

MESO-四(5-溴-2-羟基苯基)卟啉的合成及 与铜反应的分光光度法^①

陈同森 杨荣华 易建宏^② 钟科军
(湖南大学化学化工系, 长沙 410082)

杨明生
(湖南师范大学分析测试中心, 长沙 410081)

摘 要 报道了一种新的高灵敏度非水溶性卟啉显色剂 meso-四(5-溴-2-羟基苯基)卟啉的合成方法, 并研究了该试剂与铜反应的条件。研究表明, 在 pH 3.0 的 HCl-NaAc 缓冲介质中和 SDS-吡啶-镉存在下, 沸水浴加热 12 min 反应进行完全。在最大吸收波长 417 nm 处, 配合物的表观摩尔吸光系数 ϵ 值是 $4.01 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 铜量在 0~160 $\mu\text{g/L}$ 范围内符合比尔定律。方法应用于废水、人发和铝合金中微量铜的直接测定, 结果满意。

关键词 铜 分光光度法 meso-四(5-溴-2-羟基苯基)卟啉

卟啉衍生物用于分光光度法测定铜, 具有简便、快速和灵敏度高的特点。文献已报道的显色体系有 TPP-SDS-盐酸羟胺法, ϵ_{416} 为 4.67×10^5 ^[1]; T(4-3MAP)P-盐酸羟胺-水-乙醇法, $\epsilon_{410.5}$ 为 5.2×10^5 ^[2]; T(4-Py)P-盐酸羟胺法, ϵ_{418} 为 1.8×10^5 ^[3]; T(4-HP)P-TritonX-100-盐酸羟胺法, ϵ_{422} 为 3.18×10^6 ^[4]; T(4-DMAP)P-SDS-盐酸羟胺-四甲基溴化铵法, ϵ_{412} 为 3.9×10^5 ^[5]; T(4-MP)P-SDBS 法, ϵ_{414} 为 4.5×10^5 ^[6]; T(4-AP)P-SDS-盐酸羟胺-四甲基溴化铵法, ϵ_{418} 为 3.8×10^5 ^[7]; T(4-AOP)P-SDS-盐酸羟胺-四乙基溴化铵法, ϵ_{415} 为 7.7×10^5 ^[8]; T(4-MO-3SP)P- α -CD 法, ϵ_{417} 为 2.5×10^5 ^[9]; T(4-MOP)P-SDS 法, ϵ_{418} 为 3.9×10^5 ^[10]等。作者最近合成了非水溶性卟啉 T(5Br-2HP)P, 研究了吡啶、咪唑, Hg(II)、Cd(II)对 Cu(II)-T(5Br-2HP)P-SDS 显色体系光度性质的影响, 其 ϵ_{417} 值达 4.01×10^5 , 是测定铜的灵敏显色反应之一, 由于在水杨醛 5 位上引入强吸电子的 -Br 基团而使新试剂的选择性明显好于羟基苯基卟啉^[4]。方法用于工业废

水、污水、人发和铝合金中微量铜的直接测定, 结果满意。

1 实验

1.1 主要试剂和仪器

铜标准溶液: 准确称取光谱纯铜片 0.500 g 溶于少量 1+1 HNO₃ 中, 煮沸除尽氮的氧化物后, 移入 500 mL 容量瓶中, 用水定容、摇匀。此贮备溶液 Cu 浓度为 1.00 g/L, 稀释配成 5 mg/L 工作溶液。

T(5Br-2HP)P: $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 二甲基甲酰胺(DMF)溶液; 十二烷基硫酸钠(SDS): 5% 水溶液; 盐酸-乙酸钠缓冲溶液: 用 0.2 mol·L⁻¹ 的 NaAc 和 0.2 mol·L⁻¹ 的 HCl 混合, 在酸度计上调节溶液的 pH 为 3.0; 镉和汞溶液: 用高纯金属镉和 HgCl₂(A.R.) 按常规方法配成 Cd(II) 10.0 mg/L 和 Hg(II) 5.0 mg/L。其它试剂均为分析纯, 并用去离子水在石英器中蒸馏的二次水。

