

meso-四-(4-甲氧苯基)卟啉与铅的显色反应 及其双波长和导数光谱行为研究^①

倪其道

中国科技大学应用化学系, 合肥

吴庆生 丁亚平

安徽农学院无机分析教研室

摘要 本文研究了meso-四-(4-甲氧苯基)卟啉与铅的高灵敏显色反应及双波长和导数光谱行为。当有Tween-80存在时,在强碱性介质中,于沸水浴上加热32min,显色反应能定量进行。该体系的表现摩尔吸光系数($\epsilon_{496.5}$)为 1.77×10^5 ,双波长的 $\epsilon_{460.5/422}$ 为 3.16×10^5 ,四阶导数光谱的有效摩尔响应值为 2.67×10^6 。此显色体系用于合成样品中痕量Pb的测定,回收率在96.8~98.2%之间。

我们曾研究了meso-四-(4-甲氧苯基)卟啉〔简称T(4-MOP)P〕与 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 等金属离子的显色反应^[1-4],在探讨过程中,发现该试剂与 Pb^{2+} 的显色反应灵敏度也很高,至今尚未见报导。为此,我们系统地研究了它的显色条件和干扰情况等。结果发现,T(4-MOP)P与 Pb^{2+} 的配合物除了有卟啉显色体系灵敏度高的共性^[5]外,还具有独特的优点,即它的吸收峰与试剂及其它常

见金属离子的配合物吸收峰均无重叠,这为痕量Pb的直接测定提供了有利条件。另外,我们还对此配合物的双波长及导数光谱行为进行了探讨。

实验部分

一、主要试剂与仪器

① 中国科技大学开放实验室基金资助课题,此文曾在全国第五届大环化合物化学学术讨论会上宣读。

Pb^{2+} 标准溶液 用分析纯 $Pb(NO_3)_2$ 配制成 1.000mg/ml 的贮备液和 5.0g/ml 的工作液 (经标定); $T(4\text{-MOP})P$ 溶液 0.006% ($8.16 \times 10^{-5}\text{mol/L}$) 的 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶液; 10% 的 Tween-80 水溶液; 1.0mol/L 的 $NaOH$ 溶液; 混合掩蔽剂: 依次取 0.5g 草酸, 0.3g 酒石酸, 浓 $NH_3 \cdot H_2O$ 10ml , 0.5g $Na_2S_2O_3$ 配制成 500ml 碱性溶液。

721型分光光度计 (上海), 日立-557型双光束双波长分光光度计 (日本), pHs-2型酸度计 (上海), 超级恒温水浴槽。

二、实验方法

1. 显色步骤 于 25ml 比色管中, 顺次加入一定量的 Pb^{2+} 标准溶液, 2.0ml 10% 的 Tween-80, 3.0ml 0.006% 的 $T(4\text{-MOP})P$, 2.0ml 1.0mol/L 的 $NaOH$ 溶液。加水近刻度, 摇匀, 在沸水浴中加热 32min , 流水冷却, 用水稀释到刻度, 摇匀后, 立即置于暗处。用 1cm 比色皿在 466.5nm 处 (单波长) 或在 $466.5\text{nm}(\lambda_{\text{测}})$ 和 $422\text{nm}(\lambda_{\text{参}})$ 处 (双波长) 测吸光度 A 或 ΔA , 或在 $420\text{—}500\text{nm}$ 间作四阶导数光谱图。

2. 样品测定步骤 于 25ml 比色管中加入一定量的处理好的待测溶液, 加 5.0ml 混合掩蔽剂, 2.0ml Tween-80 溶液, 下同显色步骤。

结果与讨论

一、显色条件

1. 吸收光谱 $T(4\text{-MOP})P$ 在碱性介质中的吸收峰位于 422nm , 而 Pb^{2+} 配合物的吸收峰在 466.5nm 处, $\Delta\lambda = 44.5\text{nm}$, 与试剂峰完全分开。另外, 在配合物峰附近, 试剂谱带低而平坦。这些均有利于 Pb 的测定 (图1)。

