显色剂在无SLS存在时的反应

以前的报告^[1]曾指出, 微量银(I)与显色剂3,5-diBr-PADAP在水溶液中的显色反应, SLS的存在是一必要的条件。否则, 难以观察到颜色反应。是否无SLS存在时, 银离子与显色剂的反应就不能直接发生呢? 对此, 曾从改变银(I)浓度和反应介质条件入手, 进行了以下实验。

实验1: 取不同量的银(I)标准溶液, 加入同量的显色剂, 以乙醇稀释至一定体积(10ml), 绘制其吸收光谱(仪器为Unicam SP1800, 下同), 结果如图1所示。图1表明, 在乙醇-水混溶(8:2)介质中, 银(I)浓度比显色剂过量20倍时, 能观察到比较明显的颜色反应。

另外, 也类似地试验过丙酮-水(7.5:2.5)介质中这一颜色反应, 结果也表明只有银离子大大过量时才见有明显的颜色反应。这些实验证实了银离子在无SLS存在下也能够一定的介质中与显色剂发生反应, 这就为进一步研究有和无SLS存在

下分别形成的络合物在性质上的差别提供了可能。

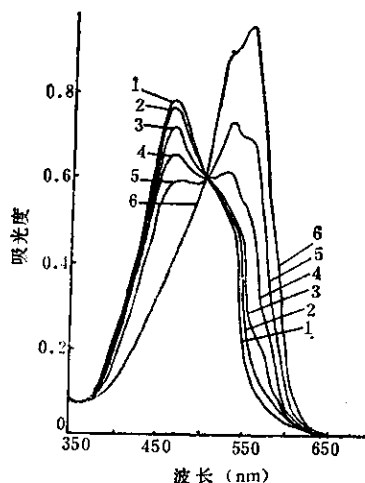


图1 银(I)与显色剂在乙醇-水(8:2)溶液中的颜色反应

银(I)浓度: 1—0; 2— $5 \times 10^{-6} M$; 3— $1.5 \times 10^{-5} M$; 4— $5 \times 10^{-5} M$; 5— $5 \times 10^{-4} M$; 6— $1 \times 10^{-3} M$; 显色剂浓度: $2.5 \times 10^{-5} M$; pH7.3, 1 cm皿, 水参比

(二) 银络合物的萃取性能

为了对比显色剂在有SLS和无SLS存在下与银(I)形成络合物的性质差别, 分别研究了它们对有机溶剂的萃取性能。

实验2: 取银标准溶液($1.0 \times 10^{-2} M$)0.5ml,

收稿日期: 1986年10月20日

加pH 5 缓冲液(醋酸盐) 1ml, SLS (1%) 溶液1ml, 在摇动下加入3,5-diBr-PADAP ($5.0 \times 10^{-4} M$) 乙醇溶液0.5ml。然后分别用7ml不同的有机溶剂进行萃取, 将有机相绘制吸收光谱。

实验3: 同实验2, 但不加SLS, 改用1ml水代替, 同样分别用有机溶剂萃取和绘制吸收光谱。实验3和实验2均绘制不加银时的相应试剂空白的吸收光谱。

用异戊醇、氯仿和苯萃取所绘制的吸收光谱分别见图2-4。各种溶剂萃取时, 有和无SLS存在时的相应试剂空白的吸收光谱, 几乎相同, 为使图面清晰, 本文仅绘出无SLS时的试剂空白吸收曲线。

结果可见: (1) 有、无SLS存在时, 银络合物均为极性溶剂异戊醇所萃取(见图2, 曲线2,3); (2) 无SLS存在时, 银络合物可以轻微地被弱极性溶剂氯仿所萃取(图3, 曲线2), 而有SLS存在时银络合物可良好地被氯仿萃取, 络合物有两个吸收峰(图3, 曲线3); (3) 无SLS存在时, 银络合物几乎不被非极性溶剂苯所萃取(图4), 而有SLS存在时, 银络合物可良好地被苯萃取。

