

# 酸性深蓝 5R 的极谱分析方法及其与环糊精的超分子体系研究

芦 飞, 潘景浩\*, 王英特, 郭玉晶

(山西大学化学化工学院, 山西 太原 030006)

**摘要:** 建立并研究了酸性深蓝 5R (AC 5R) 的极谱分析法. 结果表明, 在  $\text{pH} = 7.0$  的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$  底液中, AC 5R 产生一峰形好、稳定、灵敏的还原峰, 其峰电位  $E_p$  约  $-0.60\text{ V}$  (vs SCE), 峰电流及二阶导数极谱峰高随 AC 5R 浓度变化的线性范围在  $3.0 \times 10^{-8} \sim 6.0 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$  ( $r = 0.9926 \sim 0.9991$ ), 检测限为  $6.0 \times 10^{-9}\text{ mol/L}$ , RSD 为  $1.16\%$  ( $n = 10$ ), 标准回收率在  $95.85\% \sim 103.3\%$  之间, 可望用于 AC 5R 的定量分析. 此外, 还应用极谱伏安法研究了各种环糊精对 AC 5R 电化学行为的影响和超分子体系; 利用电流法测定了 AC 5R 与  $\alpha\text{-CD}$ 、 $\beta\text{-CD}$ 、 $\gamma\text{-CD}$ 、DM- $\beta\text{-CD}$ 、TM- $\beta\text{-CD}$ 、HP- $\beta\text{-CD}$  的包结常数和包结比, 比较 AC 5R 与不同类型环糊精的包结能力, 并初步研究影响包结能力大小的可能因素.

**关键词:** 酸性深蓝 5R; 极谱分析方法; 环糊精; 超分子体系; 电流法; 包结常数; 包结比

**中图分类号:** O 657.14

**文献标识码:** A

酸性深蓝 5R (Acid Cyanine 5R, 简称 AC 5R, C. I Acid blue 113, 又名酸性深蓝 P-2RB、酸性藏青 5R), 绿光黑色粉末, 溶于水或乙醇均呈紫色, 微溶于丙酮, 也溶于溶纤素, 不溶于其它有机溶剂. 主要用于羊毛锦纶和丝绸织物的染色, 也可与直接染料同浴染毛/粘混纺织物, 还可用于皮革、纸张的染色以及生物着色<sup>[1]</sup>.

环糊精 (Cyclodextrin, CD) 是环状低聚糖的总称, 它是由  $\alpha$ -1,4 糖苷键结合而成的“锥筒”状分子, 有外侧亲水、内腔疏水的独特性质, 能与许多有机和无机化合物形成包结物超分子体系<sup>[2]</sup>. CD 还具有乳化、增溶等特性, 已广泛用于有机合成、医药和食品等工业中, 近年又在各类色谱分析、荧光分析及分光光度分析中逐渐得到应用<sup>[3]</sup>.

CD 独特的“锥筒”状分子结构也广泛用于染料工业, 它在染色化学中具有增强色料的稳定性、改善色料产品的加工使用性能, 改善染料工业污水的治理方法及构筑可视型分子显色检测器等多种功能<sup>[4]</sup>.

本文建立并研究了 AC 5R 的极谱分析方法. 结果表明: AC 5R 在  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$  ( $\text{pH} = 7.0$ ) 中产生一峰形好、稳定、灵敏的还原峰  $E_p \approx -0.60\text{ V}$  (vs SCE), 其峰电流及二阶导数极谱峰高随 AC 5R 浓度变化的线性范围为  $3.0 \times 10^{-8} \sim 6.0 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$  ( $0.9926 \sim 0.9949$ ), 检出限为  $6.0 \times 10^{-9}\text{ mol/L}$ , 相对标准偏差  $\text{RSD} = 1.16\%$  ( $n = 10$ ), 以标准加入法测得回收率在  $95.9 \sim 103.3\%$  之间, 可望用于 AC 5R 的定量分析.

此外, 还研究了各种环糊精对 AC 5R 极谱伏安行为的影响和超分子体系, 利用电流法测定了它们的包结常数和包结比. 实验给出, 除  $\alpha\text{-CD}$  不与 AC 5R 形成包结物外, 其它 CD 与 AC 5R 均能形成 1:1 包结物, 初步研究了影响包结能力大小的可能因素. 为 AC 5R 和环糊精的进一步应用提供了基础数据, 以上相关研究迄今尚未见文献报道.

