



邻芳伯胺偶氮甲醛指示剂的合成及性能研究

王宜徽^{1,2}, 崔志华¹, 江 华¹, 沈加加², 高 普³, 陈维国¹

(1.浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018; 2.嘉兴学院材料与纺织科学工程学院, 浙江嘉兴 314001; 3.嘉兴南湖学院新材料工程学院, 浙江嘉兴 314001)

摘 要: 为开发安全环保型甲醛检测指示剂, 以苯胺、H 酸为原料, 经重氮化—偶合反应合成了含邻位芳伯胺基偶氮染料 H1, 通过质谱、红外光谱、核磁共振氢谱等表征证实该产物的结构, 研究 pH 值、温度、甲醛质量浓度等因素对染料 H1 与甲醛反应性能的影响。结果表明: 在甲醛质量浓度(1~7 $\mu\text{g/mL}$)范围内, 染料 H1 水溶液在 pH 值 3.0、90 $^{\circ}\text{C}$ 条件下对甲醛的灵敏度最高, 染料水溶液吸光度值的变化最明显, 将染料 H1 水溶液吸光度值遇甲醛后表现出的有规律的变化应用于甲醛检测, 结果显示染料 H1 水溶液吸光度值变化与甲醛质量浓度之间表现出较高的线性拟合, 线性相关系数为 0.998。

关键词: 芳伯胺基; 偶氮染料; H 酸; 苯胺; 甲醛检测; 环保

中图分类号: TQ613.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 07-0550-06

Synthesis and properties of o-aromatic primary amine azoformaldehyde indicator

WANG Yihui^{1,2}, CUI Zhihua¹, JIANG Hua¹, SHEN Jiajia², GAO Pu³, CHEN Weiguo¹

(1.Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China; 2.College of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China; 3.College of Advanced Materials Engineering, Jiaxing Nanhu University, Jiaxing 314001, China)

Abstract: In order to develop a safe and eco-friendly formaldehyde detection indicator, a dye H1 containing o-aromatic primary amine azoformaldehyde was synthesized through diazotization-coupling reaction with aniline and H acid as the raw materials, the structure of the synthesized dye was characterized and confirmed by ^1H NMR, FTIR and MS, etc. The effects of pH value, temperature and formaldehyde mass concentration, etc. on the reaction properties between the dye H1 and formaldehyde were studied. The results showed that within the mass concentration of formaldehyde (1~7 $\mu\text{g/mL}$), the sensitivity of dye H1 aqueous solution to formaldehyde was the highest at pH 3.0 and 90 $^{\circ}\text{C}$, and the change of the absorbance value of the dye aqueous solution was the most evident. The regular change of the absorbance value of the dye H1 aqueous solution after encountering formaldehyde was applied to the detection of formaldehyde. The results showed that there was a high linear fitting between the change of the absorbance value of the dye H1 aqueous solution and the formaldehyde mass concentration, and the linear correlation coefficient was 0.998.

收稿日期: 2022-01-05 网络出版日期: 2022-04-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21808210); 浙江省自然科学基金项目(LY21B060010); 纺织之光科技教育基金项目(J202108)

作者简介: 王宜徽(1997—), 男, 安徽颍上人, 硕士研究生, 主要从事染料的设计与应用。

通信作者: 陈维国, E-mail: wgchen@zstu.edu.cn

Key words: aromatic primary amine base; azo dye; H acid; aniline; formaldehyde detection; eco-friendly

0 引言

甲醛一种常见的室内空气污染物^[1],具有较高的生殖毒性及致畸作用。世界卫生组织以及国际癌症研究机构(IARC)已将甲醛列为一类致癌物。因此,如何便捷高效地检测和消除生活环境中的甲醛,事关人们的健康和社会的可持续发展,成为当前研究的热点。

