

分析测试

二氯联苯二胺重氮盐浓度的定量检测方法

杜允^{1,2}, 刘东志^{1,2}, 石至平^{1,2}, 王旭东^{1,2}, 许芳^{1,2}, 周雪琴^{1,2*}, 汪天洋², 李巍^{1,2}

(1.天津大学化学工程学院,天津 300350; 2.天津化学化工协同创新中心,天津 300072)

摘要:利用 3,3'-二氯联苯胺 (DCB) 重氮盐酸盐与 2-萘酚-6-磺酸钠盐偶合生成偶氮染料(统称为染料 M),建立了偶合反应定量测定重氮盐浓度的新方法。并对染料 M 进行了一系列表征,确定了染料 M 的化学结构。同时确立了染料 M 测定的线性范围为 0~68 mg/L,结果发现吸光度与质量浓度呈良好的线性关系。为工业生产中重氮盐浓度检测提供了一种简便快捷的方法。

关键词:重氮化反应;转化率;收率;紫外吸收光谱;定量分析

中图分类号:TQ016

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)04-0225-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.04.052

Quantitative detection method for dichlorobenzidine diazonium salt concentration

DU Yun^{1,2}, LIU Dong-zhi^{1,2}, SHI Zhi-ping^{1,2}, WANG Xu-dong^{1,2}, XU Fang^{1,2},

ZHOU Xue-qin^{1,2*}, WANG Tian-yang², LI Wei^{1,2}

(1.School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

2.Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China)

Abstract: A new method for determining the concentration of diazonium salts is established by means of coupling of 3,3'-dichlorobenzidine (DCB) diazonium hydrochloride with 2-naphthol-6-sulfonic acid sodium salt to form azo dyes (dye M). A series of characterizations for dye M are carried out to determine its chemical structure. Meanwhile, the linear range to detect the concentration of dye M is determined in the range of 0-68 mg·L⁻¹. It is found that the absorbance has a good linear relationship with the mass concentration. To some extent, this method provides a simple and quick way for the detection of diazonium salt concentration in industrial production.

Key words: diazotization; conversion rate; yield; ultraviolet absorption spectrum; quantitative analysis

重氮盐是一种重要的精细化工中间体,能够将氨基转化成硝基化合物^[1]、氰基化合物^[2-3]、羟基化合物^[4]等重要产物。大部分重氮盐不稳定^[5],容易发生爆炸,故大多数直接衍生进行下一步反应。然而,这对于重氮盐尤其是多重氮盐如 3,3'-二氯联苯胺 (DCB) 重氮盐的重氮化反应分析以及相关的偶合、水解等反应可能引起分析的偏差。Fitzgerald^[6]指出重氮盐的定量分析对于偶氮产品的质量控制在很重要。

Remes 等^[7]利用金属测量电极测定重氮盐浓度,并为此专门建立了一套装置,不过该仪器的视觉测试精度不高,测试耗时较长,且电极易腐蚀,没有得到推广。Fitzgerald^[6]通过庚烷磺酸盐离子对的反相高压液相色谱法实现了几种重氮盐的定量分离,但是多次测试结果有偏差,说明重氮盐不稳定,会影响测试结果的准确性。杨玉宇等^[8]利用苯胺在稀

溶液中进行重氮化反应较完全且生成的重氮盐较稳定的特点,将所得的重氮盐在硼砂-氢氧化钠缓冲溶液中与甲萘酚偶合显色,通过测量产物吸光度,确定重氮盐浓度,从而对苯胺重氮化反应进行定量分析。

DCB 重氮盐是合成许多有机颜料如颜料黄 12 和 14 的关键中间体。DCB 是水微溶性芳香二胺,重氮反应可形成单重氮盐、二重氮盐以及相关副产物,其中二重氮盐的浓度直接关联到最终颜料的品质。针对 DCB 重氮盐,笔者利用其与 2-萘酚-6-磺酸钠盐偶合生成的双偶氮染料 M(染料 M 的合成路线如图 1 所示),提出一种分光光度法定量测定 DCB 重氮盐浓度的检测方法。结果表明,该方法具有灵敏度高、选择性好、操作简单快速、测定结果准确等优点。