UV-730 双光束自动扫描分光光度计(上海第三分析仪器厂), 721 型分光光度计, pHS-

① 收稿日期: 1996-05-13; 修回日期: 1996-08-20

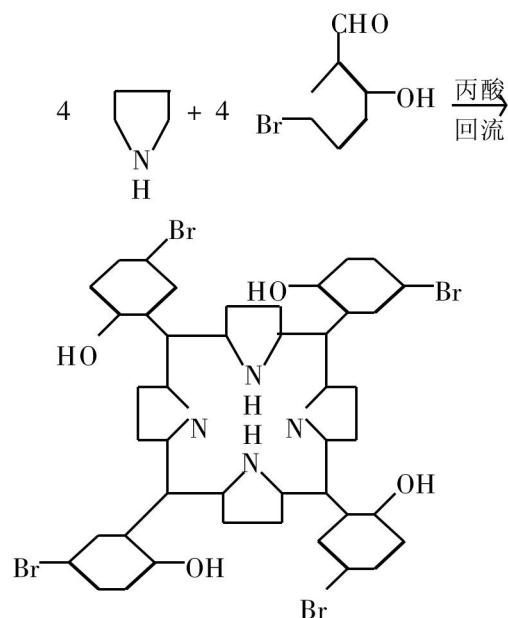
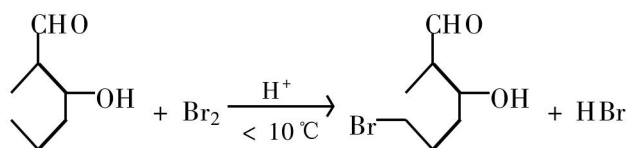
陈同森, 男, 61 岁, 教授

② 工作单位: 长沙市环境监测站

3c 酸度计。

1.2 T(5Br-2HP)P 的合成及光谱表征

1.2.1 T(5Br-2HP)P 的合成反应及方法



5-溴-2-羟基苯甲醛的合成: 按参考文献[1]于四颈瓶中加入 13.5 g 重蒸馏过的水杨醛和 15 mL 无水乙醇, 在 10 °C 以下搅拌并同时加入 KBrO_3 和 KBr (3: 10) 混合液及 0.5 mol/L 的盐酸, 搅拌 30 min 后将反应瓶于冰箱中放置 12 h, 将分离出的红色有机层依次用 0.2 mol/L 的 NaOH 和二次水洗至近中性, 用 95% 乙醇重结晶三次, 真空干燥得浅黄色产物, 产率为 66%, m. p. 为 105 °C。

T(5Br-2HP)P 的合成: 按参考文献[12, 13]将 0.063 mol/L 溴代水杨醛与 120 mL 丙酸混合, 搅拌加热至沸后, 缓慢滴加溶于 10 mL 丙酸的 0.063 mol/L 吡咯, 加热回流 25 min 后停止反应。反应液放置过夜、抽滤, 加入两倍量水后析出沉淀, 沉淀经抽滤和热水洗涤数次后得黑色粗产品。粗产品用一定量的氯仿溶解, 萃取及多次用水反萃取至水层无色, 将深红色氯仿层于水浴中蒸干, 用水浸出固体, 抽滤、用热水洗涤数次后置于 80 °C 烘干, 得紫黑色粉末, 产率为 13%。

1.2.2 T(5Br-2HP)P 的光谱表征

红外光谱(KBr 压片) $\sigma_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3 418(—OH 伸缩振动), 3 020(苯环 C—H 伸缩振动), 1 227、1 036(苯环 C—O、C—Br 伸缩振动), 1 578、1 482(苯环骨架 C=C 伸缩振动), 3 312(NH 伸缩振动重叠于—OH 峰中), 1 321(δOH 弯曲振动), 814、862(三取代芳环弯曲振动)。 $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4\text{Br}_4$ 元素成分计算值: C, 53.17%; H, 2.636%; N, 5.636%。实测值: C, 54.07%; H, 2.31%; N, 5.40%。

T(5Br-2HP)P 在强酸性介质中以 H_4P^{2+} 存在、 $\lambda_{\max}$ 为 452 nm; 在弱酸和弱碱性介质中以 H_2P 存在、 $\lambda_{\max}$ 为 424 nm。试剂易溶于氯仿、DMF、无水之醇, 微溶于热水和氢氧化钠, 不溶于苯和乙腈。