现有的检测手段多以指示剂与甲醛反应后显色,再通过分光光度计检测为主。常用的甲醛检测指示剂主要有乙酰丙酮、4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(AHMT)、3-甲基-2-苯并噻唑酮腈(酚试剂)、品红-亚硫酸试剂等,但是这些指示剂在使用过程中存在各种各样的问题。如乙酰丙酮易挥发对人体具有刺激性,在配制成显色液使用前诱导期较长^[2];AHMT指示剂受显色反应时间影响较大,吸收液颜色显色深度会随着时间的延长而加深^[3]从而影响其反应终点的判断;酚试剂吸收液显色时易受SO₂的干扰且温度和显色时间也会对吸光度造成影响^[4];品红-亚硫酸指示剂显色液存在稳定性较低、易褪色重现性差等问题^[5]。因此,开发安全高效环保的新型甲醛检测指示剂具有重要现实意义。

此外基于甲醛的高反应活性,设计并开发以-NH₂、-NHNH₂等为识别基团的甲醛荧光探针逐渐成为热门研究领域^[6]。虽然应用荧光探针法检测甲醛具有较高的检测精度及灵敏度,但在长波段下无法检测,可供选择的荧光母体较少,且对甲醛选择性不高,这些问题亟待解决^[7]。课题组在前期研究工作中发现了含邻位芳伯胺基的偶氮染料水溶液遇甲醛发生变色的现象^[8]。通过初步研究发现,其

反应机理为酸性条件下羰基质子化的甲醛分子进攻芳伯胺染料分子中偶氮键上的氮原子,改变了染料的发色母体,形成苯并吡唑和吡唑啉酮结构的物质,从而产生变色或消色^[9]。利用含芳伯胺基的偶氮型染料与甲醛反应所表现出的颜色变化规律来表征对应的甲醛含量,是一个极具特征性的反应,不仅可视化程度高,而且具有安全环保、灵敏度高、无有机物挥发、检测剂储存稳定等特性。

本文利用苯胺重氮盐与1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸(H酸)进行偶合反应,合成出与前期工作中不同结构的含邻位芳伯胺基偶氮型染料H1。通过研究染料H1与甲醛反应引起的染料水溶液吸光度的变化,建立了一套以染料H1作为甲醛检测指示剂来定量检测甲醛的新型方法。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

实验药品:苯胺(分析纯)、H酸(85%)、亚硝酸钠(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、盐酸(浓)、甲醛水溶液(37%)、尿素(分析纯)等购于杭州米克化工有限公司。

实验仪器:AVANCE AV400 MHz核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克);Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞公司);LCQ-Fleet型质谱仪(美国赛默飞公司);UV-2600型紫外分光光度计(日本岛津公司)。