2. 显色介质 试验表明体系中 1mol/L $NaOH$ 的用量在 $0.8\text{—}4.0\text{ml}$ 时显色最完

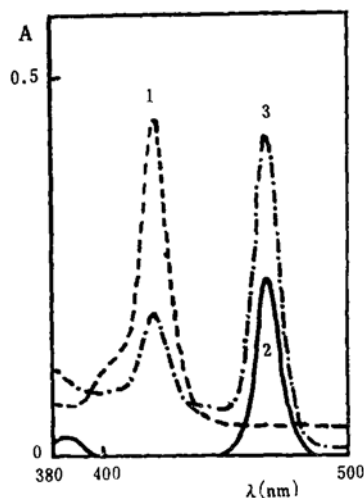


图 1 吸收光谱

- 1—试剂峰, 水参比, $[T(4\text{-MOP})P] = 2 \times 10^{-6}\text{mol/L}$
 2—配合物峰 (试剂过量), 试剂参比, $[Pb^{2+}] = 2 \times 10^{-6}\text{mol/L}$, $[T(4\text{-MOP})P] = 9.7 \times 10^{-6}\text{mol/L}$.
 3. 配合物峰 (Pb^{2+} 过量), 水参比, $[Pb^{2+}] = 2 \times 10^{-6}\text{mol/L}$, $[T(4\text{-MOP})P] = 2 \times 10^{-6}\text{mol/L}$.
 (1、2、3中均含有 0.8% 的 Tween-80)

全, 实验中采用 2.0ml 。

3. 显色温度 Pb^{2+} 与 $T(4\text{-MOP})P$ 在室温下成络极慢, 而在沸水浴中加热 $30\text{—}35\text{min}$ 时, 显色反应可定量完成。若超过 35min , 则吸光度逐渐降低, 而 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} (离子半径分别为 72 , 74 , 97pm) 没有这种现象。这可能由于 Pb^{2+} 离子半径大 (120pm), 形成配合物时, 因完全不能嵌入卟啉环中 (只有半径为 $70\text{—}90\text{pm}$ 的金属离子可以进入卟啉核的中心) [6], 故稳定性较差。当加热时间超过一定限度时, 在“配位”与“离解”这一对矛盾中, 配合物的分解占了主导地位, 所以吸光度下降。据此, 本文选定沸水浴中加热时间为 32min 。

4. 表面活性剂的选择与用量 由于 $T(4\text{-MOP})P$ 及其金属配合物均难溶于水, 若在水相直接显色, 不仅灵敏度低, 而且溶液混浊。加入适当的表面活性剂通常可达到增溶甚至增敏的效果。所以, 我们对十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十二烷基硫酸钠(SDS)、

聚乙烯醇(PVA)、溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)、氯化十六烷基吡啶(CPC)、乳化剂OP、Tween-80及(Tween-80+OP)等8种不同类型的表面活性剂的增溶增敏情况进行了试验。发现单用PVA、OP或CTMAB时,灵敏度很低,只有Tween-80增溶体系的灵敏度最高,余者居中。故本文选用10%的Tween-80作增溶剂。其用量范围为1.5~4.0ml,实验中采用2.0ml。

