

meso-四(3,5-二溴-4-羟基苯)卟啉及其与铅的灵敏显色反应的研究

徐钟雋* 吴怀琴 潘教麦

(华东师范大学化学系, 上海)

近年来水溶性卟啉衍生物在分析化学中的应用逐渐增多。例如 meso-四(对磺基苯)卟啉、meso-四(3-*N*-甲基吡啶)卟啉及 meso-四(对羟基苯)卟啉^[1-3]等已被用于测定痕量金属离子的高灵敏显色剂。但多数金属离子-卟啉配合物需在加热条件下形成, 其选择性也甚差, 因此在实际工作中应用尚不多。鉴于一些有机试剂的多溴代衍生物^[4,5]在酸度、选择性方面的优越性, 我们合成了一种新的卟啉试剂 meso-四(3,5-二溴-4-羟基苯)卟啉[T(DBHP)P], 研究了它的性质及其与 Pb²⁺ 的反应条件, 制定了测定痕量 Pb²⁺ 的新光度法。该法灵敏度甚高 ($\epsilon=2.40\times 10^5$), 在 8-羟基喹啉存在下, 反应可在室温下迅速进行, 其选择性也甚好, 可成为光度测定痕量 Pb²⁺ 的优良方法。

实 验

T(DBHP)P 的合成 先按 Habild 法^[6], 将溴的冰醋酸溶液分批加至对羟基苯甲醛中, 充分反应后, 加水使 3,5-二溴-4-羟基苯甲醛析出。粗品在乙醇中重结晶, 可得到无色针状结晶。再按 Adler 法^[7], 将提纯的 3,5-二溴-4-羟基苯甲醛在丙酸中回流并加入吡咯, 待反应完成后, 即析出 T(DBHP)P 的紫色结晶, 粗品在少量丙酸中重结晶一次, 然后以乙醇、丙酮和乙醚分别洗涤数次, 置于真空干燥器中。C₄₄H₂₂Br₈N₄O₄ (计算值: C, 44.35; H, 1.69; Br, 48.80; N, 4.28。实测值: C, 44.33; H, 1.67; Br, 48.73; N, 4.22)。

仪器 Beckman DU-7HS 分光光度计, 722 型分光光度计(上海第三分析仪器厂), PHS-3 型酸度计(上海第二分析仪器厂)。

主要试剂

T(DBHP)P 溶液 准确称取 0.100 g T(DBHP)P, 溶于 250 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中。该溶液浓度为 0.04% 或 3.05×10^{-4} mol·dm⁻³, 如避光保存, 可稳定一个月。

铅标准溶液 准确称取氧化铅(光谱纯), 溶于少量稀硝酸, 稀释至一定体积, 使其浓度为 1 mg·mL⁻¹, 并用配位滴定法标定。Pb²⁺ 的工作溶液可取上述溶液稀释之。

乳化剂 OP(聚乙烯醇辛基苯基醚)溶液 2% 和 6% 水溶液。

8-羟基喹啉(HOx)溶液 2% 的乙醇溶液。

试验步骤

Pb²⁺-T(DBHP)P-乳化剂 OP(体系 1) 在 25 mL 容量瓶中, 加入一定量的 Pb²⁺, 0.5 mL 的 2 mol·dm⁻³ NaOH, 1.0 mL 的 3.05×10^{-4} mol·dm⁻³ T(DBHP)P 溶液, 加水至约 10 mL, 摇匀。在沸水浴加热 3 min, 冷却, 加 2.5 mL 的 2% 乳化剂 OP 溶液, 用水稀释至刻度,

摇匀。用 1cm 比色皿,以空白试剂为参比在 479 nm 处测量配合物的吸光度。

Pb^{2+} -T(DBHP)P-乳化剂 OP-HOx(体系 2) 在 25 mL 容量瓶中,加入一定量的 Pb^{2+} 溶液,然后依次加入 1.5 mL 的 2% HOx, 1.0 mL 的 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH, 2.0 mL 的 2% Na_2SO_3 及 1.0 mL 的 $3.05\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ T(DBHP)P 溶液,室温下放置 3 min,再加入 2.5 mL 6% 乳化剂 OP 溶液,加水稀释至刻度,摇匀。用 1cm 比色皿,以空白试剂为参比在 479 nm 处测量配合物的吸光度。

