

文章编号: 1008-1542(2007)03-0206-03

# meso-四(4-甲氧基-3-磺酸钠基苯基)卟啉测定 Pb( ) 的实际应用研究

王 涛<sup>1,2</sup>, 韩士田<sup>2</sup>

(1. 河北科技大学理学院, 河北石家庄 050018; 2. 河北师范大学化学与材料学院, 河北石家庄 050016)

**摘 要:** 研究了 meso-四(4-甲氧基-3-磺酸钠基苯基)卟啉与铅的显色反应: 不需加热即可完成络合, 表观摩尔吸光系数为  $2.11 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 线性范围为 0~1.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 抗干扰能力强。应用该方法首次测定实际样品(松花蛋、头发、茶叶、白酒、树叶、河水、工业废水、大米、食品包装袋、罐头盒、韭菜)中痕量铅的质量浓度, 结果令人满意。

**关键词:** meso-四(4-甲氧基-3-磺酸钠基苯基)卟啉; 铅; 显色反应; 应用

中图分类号: O657.32 文献标识码: A

## Study of practical application of meso-tetra(4-methoxy-3-sulfophenyl) porphyrin in determination of Pb( )

WANG Tao<sup>1,2</sup>, HAN Shitian<sup>2</sup>

(1. College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. College of Chemistry and Material, Hebei Normal University, Shijiazhuang Hebei 050016, China)

**Abstract:** The colour reaction of T(4-MOP)PS<sub>4</sub> with Pb( ) is studied. The results show that heat not needed, the apparent molar absorption coefficient is  $2.11 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  and linear range is 0~1.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , and the ability of anti-jamming is high. The proposed method is applied to determine Pb( ) in samples such as preserved eggs, hair, tea, wine, drainage water, industrial waste drainage, food packaging bags, canned food and leek. The results are satisfying.

**Key words:** meso-tetra(4-methoxy-3-sulfophenyl) porphyrin; Pb( ); colour reaction; application

随着中国工业及交通运输业的迅猛发展, 铅污染日趋严重。由于铅是多亲和性毒物, 主要损害神经系统、血液系统、心血管及消化系统, 因此对各种物质中铅含量的测定具有实际应用价值。meso-四(4-甲氧基-3-磺酸钠基苯基)卟啉(T(4-MOP)PS<sub>4</sub>)水溶性好, 可作为高灵敏度的显色剂测定 Pb( )<sup>[1]</sup>。笔者研究了该试剂与铅的显色反应, 首次应用该试剂测定各实际样品中的铅含量。该试剂抗干扰能力强, 使用时操作简便, 试样不经分离即可直接测定, 测定结果令人满意, 为卟啉类化合物的实际应用奠定了基础。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

UV-VIS Spectrophotometer (上海分析仪器厂提供); UV-1200 紫外分光光度计(北京诺利分析仪器

收稿日期: 2007-01-11; 修回日期: 2007-04-02; 责任编辑: 张士莹

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(203147)

作者简介: 王 涛(1972), 女, 河南孟县人, 讲师, 硕士, 主要从事卟啉合成及应用方面的研究。

四厂提供); pH S-3 酸度计(上海精密科学仪器有限公司提供)。

Pb( ) 标准溶液: 准确称取一定量的纯  $Pb(NO_3)_2$ , 配成质量浓度为  $5.00 \text{ mg/mL}$  的溶液, 用时稀释成  $5.00 \text{ } \mu\text{g/mL}$  的标准溶液。

T(4-MOP)PS<sub>4</sub> 水溶液: 准确称取  $0.002 \text{ g}$  的 T(4-MOP)PS<sub>4</sub>(自制) 溶于水中, 配成质量分数为  $0.002\%$  的溶液。

NaOH-KCl-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 缓冲溶液: 用  $1 \text{ mol/L}$  的 NaOH 水溶液、 $1 \text{ mol/L}$  的 KCl 水溶液和  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 水溶液混合后调至所需 pH 值而得。

## 1.2 实验方法

参考文献[2], 在  $10 \text{ mL}$  比色管中, 依次加入一定量的 Pb( ) 标准溶液、T(4-MOP)PS<sub>4</sub> 水溶液及 NaOH-KCl-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 缓冲溶液, 摇匀, 放置一定时间后, 用二次蒸馏水定容, 使用  $1 \text{ cm}$  比色皿, 以相应空白试剂作参比, 在  $468 \text{ nm}$  处测定络合物的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光谱