5. N,N-二甲基甲酰胺和T(4-MOP)P的用量 经试验,N,N-二甲基甲酰胺的用量<5ml,0.006%的T(4-MOP)P在2.5~5.0ml时,吸光度最大且恒定。本文采用DMF配制的T(4-MOP)P 3.0ml作显色剂。

6. 试剂加入顺序 Pb^{2+} 和Tween-80均须在其它试剂之前加入,否则吸光度降低。

7. 配合物稳定时间 在暗处,72h以上吸光度不变;在日光下,10min内吸光度降低~10%,此后渐趋稳定。

二、配合物的组成

由平衡移动法测得T(4-MOP)P与 Pb^{2+} 的配合比为1:1。

三、共存离子的影响及干扰的消除

经对近40种阴阳离子试验的结果表明,测量 $5\mu g Pb^{2+}$ 相对误差 $<\pm 5\%$ 的阴离子允许量(mg)为: Cl^- 、 SO_4^{2-} 20, NO_3^- 60, $S_2O_3^{2-}$ 10, $C_2O_4^{2-}$ 8, CO_3^{2-} 3.4, SiO_3^{2-} 20, PO_4^{3-} 0.2, F^- 4, NH_3 468, 柠檬酸 0.5, 酒石酸 5, 硫脲 0.5, 三乙醇胺 2, 但 $P_2O_7^{4-}$ 、EDTA干扰测定。阳离子允许量^①(μg)为: Al^{3+} 、 Ca^{2+} 40, Mg^{2+} 60, Ba^{2+} 500, Sb^{3+} 20, $As(V)$ 400, $V(V)$ 50, $Mo(VI)$ 700, $W(VI)$ 1000, Sn^{2+} 10, $Cr(VI)$ 15, Ni^{2+} 12, Hg^{2+} 50, Zn^{2+} 4, Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+} 3, Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} 2, Mn^{2+} 1。可见, Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 干扰较小(摩尔倍数为:8.5, 2.5, 2),这可能与谱峰远离有关。常见的 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 的允许量不大(摩尔倍数为1.5

和0.8),当该法用于矿样等复杂样品的测定时,需要预分离除去。

四、导数光谱条件

经试验,在日立-557分光光度计上,该显色体系的导数响应值随微分间隔($\Delta\lambda$)和求导阶次(n)的增大而增大,而扫描速度则以120nm/min为好。由于本仪器的最大n为4,最大 $\Delta\lambda$ 为10nm,故本文在综合各种因素后最终选定的一套仪器参数为:n=4, $\Delta\lambda=10nm$,扫描速度=120nm/min,狭缝宽度为2nm,响应自动,波长扩展因子为1。由此测得的四阶导数光谱见图2。

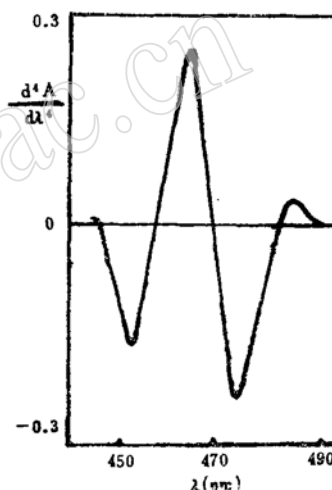


图2 四阶导数光谱
(Pb^{2+} : $0.5\mu g/25ml$)

五、标准曲线、灵敏度、检出限和精密度

按照显色步骤,用 $0.5\sim 30.0\mu g Pb^{2+}$ 进行常规光度法和双峰双波长法的标准曲线制作;用 $0.5\sim 10.0\mu g Pb^{2+}$ 以“峰-零法”测四阶导数光谱标准曲线;用 $2.0\mu g Pb^{2+}$ 平行9次实验进行精密度测定;配制11个相应的试剂空白溶液,按照IUPAC的规定($k=3$)测检出限。其结果列于表1。

① 其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 $Cr(VI)$ 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 的允许量为加入混合掩蔽剂5ml的结果。

表 1 T(4-MOP)P-Pb²⁺显色体系的光度性能

项 目	线 性 回 归 方 程 (c: $\mu\text{g}/25\text{ml}$)	相 关 系 数	标 准 偏 差	线性范围 ($\mu\text{g}/25\text{ml}$)	ϵ	检 出 限 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	精 密 度 (RSD%)
常 规 法	$A_{466.5} = 0.0023 + 0.0341C$	0.9997	0.0078	0~20.0	1.77×10^5	0.064	2.81
双 波 长	$\Delta A_{186.5/422} = 0.0008 + 0.061C$	0.9989	0.0153	0~25.0	3.16×10^5	0.060	3.27
四阶导数	$D' = 0.025 + 0.515C$	0.9982	0.041	0~3.5	摩尔系数响应值 2.67×10^6	0.023	2.09

