

超高灵敏光度分析的现状 (一)

黄荣叙

(四川省地质局中心实验室)

张达生

(川地攀西地质大队情报室)

早在1950年, Braude^[1]即提出了一个半经验方程式:

$\epsilon = 0.87 \times 10^{20} \cdot a$ (式中, ϵ 表示克分子吸收系数; a 表示显色分子的有效截面积 [\AA] 来表达 ϵ 最大依赖于显色分子有效截面积的关系。沈含熙^[2]在论证这一问题时, 进一步明确了这个半经验式实际上包括为两个含义, 欲提高光度分析的灵敏度, 除了要求增大显色分子的有效截面积外, 还要求减小光谱带的半峰宽。近年来人们根据Braude的启示进行了研究, 出现了许多 ϵ 值大于 1×10^5 , 甚至达到

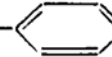
5×10^5 的光度分析法。四川柳隆夫等人^[2]把这种反应称为超高灵敏反应。目前这方面的研究内容十分广泛, 并且还在不断深入和发展。鉴于有些内容已有系统的综述, 本文仅在一部分比较新的超高灵敏的显色试剂(侧重于水溶性卟啉)和高比缩合物两个方面进行讨论。

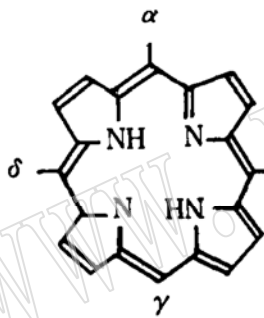
第一部分 超高灵敏的显色试剂

和金属离子反应, ϵ 值大于 1×10^5 数量级的显色试剂很多, 本文重点讨论的是近期正在进行研究

的水溶性卟啉。这类显色剂由于其平面共轭分子的光吸收面积大约有100 Å，且试剂本身及其金属离子的络合物通常在400—450毫微米存在有非常灵敏的、半峰宽较窄的Soret谱带，与金属离子反应后，表现克分子吸收系数均在(2—5) × 10⁵之间，是目前最灵敏的显色剂。当前这类试剂正处于发展阶段，因此收集已有的资料，从试剂类型、分析化学特性、反应机理和实际应用等方面进行较系统的讨论，对于进一步进行深入研究和应用于地质材料中某些微量元素的测定，可能是有意义的。

卟啉类化合物的基本母体都是以四个吡咯环通过次甲基连接而成环状的卟吩核，以各种亲水基团在α, β, γ, δ-位置上进行取代后即被称为水溶性卟啉。目前应用比较广泛的主要有以下几种：


α, β, γ, δ-四苯基卟吩 (TPP)⁽⁹⁾, α = β = γ = δ =  (此化合物由于没有亲水基，因此不溶于水，使用时必需同时加入表面活性剂才能凑效)；

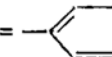


卟吩核 (H₂P)

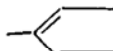
(此结构式有误下期更正.)

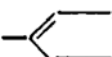
2) α, β, γ-三(对-磺基苯基)-δ-苯基卟吩

(TPPS₃)⁽¹¹⁾, α = β = γ =  -SO₃⁻,

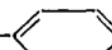
δ = 

3) α, β, γ, δ-四(对-磺基苯基)卟吩

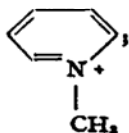
(TPPS₄)^(10,11), α = β = γ = δ =  -SO₃⁻;

δ = 

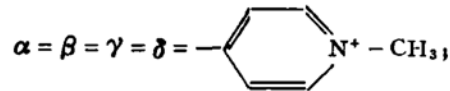
4) α, β, γ, δ-四(对-羧基苯基)卟吩 [T(4-CP)

P]⁽¹¹⁾, α = β = γ = δ =  -COOH;

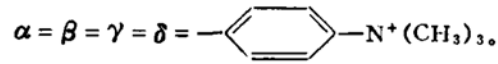
5) α, β, γ, δ-四(N-甲基-3-吡啶基)卟吩

[T(3-MPy)P]⁽⁹⁾, α = β = γ = δ = 

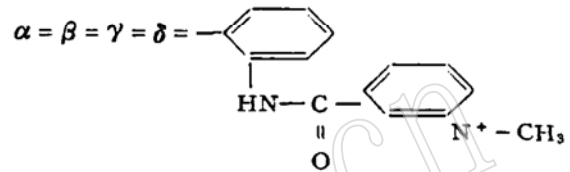
6) α, β, γ, δ-四(N-甲基-4-吡啶基)卟吩 [T(4-MPy)P]⁽⁹⁾,