结果与讨论

T(DBHP)P 及其 Pb^{2+} 配合物的吸收光谱 T(DBHP)P 分子[不考虑外围四个羟基的离解,因这对 T(DBHP)P 的光学性质影响很小]可用 H_2P 表示,它可失去吡吩核内氮上的两个质子成为 P^{2-} ,两个氮原子也可接受质子形成 H_4P^{2+} ,后者在强酸性溶液中形成, λ_{max} 为 454 nm; H_2P 在 pH1—8 时存在, λ_{max} 为 425 nm; 在 $0.08\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液中, T(DBHP)P 的主要存在型体是 P^{2-} ,其最大吸收波长为 445 nm ($\epsilon=1.38\times 10^5$); Pb^{2+} -T(DBHP)P 配合物吸收光谱的 Soret 带位于 479 nm ($\epsilon=2.40\times 10^5$)。

Pb^{2+} -T(DBHP)P 配合物的反应条件

碱度的影响 Pb^{2+} -T(DBHP)P 配合物可在碱性溶液中形成。适宜的碱性范围:体系 1 为 pH9.5 至 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液(选用 $0.04\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$); 体系 2 为 0.04 — $0.16\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液(选用 $0.08\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)。参见图 1。

T(DBHP)P 用量的影响 在 $9.1\mu\text{g Pb}^{2+}/25\text{mL}$ 溶液中,体系 1 情况下加入 0.75 — 1.50mL 的 0.04% T(DBHP)P 溶液可使配合物保持最大而稳定的吸光度。体系 2 中适宜的加入量为 0.75 — 2.0mL 。T(DBHP)P 量太多时,试剂空白太深,吸光度降低或空白值难以调节,为此选加量为 1.0mL 。

乳化剂 OP 的作用和用量 T(DBHP)P 及其 Pb^{2+} 配合物在上述碱性溶液中溶解性良好,不需加表面活性剂。乳化剂 OP 的加入主要起增敏作用,当乳化剂 OP 存在时可使 Pb^{2+} 配合物的吸光度增加近七倍,测定灵敏度大大提高。

由于 T(DBHP)P 及其 Pb^{2+} 配合物均可被“萃取”入胶束“有机相”,若乳化剂 OP 先于 T(DBHP)P 加入体系,则 Pb^{2+} 配合物将不能形成,因为当 T(DBHP)P 加入的瞬间,即被“萃入”胶束“有机相”,而 Pb^{2+} 仍留在水相,两种反应物处在微观非均相体系中而不能反应。为此乳化剂 OP 必须在铅配合物生成后再加入。

实验结果表明,适宜的乳化剂 OP 浓度如下:体系 1 为 0.08 — 0.64% (选用 0.2%),体系 2 为 0.24 — 0.84% (选用 0.6%)。

氧和光的影响 Pb^{2+} -T(DBHP)P 配合物在碱性溶液中易受氧和光的作用而使吸光度降低(尤其当 HOx 存在下每 5 min 吸光度下降 6%)。经试验这主要是由于空气中的氧与 T(DBHP)P 作用所致,光的照射可加速此反应。为此测定时溶液中应加 Na_2SO_3 除氧并避免日光直接照射。

反应速度和 HOx 的作用 Pb^{2+} -T(DBHP)P 配合物的反应速度在室温下极慢,通常必

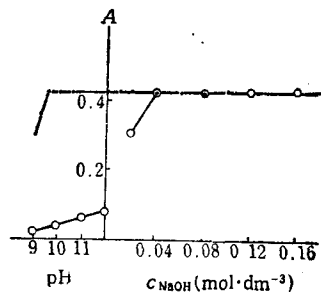


图1 碱度的影响

●—体系 1; ○—体系 2
条件同试验步骤

须在沸水浴加热 1 min 以上方可使反应完全。当有适量 HOx 存在时, 配合反应可在室温情况下迅速进行完全。

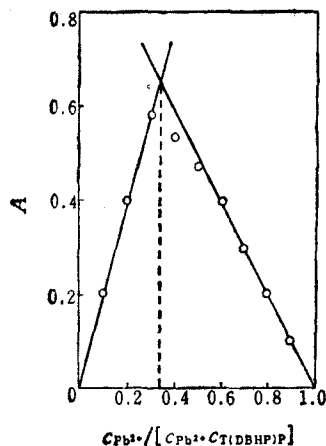


图 2 连续变更法求配合物组成

$$C_{\text{Pb}^{2+}} + C_{\text{T(DBHP)P}} = 8.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \lambda = 479 \text{ nm}$$

配合物的特性 Pb^{2+} -T(DBHP)P 配合物在显色完全后至少可稳定 4 h(体系 1)和 1 h(体系 2)。

不同量的 Pb^{2+} 分别按体系 1 和体系 2 的试验步骤绘制工作曲线, 当 Pb^{2+} 浓度在 0—11 $\mu\text{g}/25 \text{ mL}$ 范围内均符合比耳定律, 其线性关系甚好, 且通过零点。此直线的回归方程为: $A = 0.046c$, 式中 A 为吸光度, c 为 25 mL 中 Pb^{2+} 的 μg 数; 相关系数 $r = 0.9997$ 。