1.2 含邻位芳伯胺基偶氮型染料的合成

为了合成一只水溶性好、稳定性佳,并能与甲醛反应而变色的含邻位芳伯胺基偶氮型染料,设计了其合成路线,如图1所示。

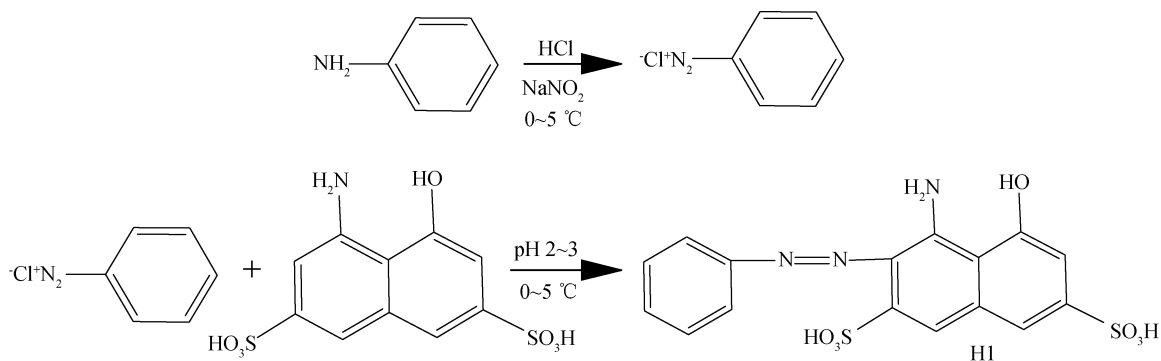


图1 芳伯胺染料的合成路线

1.2.1 重氮化反应

称取 0.93 g (0.01 mol) 苯胺加入到含有 10 mL 水及 20 mL 盐酸的三口烧瓶中,将烧瓶在冰水浴中静置 10 min,待温度降到 0 ℃,再缓慢加入含有 0.69 g 亚硝酸钠(0.01 mol)溶液使苯胺重氮化,保持温度在 0 ℃,使用磁力转子持续搅拌重氮盐溶液。重氮化 30 min 后往烧瓶中加入 1~2 g 尿素以去除过量的亚硝酸钠,直到重氮盐溶液在 1~2 s 内不再使淀粉碘化钾试纸变蓝为止。将得到的重氮盐溶液置于冰水浴中保存。

1.2.2 偶合反应

称取 3.19 g H 酸(0.01 mol)用 20 mL 氢氧化钠溶液溶解后加入烧杯中,将烧杯置于冰水浴中搅拌降温,待温度降到 0 ℃后将溶解后的 H 酸溶液缓慢加入重氮盐溶液中,反应过程中始终保持反应在 pH 值 2~3、反应温度 0 ℃下进行。偶合反应持续 120 min 后结束;向反应液中加入 30 mL 盐酸进行酸析。用玻璃棒蘸取酸析的溶液于滤纸上点渗圈,分析产物酸析情况。待产物全部析出后对酸析溶液静置 30 min,将酸析液缓慢倒入布氏漏斗中进行真空抽滤 60 min,抽滤得到滤饼放入烘箱中,在温度 85 ℃下烘干 120 min 后得到目标产物 H1。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 7.85 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), δ 7.80 (s, 1 H), δ 7.74 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), δ 7.65 (s, 1 H), δ 7.49 (dd, $J^1 = J^2$ = 8.0 Hz, 3 H), δ 7.37 (dd, $J^1 = J^2$ = 8.0 Hz, 3 H), δ 7.17 (s, 1 H), δ 2.89 (s, 1 H), δ 2.73 (s, 1 H); ESIMS (m/z , 100%): 423.02[M-H]⁻。

1.3 染料 H1 的表征

1.3.1 离子阱质谱表征

将合成所得产物溶于去离子水中,用甲醇作为流动相,采用美国 LCQ Fleet 质谱仪,以 ESI 为离子源,负离子模式质荷比 m/z 在 150~2000 内进行测试。

1.3.2 红外光谱表征

将所得染料产物研磨成粉末,与溴化钾混合后进行压片制样,将制好的样品通过傅里叶红外光谱仪进行 ATR 测试,分辨率 4 cm⁻¹,扫描 32 次。

1.4 染料 H1 的性能实验

1.4.1 染料 H1 与甲醛反应的 UV-vis 吸收光谱测试

称取 0.08 g 染料加入 100 mL 去离子水配制 0.8 g/L 的标准指示液,取 8 个 15 mL 具塞试管,分别加入 8 mL 标准指示液。在试管中加入甲醛溶液,并定容至 10 mL,使试管内甲醛质量浓度分别为

0、1、2、3、4、5、6 μ g/mL 和 7 μ g/mL。使用醋酸和醋酸钠调节 pH 值 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0,分别在 30、60 ℃和 90 ℃水浴中加热 15 min,冷却至室温后测量其 UV-vis 吸收曲线。

1.4.2 甲醛指示曲线的建立

将甲醛质量浓度为 1~7 μ g/mL 的吸收曲线与甲醛质量浓度为 0 μ g/mL 的吸收曲线在波长 435 nm 处的吸光度的差值设定为 dA 。以甲醛质量浓度为横坐标, dA 为纵坐标建立甲醛质量浓度与 dA 的关系曲线。