7) α, β, γ, δ-四(4-三甲铵苯基)卟吩 [T(4-TAP)P]⁽¹⁰⁾,



此外，中国科学院兰州化学物理研究所近期报导了α, β, γ, δ-四(邻-N-甲基烟酰胺基苯基)卟吩 (TMPN₄),



和一些不对称羟基取代的四苯基卟吩*。

现在一般将α, β, γ, δ四个位置用meso-代替。有关卟啉化合物的性质和应用已在一些文献中有过简略的报导。

水溶性卟啉属大环化合物的一类，因此它们和金属离子的成络反应也和王冠化合物类似，主要是金属离子在适当条件下进入内侧亲水性腔孔中与配位体的给电原子(N)借离子-偶极静电作用形成通常为1:1的主-客体络合物。络合物的稳定性主要取决于离子半径的大小是否与配位体的腔孔相适应，因此有较好的选择性。

水溶性卟啉除具有一般大环化合物的共性外，还有它自己独有的酸碱特性。它们的酸解平衡可以下式表示：

有些水液性卟啉的酸解常数已被测定：

	pKa ₄	pKa ₃	pKa _{3,4}	pKa ₂	pKa ₁
TPPS ₃ ⁽³⁾	4.86	4.95	/	/	/
TMPyP ⁽¹³⁾	/	/	2.2	12.9	~16
TMPyP ⁽³⁾	0.8	2.06	/	/	/

由于水溶性卟啉不同的型体(如H₄P²⁺和H₂P)具有不同的吸收光谱，因此为它们在光度分析中的应用带来了方便。例如，在pH5.2形成的Cu(II)-TPPS₃络合物和游离TPPS₃的H₂P型体的吸收光谱几乎是完全重叠的(吸收峰均位于波长413毫微米)，不便测定。但如果在pH>4形成络合物后再将溶液酸化到pH2.5以下，此时已形成的络合物稳定不