收稿日期:2018-11-22;修回日期:2019-02-12

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0307403)

作者简介:杜允(1992-),男,硕士研究生,主要从事染料工业的研究,3132013500@qq.com;周雪琴(1974-),女,博士后,教授,主要从事精细化工产品研究,通讯联系人,zhouxueqin@tju.edu.cn。

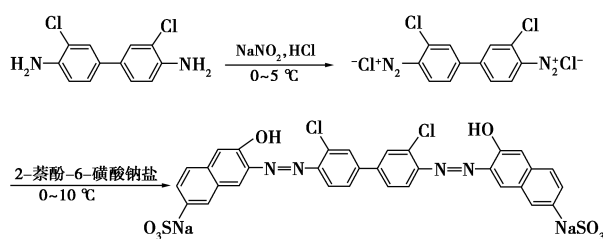


图 1 染料 M 的合成路线

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3,3'-二氯联苯胺盐酸盐、2'-甲基乙酰乙酰胺,均为工业纯,山东蓬莱新光颜料化工有限公司生产;盐酸,分析纯,天津市大港区海洋石化科技园生产;亚硝酸钠,分析纯,天津大学科威公司生产;尿素,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;碳酸钠,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂生产;氢氧化钠,分析纯,利安隆博华(天津)医药化学有限公司生产;2-萘酚-6-磺酸钠盐,分析纯,玛雅试剂生产;无水乙醇,分析纯,天津市元立化工有限公司生产。

DV215CD 型电子分析天平,奥豪斯仪器(上海)有限公司生产;S21-2 型恒温磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司生产;SHZ-D(III)型循环水式真空泵,河南省予华仪器厂生产;SZNCO 型旋转蒸发器,河南巩义市予华仪器有限公司生产;KQ-250DB 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产;DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司生产;Agilent 1260 型液相色谱仪,安捷伦科技有限公司生产;UV-3600 型紫外光谱仪,美国 Thermo 公司生产;LCQ Advantage MAX 型液相色谱-ESI 质谱联用仪,美国赛默飞世尔科技公司生产;Vario MACRO cube 型元素分析仪(EA),德国 Elementar 生产。

1.2 染料 M 的制备

1.2.1 重氮盐溶液的制备

将 2.54 g DCB 盐酸盐、50 mL 水和 4 mL 质量分数 36% 的盐酸依次加入三口瓶中。三口瓶置于冰水浴中在 400 r/min 转速下打浆 1 h,得到均匀的 DCB 浆料悬浮液。然后将 8 mL 质量分数 20% 的 NaNO_2 溶液快速滴入三口瓶中,搅拌 30 min,得淡黄色澄清液体,用少量尿素除去多余的亚硝酸。

1.2.2 染料 M 的合成

将 0.405 g 2-萘酚-6-磺酸钠盐、150 mL 水依

次加入 500 mL 三口瓶中。三口烧瓶置于冰水浴中在 400 r/min 的转速下搅拌 30 min,将 5.01 g 上述重氮液连续滴加入三口瓶中,滴加过程中,用饱和 Na_2CO_3 溶液调节溶液 $\text{pH} = 8.5 \sim 9.5$,持续反应 30 min,用渗圈实验检测反应终点。反应结束后,将反应混合液浓缩,加入到冷无水乙醇中,倾去上层悬浮液;继续加入冷无水乙醇,反复上述过程直至无白色絮状沉淀产生。将分离出来的染料粗品用 65°C 去离子水溶解,趁热过滤,再用冷无水乙醇析出,后过滤,滤饼置于真空干燥箱烘干得到紫黑色固体染料。

1.3 检测方法的可靠性分析

精密度实验:将 12.5 mg 染料 M、100 mL 去离子水依次加入烧杯中,超声 1 h,倒入 250 mL 容量瓶定容,将所配溶液分别进行 5 次紫外测试,计算相对标准偏差。**重现性实验:**称取 5 份 12.5 mg 染料 M 分别置于不同烧杯中,各加入 100 mL 去离子水,超声 1 h,将其先后倒入 250 mL 容量瓶定容并进行紫外测试,计算相对标准偏差。

