

磺基水杨酸的分子内质子转移及其在酸性锡电镀液中的荧光快速测定¹

李少霞 朱亚先 许永新 林丽榕 黄贤智

(厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要 根据磺基水杨酸反常大的荧光 Stokes 位移的实验现象, 提出了它在一定条件下发生分子内质子转移的机理. 据此建立了酸性锡电镀液中磺基水杨酸的直接快速荧光分析新方法. 该方法不受共存组分干扰, 5~10 min 可完成测定, 测定的相对标准偏差小于 3%.

关键词 磺基水杨酸, 分子内质子转移, 荧光法

中国图书分类号 O 657.3

磺基水杨酸是常见的化学试剂, 如光度法用来测定 Be、Co 等^[1]. 近来, 它亦用作酸性锡电镀液的重要添加剂, 生产过程常需对它进行监控, 而适合于该体系的荧光快速分析方法尚未见报导.

实验过程中发现, 磺基水杨酸与水杨酸^[2,3]相似, 表现出反常大的荧光 Stokes 位移. 据此, 提出了磺基水杨酸在一定条件下亦发生分子内质子转移这一光物理化学过程. 并在此基础上选择了最佳的实验条件, 建立了酸性锡电镀液中磺基水杨酸的直接快速荧光分析方法.

1 实验部分

1.1 仪器、试剂和模拟样品

仪器: 日立 F4500型荧光分光光度计(日立公司); YF-1型荧光仪(厦门大学分析仪器厂); PHS-301酸度计或 pH 计(厦门分析仪器厂).

试剂: 磺基水杨酸标准溶液(1.00 g/L): 称取 1.165 g 含二个结晶水的分析纯磺基水杨酸(上海化学试剂厂), 溶解后定容于 1 L 的容量瓶中; pH=8, 浓度为 1.0 mol/L 的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液.

模拟样品: 酸性锡电镀液的组成为: 磺基水杨酸 1.5%; 硫酸胍 0.8%; 硫酸亚锡 1.0%; 硫酸镍 1.0%; 硫酸 0.5 mol/L; 其他为水.

所用试剂均为分析纯, 水为二次去离子水.

1.2 实验方法

移取一定量的标准磺基水杨酸, 将其配制成浓度为 50 mg/L 和 pH=7 的溶液, 于 F4500 荧光分光光度计测绘其激发和发射光谱, 结果见图 1. 并由此确定测定磺基水杨酸的激发和

发射波长位置. 本实验中 pH 由 0~14 的变化则用 6.0 mol/L H₂SO₄ 和 6.0 mol/L NaOH 调节. 绘制工作曲线时, 以不加磺基水杨酸的模拟样品为底液, 在其中加入不同量的标准磺基水杨酸溶液, 配制成系列标准溶液. 实际样品由福建某电镀厂提供.

2 磺基水杨酸的分子内质子转移

已知在光激发下水杨酸发生如式(1)的分子内质子转移从而引起反常大的荧光 Stokes 位移^[2,3]. 磺基水杨酸是水杨酸的衍生物, 化学结构相近, 其不同点在于前者苯环上的 -H 被 -SO₃H 取代. 根据荧光与荧光体结构关系的一般规律得知, 苯环上 -SO₃H 的取代对原荧光体的荧光行为影响很小^[4], 因此可推测两者的光物理化学过程

应相近. 实验表明(图1), 磺基水杨酸亦表现出反常大的荧光 Stokes 位移(pH=7 时 $\lambda_{em,max} - \lambda_{ex,max} = 80$ nm). 因为当发生分子内质子转移时, 其激发态分子转变为—端带正电、—端带负电的强极性电偶极子, 溶剂化强烈, 因此 S₁⁰ 能层下降, S₀⁰ 能层上升, S₁⁰ - S₀⁰ 能层间隔变小, 导致出现反常大的 Stokes 位移. 据此, 我们认为它在光激发下发生如上式(2)的分子内质子转移.