1.3 实验方法

于 25 mL 容量瓶中, 依次加入 2.5 μg Cu(II) 标准溶液, 0.5 mL T(5Br-2HP)P 溶液, 1.2 mL Cd(II) 溶液, 1.2 mL 吡啶溶液, 3.0 mL pH=3.0 的缓冲溶液, 2.5 mL SDS 溶液。沸水浴中加热 12 min, 冷却, 加入 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸 1.2 mL, 用水定容, 摇匀。在波长 417 nm 处, 用 1 cm 吸收池以试剂空白为参比测定铜配合物吸光度。

2 结果与讨论

2.1 铜配合物的形成条件

2.1.1 吸收光谱

$\text{Cu(II)-T(5Br-2HP)P}$ 二元配合物不溶于水, 加入阴离子表面活性剂 SDS 以达到增溶目的。为加快反应速度, 我们兼用吡啶的催化及 Cd(II) 的置换反应。图 1 是 T(5Br-2HP)P 及其铜配合物的吸收光谱。由图 1 可见, 在弱酸性介质中 T(5Br-2HP)P 的 $\lambda_{\max}$ 在 422 nm 处, 铜配合物的 $\lambda_{\max}$ 为 417 nm, 对比度 $\Delta\lambda$ 为 5 nm。用盐酸酸化可使过量的 H_2P 转化为 H_4P^{2+} , 试剂空白的 $\lambda_{\max}$ 红移至 450 nm, $\Delta\lambda$ 为 33 nm。

2.1.2 辅助络合剂的选择

铜与卟啉衍生物反应不易达到平衡，文献 [1, 2, 7, 8] 多用盐酸羟胺以加快反应速度，而用 Cd(II)-吡啶提高反应速度和灵敏度未见报道。我们试验了咪唑、吡啶、Hg(II) 和 Cd(II) 对 Cu(II)-T(5Br-2HP) P-SDS 体系的影响，结果如表 1 所示。

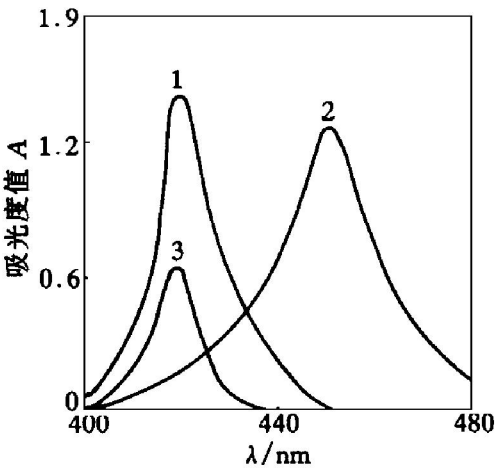


图 1 吸收光谱

- 1—T(5Br-2HP) P-SDS(对水)
- 2—T(5Br-2HP) P-SDS(酸化, 对水)
- 3—Copper complex(对试剂空白)

2.1.3 溶液酸度及缓冲溶液用量

改变溶液的酸度，测定铜配合物溶液的吸光度，结果溶液的 pH 值在 2.5~ 5.0、缓冲溶液的用量在 1.0~ 5.0 mL，吸光度达到恒定的最高值，实验选用 pH3.0 的缓冲溶液 3.0 mL。

2.1.4 试剂用量的影响

吡啶的用量在 1.0~ 3.0 mL，金属 Cd(II) 的用量在 1.0~ 2.5 mL，阴离子表面活性剂 SDS 的用量在 1.5~ 5.0 mL，T(5Br-2HP) P 的用量在 0.3~ 0.6 mL 范围内，配合物溶液有恒

定的最大吸收，实验时选择吡啶和 Cd(II) 溶液 1.2 mL，SDS 溶液 2.5 mL 和 T(5Br-2HP) P 溶液 0.5 mL。

2.1.5 配合物的稳定性

铜配合物溶液在沸水浴中加热 10~ 30 min，吸光度最大且恒定，实验用沸水浴加热 12 min，冷却至室温可稳定 24 h。

2.2 铜配合物组成比的测定

用平衡移动法和摩尔比法均测得 Cu(II) 与 T(5Br-2HP) P 的比为 1: 1。

2.3 共存离子的影响和消除

为了考察分析方法的选择性，试验了 26 种金属离子和其它物质对测定 1.0 μgCu(II) 的影响，结果列于表 2。

3 样品测定

3.1 工作曲线

在掩蔽剂存在下，加入不同浓度的铜标准溶液按实验方法绘制工作曲线，铜量在 0~ 160 μg/L 范围内符合比尔定律，线性回归方程为 $A = 0.013 + 0.2468C(Cu)$ ，相关系数 $r = 0.9992$ ，表观摩尔吸光系数 ϵ_{417} 为 $4.01 \times 10^5 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 。