2 结果与讨论

2.1 显色剂及显色条件研究

DCB 微溶于水,其重氮盐的偶合反应分步进行。如果 DCB 重氮盐的单偶合产物水中溶解度很低,第 2 个重氮基的偶合反应就可能由于非均相反应而不能定量进行。同时,只有 DCB 重氮盐双偶合产物具有良好的溶解性,才能通过其溶液吸光度来进行定量分析。考虑到以上原因,最终选择水溶性好的 2-萘酚-6-磺酸钠盐作为显色剂,通过偶合反应转换成双偶氮染料 M 来进行定量分析。

2-萘酚-6-磺酸钠盐为酚类物质,所以显色偶合反应在弱碱性条件下有利^[9-10]。为了确保检测的可靠性,要求 DCB 二重氮盐完全定量转化为双偶氮染料,因此显色偶合反应时偶合组分必需过量。本研究中,确定显色剂 2-萘酚-6-磺酸钠盐物质的量为 DCB 物质的量的 2.1 倍,显色反应 pH 为 8.5~9.5,并最终获得双偶氮染料 M 的一水合物。ESI-MS 结果为 360.000 3(理论值:359.999 5),液相色谱结果表明染料 M 的质量分数为 97.6%,元素分析结果如表 1 所示。

表 1 双偶氮染料 M 的一水合物的元素分析测试结果

| | w/% | | | | |
|-----|-------|------|-------|------|------|
| | C | H | O | N | S |
| 理论值 | 48.93 | 2.57 | 18.33 | 7.13 | 8.16 |
| 实际值 | 48.52 | 2.47 | 19.01 | 6.98 | 7.96 |

2.2 双偶氮染料 M 的吸收光谱

质量浓度为 18.5 mg/L 染料 M 水溶液的紫外-可见吸收光谱图如图 2 所示。最大吸收峰位置在 521 nm。考虑到酚羟基以及磺酸盐对水溶液 pH 的敏感性可能影响染料的光谱吸收曲线,测试了不同 pH 条件下染料 M 溶液的吸收光谱,并将其最大吸收峰峰位以及此时的吸光度对 pH 作曲线,结果分别如图 3 和图 4 所示。由图 3 可以看出,染料 M 的最大吸收波长始终在 521 nm 和 520 nm,且主要在 521 nm,所以最大吸收波长在误差的允许范围内。由图 4 可以看出,染料 M 溶液 pH 在 6~8 时,吸光度先大幅上升,然后再下降;而染料 M 溶液 pH 在 8~10 时,先上升后基本稳定不变;而染料 M 溶液 pH 大于 10 以后,染料 M 溶液吸光度又大幅上。鉴于此,选取染料 M 溶液吸光度基本不变的 pH 区间范围 8.5~9.5。

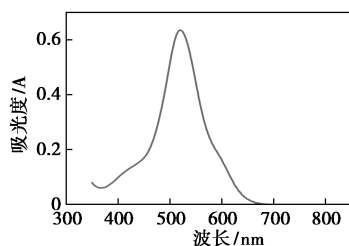


图 2 染料 M 水溶液的紫外-可见吸收光谱图

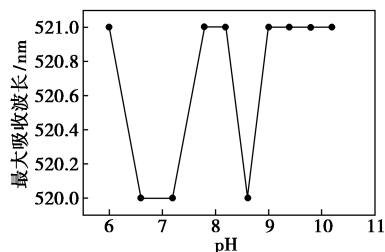


图 3 染料 M 溶液的最大吸收峰峰位随 pH 的变化曲线

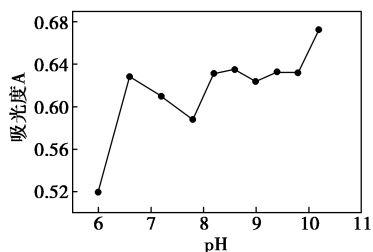


图 4 染料 M 水溶液吸光度随溶液 pH 的变化曲线

2.3 染料 M 溶液质量浓度的定量检测

染料 M 溶液质量浓度与吸光度的变化曲线如图 5 所示。由图 5 可以看出,质量浓度范围在 1~68 mg/L 时,染料 M 溶液吸光度与质量浓度呈良好

的线性关系。用最小二乘法得回归直线方程为 $A = 0.03264C_1 + 0.02798$ ($r^2 = 0.99986$),把上述回归方程作为染料 M 溶液浓度与吸光度的标准工作曲线方程。该方法的精密度实验结果如表 2 所示,得出对染料质量浓度测量结果的 RSD 为 0.96%,证明该方法的精密度高。该方法的重现性实验结果如表 3 所示,得出对染料质量浓度测量结果的 RSD 为 1.2%,证明该方法的重现性好。