取 9.1 μg Pb^{2+} 作 10 次平行测定, 结果的相对标准偏差均不大于 0.9%。由此求得其表观摩尔吸光系数为 $\varepsilon = 2.40 \times 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

用连续变更法(图 2)和摩尔比法分别测定了配合物的组成, 两法的试验结果均表明该配合物的组成为 $\text{Pb}^{2+}:\text{T(DBHP)P} = 1:2$, 推测其可能构型为夹心型的半金属卟啉(semimetalliporphyrin)结构^[8]。

表 1 共存离子的容许存在量(加 9.1 μg Pb^{2+})

离 子	体系 1 容许量 (μg)	体系 2 容许量 (μg)	离 子	体系 1 容许量 (μg)	体系 2 容许量 (μg)
K^+	10,000	10,000	Cu^{2+}	负干扰	100
Na^+	10,000	10,000	Zn^{2+}	负干扰	1,000
Mg^{2+}	30	100	Cd^{2+}	10	300
Ba^{2+}	130	100	Fe^{3+}	10	50
Ca^{2+}	500	100	Cr^{3+}	100	500
Hg^{2+}	正干扰	70	Bi^{3+}	负干扰	100
Mn^{2+}	20	50	Sb(III)	100	500
Co^{2+}	10	250	Sn(IV)	100	200
Ni^{2+}	20	1,000	Ti(IV)	严重负干扰	20

共存离子的影响 按试验步骤, 取 9.1 μg Pb^{2+} 和不同量的其他离子试验了它们对 T(DBHP)P 试剂光度测定 Pb^{2+} 的影响, 实验结果表明, 下列阴离子在括弧中存在量(mg)时, 测定误差均不超过 5%: F^- , PO_4^{3-} (5); Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (10); 柠檬酸(20); 酒石酸(50)。阳离子的容许存在量参见表 1。由表 1 可见, 体系 1 中共存离子干扰较大, 在体系 2 中绝大多数共存离子的容许存在量均大大提高。T(DBHP)P 与未溴代的 T(4-HP)P 试剂^[8]相比, 用后者作 Pb^{2+} 的显色剂时, 当 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} 存在量 $\leq 10 \mu\text{g}$, 即有严重干扰; 而用其溴代衍生物 T(DBHP)P 时, 其选择性显著提高, 如采用适当的分离方法即可应用于测定复杂样品中的痕量铅, 有关该试剂的应用将另文介绍。

参 考 文 献

- [1] Little, R. G.; Anton, J. A.; Loach, P. A.; Ibers, J. A., *Heterocycl. Chem.* **1975**, *12*, 343.
- [2] 五十嵐一郎, 橋本孝司, 松本好広, 四ッ柳隆夫, *分析化学(日)*, **1983** *32*, 591.
- [3] 吴诚, 刘恒橡, 吴斌才, 瞿煜心, 范国英, *理化检验*, **1985**(1), 1.
- [4] 吴铮, 硕士论文, 华东师范大学, 上海, **1986**.
- [5] 余席茂, 蔡汝秀, 田世忠, 曾云鹏, *高等学校化学学报*, **1985**, *6*, 776.

- [6] Habild, G., *Z. Physiol. Chem.*, **1950**, 285, 159 [*Chem. Abstr.*, **1951**, 45 3442a].
- [7] Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L., *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 476.
- [8] Dolphin, D., "*The Porphyrins*", Vol. I, Academic Press, New York, **1978**, p. 399.

***meso*-Tetra-(3, 5-Dibromo-4-Hydroxyphenyl) Porphyrin and Its Sensitive Color-Reaction with Lead**

Xu Zhong-Jun* Wu Huai-Qin Pan Jiao-Mai

(Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai)

Abstract

The synthesis of *meso*-tetra-(3, 5-dibromo-4-hydroxyphenyl)porphyrin [T(DBHP)P] is described. The conditions of the reaction of lead with [T(DBHP)P] were studied and a highly sensitive method for spectrophotometric determination of micro amounts of lead has been developed. The complex-formation reaction in alkalene solution can be accelerated at room temperature in the presence of oxine. The Soret band lies at 479 nm with an apparent molar absorptivity of $2.40 \times 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed up to a concentration of $11 \mu\text{g Pb}^{2+}$ in 25 mL of solution. The interferences of foreign ions were examined and the selectivity is fairly good as compared with the reactions by using other porphyrins.