3.2 人发中微量铜的测定

发样经洗涤剂 and 丙酮浸泡、洗净烘干后，称取 1.000 g 于 50 mL 烧杯中，加入 5.0 mL 浓硝酸及少许 H₂O₂ 加热分解发样并蒸至近干，重复处理 1~ 2 次，冷却后用水溶解并调节 pH 值约为 3.0，转入 50 mL 容量瓶中，用水定容、摇匀，分取 2.5 mL 试液于 25 mL 容量瓶中，按

表 1 络合剂对 Cu(II)-T(5Br-2HP) P-SDS 显色体系光度性质的影响

络合剂	酸度 /pH	λ_{max} /nm	$\Delta\lambda$ /nm	沸水加热时间 /min	稳定时间 /h	ϵ / $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
咪唑	3.0~ 4.9	417	33	25	20	1.83×10^5
吡啶	3.0~ 4.9	417	33	20	20	2.55×10^5
Cd(II)-咪唑	3.0~ 5.0	417	33	15	24	2.81×10^5
Hg(II)-咪唑	3.0~ 5.0	417	33	15	24	3.10×10^5
Cd(II)-吡啶	2.5~ 5.0	417	33	10	24	4.02×10^5

绘制工作曲线方法进行并与原子吸收光谱法对照, 分析结果见表 3。

表 2 常见离子和非金属物质
对测定 Cu(II) 的影响

外加物质	加入量 /μg	测得 Cu 量 /μg	相对误差 / %
Na(I)	2 000	1. 02	2. 0
Ca(II)	1 000	1. 01	1. 0
Mg(II)	1 000	1. 01	1. 0
La(III)	500	1. 04	4. 0
Cd(II)	8(400) *	1. 04	4. 0
Pb(II)	10(50) *	1. 03	3. 0
Zn(II)	40(100) *	0. 96	- 4. 0
Hg(II)	12	0. 96	- 4. 0
Ni(II)	20(40) *	1. 02	2. 0
Mn(II)	10(200) *	1. 05	5. 0
Co(II)	20(50) *	0. 96	- 4. 0
Pd(II)	10(20) *	1. 05	5. 0
Sn(II)	30	1. 03	3. 0

外加物质	加入量 /μg	测得 Cu 量 /μg	相对误差 / %
Sn(IV)	50* *	1. 04	4. 0
Fe(III)	500* , * *	1. 05	5. 0
Al(III)	40(1 000) *	0. 96	- 4. 0
V(V)	10(20) * *	0. 96	- 4. 0
Cr(III)	10	1. 04	4. 0
Cr(VI)	50* *	1. 05	5. 0
Ti(IV)	5(200) * *	0. 95	- 5. 0
焦磷酸钠	25 000	1. 05	5. 0
F ⁻	5 000	1. 05	5. 0
盐酸羟胺	500	1. 05	5. 0
EDTA	100	0. 96	- 4. 0
柠檬酸	100	0. 95	- 5. 0
三乙醇胺	100	0. 95	- 5. 0

* 0. 5 mL 5. 0% 焦磷酸钠, 1. 0 mL 0. 2% 盐酸羟胺;
* * 1% NaF 1. 0 mL

表 3 人发中微量铜的分析结果

样品	原子吸收 法(n= 3) / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测得值 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			平均值 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对标准 偏差 / %	相对 误差 / %
男发	10. 04	10. 21 9. 840	10. 29 9. 810	10. 42 10. 31	10. 15	2. 5	1. 1
女发	8. 92	9. 30 9. 02	9. 40 9. 00	9. 14 8. 90	9. 13	2. 1	2. 2