按照实验方法, 配制 T(4-MOP)PS<sub>4</sub> 与 Pb( ) 的显色溶液、空白试剂, 测得配合物对空白试剂、T(4-MOP)PS<sub>4</sub> 试剂对水的吸收光谱图, 见图 1。由图 1 可以看出, 试剂的最大吸收峰波长为  $416 \text{ nm}$ , 配合物的最大吸收峰波长为  $468 \text{ nm}$ , 相差  $52 \text{ nm}$ , 对比度大, 能很好地分开, 可应用于实际测定。

### 2.2 酸度影响

溶液的酸度对卟啉-铅的显色反应影响较大。溶液在酸性条件下, 几乎无配合物生成; 在较强的碱性条件下可形成卟啉-铅配合物。在不同 pH 值的缓冲溶液作用下, 吸光度达到最大时显色反应的适宜 pH 值为  $10 \sim 13$ , 选用 NaOH-KCl-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 缓冲溶液(pH 值为  $11.2$ ) 调节, 其最佳用量为  $2 \text{ mL}$ 。缓冲溶液的加入量对吸光度有影响。加入量不足时卟啉-金属络合不充分, 吸光度偏低; 缓冲溶液加入量过大时, 受离子强度的影响, 吸光度同样下降。

### 2.3 显色条件与稳定性

在不加热的情况下, Pb( ) 在室温时与卟啉试剂在一起放置  $10 \sim 25 \text{ min}$  可发生反应。笔者选择在室温反应  $15 \text{ min}$ 。配合反应完成后, 配合物均可稳定  $48 \text{ h}$  以上, 配合物的吸光度不发生变化。

### 2.4 卟啉试剂的用量

将以上的 T(4-MOP)PS<sub>4</sub> 水溶液按上述方法进行实验, 根据反应后吸光度最大且反应完全的原则, 测得其最佳用量为  $1.1 \text{ mL}$ 。

### 2.5 辅助络合剂和表面活性剂的影响

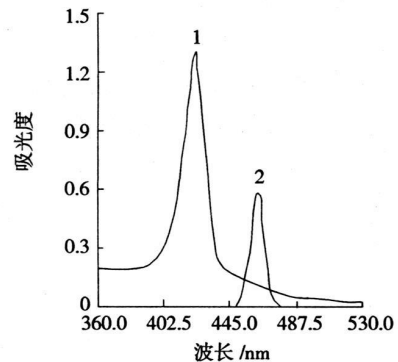
笔者分别对不加任何辅助络合剂、表面活性剂及加入辅助络合剂、表面活性剂的显色反应情况进行对比。实验选用的辅助络合剂、表面活性剂为溴化十六烷基三甲铵、十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、Tween-80 以及  $\beta$ -CD( $\beta$ -环糊精)、乙醇、盐酸羟胺。实验发现: 不加辅助试剂即可显色; 适量加入辅助试剂能显著提高体系的吸光度, 增加灵敏度, 促进络合。经实验比较得知, 加入  $\beta$ -CD 效果最好, 不仅有较好的增溶作用, 而且吸光度明显增大, 但其用量过多反而降低配合物吸光度, 其最佳用量为  $0.5 \text{ mL}$ 。

### 2.6 配合物的组成

采用摩尔比法和等摩尔连续变化法测 Pb( ) 与卟啉配合物的组成。结果表明, Pb( ) 与 T(4-MOP)-PS<sub>4</sub> 物质的量比为  $1:1$ 。

### 2.7 工作曲线和灵敏度

分别取不同质量浓度( $\rho$ )的 Pb( ) 标准溶液, 放入  $10 \text{ mL}$  比色管中, 按上述实验方法操作测定吸光度( $A$ ), 绘制标准工作曲线, 得到质量浓度( $\rho$ )线性范围为  $0 \sim 1.1 \text{ } \mu\text{g/mL}$ , 线性方程为  $A = 0.0893 + 0.084\rho$



1—T(4-MOP)PS<sub>4</sub> 试剂对水的吸收光谱;  
2—配合物对空白试剂的吸收光谱

图 1 吸收光谱图

Fig. 1 Absorption spectra

相关系数为 0.998 7, 表观摩尔吸光系数  $\epsilon = 2.11 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