* 曾在1980年兰州王冠化合物学术讨论会上报告

水溶性卟啉和某些金属离子的反应特征

表 1

离子	试剂	工作条件	测定波长, nm	ϵ	测定范围	其它离子的允许量	文献
Cu ²⁺	TPPS ₃	pH4显色后一氯乙酸酸化至pH2.5比色	413 或 434*	5.0 × 10 ⁵	0.006 ~0.06 μg·ml ⁻¹	Ca(II)、Cd(II)、Cr(III)、Hg(II)、K(I)、Li(I)、Mg(II)、Mo(VI)、Na(I)、Pb(II)、Sn(II)、V(V)、W(VI)各1000μg; Al(III)、Ag(I)、Ni(II)各100μg; Co(II)、Fe(III)、Mn(II)各10μg不干扰。Pd(II)、Fe(II)和Zn(II)干扰。NO ₃ ⁻ 、Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、ClO ₄ ⁻ 、I ⁻ 等在10 ⁻³ M以下不干扰	[11]
	TPP和表面活性剂	pH4.7显色后稀硫酸酸化至pH1.2以下比色	414	4.73 × 10 ⁵	0.1~ 3.5μg 25ml ⁻¹	Al(III)、Ca(II)、Cd(II)、Co(II)、Mg(II)、Mn(II)、Pb(II)各1000μg; Cr(III)、Fe(II)、Fe(III)、Ni(II)、V(IV)、V(V)各100μg; Ag(I)、Hg(II)、Zn(II)各10μg; Pd(II) 5μg不干扰。NaNO ₃ 、KNO ₃ 、NaClO ₄ 、Na ₂ SO ₄ 0.04M以及更小量的其它12个盐类亦不干扰。	[12]
	TPPS ₃	荧光法测定	657		0.3~ 3.18μg 50ml ⁻¹	Ba(II)、Cd(II)、Cr(III)、Ga(III)、Mg(II)、Mo(VI)、Na(I)、Pd(II)、VO ₃ ⁻ 、W(VI)各1000μg; Ag(I)、Hg(II)、Sn(II)各100μg; Al(III)、Co(II)、Fe(II)、Fe(III)、In(III)、Mn(II)、Ni(II)各10μg不干扰。Pd(II)、Zn(II)各10μg干扰。	[13]
	T(3-MPy)P	pH3-6显色后硫酸酸化至2.2-3.6N比色	434*	2.1 × 10 ⁵	0-6.2μg 25ml ⁻¹	Ca(II)、Cd(II)、Hg(II)、Mg(II)、Ni(II)、Pb(II)各1000μg; Ag(I)、Al(III)、Cr(III)、Fe(III)、Ga(III)、Mn(II)、Zn(II)各100μg; Co(II)、In(III)、Pd(II)、V(IV)、V(V)各10μg不干扰。KBr、KI、NaCl、Na ₂ SO ₄ 、NH ₄ Cl各0.4M及更小量的其它11种盐类亦不干扰。	[14]
	T(3-Mpy)P或T(4-MPy)P和还原剂	在盐酸羟胺存在下于pH5显色, 硫酸酸化后比色	434*	(246- 3.55) × 10 ⁵	190ppb 范围以内	Al(III)、Ca(II)、Mg(II)、ClO ₄ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 各100mg; Cd(II)、Cd(II)、Mn(II)、Ni(II)、Zn(II)、Cl ⁻ 、Br ⁻ 、I ⁻ 、SCN ⁻ 各10mg; Fe(II)、Fe(III) 2mg; Ag(I)、Cr(III)、Hg(II)、Pb(II)、V(IV)、V(V)各1mg; Pd(II) 0.1mg不干扰。	[15]
	T(4-Mpy)P	在L-半胱氨酸促进下于pH5.2显色, 硫酸酸化后比色	423和 446双 波长比 色	3.87 × 10 ⁵	0.1— 1.26μg 25ml ⁻¹	Na(I) 220、K(I) 160、Ca(II) 10、Mg(II) 10、Mn(II) 0.1、Zn(II) 0.1、Co(II) 0.1、Cd(II) 0.08、Fe(III) 0.05、Pb(II) 0.05 (均以mg计量) 不干扰0.63μg铜的测定。用于海水分析。	[165]
	T(4-Mpy)P和十二烷基苯磺酸	pH5.2萃取离子对, 离心分离和硫酸酸化后比色	423和 446双 波长比 色	Sandell 灵敏度 为0.62 μgcm ⁻¹	0.6μg 以下4 ml ⁻¹	Na(I) 1100、Ca(II) 30、Mg(II) 120mg和100倍的Zn(II)、Fe(III)、Mn(II)、Ni(II) Pb(II)不妨碍0.3μg铜的测定。用于水质分析。	[17]
	T(4-TA)P	pH4.5加热显色5分钟, 硫酸酸化后比色	411或 431*	5.0 × 10 ⁵	0-25μg 25ml ⁻¹ 或0-0.8 μg25 ml ⁻¹ (3 cm比色 池)	Y(III) 550、Nd(III) 160、Ca(II)、Mg(II)、Ni(II)、Cd(II)、Co(II)、Cr(III) Al(III)、NH ₄ ⁺ 、K(I)各1(mg计量); Zn(II)、Pb(II)、Ag(I)、Mn(II)、Hg(II)、Fe(II)、Fe(III)各100μg; V(V) 50及Pd(II) 20μg以及NH ₄ Cl、(NH ₄) ₂ SO ₄ 、NaCl、KCl、NaNO ₃ 、NaI、CH ₃ COONa、K ₂ HPO ₄ 各0.1N不干扰1μg铜的测定。用水高纯稀土氧化物和水质分析。	[18]