3. 3 环境水样中微量铜的测定

取 100 mL 工业废水和生活污水水样于 250 mL 烧杯中, 加入 1. 0 mL 浓硫酸和 5. 0 mL 浓硝酸加热消解, 冷却后用稀 NaOH 调节溶液

pH 值约为 3. 0, 转入 100 mL 容量瓶中, 用水定容、摇匀, 分取 2. 5 mL 水样, 同人发的测定程序, 分析结果列于表 4。

表 4 环境水样中微量铜的分析结果

样品	原子吸 收法(n= 3) /mg·L ⁻¹	测得值 /mg·L ⁻¹	平均值 /mg·L ⁻¹	相对标准 偏差 / %	相对误差 / %
工业 废水 1 [#]	0. 780	0. 820 0. 840 0. 860 0. 780 0. 760 0. 800	0. 810	4. 6	3. 9
工业 废水 2 [#]	0. 320	0. 338 0. 334 0. 328 0. 336 0. 340 0. 324	0. 333	1. 9	4. 1
工业 污水	0. 80	0. 854 0. 842 0. 830 0. 820 0. 838 0. 840	0. 837	1. 4	4. 6

3. 4 铝合金中铜的测定

准确称取 0. 05~ 0. 20 g 铝合金于小烧杯中, 加入 10 mL 20% NaOH 和 H₂O₂ 及 20 mL 1 + 1 硝酸, 加热溶解并蒸至近干, 冷却后转入 100 mL 容量瓶中, 用水定容, 摇匀, 移取适量试液于 25 mL 容量瓶中, 按绘制工作曲线方法进行, 分析结果见表 5。

表 5 铝合金中铜的分析结果

样品	标准值 / %		测定值 / %		平均值 / %	相对标准 偏差 / %	相对误差 / %
铝合金 LT2	0. 015 0	0. 016 0 0. 015 4	0. 016 3 0. 015 0	0. 015 6 0. 014 8	0. 015 5	3. 7	3. 3
铝合金 ZL106	1. 44	1. 47 1. 44	1. 52 1. 48	1. 46 1. 40	1. 462	2. 8	1. 5

参考文献

1 Ishii H, Koh H, Mizoguchi T. Aanal Chim Acta, 1978, 101: 423.
2 张传铀, 程介克. 化学通报, 1983, (1): 21.
3 徐逸懿, 潘祖亭, 李 敏. 分析试验室, 1989, 8(1): 8.
4 范国英, 吴 诚, 刘恒椽等. 理化检验(化), 1985, 21(2): 68.
5 黄泽兴, 何淑求, 许秀恋等. 高等学校化学学报, 1985, 6(7): 598.
6 何淑琼, 黄泽兴等. 高等学校化学学报, 1986, 7(7): 597.
7 黄泽兴, 何淑琼, 李海黎等. 分析化学, 1985, 13(10): 773.
8 黄泽兴, 何淑琼, 王东进等. 分析化学, 1986, 14(12): 881.
9 陶宗祥, 秀 涛, 刘淑兰. 分析化学, 1990, 18(5): 465.
10 陈朝阳, 共泽兴, 何淑琼. 中华预防医学杂志, 1990, 18

- (5): 465.
- 11 Syamal A, Kumal D. J Indina Chem SOC, 1988, 65(1): 112.
- 12 Adler A D, Longo F R, Finarelli J D *et al.* J Org Chem, 1976, 32: 476.
- 13 陈秀华, 汤福隆, 杨雪梅. 分析化学, 1991, 19(4): 427.

SYNTHESIS OF MESO-TETRA- (5-BROMO-2-HYDROXYPHENYL) PORPHYRIN AND SPECTROPHOTOMETRY OF ITS REACTION WITH COPPER

Chen Tongsen, Yang Ronghua, Yi Jianhong, Zhong Kejun

Department of Chemistry and Chemical Engineering,

Hunan University, Changsha 410082

Yang Mingsheng

Analysis Test Centre, Hunan Normal University, Changsha 410081

ABSTRACT The synthesis of a new highly sensitive water-insoluble colour reagent meso-tetra-(5-bromo-2-hydroxyphenyl) porphyrin has been reported and reaction conditions of the reagent with copper(II) have been investigated. In medium of pH 3.0 HCl-NaAc buffer and in the presence of SDS-pyridine-cadmium, the reaction was completed by heating on boiling water bath for 12 min. The apparent molar absorptivity of the complex is $4.01 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 417 nm, the Beer's law is obeyed for copper(II) in the range of 0~ 160 $\mu\text{g/L}$. The method has been applied to the direct determination of trace copper(II) in waste water, human hair and Al alloys with satisfactory results.

Key words copper spectrophotometry meso-tetra-(5-bromo-2-hydroxyphenyl) porphyrin

(编辑 吴家泉)