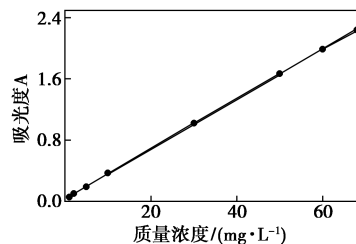


图 5 染料 M 的标准工作曲线

表 2 精密度试验

| 序号 | 吸光度 A | 质量浓度/(mg·L ⁻¹) | RSD/% |
|----|-------|----------------------------|-------|
| 1 | 1.645 | 49.54 | 0.96 |
| 2 | 1.646 | 49.57 | |
| 3 | 1.646 | 49.57 | |
| 4 | 1.647 | 49.60 | |
| 5 | 1.647 | 49.60 | |

表 3 重现性实验

| 序号 | 吸光度 A | 质量浓度/(mg·L ⁻¹) | RSD/% |
|----|-------|----------------------------|-------|
| 1 | 1.646 | 49.57 | 1.2 |
| 2 | 1.642 | 49.45 | |
| 3 | 1.639 | 49.36 | |
| 4 | 1.644 | 49.51 | |
| 5 | 1.640 | 49.39 | |

2.4 DCB 重氮盐的定量检测及其应用

利用染料 M 质量浓度的定量分析方法,针对 DCB 重氮化反应,对所得的重氮盐进行定量检测。首先将 2-萘酚-6-磺酸钠盐溶于去离子水中制备成质量浓度为 3.07 g/L 的溶液,并用饱和 Na_2CO_3 溶液调节溶液 pH 约 9.5,作为显色剂溶液备用。当对 DCB 重氮化反应进行分析时,取约 150 mL 显色剂溶液,用冰浴降低至 15℃,然后取 5 g DCB 重氮液溶液滴加入显色剂溶液中。持续搅拌反应 30 min 后,加入到 1 L 容量瓶用去离子水定容。将所得溶液稀释 25 倍后进行紫外测试,利用溶液在最大吸收峰的吸光度,对照图 5 的标准工作曲线,可以测得染料 M 的质量浓度为 20.6 mg/L。

(下转第 229 页)

标准溶液:435.4 mg/L 贮备液(准确称取一定量的氨曲南对照品,加入少许甲醇使其溶解后,转入100 mL容量瓶中,用水定容),冰箱4℃保存,操作液质量浓度为43.54 mg/L。罗丹明B(简称为RhB,质量分数为99%,成都贝斯特试剂有限公司生产)溶液: 1.00×10^{-4} mol/L。Tris-盐酸溶液:取适量盐酸(0.10 mol/L)和三羟甲基氨基甲烷(简称为Tris,0.20 mol/L)混合,用酸度计测定,配成pH 3.0~9.5的系列溶液。实验用水为二次蒸馏水。

样品:市售氨曲南药物(无片剂型)、人体样液。

1.2 样品预处理

取市售不同规格注射用氨曲南各1支(简称为1[#]、2[#]),将内容物分别置于不同烧杯中,各加入少许甲醇,待氨曲南溶解后,转入1000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度。取1[#]稀释液10.0 mL、2[#]稀释液5.00 mL,分别用水定容至100 mL,即为1[#]和2[#]待测液。