续表 1

离子	试剂	工作条件	测定波长, nm	ϵ	测定范围	其它离子的允许量	文献
	TPPS ₄ 或 T(3-MP y)P和抗 衡离子	在三辛基甲 基氯化铵存 在下萃取 Cu(II)-T PPS ₄ 进入 苯中比色	419	(4-4.6) $\times 10^5$	1.6 μ g 以内10 ml ⁻¹		[19]
Cd ²⁺	TPPS ₃	以联吡啶促 进于pH10- 13.5显色	432	4.45 \times 10 ⁵	4-100 μ gml ⁻¹	许多金属离子有干扰, 要求预先以溴化络合物的形式萃取 分离镉。	[20]
	TCPy 或 TPPS ₄	以吡啶促进 于pH9- 显色	433	Sandell 灵敏度: 246 μ g cm ⁻²	250ppb 以内	10种常见的阴离子和17种常见的阳离子中只有Zn(II)显 著干扰。	[21]
	TPPS ₄	以联吡啶促 进, 于pH 10-12显色	434	4.5 $\times 10^5$	0-0.08 μ gml ⁻¹	大于10 μ g的Cu(II)、Mn(II)及微量Fe(III)、Cr(III)、 Zn(II)均严重干扰, 要求预先萃取分离。	[22]
Pd ²⁺	TPPS ₃	以L-抗坏 血酸促进, 于pH3显色, 酸化至pH 2.5比色	411.6	2.76 \times 10 ⁵	0-0.25 μ gml ⁻¹	Ba(II)、Cd(II)、Ni(II)、Pb(II)、VO ₃ ⁻ 各500 μ g; Al(III)、 Ca(II)、Co(II)、Cr(III)、Ga(III)、Mg(II)、Mn(II)、 Mo(VI)、VO ₂ ⁺ 、W(VI)、Zn(II)各50 μ g; Ag(I)、Fe(III)、 Fe(II)、In(III)、Sn(II)、Pt(II)各5 μ g不干扰。Cu(II)、 Hg(II)各5 μ g干扰。	[23]
	TPPS ₄	pH3.6加热 15分钟显色	410	2.2 $\times 10^5$	360ppb 以内		[24]
		pH4.5加热 15分钟显色, 酸化后比色	412	2.2 $\times 10^5$	0-0.3 μ gml ⁻¹	Mg(II)、Ca(II)、Ni(II)、Co(II)、Cd(II)、Pd(II)、 Cr(III)、Pt(IV)各100 μ g; Fe(III)、Ti(IV)、Mn(II)各10 μ g; Al(III)、Zn(II)各1 μ g不干扰。Cu(II)严重干扰。	[25]
Pb ²⁺	TPPS ₃	pH9.8-10.5 于70 $^{\circ}$ C显色 一分钟	465	2.75 \times 10 ⁵	0.05- 0.5 μ g ml ⁻¹	在氰化物等掩蔽下, Ag(I)、Al(III)、Ba(II)、Ca(II)、 Cd(II)、Co(II)、Cu(II)、Fe(II)、Ga(III)、Hg(II)、 Mo(VI)、Ni(II)、Zn(II)各500 μ g以下, Mg(II)、Fe(III) 50 μ g以下; Cr(III)、Sn(II) 5 μ g以下不干扰。In(III)、 Mn(II)干扰。	[26]
	TPPS ₄	pH9.5-10.5 于70 $^{\circ}$ C显色 5分钟	464	2.6 $\times 10^5$	0-0.4 μ gml ⁻¹	Mg(II)、Ca(II)各100 μ g; Fe(III)、Al(III)各10 μ g不干扰。 Cr(III)、Zn(II)、Ni(II)、Ti(IV)、Cu(II)、Mn(II)、 Cd(II)、Co(II) < 5 μ g仍有严重干扰。在KCN存在下, 可 显著提高选择性。	[27]
Zn ²⁺	T(4-M Py)P	pH9.2-10.8 生成络合物后 加入Pb(II)	437	2.3 $\times 10^5$	6 μ g以内 25ml ⁻¹	许多金属离子干扰。要求预先在掩蔽剂存在下用双硫脲萃 取分离。用于自来水分析。	[28]

续表 2

离子	试剂	工作条件	测定波长, nm	ϵ	测定范围	其它离子的允许量	文献
Fe ²⁺	TPPS ₃	以L-抗坏血酸促进, 于pH3.9-4.2加热显色	395	1.4×10^5	1.0-9.0 $\mu\text{g}50 \text{ ml}^{-1}$	等克分子的Mn(II)、Co(II)、Cu(II)、Zn(II)、pd(II)、Sn(II)等干扰。	[29]
Hg ²⁺	TPPS	pH6汞(II)催化Mn(II)和TPPS反应	413	5×10^5		2000倍的Mg(II)、Ca(II)、Sr(II)、Ba(II)和NH ₄ ⁺ ; 200倍的Ni(II)、Co(II)和Cl ⁻ ; 20倍的Fe(III)和Br ⁻ ; 2倍的Zn(II)、Cd(II)、Pb(II)和Cu(II)以及汞相当的碘化物不干扰。	[30]
Mn ²⁺	T(4-C P)P的络合物	在咪唑存在下, 于pH8进行取代反应	469	Sandell灵敏度: 0.56ng cm ⁻²	14 μg 以内25ml ¹	在试验的8种阴离子和17种阳离子中, 仅Cu(II)、Co(II) Cr(III)、Pb干扰。用于茶叶分析。	[31]