1.4.3 甲醛指示曲线精确度计算

配制 3 个固定质量浓度(0.5、1.0 μ g/mL 和 1.5 μ g/mL)的甲醛溶液,使用芳伯胺染料法对其进行 3 次平行测量,计算测试结果的相对标准偏差 RSD , RSD 值越小代表方法精确度越高。

1.4.4 甲醛检测指示剂的专一性测试

取染料 H1 溶液 8 mL (0.8 g/L),分别加入到含有蒸馏水、氯化钾、硫酸钠、乙醚、甲醇、丙酮、乙酸乙酯、乙醛、苯甲醛、甲醛等物质的溶液中,每种物质的质量浓度均为 3 μ g/mL,调节 pH 值至 3.0,水浴温度 90 ℃反应 15 min,冷却至室温后测量其 UV-vis 吸收曲线,计算加入不同物质的染料混合溶液与空白对照组(蒸馏水)在 435 nm 处的吸光度的差值 dA 。

1.4.5 甲醛检测指示剂的稳定性测试

将配制好的 H1 染料溶液(0.8 g/L)静置于容量瓶内,在室温条件下保存。连续 7 d 每天取 2 mL 溶液测试其 UV-vis 吸收曲线在波长 435 nm 处的吸光度值 A_{435} ,测试其溶液稳定性。

2 结果与讨论

2.1 染料 H1 的表征

2.1.1 质谱表征

采用质谱仪对染料 H1 进行质谱表征,分析结果如图 2 所示。在质谱 ESI 负模式下,测得含有 [M-H]⁻ 分子离子峰 m/z 421.997,由此推断所测试样品中含有相对分子量 422.997 的物质,与所设计的目标产物染料 H1 相对分子量 423.02 相吻合。

2.1.2 红外光谱表征

采用傅里叶红外光谱仪对合成产物的进行红外光谱测试,结果如图 3 所示。由图 3 可见,在 3426 cm⁻¹处有较强的吸收峰,此峰是由染料中氨基的 N-H 伸缩振动引起,可以确定—NH₂ 的存在。2901、3061 cm⁻¹处的吸收峰为萘环伸缩振动

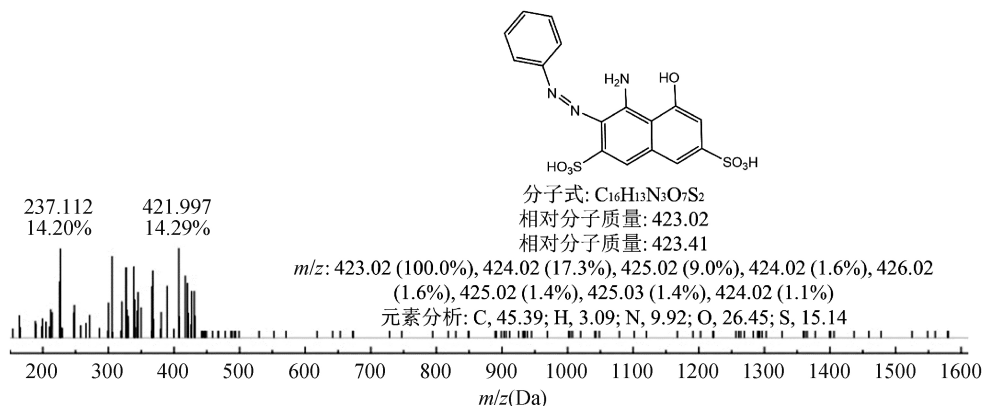


图 2 染料 H1 的质谱图

吸收峰, 1628、1492 cm^{-1} 处的吸收峰为 Ar—H 的伸缩振动吸收峰, 1171、1036 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团的对称和反对称吸收峰。