上述实验结果说明, 在SLS存在下所形成的银络合物与无SLS存在下所形成的络合物在萃取性

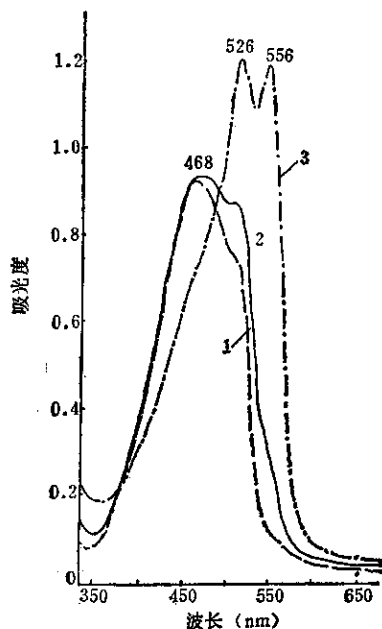


图3 银络合物的氯仿萃取液吸收光谱
1—无SLS存在的试剂空白; 2—无SLS存在的银络合物; 3—有SLS存在的银络合物

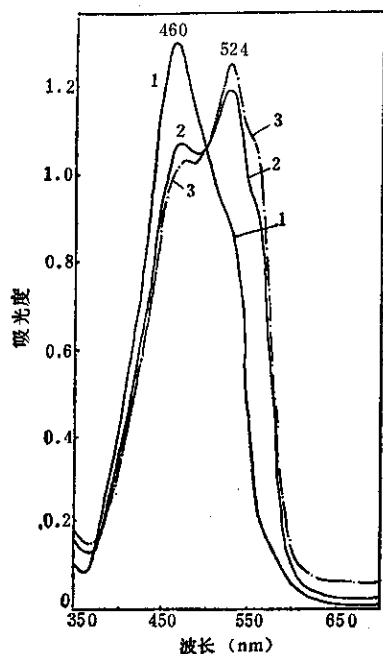


图2 银络合物的异戊醇萃取液吸收光谱
1—无SLS存在的试剂空白; 2—无SLS存在的银络合物; 3—有SLS存在的银络合物

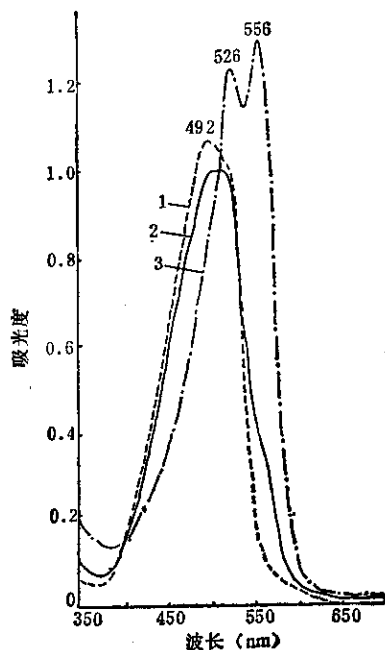


图4 银络合物的苯萃取液吸收光谱
1—无SLS存在的试剂空白; 2—无SLS存在的银络合物; 3—有SLS存在的银络合物

能上有着明显的区别。在SLS存在下所形成的银络合物可以为各类极性不同的溶剂所萃取, 除已列出的萃取液吸收光谱图外, 也曾用甲苯、甲基异丁酮、乙酸正戊酯和正丁醇等作过萃取试验, 得到上述相同的结论。这都表明, 阴离子表面活性剂SLS参与了银络合物的组成, 形成了为有机溶剂萃取的电中性络合物。

(三) 银络合物与离子交换树脂的反应

为考察银络合物在反应介质中可能存在的形态, 进行了下列实验。

实验4: 取显色剂溶液 ($5.0 \times 10^{-4} M$) 2ml, 加入pH 5 缓冲液1ml, 加水稀至10ml, 搅匀后加入洗净的阳离子交换树脂 (强酸Na型, 洗净后经检查呈中性, 无 Cl^- 反应) 约5g, 搅拌后静置。结果, 溶液中原显色剂的橙色褪尽, 似说明显色剂被阳树脂吸附。