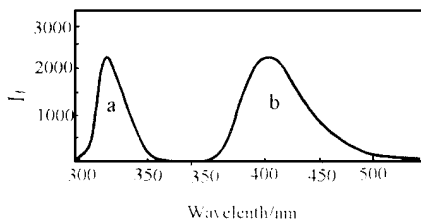
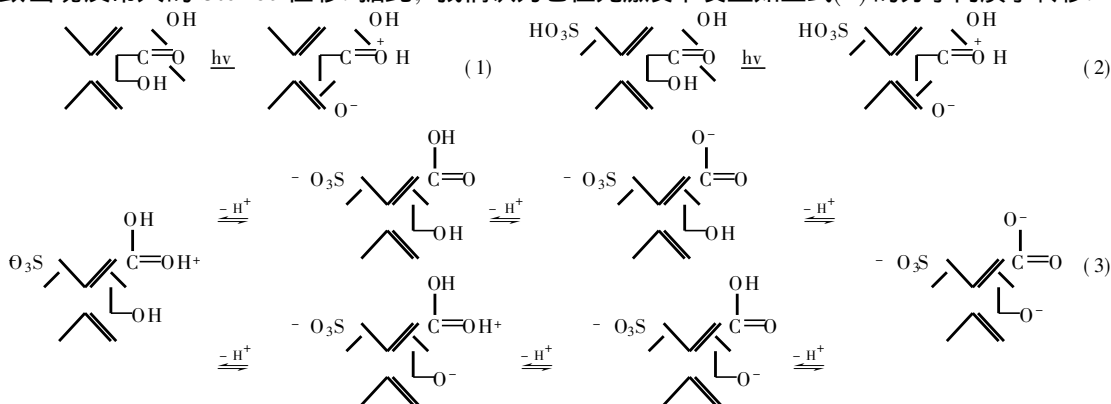


图1 磺基水杨酸的激发 a 与发射 b 光谱
pH=7, 扫描速度 1200 nm/min,
激发与发射狭缝宽度均为 2.5 nm

Fig. 1 a Excitation and b emission spectra of sulfosalicylic acid



3 酸性锡电镀液中磺基水杨酸的荧光分析

3.1 酸度选择

磺基水杨酸在从强酸到强碱的酸度变化过程中可能存在着如式(3)的几个平衡: 不同形态的荧光体, 其 $\lambda_{ex,max}$ 及 $\lambda_{em,max}$ 以及其荧光产率亦各不相同. 为此有必要考察其荧光强度与 pH 的关系, 表1列出了 pH=0, pH=7 和 pH=14 三种典型条件下的激发、发射峰位置和相应的荧光强度比.

在 pH=0 条件下, 磺基水杨酸的 Stokes 位移最大(114 nm), 但荧光强度很弱; 在 pH=14 条件下, 其荧光位移最小, 荧光强度亦比 pH=7 时小得多. 图2为在 323 nm 光激发下, 50 mg/L 磺基水杨酸在不同 pH 值下的荧光强度曲线, 在 pH 4~11 范围内有一平台区. 可见在此平台区

的 pH 范围内都可用来测定磺基水杨酸,但考虑到荧光激发峰随 pH 增大而有红移现象及荧光强度变化等因素,我们选用 pH= 8 为本方法的测定酸度,见图2.

表1 磺基水杨酸在 pH= 0, 7和14下的激发峰、发射峰和其荧光强度比

Tab. 1 Excitation and emission wavelength maxima and relative fluorescence intensity of sulfosalicylic acid at pH= 0, 7 and 14

酸 度	$\lambda_{ex\ max}$ (nm)	$\lambda_{em\ max}$ (nm)	相对荧光强度比
pH= 0	326	440	0. 07
pH= 7	323	403	1
pH= 14	339	389	0. 18

3. 2 激发和发射波长的选择

在选定 pH= 8作为本法测定酸度之后,根据磺基水杨酸的激发和发射光谱,我们选用 323 nm 和403 nm 分别做为其定量测定的激发和荧光测量波长.

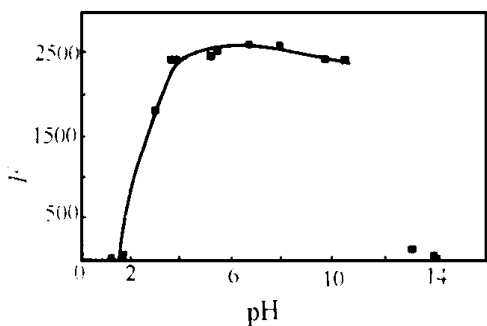


图2 磺基水杨酸的相对荧光强度与 pH 的关系

$\lambda_{ex} = 323\text{ nm}$, $\lambda_{em} = 403\text{ nm}$

Fig. 2 The effect of pH on the relative fluorescence intensity of sulfosalicylic acid