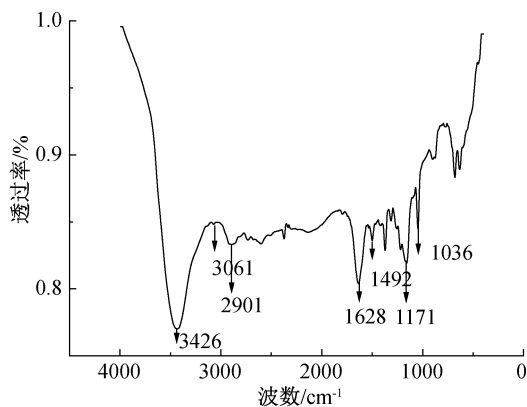


图 3 染料 H1 的红外光谱图

由上述质谱、红外光谱的分析结果, 验证了所合成染料 H1 结构的准确性。

2.2 染料 H1 与甲醛的反应性能分析

2.2.1 染料 H1 与甲醛反应的光谱变化特性

为探究水溶液中染料 H1 与甲醛反应的 UV-vis 光谱变化规律, 用醋酸调节 pH 至 3.0, 保持温度 90 $^{\circ}\text{C}$ 反应 15 min。测试了 8 个含有不同质量浓度甲醛染料溶液的 UV-vis 吸收光谱, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 随着甲醛质量浓度的增加, 混合溶液的吸光度值增加, 说明染料与甲醛反应生成了新的物质, 且甲醛质量浓度越高吸光度值越大。产生此现象的原因可能是染料萘环结构中的 $-\text{NH}_2$ 在酸性条件下与质子化的甲醛反应生成了具有吸电性的 $-\text{C}=\text{N}$ 结构的物质^[10], 与染料母体结构中的萘环协同作用致使吸光度变大, 特别是 400~500 nm 间吸光度的增加反映了溶液颜色的明显变化, 溶液也由原来的玫瑰红色向橙色转变, 这个变化的机理有待后续进一步研究。但这种吸光度值

的变化与甲醛含量有着明显的对应关系和规律性, 可以用来对甲醛进行定量检测。

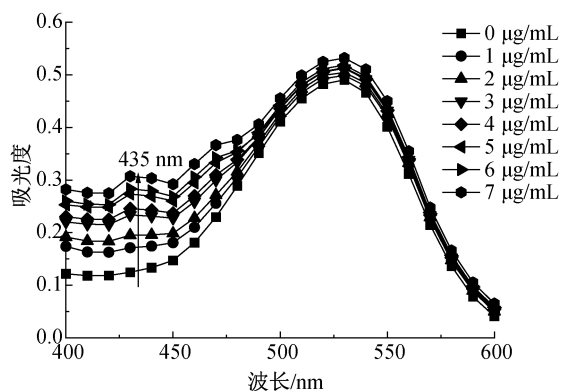


图 4 含不同质量浓度甲醛时染料 H1 溶液的 UV-vis 光谱

2.2.2 pH 值对染料 H1 与甲醛反应性的影响

pH 值对染料 H1 与甲醛反应性能的影响如图 5 所示(醋酸调节 pH)。在甲醛质量浓度 4 $\mu\text{g/mL}$ 、90 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 染料与甲醛发生反应导致其吸光度随时间延长而显著提升, 其中 pH 值为 3.0 时反应速率最大, pH 值 4.0~6.0 次之, 并在反应 15 min 后吸光度达到最大。但在中性和碱性条件下染料水溶液的吸光度随时间延长几乎不变, 表明这两种条件下染料和甲醛几乎不反应。分析其原因, 可能是在酸性条件下甲醛分子和 H^+ 结合生成带正电荷的质子化甲醛, 进攻 H1 染料 $-\text{NH}_2$ 中 N 原子上的孤对电子, 致使染料结构发生变化, 吸光度升高。

2.2.3 温度对染料 H1 与甲醛反应性的影响

图 6 为不同温度对染料 H1 与甲醛反应的影响曲线。从图 6(a)可以看出, 在无甲醛存在的条件下染料对温度不敏感, 其吸光度无明显变化。图 6(b)在 pH 值为 3.0、甲醛质量浓度 4 $\mu\text{g/mL}$ 、反应 15 min 的条件下染料 H1 水溶液随 30、60 $^{\circ}\text{C}$ 和 90 $^{\circ}\text{C}$ 的 UV-vis 吸收曲线变化图, 随着温度升高, 染料水溶液的 UV-vis 吸收曲线在波长 435 nm 处的

