

一种水溶性 Pb^{2+} 探针的制备及应用研究

康 裕 李 淼 段中余*

(河北工业大学化工学院,天津 300130)

摘 要 以乙酰丙酮、乙二胺和 *N*-甲基咪唑为原料经醛胺缩合、溴代等合成了单氮杂芳环修饰的水溶性化合物 L,通过核磁氢谱、核磁碳谱和红外光谱等手段对其进行表征。利用紫外吸收光谱研究了 L 与金属离子(Na^+ 、 K^+ 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+})的配位性能。考察了 L 与 Pb^{2+} 的化学配位比以及检出限,并探讨了溶剂、时间和 pH 对 L 识别 Pb^{2+} 性能的影响。结果表明:L 的纯水溶液,加入 Pb^{2+} 30min 后,L 可以快速地与 Pb^{2+} 发生 1:1 配位,检出限为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。在误差允许范围内,L 用于模拟实际样品中 Pb^{2+} 的分析检测,是一种在有机体系和水体中均可较快速、选择性识别 Pb^{2+} 的化学探针。

关键词 Salen 配体,水溶性,化学探针,金属离子识别

Preparation and application of a water-soluble Pb^{2+} probe

Kang Yu Li Miao Duan Zhongyu

(School of chemical engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

Abstract The water-soluble compound L modified by mono-nitrogen heterocyclic ring was synthesized from acetylacetone, ethylenediamine and *N*-methylimidazole by aldehyde-amine condensation and bromide reaction, and characterized by $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and FT-IR. The coordination properties of L with metal cations (Na^+ , K^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) were studied by UV absorption spectroscopy. The chemical coordination ratio of L and Pb^{2+} and detection limit were investigated, and the effects of solvent, time and pH value on the recognition properties of L to Pb^{2+} were discussed. The results showed that aqueous solution of L can quickly coordinated with Pb^{2+} in a stoichiometric ratio of 1:1 after 30 minutes, and UV absorption intensity after L and Pb^{2+} coordination decreased significantly. The detection limit was $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. In the allowable range of error, L can be used to detect Pb^{2+} of actual samples. In a word, L is a kind of chemical probe which can be used to identify Pb^{2+} selectively in organic system and water system.

Key words salen ligand, water solubility, chemical probe, metal cation recognition

随着工业飞速发展与城市不断扩建,重金属不可避免地应用于各个领域,重金属污染极大危害着人类身体健康和自然生态环境。其中,铅是一种土壤和水体中常见的有毒重金属,一旦进入人体体内,能够使人体体内蛋白质变性,影响人体细胞的正常代谢,对人体产生极大的毒害^[1-3]。常见的 Pb^{2+} 检测方法有原子吸收光谱法^[4-5]、原子发射光谱法^[6]、电感耦合等离子体质谱法^[7-8]、紫外-可见分光光度法^[9]、伏安法^[10],尽管这些方法有一定的优点,但是存在一定的局限性,例如仪器设备昂贵、预处理繁杂或需要熟练的操作技巧等。因此,设计一种高灵

敏、高选择性检测 Pb^{2+} 的方法具有十分重要的意义。

化学传感材料是一种新兴的检测手段,Salen 类配体具有结构特殊、合成方法简单和独特的光学性质等优点成为最受欢迎的化学传感材料之一^[11-12]。Salen 类配体主要是通过二胺和芳香醛或者酮类化合物缩合而成^[13],由于包含 —C=N— 结构具有优异的配位能力^[14],通过添加不同的修饰基团或改变链接基团可以改变 Salen 类配体的性质和极性,得到具有独特光、电、磁性的 Salen 类配体,大大扩展 Salen 类配体的应用范围^[15]。Salen 类配体通常不具有水溶性或水溶性较小,制约了其在分析

基金项目:国家自然科学基金(51473045)

作者简介:康裕(1990-),男,硕士研究生,主要研究方向为精细化学品合成。

联系人:段中余。

化学方面的应用,而通过一些极性较强的基团进行修饰,能够改变 Salen 配体的极性,进而影响其水溶性。本课题组以乙酰丙酮和乙二胺为原料合成了 Salen 配体,通过 *N*-甲基咪唑进行修饰得到一种水溶性 Salen 配体 L(图 1),通过紫外吸收光谱考察其与 Pb^{2+} 等过渡金属离子的配位性能。

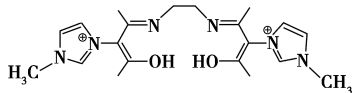


图 1 L 的结构图

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酰丙酮、乙二胺、NBS、乙醇、正戊烷、三氯甲烷,天津市福晨化学试剂厂;*N*-甲基咪唑,阿拉丁试剂有限公司;所用试剂均为分析纯,除非特殊说明,未经纯化直接使用;二氯甲烷、四氢呋喃和乙腈使用前经干燥处理。

核磁共振仪(^1H -NMR/ ^{13}C -NMR, Bruker AV 400 型,内标 TMS,溶剂 CDCl_3)、红外光谱仪(FT-IR, Bruker Vector-22 型),德国布鲁克公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV1901PC 型),上海凤凰光学仪器有限公司。