## 1 实 验

### 1.1 仪器与试剂

BAS-100A Electrochemical Analyzer (USA),

工作电极: PAR-303电极系统, 参比电极: SCE, 对电极: 铂); JP-2型示波极谱仪 (三电极系统, 成都仪器厂); JP-303型极谱分析仪 (三电极系统, 成都仪器厂); 奥立龙 SA720pH 离子选择电极直读仪 (深圳三龙科技有限公司); 酸性深蓝 5R (高邮化工厂);  $\beta$ -CD、 $\gamma$ -CD、2,3,6-三-O-甲基- $\beta$ -CD (TM- $\beta$ -CD) (SIGMA Chemical Company);  $\beta$ -CD (东京化成工业株式会社); 2,6-二-O-甲基- $\beta$ -CD (DM- $\beta$ -CD) (Fluka); 羟丙基- $\beta$ -CD (HP- $\beta$ -CD) (Aldrich Chemical Company);  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{HAc}$ ,  $\text{NaAc}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  为分析纯。

## 1.2 实验方法

分别移取 1 mL 0.1 mol/L pH 值不同的  $\text{HAc}$ - $\text{NaAc}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - $\text{KH}_2\text{PO}_4$  等各种底液于容量瓶中, 再加入所需量的 AC 5R, 定容、摇匀。用 BAS-100A 电分析仪进行极谱峰电流测定。

分别移取 1 mL 0.1 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (pH = 7.0) 底液于 10 mL 的容量瓶中, 再加入所需量的 AC 5R, 定容、摇匀。用 BAS-100A 电分析仪、JP-2 型示波极谱仪和 JP-303 型极谱分析仪分别进行极谱峰电流二阶导数测定。

分别配制浓度为  $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 系列溶液, 测定峰电流二阶导数随浓度的变化关系, 绘制标准曲线。分别配制浓度为  $4.0 \times 10^{-6}$  mol/L、 $5.0 \times 10^{-6}$  mol/L 和  $7.0 \times 10^{-6}$  mol/L 的溶液各 2 份, 测定其峰电流二阶导数, 由标准曲线求出相应浓度, 计算其回收率。

回收率 = 实验测定浓度 / 实际浓度  $\times 100\%$

按所需量分别移取不同 CD 溶液, 加入 1 mL  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 AC 5R 溶液, 摇匀, 放置 0.5 h 后 (如为  $\beta$ -CD, 需沸水浴加热 0.5 h), 再加入 1 mL 0.1 mol/L pH = 7.0 的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - $\text{KH}_2\text{PO}_4$  底液, 一起放在 10 mL 的容量瓶中, 定容、摇匀, 用 BAS-100A 电分析仪和 JP-2 型示波极谱仪分别进行极谱峰电流二阶导数测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AC 5R 的电化学行为

#### 1) 底液的选择

实验表明: AC 5R 在 0.1 mol/L  $\text{HAc}$ - $\text{NaAc}$  (pH = 3.24) 底液中峰形较差, 且峰电位在 -0.16 V 处, 易受氧峰干扰 (图略)。而在 pH = 7.0 的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - $\text{KH}_2\text{PO}_4$  底液中, 则不仅波形好且灵敏度

更高,  $E_p \cong -0.60$  V (vs SCE)。图 1, 图 2 分别给出了  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L AC 5R 溶液在  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (pH = 7.0) 底液中的线性伏安扫描及其二阶导数极谱图。据此, 本文选该缓冲液作底液。

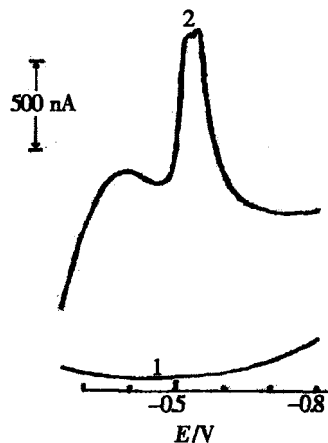


图 1 AC 5R 线性扫描伏安曲线

Fig 1 Linear sweep voltammogram of the acid cyanine 5R

Curve: 1)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - $\text{KH}_2\text{PO}_4$  buffer (pH = 7.0),

2) 1) + acid cyanine 5R ( $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L)