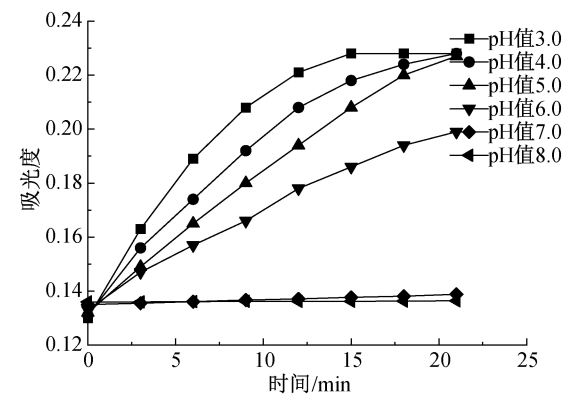
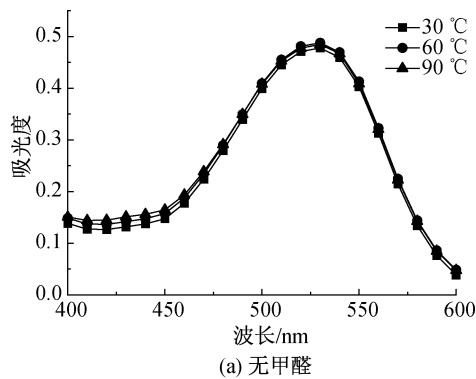


图5 pH 值对染料 H1 与甲醛反应的影响



吸光度值逐渐升高,且 90 °C 时升高最明显。

2.3 染料 H1 与甲醛反应的专一性和稳定性

为探究染料 H1 对甲醛反应的专一性,选取了其他醛类物质及可能出现的盐类物质及其他有机物质,考察添加这些物质前后染料水溶液吸光度差值 dA 。干扰实验组分别有蒸馏水、氯化钾、硫酸钠、乙醚、甲醇、丙酮、乙酸乙酯、乙醛、苯甲醛、甲醛,结果如图 7 所示。由图 7 可知染料 H1 在与甲醛反应前后的吸光度差值 dA 出现明显增大,而在染料溶液中加入其他醛类或其他物质混合时 dA 几乎不变,其主要原因在于酸性条件下甲醛分子中的羰基质子