表 2 合成试样中铅的测定结果 (Pb²⁺ $\mu\text{g}/25\text{ml}$)

加入Pb ²⁺ 量	共存离子加入量($\mu\text{g}/25\text{ml}$)	测 得 Pb 量	平 均 值	回 收 率 (%)
2.0	Ca ²⁺ 20 Zn ²⁺ 2.0 Fe ³⁺ 1.0 Mg ²⁺ 30 Cu ²⁺ 0.5 Cd ²⁺ 1.0	1.98 1.95 1.96	1.96	98.2
4.0	Ca ²⁺ 30 Zn ²⁺ 3.0 Fe ³⁺ 2.0 Mg ²⁺ 50 Cu ²⁺ 1.0 Cd ²⁺ 2.0	3.88 3.85 3.89	3.87	96.8

从其工作曲线还观察到:四阶导数法在低浓度区和较高浓度区分别遵从不同的直线方程。浓度较高时的斜率比低浓度范围的斜率大,这在Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺与T(4-MOP)P的显色体系中也是如此。产生此现象的原因可能由于仪器噪音所致。一般来说,信号具有加和性,而噪音则是随机函数,因此,使得低浓度信号被噪音淹没的比率就比高浓度下大得多,故灵敏度也就相对低些。

六、合成样品的测定

配制的人工合成试样,按样品测定步骤进行测试,结果汇于表2。

七、结语

本文提出的测Pb方法灵敏度高,线性范围宽。但显色加热时间过长,且某些过渡金属离子允许量较低,这是一般吡啶显色体

系的不足,有待于进一步探讨。其次,它的四阶导数光度法与常规光度法相比,灵敏度和检测限都大有改观,有深入研究的价值。

参考文献

- [1] 王秀燕,吴庆生,倪其道,《分析化学》,(待发表)。
- [2] 倪其道,吴庆生,《中国化学会全国第二届无机微量及痕量分析学术讨论会论文摘要集》,下册, B86页, 1988.9, 西安。
- [3] 吴庆生,丁亚平,倪其道,《中国地质科学院南京地质矿产研究所所刊》, 1989, 增刊第七号(总第四十号), 68。
- [4] 吴庆生,倪其道,《分析化学》,(待发表)。
- [5] 刘恒缘,吴斌才,瞿煜心,《理化检验》(化学分册), 22(2,3,4), 1986。
- [6] 过乃蓉,《环境化学》, 6(1), 85, 1987。

〈收稿日期: 1989年7月14日〉。

A Study on The Colour Reaction of T(4-MOP)P with Lead

Ni Qidao

(University of Science and Technology of China)

Wu Qingsheng and Ding Yaping

(Anhui Agricultural College)

It was found that meso-tetrakis-(4-methoxyphenyl)-porphyrin gives a very sensitive reaction with lead (II). A detailed study on this reaction was performed, including an investigation about the dual-wavelength spectrophotometry and the derivative spectrum of the complex. The complete formation of the complex is effected by heating a 0.08 mol/L NaOH solution in the presence of Tween-80 for 32 min. The apparent molar absorptivity is 1.77×10^5 at 466.5 nm, and the use of dual-wavelength spectrophotometry and fourth derivative can further improve the sensitivity to 1.78 and 15.4 times respectively. The method has been tested with simulated samples, the recovery of trace lead range from 96.8 to 98.2%.

Key words: lead determination; porphyrin; spectrophotometry; dual-wavelength spectrophotometry; derivative spectrum