同上方法, 但改用阴离子交换树脂 (强碱OH型) 代替阳树脂操作。结果, 溶液仍保持原显色剂的橙色, 显色剂不被吸附。

实验5: 取银标准溶液 ($1.0 \times 10^{-2} M$) 0.5ml, 加pH 5 缓冲液和SLS (1%) 溶液各1ml, 加水稀至10ml, 摇匀, 此时呈现银络合物的红色。然后同实验4, 加阳树脂试验。结果, 银络合物的红色褪尽, 说明络合物或被破坏 (且显色剂被吸附), 或直接被阳树脂吸附。

同上方法, 但改用阴树脂试验。结果, 原红色溶液变为橙色 (显色剂的颜色), 说明显色剂保留于溶液中, 但银络合物已被破坏。将静置后的上层清液倾出, 于倾出液中再补加SLS时, 红色又可呈现, 这说明原显色液中的SLS组分为阴树脂吸附, 并因此破坏了银络合物。

上述实验结果, 似可推论: (1) 显色剂本身在pH 5 时只被阳树脂吸附而不被阴树脂吸附, 它在溶液中呈阳离子形态, 可能是显色剂分子的氨基氮发生质子化而荷正电; (2) 在SLS存在下所生成的银络合物为阴树脂所破坏 (SLS $^-$ 被吸附), 说明络合物中SLS 与其他组成的结合并不很牢固。

(四) 银络合物的吸光度与SLS浓度的关系

为研究SLS在银络合物中的定量关系, 在固定银(I)和显色剂浓度的条件下 (pH 5), 对SLS的加入量与显色液的关系作了测定。

实验6: 于一组10ml容量瓶中, 固定取银标准溶液 ($5.0 \times 10^{-4} M$) 0.2ml, pH 5 缓冲液1.0ml, 3,5-

diBr-PADAP ($5.0 \times 10^{-4} M$) 0.7ml, 然后分别加入不同量的SLS (准确浓度) 溶液, 滴加EDTA ($0.1 M$) 2~3滴 (以消除随SLS而可能引入的杂质金属离子的影响), 摇匀, 加水稀至标线。用仅不加SLS的试剂空白作参比, 1cm液槽, 570 nm处测量吸光度。结果见图5。

图5中的第I阶段, 显色液随SLS量的增加逐渐发生浑浊; 至第II阶段由浑浊逐渐变为澄清; 第III阶段其吸光度随SLS量增加而显著提高; 至第IV阶段吸光度基本上保持恒定。

参照文献[2]所使用过的直线法, 求得在银(I)和显色剂浓度固定下其吸光度 (A) 与表面活性剂SLS浓度 (a) 的下列关系: $A \sim A/a_i$, 结果如图6所示。当参数 $i=5$ 时, 各点的连线呈直线, 表明银与SLS在络合物中的摩尔比为1:5。前已报告^[1],

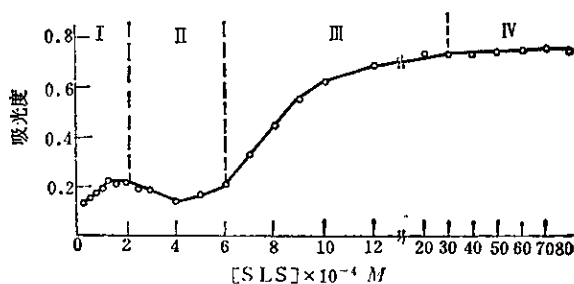


图5 银络合物的吸光度与SLS浓度的关系

银(I)浓度: $1.0 \times 10^{-5} M$; 显色剂浓度: $3.5 \times 10^{-5} M$; pH 5, 室温30°C, 1cm皿, 570nm处测量

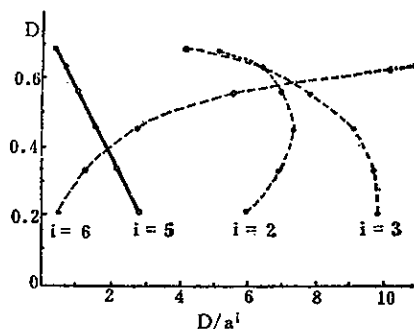


图6 直线法求银(I)与SLS的摩尔比
银(I)浓度: $1.0 \times 10^{-5} M$; 显色剂浓度: $3.5 \times 10^{-5} M$; pH 5
 $10^6 (i=2)$
 $A/a^i \times 10^3 (i=3)$
 $10^{15} (i=5)$
 $10^{19} (i=6)$