取健康学生新鲜尿液(3[#])适量,过滤,即得待测液。

1.3 实验方法

准确移取2.00 mL 1.00×10^{-4} mol/L RhB溶液于10 mL具塞比色管中,再顺序加入3.00 mL pH

6.55 Tris-盐酸缓冲溶液和适量43.54 mg/L TN标准溶液或适量样液,用蒸馏水定容,摇匀,室温下20℃左右、15 min后,利用荧光光度计(光电管负高压400 V,激发和发射光谱通带5 nm)于 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 556 \text{ nm}/583 \text{ nm}$ 下测定体系及试剂空白的荧光强度 F 及 F_0 ,并计算 $\Delta F = F - F_0$ 。

2 结果与讨论

2.1 ATN-RhB的激发和发射光谱

ATN和RhB的激发和发射光谱如图1所示。由图1可以看出,当反复固定最大激发波长扫描发射光谱和固定最大发射波长扫描激发光谱时,体系的激发峰和发射峰在 $\lambda_{\text{ex}} = 556 \text{ nm}$ 、 $\lambda_{\text{em}} = 583 \text{ nm}$ 时最大且稳定,故选择 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 556 \text{ nm}/583 \text{ nm}$ 作为测定波长。从图1(a)中可以看出,ATN的固有荧光十分微弱(曲线1,1');RhB在水溶液中发出强的玫瑰红荧光(曲线2,2'),当在RhB溶液中加入适量pH 6.55的Tris-盐酸溶液及ATN溶液后,体系发生荧光猝灭现象(曲线3,3'及4,4')。从图1(b)中可以看出,ATN在一定浓度范围内与体系的荧光猝灭程度呈良好的线性关系,故该体系可用于氨曲南的定量分析。

(上接第227页)

在上述显色反应过程中,溶液始终都是澄清的,可以确保双偶合反应的顺利进行。假设偶合过程染料M是定量生成,则可以计算出溶液中DCB重氮盐质量分数为4.68%,进而获得DCB重氮化反应的速率为98.5%。

3 结论

通过使用饱和 Na_2CO_3 溶液调节偶合剂溶液pH约9.5,并配制偶合剂溶液质量浓度低于3 g/L,使生成的染料M溶液处于澄清状态,保证双偶合反应的顺利进行。建立了通过测量染料M的质量浓度来间接计算DCB重氮盐质量浓度的方法。确定了在pH=8.5~9.5,质量浓度为1~68 mg/L范围内,染料M质量浓度与吸光度有良好的线性关系,该方法解决了偶氮染料生产过程中重氮化收率测定难的问题,为优化重氮化反应条件提供了依据。

参考文献

[1] 王文明,刘兰平,胡文祥.氨基与硝基的相互转换[J].合成化

学,2000,8(3):207-210.

[2] Yonezawa N, Hino T, Namie T, et al. Synthesis of 3-Trifluoromethyl-1,4-halobenzonitriles[J]. Synthetic Communications, 1996, 26(8): 1575-1578.

[3] 刘展鹏,林原斌.对氨基苯甲酸乙酯的合成研究[J].合成化学, 2002, 10(1): 59-61.

[4] 卢俊瑞,马霞苗,刘梅,等.邻氨基二苯醚类重氮盐的水解及分子内缩合反应[J].高等学校化学学报, 2007, 28(11): 2081-2085.

[5] Min Zhou, Yun Yu, Pierre-Yves Blanchard, et al. Surface patterning using diazonium ink filled nanopipette[J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(21): 10956-10962.

[6] Fitzgerald E. Separation and quantitation of diazonium salts as heptanesulfonate ion pairs by high pressure liquid chromatography[J]. Analytical Chemistry, 1976, 48(12): 1734-1735.

[7] Miroslav Remes. Method of amperometric determination of the concentration of arenediazonium salts; US, 4019966.2[P]. 1997-04-26.

[8] 杨玉宇,陈冰冰,张元平.无冷却螺旋管式苯胺重氮化反应工艺试验研究[J].浙江工业大学学报, 2009, 37(2): 213-216.

[9] 郑敏燕,杜帅,李学超,等.对羟基偶氮苯甲醛的合成及其光响应性能研究[J].应用化工, 2014, 43(4): 613-615, 620.

[10] 赵琼,阮班锋,吴杰颖,等.新型偶氮化合物的合成及其光学性质[J].合成化学, 2009, 17(4): 450-452. ■