## 2.8 共存离子的影响

在  $5 \mu\text{g}$  的  $\text{Pb}(\text{II})$  离子存在下, 加入不同质量的干扰离子, 按实验方法, 测溶液的吸光度, 吸光度改变小于  $\pm 5\%$  时则认为不干扰。共存离子存在的最大允许质量(单位为  $\mu\text{g}$ ) 如下。  $\text{Zn}^{2+}$  : 5;  $\text{Fe}^{3+}$  : 10;  $\text{Co}^{2+}$  : 10;  $\text{Mn}^{2+}$  : 20;  $\text{Cu}^{2+}$  : 20;  $\text{Mg}^{2+}$  : 200;  $\text{Ba}^{2+}$  : 200;  $\text{Ca}^{2+}$  : 250;  $\text{K}^+$  : 1200;  $\text{Na}^+$  : 1000;  $\text{Cd}^{2+}$  : 15;  $\text{NH}_4^+$  : 1500;  $\text{Cr}^{3+}$  : 10;  $\text{Ni}^{2+}$  : 50。

## 3 样品分析

### 3.1 样品处理

参照文献[3]一文[5]处理样品。称取一定量样品于 100 mL 烧杯中, 加入 10 mL 浓  $\text{HNO}_3$  溶液和 3 mL 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 文火硝化至溶解, 冷却后滴加 30% (质量分数) 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 加热至无气泡, 尽量使溶液蒸干, 用  $\text{NaOH}$  调至中性, 最后定容于 50 mL, 取一定量试液按实验方法进行测定。

### 3.2 样品中铅质量浓度的测定与回收率实验

用上述方法测定了大量不同样品中铅的质量浓度。为了验证方法的可行性, 笔者又做了回收率实验, 回收率可达 98.1% ~ 102.7%。结果证明, 实验方法简单可行, 成本低, 便于推广, 具有实际应用价值, 测定结果见表 1。

表 1 样品中  $\text{Pb}(\text{II})$  质量浓度测定结果  
Tab. 1 Determination results of  $\text{Pb}(\text{II})$  in samples

样品	加入 $\text{Pb}(\text{II})$ 标准溶液 质量/ $\mu\text{g}$	3 次测定值 的平均结果/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	回收率/%	样品	加入 $\text{Pb}(\text{II})$ 标准溶液 质量/ $\mu\text{g}$	3 次测定值 的平均结果/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	回收率/%
松花蛋	0	0.208 3	-	工业废水	0	0.571 2	-
	2	0.405 5	99.3		1	0.680 3	101.4
	4	0.605 3	99.5		2	0.768 7	99.8
头发	0	0.016 2	-	大米	0	0.024 8	-
	2	0.216 6	100.2		2	0.230 9	102.7
	4	0.421 6	101.3		4	0.417 2	98.2
茶叶	0	0.0264	-	食品包装袋	0	0.173 6	-
	2	0.230 7	101.9		2	0.376 8	100.9
	4	0.420 0	98.5		4	0.581 4	101.3
白酒	0	0.045 6	-	罐头盒	0	0.210 8	-
	2	0.250 3	101.9		2	0.411 7	100.2
	4	0.438 0	98.3		4	0.599 4	98.1
树叶	0	0.119 4	-	韭菜	0	0.087 9	-
	2	0.321 9	100.8		2	0.286 7	99.6
	4	0.511 6	98.5		4	0.491 2	100.7
河水	0	0.201 3	-				
	2	0.401 0	99.9				
	4	0.599 7	99.7				

## 4 结 语

应用 meso-四(4-甲氧基-3-磺酸钠基苯基)卟啉( $\text{T}(4\text{-MOP})\text{PS}_4$ ) 首次测定了 11 种实际样品(松花蛋、头发、茶叶、白酒、树叶、河水、工业废水、大米、食品包装袋、罐头盒、韭菜)中铅的质量浓度, 测定范围广, 操作简便, 试样不经分离即可直接测定, 回收率高, 测定结果令人满意, 为卟啉类化合物的实际应用奠定了基础。

(下转第 221 页)

$$\Delta t' = 0.067t - 8.722, \quad (2)$$

式中:  $\Delta t'$  为凝固点上升值;  $t$  为操作温度,  $150\text{ }^{\circ}\text{C} \leq t \leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

由温度-碘值回归公式及温度-凝固点回归公式可知, 产品碘值应尽量低, 以接近分析纯油酸的碘值(85 mg/g, 以  $\text{I}_2$  计)为宜, 凝固点不应过高。将式(1)和式(2)组成方程组, 计算使  $\Delta I_v$  最大, 同时使  $\Delta t'$  最小的操作温度, 可得出最佳操作温度为  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### 3 结 论