在固定SLS浓度下,求得络合物中Ag:显色剂等于1:2。因此三元络合物中Ag:3,5-diBr-PADAP:SLS=1:2:5。

(五) 红外光谱分析

将3,5-diBr-PADAP纯试剂以溴化钾压片,

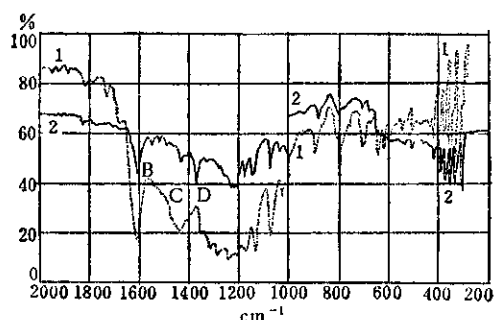
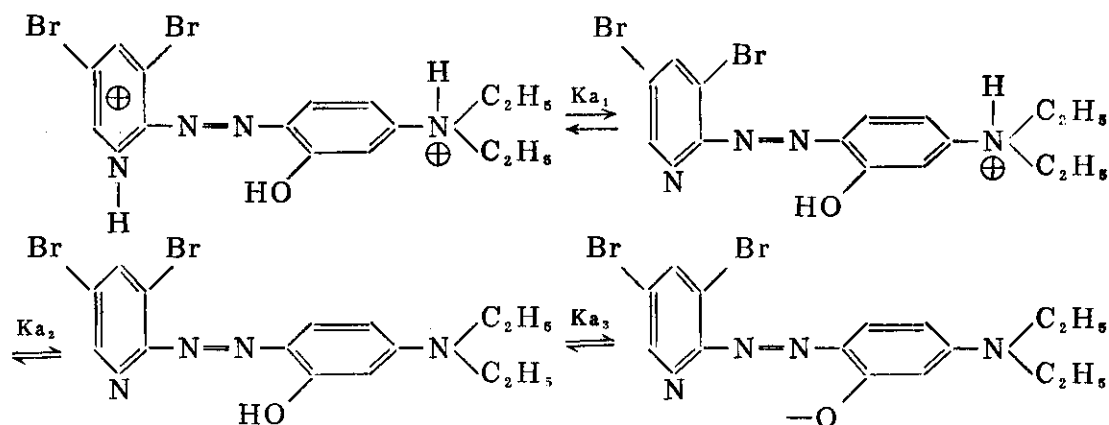


图7 显色试剂与银络合物的红外吸收光谱 (部分)

1—纯显色剂; 2—银络合物; 溴化钾压片, 仪器: P-E180



曾对3,5-diBr-PADAP的吸收光谱测定表明^[1],在pH1~11之间显色剂的吸收光谱无明显变化,呈橙黄色(λ_{max} 为 $460 \pm 10\text{nm}$),而pH>12时,显色剂转变为紫红色,这与已测得5-Br-PADAP的 pK_{a3} (11.3 ± 0.4)值^[3]相吻合。这说明本法测定银的介质条件(pH5)下,显色剂上的羟基并未发生离解,且试剂可能呈质子化阳离子形态存在,前述与离子交换树脂的反应实验也已证实。这一形态,在银(I)离子浓度很低时是难以与显色剂发生反应的,当有SLS存在后,SLS⁻与显色剂缔合,导致显色剂基团上的正电荷密度降低,有利于银络合物的生成。因此,SLS的存在是该介质条件下银络合物形成的必要条件。

绘制红外光谱(图7,曲线1),另在SLS存在于银(I)足够过量的条件下与显色剂反应,用苯萃取银络合物,经洗净和干燥后以溴化钾压片,绘制红外光谱(图7,曲线2)。由图7可见,纯显色剂和其银的络合物红外光谱曲线基本相同,两者的羟基峰位置和形状相同(图7,A处)。银络合物与纯显色剂的吸收曲线唯一较明显的区别(在D处),是银络合物曲线出现烷基链的C-H变形振动谱峰,可认为SLS参与络合物的组成。