* 表示测定剩余试剂吸光度的波长。

变, 但游离TPPS₃的H₂P型体由于质子化变成H₃P²⁺, 吸收峰红移到434毫微米, 两者的吸收光谱明显分开。溶液酸化后既可以在413毫微米以试剂空白参比测定络合物的吸光度, 也可以在434毫微米测定剩余试剂的吸光度来确定铜的含量。

影响卟啉类化合物和金属离子成络反应的因素主要是温度和溶液的pH值: 一般说来, 增高反应介质的pH值和温度, 可以加快反应速度。由于在室温下反应很慢, 通常都要求在pH>4加热显色。

卟啉类化合物应用于各种物料中痕迹金属离子的测定已有很多报导(反应特征归纳于表1中), 现分别综述如下:

1. 铜的测定^[11-16]

卟啉化合物用于光度测定铜(II)的研究是比较充分的, 目前仍在向纵深发展。制定的方法一般都有较好的选择性, 其中尤以T(3-MPy)P、T(4-MPy)P和T(4-TAP)P对铜(II)的选择性更好。值得提到的是: 1) 由石井一等人^[15]提出的在含有小量盐酸羟胺的pH5的醋酸盐缓冲溶液中, 铜(II)和T(3-MPy)P或T(4-MPy)P的反应即使在室温下也能瞬时完成, 因而简化了分析手续, 是值得推广的; 2) 由石井一等人^[19]速报的两种萃取—光度法, 以三辛基甲基氯化铵作为抗衡离子将Cu(II)—TPPS₄〔有的缩写为T(4-SP)P〕从稀硫酸介质中萃入苯相比色和以高氯酸根作抗衡离子将Cu(II)—T(3-MPy)P络合物从稀高氯酸溶液中萃入2-硝基丙酸中比色, 不但空白背景值很低, 估计选择性将

会更好, 是值得继续深入研究的; 3) Watanabe等人^[16,17]将双波长比色技术引入到这类光度分析中来, 可以更好地测定痕迹量的铜。

2. 镉的测定^[20-22]

卟啉化合物用于镉(II)的光度测定, 虽然灵敏度很高, 但选择性是有限的。一般均要求预先以溴化络合物的形式萃取分离镉, 再经反萃取后比色。由于汞(II)和铟(III)同时被萃取, 因此仍然干扰镉(II)的测定。在用硫脲作掩蔽剂的情况下, 汞(II)和铟(III)的允许限量分别为2和0.1微克/毫升。

3. 钡的测定^[23,25]

已报导的用于光度测定钡(II)的水溶性卟啉有TPPS₃^[23]和TPPS₄^[24,25]。相对比较, 前者比后者优越: 一是在L-抗坏血酸促进下显色较快; 二是灵敏度更高; 三是选择性较好。

4. 铅的测定^[26,27]

卟啉化合物和铅(II)的反应是与众不同的。在pH 10左右的碱性溶液中, TPPS₃和铅(II)形成的络合物于波长464毫微米有吸收峰, 它和游离试剂的H₂P型体(吸收峰位于413毫微米)的吸收峰相距51毫微米。在464毫微米测量络合物的吸光度时, 试剂空白的背景值几乎等于零。已报导的方法比双硫脲比色法的灵敏度还高三倍多, 如果用氰化物作掩蔽剂, 选择性也是比较好的。

5. 锌的测定

青村和夫等人^[28]在pH 9.2—10.8的硼酸盐缓

冲溶液中使锌(II)和T(4-MPy)P反应,生成的络合物在波长437毫微米有吸收峰。为了便于测定,他们在络合物生成后再加过量的铅(II)到溶液中去,使过剩的游离试剂结合为Pb(II)-T(4-MPy)P络合物(吸收峰位于476毫微米),然后测定锌络合物的吸光度。用来测定自来水中锌的方法,要求预先用双硫脲萃取分离锌。

