

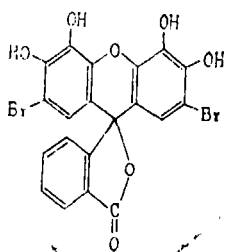
有机试剂2',7'-二溴茜素紫的分离及其含量测定

李考铮 邓芹英 潘庆洪

邵集权 何 丰

(化 学 系)

2',7'-二溴茜素紫



(2',7'-Dibromogallein, 以下简称DBG)

是一种新的有机试剂,是属于咕吨类的酸性显色剂,能与钛、铈、钼、钨、以及钨等一系列金属离子产生有色反应,且反应灵敏度和选择性均比茜素紫高得多。近年来已越来越广泛地应用于过渡金属元素的定量测定中⁽¹⁻³⁾。对于它的合成方法,前人已做过许多工作,但对其纯度测定,目前尚未见有报导。本文利用聚酰胺柱层析,以甲醇-乙酰丙酮-冰醋酸-水(10:1:1:5)作为洗脱剂,对DBG产品进行分离提纯,再用分光光度法在波长560nm处测定其光密度,从而求出DBG的百分含量。

实 验 结 果

1、2',7'-二溴茜素紫的分离提纯和分析

DBG是由邻苯三酚和邻苯二甲酸酐反应生成茜素紫,再经溴化而制得的。在DBG产品中杂质主要是茜素紫及其他有颜色的副反应产物,它们对于DBG的比色测定均有干扰。因此,在测定之前必须进行分离。过去曾有人用硅胶荧光薄层,以醋酸乙酯-浓硫酸,醋酸乙酯-冰醋酸系统为展开剂对DBG进行分离,但效果不佳。本工作比较系统地研究了聚酰胺薄层层析和柱层析的分离条件,制备出DBG纯品,并对它进行一系列的定性鉴定。

本文1982年9月收到,77届毕业生全先志、许尊波参加了部份工作。元素分析为省化工研究所李玉刚测定,差热分析为本系杨始铨所作。

(1) 薄层层析条件的选择

DBG及其杂质茜素紫等均属于多元酚类物质，用聚酰胺薄层层析能够得到好的分离效果。

薄层板的制备方法是，称取1克层析聚酰胺，加入6.5毫升85%甲酸，待完全溶解后，再加入2毫升75%乙醇，摇匀后，滤去不溶物，将此溶液涂在干净的玻璃板上，室温下放置至干，再用清水漂洗至中性，晾干后即得到白色均匀的薄膜状聚酰胺薄层板。

在经过一系列单组分溶剂和混合溶剂的试验后，发现甲醇-乙酰丙酮-冰醋酸-水，甲醇-冰醋酸-水展开剂系统具有较好的分离效果。图1是在聚酰胺薄层板上，以甲醇-乙酰丙酮-冰醋酸-水(10:1:1:5)为展开剂，DBG样品中，各组分的分离谱图。各组份比移值为：未知物(I)0.75，茜素紫0.45，未知物(II)0.35，DBG 0.25。

用碘蒸气显色，紫外光照射未发现其他无颜色的斑点。

(2) DBG纯品的制备

把60克聚酰胺(60—80目)湿法装填于2.5×100厘米的玻璃柱内，填充高度约为85厘米。将0.7~0.8克经乙醇重结晶的DBG样品用3~4毫升乙醇溶解后，加于层析柱上，用甲醇-乙酰丙酮-冰醋酸-水(10:1:1:5)洗脱，将分离后的DBG主体收集在一起，加热浓缩，过滤，冷却后加蒸馏水使DBG沉淀析出，过滤，并用蒸馏水洗涤至中性，再用95%乙醇重结晶一次，红外灯80~100℃干燥，得DBG纯品。

(3) DBG纯品的定性鉴定和纯度分析

薄层层析：按上述薄层层析条件对所得的DBG纯品进行分析，未发现主体以外的其他斑点。

红外光谱：将所得DBG纯品作红外光谱分析，所得谱图与茜素紫标准光谱图⁽⁴⁾进行对比，除前者具有碳-溴键(590厘米⁻¹)吸收外，其他吸收峰二者基本上相吻合。

不同酸度下的光吸收曲线：在展开剂甲醇-乙酰丙酮-冰醋酸-水(10:1:1:5)(pH 3.3)中，加入不同量的NaOH溶液，调节至pH值分别为5.2, 6.5, 10.0，再用这些溶剂配制成一定浓度的纯DBG溶液，并加入0.08%的EDTA以掩蔽痕量的重金属离子。测定这些溶液的光吸收曲线。结果DBG在不同酸度的最大吸收峰位置和吸收强度均与文献⁽¹⁾数据相符合。

元素分析：用微量元素分析仪测定DBG纯品的碳和氢含量，用氧瓶燃烧法测定溴元素含量，结果为C: 46.39%; H: 2.66%; O: 21.24%; Br: 29.55%。(理论值为C: 46.00%; H: 1.93%; O: 21.45%; Br: 30.60%)。

此外，差热分析还表明DBG受热至300℃不熔融，300℃以上则迅速分解。

2、DBG含量测定^(5,6)