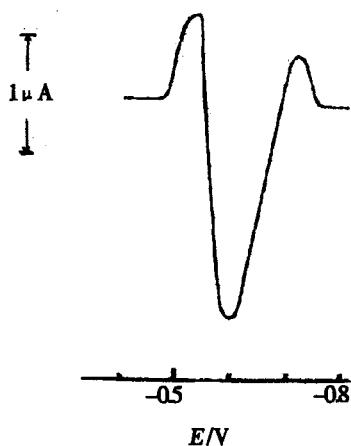


图 2 AC 5R 的二阶导数极谱图

Fig 2 Second derivative polarogram of the acid cyanine 5R ( $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L)

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - $\text{KH}_2\text{PO}_4$  buffer (pH = 7.0) as bulk solution

#### 2) 线性范围及检测限的确定

实验进一步给出, AC 5R 峰电流或其二阶导数峰高与其浓度变化在  $3.0 \times 10^{-8} \sim 6.0 \times 10^{-5}$  mol/L ( $r = 0.9926 \sim 0.9991$ ) 范围内均呈良好的线性

关系,其检测限为  $6.0 \times 10^{-9}$  mol/L. 相关数据如表 1 所列.

表 1 AC 5R 的浓度线性范围、线性方程及相关系数  
Tab 1 The linear equation and its correlation coefficient of acid cyanine 5R in different concentration range

Concentration range of AC 5R/mol · L <sup>-1</sup>	r	Linear equation
$3.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-7}$	0.9926	$i_p = 1.3179C - 2.35$
$1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-6}$	0.9949	$i_p = 3.00C + 1.78$
$1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-5}$	0.9986	$i_p = 4.5533C - 2.82$
$1.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5}$	0.9991	$i_p = 2.7629C - 1.99$

3)精密度的测定  
在最佳实验条件下,平行配制浓度为  $5.0 \times 10^{-6}$  mol/L 的 AC 5R 溶液 10 份,测定其二阶导数峰高,得 RSD 为 1.2%.

4)回收率测定  
采用标准加入法测定 AC 5R 的回收率,结果如表 2 所列.表中 6 份样品的回收率变化在 95.9%~103.3% 之间,平均回收率为 99.9%,可满足分析工作需要.

表 2 AC 5R 的回收率测定

Tab 2 Recovery test of the acid cyanine 5R

Added concentration /mol · L <sup>-1</sup>	Found concentration /mol · L <sup>-1</sup>	Recovery /%
$4 \times 10^{-6}$	$4.1337 \times 10^{-6}$	103.3
$4 \times 10^{-6}$	$3.9141 \times 10^{-6}$	97.9
$5 \times 10^{-6}$	$4.9024 \times 10^{-6}$	98.1
$5 \times 10^{-6}$	$4.7926 \times 10^{-6}$	95.9
$7 \times 10^{-6}$	$7.2084 \times 10^{-6}$	103.0
$7 \times 10^{-6}$	$7.0990 \times 10^{-6}$	101.4

5)干扰测定  
不同的染料对 AC 5R 的极谱分析可能产生干扰,这里选择了 20 余种染料作干扰检测,结果表明:分散大红 G-S 对其不干扰,直接混纺大红 D-GLN 和曲利本蓝的浓度为 AC 5R 之 10 倍以下时无干扰,直接混纺黄 D-3RNL、中性桃红 BL、中性黑 BL 和酸性大红 GR 的浓度为 AC 5R 之 5 倍以下时无干扰,而其它同类染料如木质桃红、钙试剂羧酸

钠、茜素黄、刚果红、弱酸性嫩黄 G、活性黄棕 K-GR、直接混纺棕 D-RS、直接大红 4BE、中性红 2GL、直接混纺红玉 D-BLL、中性艳红 S-BRL、中性橙 RL、中性深黄 GL、活性黑 KN-B、碱性棕等均有不同程度干扰.

2.2 AC 5R 与环糊精的超分子体系研究

1)超分子的形成  
多数 CD 均能与 AC 5R 形成超分子,图 3 示出 CD 的加入导致 AC 5R 的原有还原峰电流  $i_p$  下降,峰电位  $E_p$  负移.由 Ilkovic 方程式<sup>[5]</sup>

$$i_p = 605nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \tag{1}$$

可知,  $i_p$  和参与电极反应的电子数 ( $n$ )、电流扩散系数 ( $D$ )、汞流速率 ( $m$ )、滴汞周期 ( $t$ )、溶液浓度 ( $C$ ) 等 5 个因素有关.对相同浓度的 AC 5R,