三、阴离子表面活性剂 SLS参与银络合物反应的 机理讨论

Johnson等^[3]曾描述与3,5-diBr-PADAP类似的试剂5-Br-PADAP在溶液中的存在形态,由此可认为3,5-diBr-PADAP在溶液中的离解为:

关于阴离子表面活性剂与吡啶偶氮染料发生缔合反应的事实,已有许多例证。文献^[4,5]曾报告利用钴与2-吡啶偶氮-5-二乙氨基酚(PADAP)的络合物来测定阴离子表面活性剂SLS,更直接地说明了PADPA这类试剂与金属离子的络合物可以呈阳离子形态,并能与SLS⁻发生定量缔合。

根据已测得银络合物的组成Ag(3,5-diBr-PADAP)₂(SLS),来看,这样大分子量的缔合物一般是难溶于水的。在实验6所观察到的现象,即在SLS浓度很低时溶液出现浑浊,恰好说明这一问题。但随SLS浓度增加,溶液中胶束体系的建立,依靠类似于萃取的胶束增溶作用,这种缔合物就能够稳定地存在于拟均相的水溶液中。采用有

机溶剂能萃取有SLS存在下所形成的银络合物, 似也说明以“拟均相萃取”观点^[6]来解释这一增溶现象是合理的。

参 考 文 献

- [1] 洪水皆、曲长菱、吴水生, *Talanta*, **29**(2)1984.
[2] 谢炳银, 化学试剂, (6), 37(1980).

- [3] Johnson, D.A. et al., *Talanta*, **22**(3), 253(1975).
[4] 後藤克己等, 日本分析化学会第27年会讲演要旨集, 511(1978).
[5] 田口茂等, 日本分析化学会第28年会讲演要旨集, 442(1979).
[6] 西田宏, *ぶんせき*, (5), 271(1977).

THE RESEARCH OF THE MECHANISM OF COLOUR REACTION OF 3,5-diBr-PADAP WITH SILVER IN THE PRESENCE OF SLS

Wu Shuisheng

(Department of Material, National University of Defence Technology, Changsha)

Hong Shuijie

(Institute of Environmental Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

The colour reaction of 2-(3,5-dibromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (3,5-diBr-PADAP) with silver(I) ion in the presence of sodium lauryl sulphate (SLS) is one of the highly sensitive colour reactions for silver, which has been applied to the determination of trace silver in environmental analysis. In this paper, the characteristics of the colour complex of 3,5-diBr-PADAP with Ag(I) in the presence of the SLS was investigated by means of spectrophotometry, extraction, ion exchange and infrared spectroscopy, and the mechanism of SLS in the colour reaction was discussed. The research showed that the product of the colour reaction was a trinal complex as $\text{Ag}(3,5\text{-diBrPADAP})_2(\text{SLS})_3$.

Key words: 2-[(3,5-dibromo)-2-pyridylazo]-5-diethylaminophenol (3,5-diBr-PADAP); Sodium Lauryl Sulphate (SLS); Silver.

《城市环境与城市生态》征稿通知

《城市环境与城市生态》是由天津市环境科学学会、中国生态学会城市生态专业委员会及天津环境保护科学研究所联合主办的国内公开发行的学术性刊物。本刊宗旨是以城市为对象, 开展我国城市环境与城市生态领域的学术讨论, 报道国内外环境科学和城市生态学最新研究成果及其有关的科技动态, 以达促进城市建设、经济发展与环境建设协调发展的目的, 为保护与改善城市环境服务。

本刊读者对象主要是从事环境科学、生态学的科研和技术人员, 从事环境管理的工作者以及有关

院校师生等, 欢迎踊跃投稿。

本刊欢迎下列内容稿件: 城区、城郊和城镇范围内的环境规划、环境标准、环境质量评价、环境政策与法规、环境工程、生态工程、环境污染综合整治、城市生态系统以及城市资源开发与利用、环境管理、城市环境与人体健康、城市绿化等方面的专论、综述、研究报告、文摘、学术动态、书刊评介等。

来稿请寄天津市南开区复康路17号环保所内《城市环境与城市生态》编辑部。

《城市环境与城市生态》编辑部