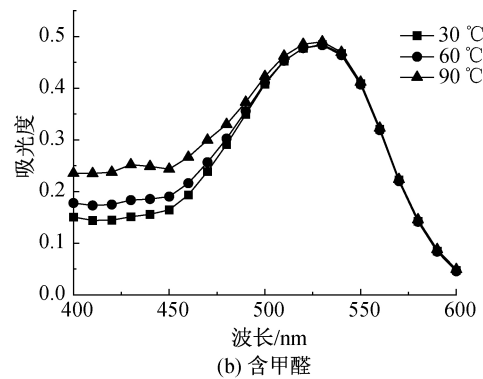


图6 温度对染料 H1 与甲醛反应的影响曲线

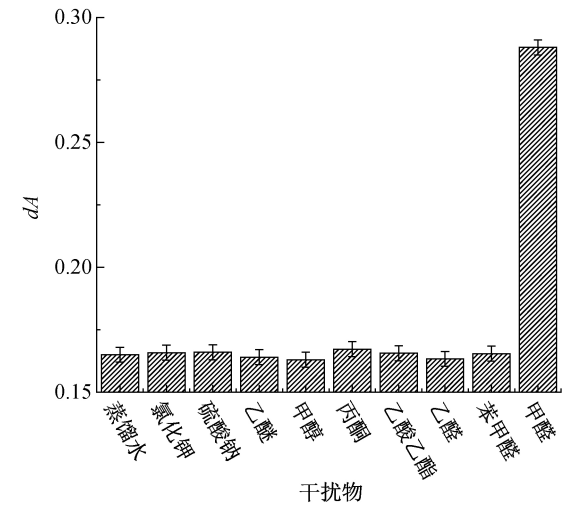


图7 染料 H1 对甲醛检测的专一性

吸收曲线在波长 435 nm 的吸光度几乎不变,由此可以推断染料 H1 稳定性较高,便于保存。

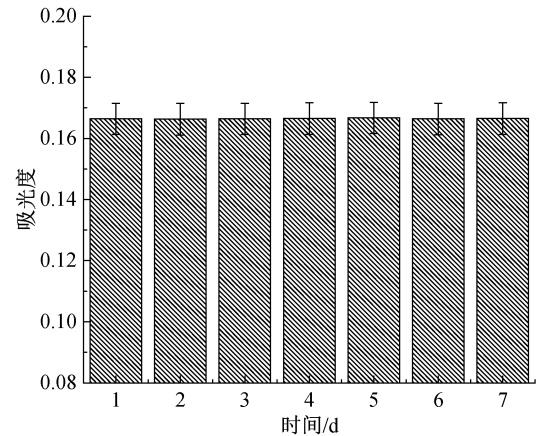


图8 染料 H1 稳定性

2.4 染料 H1 对甲醛检测的指示剂作用

化后与染料 H1 分子中的氨基发生反应,使得染料分子的发色母体结构发生变化,导致 dA 变化较为明显。因此,所合成的含邻位芳伯胺基染料 H1 与甲醛反应具有较高的专一性。

通过连续 7 d 每天取 2 mL 储存在室温环境下的染料 H1 水溶液进行 UV-vis 光谱测试,记录 UV-vis 吸收曲线在波长 435 nm 处的吸光度值,结果如图 8 所示。由图 8 可知,染料 H1 作为指示剂其水溶液在室温条件下稳定存储 1 周后,其水溶液紫外

为了建立染料水溶液颜色变化与甲醛含量之间的关系,将图 4 中甲醛质量浓度为 1~7 $\mu\text{g/mL}$ 的染料 H1 吸收曲线在波长 435 nm 处的吸光度,与甲醛质量浓度为零的染料 H1 吸收曲线在波长 435 nm 处的吸光度的差值设定为 dA ,该差值越大表明染料 H1 颜色变化越大,参与反应的甲醛量越多。以甲醛质量浓度为横坐标、 dA 为纵坐标,绘制染料 H1 颜色变化 dA 与甲醛浓度的关系曲线(见

图 9)。从图 9 中可以看出,甲醛质量浓度与 dA 关系曲线的线性拟合度为 99.8%,线性关系良好,表明可以通过测试染料 H1 与甲醛反应产生的颜色变化 dA ,来检测溶液中甲醛质量浓度的大小,从而建立一个新的甲醛检测方法。此检测方法在操作过程中不使用强氧化性及强酸性物质,指示剂没有挥发性和刺激性气味。而传统的酚试剂检测法会用到高价铁离子及盐酸,AHMT 检测法会使用到高碘酸钾等,常用的乙酰丙酮指示剂具有一定的刺激性气味。相比而言,染料 H1 甲醛检测指示剂具有安全环保的特点。此外,酚试剂仅能在在 4℃条件下存储 3 d,配制好的乙酰丙酮指示剂也需要在 4℃下保存,而邻位芳伯胺染料甲醛检测指示剂可以在室温条件下稳定储存一周以上,稳定性明显优于其他甲醛检测指示剂。

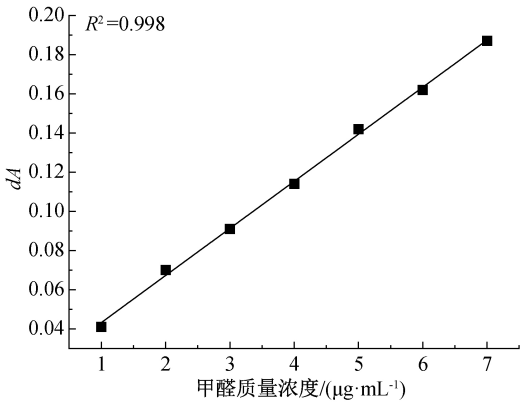


图 9 染料 H1 水溶液颜色变化与甲醛浓度的关系曲线

为验证测试方法的准确性,配制了 3 个固定质量浓度的甲醛溶液分别对其进行 3 次测量,用相对标准偏差 RSD 来衡量, RSD 越小代表方法精确度越高。测量结果见表 1 所示。由表 1 可知,本文方法的 RSD 值在 0.81%~1.91%,具有较高的精确度。