1) 混合不饱和脂肪酸催化加氢, 升高反应温度, 产品碘值降低, 凝固点升高。

2) 比较不同操作时间下产品性能随反应温度的变化, 可得出操作时间在 1.0 h 左右时有利于碘值的降低, 同时还可避免凝固点过高。用同样的方法选取的操作压力宜为  $0.4\text{ MPa}$ 。

3) 固定其他条件, 变化反应温度, 得出温度-碘值回归公式及温度-凝固点回归公式。产品碘值应尽量低, 以接近分析纯油酸的碘值为宜, 凝固点不应过高。根据温度-碘值回归公式和温度-凝固点回归公式, 可计算得出最佳操作温度为  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### 参考文献:

- [1] 刘 骥, 马洁薇. 油酸制品的应用[J]. 化学日用品科学, 1997, (5): 22-23.
- [2] 谢银宝, 杨绵宗, 张竹霞. 合成方法对 Span-80 产品的结构和组成的影响[J]. 精细化工, 1996, (2): 1-4.
- [3] 薛少安. 多不饱和脂肪酸的营养作用[J]. 中国油脂, 1990, (3): 26-28.
- [4] 郭诗玖, 董成代, 刘邦玲. 油酸多相脂质体(PL139)对亚性肿瘤疗效观察[J]. 肿瘤, 1989, (1): 35-37.
- [5] 谢振兵, 卢义和, 宫素芝, 等. 混合脂肪酸选择性加氢展望[J]. 河北工业科技, 2006, 23(3): 190-192.
- [6] 崔秀琴. 高纯油酸的制备和应用[J]. 南开大学学报, 1999, 32(2): 124-126.
- [7] HASTERT R C, BALDWIN A R. Proceeding of world conference on emerging technologies in the fats and oils industry[J]. Cham Paig, 1986, 26(8): 56-60.
- [8] LIU Xue-ming, WANG Li-shan. A one-pot synthesis of oleic acid end-capped temperature and pH-sensitive phiphilic polymers [J]. Biomaterials, 2004, 16(4): 29-36.
- [9] 孙廷武. 不饱和脂肪酸选择性加氢初探[J]. 中国油脂, 1997, 12(6): 34-35.

(上接第 208 页)

### 参考文献:

- [1] 王 涛, 韩士田. 磺化卟啉合成及其在痕量金属离子测定中的研究进展[J]. 河北工业科技, 2004, 21(4): 239-244.
- [2] 陈建荣, 金炳尧, 吴小华, 等. 四-(4-甲氧基-3-磺酸苯基)卟啉分光光度法测定微量铅[J]. 分析实验室, 1998, 17(4): 64-66.
- [3] 俞善辉, 蔡正艳, 彭志华, 等. meso-四(2,5-二氟苯基)卟啉的合成及其与铅( )的显色反应[J]. 化学试剂, 2002, 24(4): 223-224.
- [4] 赵 晔, 张 力, 金贞淑, 等.  $\beta$ -CD 对新显色剂  $p$ -Br-TPPS<sub>4</sub> 测铅的显色反应增敏作用的研究[J]. 理化检验-化学分册, 1996, 32(2): 101-102.
- [5] 汤福隆, 陈秀华, 万 林, 等. 水溶性卟啉试剂的合成及其在人发中痕量铜光度法测定中的应用[J]. 化学试剂, 1989, 11(3): 134-136.

(上接第 211 页)

### 参考文献:

- [1] 郭莉萍, 李正方, 孟令惠. 脂类与人体健康的关系[J]. 山西食品工业, 1999, (3): 3-6.
- [2] MARINI F, BALESTRIERI B, BUCCI R, et al. Supervised pattern recognition to discriminate the geographical origin of rice bran oils: A first study[J]. Microchemical Journal, 2003, (74): 239-248.
- [3] 严有兵. 脂肪酸的生理作用及其对其他营养成分的影响[J]. 粮食与饲料工业, 1999, (5): 41-42.
- [4] 韩 菊, 冯 冬, 何春林, 等. 低酚棉籽仁中脂肪酸成分的研究[J]. 分析测试学报, 1997, 16(2): 19-21.
- [5] 杨德崇. 气相色谱法测定油脂中的掺假物质[J]. 中国公共卫生, 1993, (1): 20-22.
- [6] 鲁红军, 刘小东, 朱 红. 介绍一种测定肉食品脂肪酸含量的快速方法[J]. 肉类研究, 1988, (2): 31-32.
- [7] 韩 菊, 王春芳, 徐荣旗. 转 Bt 基因棉籽仁中脂肪酸的分析[J]. 河北工业科技, 2000, 17(2): 27-29.