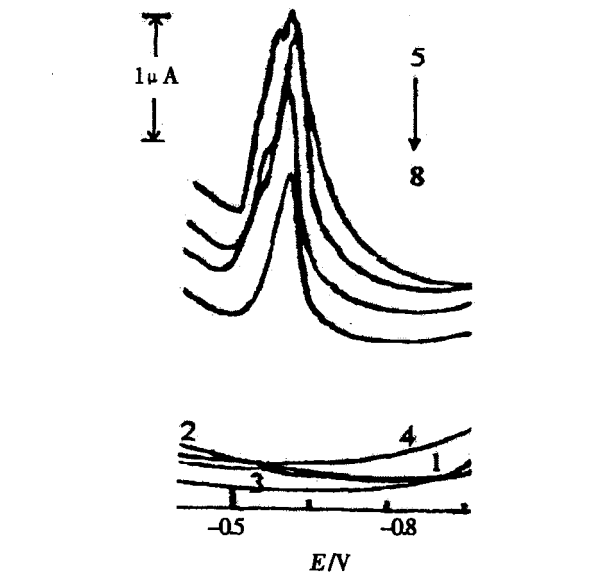


图 3 AC 5R 与环糊精超分子包结曲线  
Fig 3 Inclusion curve of acid cyanine 5R with cyclodextrins supramolecular system  
1):  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$  buffer as bulk solution,  
2): 1) +  $\text{-CD}$  ( $1 \times 10^{-3}$  mol/L),  
3): 1) +  $\text{-CD}$  ( $1 \times 10^{-3}$  mol/L),  
4): 1) +  $\text{-CD}$  ( $1 \times 10^{-3}$  mol/L),  
5): 1) + acid cyanine 5R ( $1 \times 10^{-4}$  mol/L),  
6): 1) + 5) +  $\text{-CD}$  ( $1 \times 10^{-3}$  mol/L),  
7): 1) + 5) +  $\text{-CD}$  ( $1 \times 10^{-3}$  mol/L),  
8): 1) + 5) +  $\text{-CD}$  ( $1 \times 10^{-3}$  mol/L)

表 3 AC 5R与各种 CD超分子的包结常数

Tab 3 inclusion constants of acid cyanine 5R with diverse CD's supramolecular

Acid Cyanine 5R	-CD	-CD	-CD	DM- -CD	TM- -CD	HP- -CD
Inclusion constants /mol · L <sup>-1</sup>	0	909	10 000	33 000	25 000	2 000

在同一实验条件下其  $n$ 、 $k$ 、 $m$ 、 $C$  是固定不变的,因此图 3 中  $i_p$  的降低是由  $D^{1/2}$  减小引起的. 这是因为 CD 与 AC 5R 形成了超分子, 导致溶液黏度增大扩散系数减小.

而  $E_p$  的负移则是由于 AC 5R 形成超分子后在电极上还原需要克服更大的活化能<sup>[6~8]</sup>.

### 2) 包结比和包结常数的测定

利用电流法<sup>[9~11]</sup>测定包结常数及包结比, 因为所应用的关系式是从扩散电流条件推导出来的, 所以需先证明实验条件下的电流是受扩散控制的.

本文用两种方法证明了实验电流是扩散控制的: 示波极谱一阶导数峰的上峰高于下峰; 峰电流 ( $i_p$ ) 随扫描速率 ( $v$ ) 变化关系给出:  $i_p \sim v^{1/2}$  线性比  $i_p \sim v$  的好.

在浓度为  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 条件下, AC 5R 与各种 CD 均形成 1:1 包结物, 测得的包结常数见表 3.

由表 3 可知, AC 5R 与各种环糊精的包结能力为: DM- -CD > TM- -CD > -CD > HP- -CD > -CD, 而与 -CD 不形成包结物. 因为经过修饰的 DM- -CD、TM- -CD 大口更大, 小口更小, 分子柔韧性增强, 更易形成包结物, 故其包结能力较之不经修饰的 CD 增强<sup>[6~8]</sup>.

### 3) 包结点的探讨

从表 3 可以看出, AC 5R 的包结点可能是苯环结构单元, 原因在于体积匹配原则和疏水性原则. 被包客体分子在 CD 空腔中所处的位置总是利于其疏水性基团与 CD 疏水空腔的最大程度接触, 而客体的亲水基团则尽可能远离空腔, 向外部伸展. 一般说来, 亲水性强的分子不被包结, 或最多形成很弱的包结物, 带电的离子通常也不利于包结, 很少有例外<sup>[6~8]</sup>.