6. 汞(II)的测定^[30]

方法是以汞(II)对锰(II)和TPPS络合反应的催化作用建立的,不但灵敏度很高,而且选择性较好,2000倍过剩的镁(II)、钙(II)、锶(II)、钡(II)和NH₄⁺,200倍过剩的镍(II)、钴(II)和氟根,20倍过剩的铁(III)和溴离子,2倍的锌(II)、镉(II)、铅(II)和铜以及与汞量相当的碘离子不干扰测定。如果采用作者设计的蒸馏汞的装置进行分离,不但比较简便,而且有可能用于岩石矿物中微量汞的测定。

7. 锰(II)的测定^[31]

锰(II)和卟啉类化合物反应很慢。Ishii等人的方法是基于在咪唑促进下,锰(II)比较迅速(5分钟)地取代Cd(II)-T(4-CP)P络合物中的镉离子建立起来的。取代后生成的Mn(II)-T(4-CP)P络合物中的锰(II)在室温下迅速被溶液中的溶解氧化到锰(III)。Mn(III)-T(4-CP)P络合物在470毫微米周围存在Soret谱带,能够和镉络合物的谱带(在433毫微米周围)分开,因此可以进行锰的光度测定。这种取代反应正在开始研究,有希望借此扩大水溶性卟啉的应用范围。

参 考 文 献

1. E. A. Braude, J. Chem. Soc., 379 (1950).
2. 邓新鉴译, 国外化学, 第二集, 70 (1979).
3. A. D. Adler, J. Org. Chem., 32, 476 (1968).
4. R. F. Pesternack et al., J. Amer. Chem. Soc., 94, 4511 (1972).
5. E. B. Fleischer et al., J. Amer. chem. Soc., 93, 3162 (1971).
6. 王伟莉等, 分析化学, 4, 310 (1980).
7. F. R. Longo et al. J. Heterocycl. Chem., 6, 927 (1969).
8. H. Ishii et al., Talanta, 24, 417 (1977).
9. P. Hambright et al., Inorg. Chem., 9, 1957 (1970).
10. M. Krishnamurthy, Indian J. Chem., 15, 13, 964 (1977).
11. J. Itoh et al., Anal. Chim. Acta, 74, 53 (1975).
12. H. Ishii et al., Anal. Chim. Acta, 101, 423 (1978).
13. 五十岚淑郎等, 分析化学(日), 28, 449 (1979).
14. 石井一等, 日本化学会志, 5, 685 (1978).
15. 石井一, 高英昌, 分析化学(日), 28, 473 (1979).
16. H. watanabe et al., Talanta, 28, 774 (1981).
17. 渡道宽人, 分析化学(日), 31, 471 (1982).
18. 杨克让等, 高等学校化学学报, 3(2), 188 (1982).
19. 石井一等, 分析化学(日), 29, 276 (1980).
20. 五十岚淑郎等, 日本化学会志, 2, 212 (1978).
21. 高英昌等, 日本化学会志, 5, 591 (1979).
22. 付军, 童沈阳, 分析化学, 9(1), 68 (1981).
23. 五十岚淑郎等, 分析化学(日), 27(1), 66 (1978).
24. 石井一等, 日本化学会志, 3, 390 (1978).
25. 赵志杰, 童沈阳, 分析化学, 9(3), 322 (1981).
26. 伊藤纯一等, 分析化学(日), 25(10), 781 (1976).
27. 樊杰, 童沈阳, 分析化学, 8(4), 310 (1980).
28. 青村和夫等, 日本化学会志, 5, 602 (1979).
29. 野村俊明等, 分析化学(日), 28(6), 377 (1979).
30. M. Tabata et al., Anal. Letters, 13(A6), 427 (1980).
31. H. Ishii et al., Anal. Chim. Acta, 136, 347 (1982).

THE PRESENT SITUATION OF SUPERHIGH-SENSITIVE SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS

Huang Rong-ji Zhang Da-sheng

This review describes mainly the present situation of superhigh sensitive chromogenic agents (pay particular attention to water soluble Porphyrin) and their reactions.