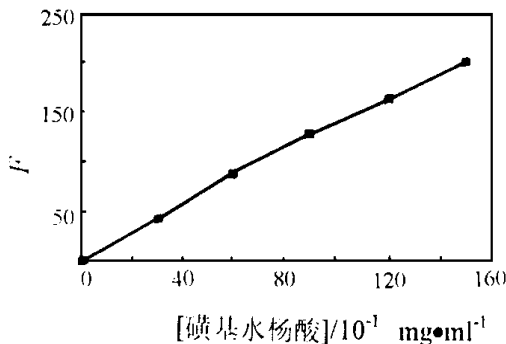


图3 磺基水杨酸的工作曲线

pH= 8 $\lambda_{ex} = 323\text{ nm}$ $\lambda_{em} = 403\text{ nm}$

Fig. 3 The calibration curve of sulfosalicylic acid

3. 3 工作曲线及检测限

以不含磺基水杨酸的模拟样品为底液,在其中加入已知量的磺基水杨酸,和加入 pH= 8 的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液以调节 pH= 8,用水稀释100倍后配成系列标准溶液.转入荧光池,用323 nm 光激发,于403 nm 测量荧光相对强度.以其相对荧光强度对其浓度作图得图 3. 线性范围为0.5 ~ 150 mg/L, 曲线拟合方程为

$$F = 1.21 + 0.302C$$

式中 F 为荧光相对强度, C 为试样浓度, 单位为 mg/L.

拟合曲线的线性相关系数 $r = 0.999$. 方法的检测限为0.5 mg/L(以 $S/N > 3$ 计).

3. 4 干扰试验

在 pH= 8和磺基水杨酸浓度为50 mg/L 的情况下, 试验结果表明, 酸性锡电镀液中共存的硫酸胍、硫酸亚锡、硫酸镍对本方法无干扰, 不必分离. 其他离子 Cl^- 、 NO_3^- 和酒石酸的容许

量为100倍; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为10倍, Fe^{2+} 为2倍.

3.5 模拟样品和实际样品的测定

模拟样品的测定: 移取1.0 mL 不含磺基水杨酸的酸性锡电镀液, 外加已知量的磺基水杨酸溶液, 加入1 mL pH= 8缓冲溶液, 定容于100 mL 的容量瓶中, 其他步骤同上. 结果见表2.

实际样品的测定: 移取1.0 mL 酸性锡电镀液样品, 加入1 mL pH= 8缓冲溶液, 加水定容于100 mL 容量瓶中, 其他步骤同上. 结果见表2.

表2 模拟样品和实际样品的测定结果

Tab.2 Analytical results of synthetic practical samples

样品名称	磺基水杨酸(mg/L)		相对误差(%)
	已知量	测得量	
模拟样品	100	102	+ 2
	150	150	0
实际样品	150	146	- 3

参 考 文 献

- 1 杭州大学化学系分析化学教研室编. 分析化学手册, 第三分册, 电化学与光学分析. 北京: 化学工业出版社, 1983: 431
- 2 Schulman S G. *Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy: Physicochemical Principles and Practice*. New York: Oxford, 1977: 95~98
- 3 Kovi P J et al. Biprotonic is intramolecular phototautomerism of salicylic acid and some of its methylated derivatives in the lowest excited singlet state. *Anal. Chim. Acta.*, 1972, 61: 7~11
- 4 陈国珍等编著. 荧光分析法(第二版). 北京: 科学出版社, 1990: 49

Intramolecular Proton Transfer of Sulfosalicylic Acid and the Determination of Sulfosalicylic Acid in Acidic Tin Electroplating Solution by Rapid Fluorimetry

Li Shaoxia Zhu Yaxian Xu Yongxin Lin Lirong Huang Xianzhi

(Dept. of Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract

Based on a great fluorescence Stokes shift of sulfosalicylic acid, which has been observed in the experiment, a mechanism of intramolecular proton transfer of sulfosalicylic acid has been described. A rapid fluorimetry for the determination of sulfosalicylic acid in acidic tin electroplating solution has been established. With this method, only 5 to 10 minutes were needed for one time of determination, and the determination was not interfered by the coexisting components in the electroplating solution. The relative standard deviation was less than 3%.

Key words

Sulfosalicylic acid, Intramolecular proton transfer, Rapid fluorimetry. <http://www.cnki.net>