表 1 甲醛检测的精确度

质量浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	测试次数			平均值	相对误差/%	$RSD/\%$
	1	2	3			
0.5	0.496	0.488	0.492	0.492	1.6	0.81
1.0	0.984	0.965	0.977	0.975	2.5	0.98
1.5	1.541	1.483	1.523	1.518	1.2	1.91

3 结 论

本文合成了一只含邻位芳伯胺基的偶氮染料 H1,通过质谱、红外光谱、核磁共振氢谱等表征手段确定了染料的化学结构。研究了染料 H1 与甲醛反应时温度、 pH 值、甲醛质量浓度等因素对染料 H1 水溶液颜色变化的影响规律,以及对邻位芳伯胺基染料指示剂的专

一性、检测结果的精确度等的分析得到以下结论:

a)所合成的染料 H1 在酸性条件下与甲醛反应时,染料 H1 水溶液的颜色和吸光度在 400~500 nm 间发生明显变化,溶液也由原来的玫瑰红色向橙色转变;颜色和吸光度值的变化与甲醛质量浓度有着明显的对应关系和规律性,可以用来进行甲醛浓度的检测。

b)选择染料 H1 作为指示剂,在 pH 值 3.0、90℃条件下与甲醛反应 15 min,在波长 435 nm 处测试其反应前后的吸光度,建立染料指示剂溶液与甲醛反应前后吸光度差值与甲醛浓度之间的相关性曲线,拟合度达 99.8%,可作为水中甲醛含量检测的标准曲线,由此检测水中甲醛的含量,检测结果的相对标准偏差为 0.81%~1.91%。

本文合成的含邻位芳伯胺基偶氮染料 H1,作为甲醛检测指示剂,具有稳定性高、安全环保、专一性强等特点,检测方法精确度高、快速灵敏、操作方便。

参考文献:

[1] Boga C, Vecchio E D, Forlani L, et al. Microbes to clean indoor pollutants [J]. Environmental Chemistry Letters, 2014, 12(3):429-434.

[2] 王芳玲,杨建忠. 甲醛检测方法研究进展[J]. 纺织科技进展, 2008(3): 58-62.

[3] 封余贤,何日梅. 室内空气中甲醛检测方法研究进展[J]. 化学分析计量, 2021, 30(8): 95-99.

[4] 郑睿行,马力,姚鑫. 甲醛的测定方法研究进展[J]. 生命科学仪器, 2008, 6(6):11-13.

[5] 尹延柏,韩嘉,张雅莉. 甲醛检测方法研究进展[J]. 山东化工, 2016, 45(24): 55-57, 62.

[6] Cao T, Gong D Y, Han S C, et al. BODIPY-based fluorescent sensor for imaging of endogenous formaldehyde in living cells[J]. Talanta, 2018, 189: 274-280.

[7] 徐清爽,郭志前. 反应型甲醛小分子荧光探针进展[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2019, 45(3): 357-364.

[8] Gao P, Jiang H, Chen W G, et al. An intramolecular Mannich type reaction of ortho-amino aromatic azo dye and its detection effect for formaldehyde[J]. Dyes and Pigments, 2020, 179:108376.

[9] 高普. 基于 Mannich 反应的蚕丝素蛋白质芳伯胺染料显色性修饰及其机理研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2020, 119-130.

[10] Feng L, Musto C J, Suslick K S. A simple and highly sensitive colorimetric detection method for gaseous formaldehyde [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(12): 4046-4047.