## 3 结 论

1) 极谱分析法测定 AC 5R 灵敏度高, 精确度、准确度均令人满意, 可望用于 AC 5R 的定量分析.

2) -CD、DM- -CD、TM- -CD、-CD 和 HP- -CD 与 AC 5R 均形成超分子体系, 其包结能力为:

DM- -CD > TM- -CD > -CD > HP- -CD > -CD, 推测其包结点可能是苯环结构单元. AC 5R 与 -CD 不形成包结物.

## 参考文献 (References):

- [1] Yang Xin-wei (杨新玮), Luo Yu-yan (罗玉岩), Li Jin-cu (李锦簇), et al Dye and Organic Pigment, 3<sup>rd</sup> ed [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999. 113 ~ 114.
- [2] Xiang Sheng-chang (项生昌). Application of cyclodextrins in electrochemistry [J]. University Chemistry (in Chinese), 2000, 15 (6): 30 ~ 34.
- [3] Zhu Li-zhong (朱利中), Qi Wen-bin (戚文彬). Application of cyclodextrin in analytical chemistry [J]. Huaxue Shiji (China), 1991, 13 (3): 131, 156 ~ 162.
- [4] Hao Ai-you (郝爱友), Wang Shu-lei (王树雷), Wang Xiao-juan (王晓娟), et al The potential uses of cyclodextrins in coloring chemistry [J]. Huaxue Shiji (China), 2001, 23 (1): 24 ~ 25.
- [5] Li Qi-bing (李启隆). Electroanalysis Chemistry, 1<sup>st</sup> ed [M]. Beijing: Beijing Normal University Publishing House, 1995. 11 ~ 17.
- [6] Wang Xiao-ping (王小萍), Pan Jing-hao (潘景浩), Li Wen-hua (李文华), et al Study on the supramolecular system porphyrin-cyclodextrin by polarography [J]. Talanta, 2001, 54: 805.
- [7] Guo Yun-jing (郭玉晶), Pan Jing-hao (潘景浩). Electrochemical behavior of orange, benzyl orange and the supramolecular system of the dyes with cyclodextrins [J]. Journal of Guangxi Normal University, 2003, 21 (4): 39 ~ 40.
- [8] Guo Yu-jing (郭玉晶), Pan Jing-hao (潘景浩), Jin Wen-jing (靳文静). Determination of orange II and the supramolecular system of orange II with cyclodextrins by polarography [J]. Dyes and Pigment 2004, 63 (1): 65 ~ 69.
- [9] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical Methods (Fundamental and Application) [M]. New York: 1980. 96 525.

- [10] Ding Shi-jia (丁世家), Zhang Zu-xun (张祖训). Investigation on polarography with linearly changing potential( )<sup>4</sup> The adsorptive-complex wave of Cu( )-L-adrenaline[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1991, 12(5): 598
- [11] Yuan Zhuobin, Zhu Min, Han Shaobo. Supramolecular inclusion complex formation and application of  $\alpha$ -cyclodextrin with heteroanthracene ring cationic dyes [J]. Analytica Chimica ACTA, 1999, 389: 291 ~ 298

## Polarographic Method of Acid Cyanine 5R and the Supramolecular System of Acid Cyanine 5R with Cyclodextrins by Polarography

LU Fei, PAN Jing-hao\*, WANG Ying-te, GUO Yu-jing

(School of Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** The polarographic method was employed to investigate the supramolecular system of acid cyanine 5R and with cyclodextrins. It was shown that the reducing peak formed by AC 5R in  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$  solution at pH = 7.0 was well-defined, stable and sensitive with a peak potential near -0.60 V (vs SCE). Variations of AC 5R concentrations with the peak currents and the peak height of second derivative polarographs fell in the linear regions of  $3 \times 10^{-8} \sim 6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  ( $r=0.9926 \sim 0.9991$ ). The determining limit was  $6 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ , RSD was 1.16% ( $n=10$ ) and the standard recovery was 95.9% ~ 103.3%. The polarographic method established is capable of application in the quantitative analyses of AC 5R. In addition, the effects of various cyclodextrins on the electrochemical behavior of AC 5R were also studied. The inclusion constants were calculated by electric current method, and possible factors which influence the inclusion of AC 5R and various of cyclodextrins are discussed.

**Key words:** Acid cyanine 5R, Polarographic method, Cyclodextrins, Supramolecular system, Electric current method, Inclusion constants, Inclusion rate