(1) 波长选择及工作曲线的制作

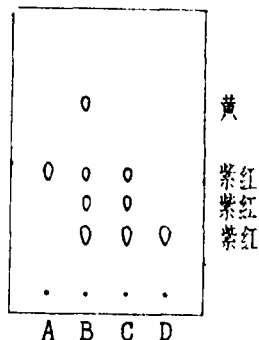


图1. DBG及其杂质的分离
A: 纯茜素紫;
B: 经冰醋酸重结晶的DBG;
C: 用乙醇重结晶的DBG;
D: 纯DBG。

根据不同酸度下DBG的吸收曲线,选择在波长为560nm下进行测定。为此准确称取纯DBG 26.10毫克,于100毫升容量瓶中用95%乙醇溶解并稀释至刻度配成浓度为 $5 \times 10^{-4}M$ 的溶液。准确移取不同量的此溶液于100毫升容量瓶中,并加入EDTA(8毫克/毫升),NaOH(30%)溶液各10毫升,用展开剂稀释至刻度(此溶液pH为6.5),用721型分光光度计,在波长560nm处(蒸馏水作参比)分别测定其光密度,绘制工作曲线。试验表明,DBG溶液在 1×10^{-8} — $1 \times 10^{-5}M$ 浓度范围内符合Lambert-Beer定律。此溶液颜色稳定,在三小时内光密度无明显改变。

(2) DBG过柱后回收率的测定

将4克层析聚酰胺(60—80目)湿法装填于 1.5×30 毫米的玻璃柱中,填充高度约为25厘米,准确移取1.00毫升浓度为 $5 \times 10^{-4}M$ 纯的DBG乙醇溶液,置于层析柱上,用展开剂甲醇-乙酰丙酮-冰醋酸-水(10:1:1:5)洗脱,用100毫升容量瓶接收DBG色带,并加入EDTA(8毫克/毫升),NaOH(30%)各10毫升,用展开剂稀释至刻度。摇匀后,在波长560nm处,测定溶液的光密度 E_1 ,同时,直接移取1.00毫升上述纯DBG乙醇溶液于100毫升容量瓶中,用同样方法配制并测定其光密度 E_2 ,用 $E_1/E_2 \times 100\%$ 计算出回收率。按同样方法测定 $8.10 \times 10^{-4}M$ 和 $1.0 \times 10^{-3}M$ DBG的过柱回收率。三者平均值为96.5%。

(3) 样品中DBG含量的测定

在与上述测定回收率相同的实验条件下,测定样品中DBG的含量。结果列于表1中。

表1、DBG样品定量测定数据

样品号	样品重 (mg)	光密度	浓度C ($M \times 10^6$)	DBG含量 (%)	平均值 (%)	平均偏差 (%)
2	12.232	0.620	7.75	85.7	85.2	0.4
		0.610	7.65	84.6		
		0.617	7.72	85.3		
5	14.105	0.558	6.96	66.7	65.9	0.5
		0.549	6.87	65.9		
		0.544	6.80	65.2		
6	13.160	0.323	3.92	40.3	39.6	0.4
		0.311	3.80	39.1		
		0.317	3.85	39.6		
7	13.385	0.740	9.32	94.1	93.8	0.4
		0.740	9.32	94.1		
		0.730	9.23	93.2		

注: 2和7号样品为经乙醇重结晶的DBG, 5号样品为经冰醋酸重结晶的DBG, 6号为粗产品;

讨 论

1、用聚酰胺为固定相、以甲醇-乙酰丙酮-冰醋酸-水(10:1:1:5)为流动相分离DBG及其杂质,分离效果好,分离速度比较快,一次薄层展开仅要十几分钟。定量分析时,样品上柱后40—60分钟可得测量结果。用聚酰胺柱层析一分光光度法测定DBG含量,排除了测定过程中杂质的干扰,因而准确性也较高。

2、在本研究过程中,曾使用甲醇-冰醋酸-水(10:2:1)和甲醇-乙酰丙酮-冰醋酸-水(10:1:1:5)二种展开剂系统,从薄层层析看分离效果均较好,但前者斑点有少许拖尾现象,而后者斑点则边界较清晰。

3、在作定量分析时,接收DBG主体色带的容量瓶内应先加入展开剂约20毫升和30%NaOH, EDTA(8毫克/毫升)各10毫升。冷却后方可接收DBG洗脱液。

4、试验中所用的层析聚酰胺必须经过95%乙醇、5%氢氧化钠、10%醋酸处理,这对提高薄层板的性能和防止低分子量的聚酰胺随展开剂流出层析柱而干扰定量测定很有好处。

参 考 文 献

- 1、В.П. Антоновим, И ДР., Журнал Аналитической Химии, 34 (1979), 81.
- 2、上海试剂三厂, 分析化学, 1977, 4, 278.
- 3、沈含熙, 化学试剂, 1981, 4, 13.
- 4、Sadtler, *standard spectra*, 42, 118.
- 5、吴桂兰、郭竹君, 化学试剂, 1981, 1, 33.
- 6、张秀纹, 化学试剂, 1979, 2, 28.

Separation and Determination of Dibromogallein as New Organic Reagent

Li Kaozheng Deng Qinying Pan Qinghong
Shao Jiquan He Feng

Abstract

Separation and determination of 2', 7'-dibromogallein as new organic reagent have been studied. Column liquid chromatography with polyamide as stationary phase and methanol-acetylacetone-glacial acetic acid-water (10:1:1:5) as mobile phase was used for separation. Its content has been determined by means of spectrophotometric. This method could reject interference of impurities. Some samples have been analysed by this method with satisfactory results.