1.2 实验方法

以乙酰丙酮和乙二胺为原料合成 Salen 配体,通过 *N*-甲基咪唑修饰得到水溶性 Salen 配体 L,其合成路线见图 2,其中 C_1 和 C_2 的合成根据文献[16]进行制备。

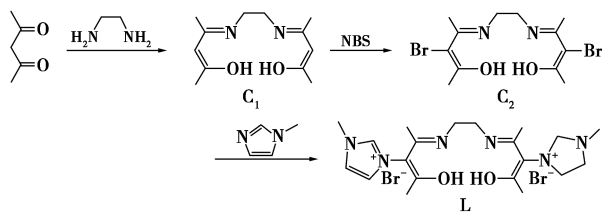


图 2 L 的合成路线图

称取 7.6481g(0.02mol) C_2 放入圆底烧瓶中,将 16.42g(0.2mol) *N*-甲基咪唑溶于乙醇中,然后逐滴加入圆底烧瓶。35℃下搅拌反应一段时间后,溶液由淡黄色逐渐变为黄色,反应 48h,旋蒸,得浅黄色固体,在乙腈中重结晶,得浅黄色晶体。产率:32.1%(wt,质量分数,下同)。m. p.:174~175.1℃。

^1H -NMR(400MHz, CDCl_3 , δ : $\times 10^{-6}$): δ = 11.35(s, 2H), 9.10(d, 4H), 8.82(t, 2H), 8.31(t, 4H), 3.65(t, 4H), 1.76(s, 6H), 1.71(s, 6H)。

^{13}C -NMR(100MHz, CDCl_3 , δ : $\times 10^{-6}$): δ = 10.40, 25.39, 39.20, 43.12, 118.20, 128.11, 146.70, 148.90, 162.11, 188.70。

FT-IR: 波数(cm^{-1}): 3434, 3026, 2426, 1621, 1587, 1468, 1384, 1304, 1264, 1224, 1080, 1049, 1021, 961, 839, 794, 733, 700, 635, 460 cm^{-1} 。

1.3 UV-Vis 测试

配制 5.0×10^{-3} mol/L 的 L 水溶液,客体金属离子(Na^+ , K^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+}) 5.0×10^{-3} mol/L 的醋酸盐溶液。通过移液枪移取配体 L 的水溶液 100 μL 、不同金属离子的醋酸盐水溶液 100 μL 于 100mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度线,此时金属离子的浓度与配体 L 浓度比为 1:1,静置。混合均匀后在超声波中超声 15min,放置过夜,室温下测试 UV-Vis 谱图。

2 结果与讨论

2.1 UV-Vis 分析

在水溶液中测试 L(0.025mmol/L)与不同金属离子(Na^+ , K^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+}) (0.025mmol/L) 配位前后的 UV-Vis 变化情况,结果见图 3。

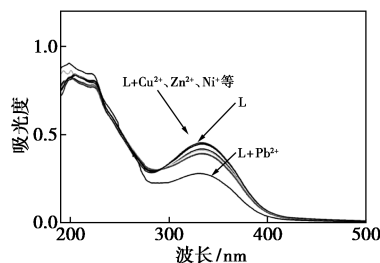


图 3 Salen 配体 L 与不同金属离子的 UV-Vis 谱图

由图可知, L 在 340nm 处出现的吸收峰是由整个共轭分子内电荷转移引起的。只有 Pb^{2+} 与配体 L 配位后, 340nm 处吸收峰蓝移(4nm)且吸收强度明显减弱, 原因是 Pb^{2+} 与配体 L 中的 N、O 配位后形成较强配位, 阻止 L 的质子转移过程, 而加其它离子后的变化不显著。因此, Salen 配体 L 对 Pb^{2+} 具有较强的选择性识别能力。

通过紫外光谱滴定法定量考察 L 对 Pb^{2+} 的识别能力, 结果见图 4。

由图可知, 随着 Pb^{2+} 浓度逐渐增大, 210nm 处吸收强度逐渐增强, 340nm 处吸收强度逐渐减弱, 并伴随一定程度蓝移, 但 L 与其它离子的配位由于光谱变化较小, 从而进一步证实配体 L 与 Pb^{2+} 之间配位作用较强, 对 Pb^{2+} 具有选择性识别作用。

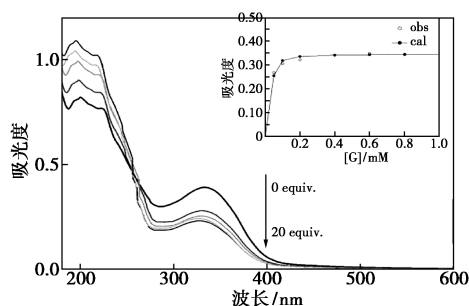


图 4 L(0.025mmol/L)与 Pb^{2+} 的紫外滴定光谱图及曲线拟合结果图(插图)

2.2 L 与 Pb^{2+} 的配位比

为确定 L 和 Pb^{2+} 之间的配位比,采用等物质的量连续变化法(Job's Plot),绘制 L($0 \sim 1.0 \times 10^{-6}$ mol/L)与 Pb^{2+} ($0 \sim 1.0 \times 10^{-6}$ mol/L)的络合曲线,结果见图 5。由图可知,该曲线在摩尔分数为 0.5 处出现最大值,说明 L 与 Pb^{2+} 为 1:1 配位。

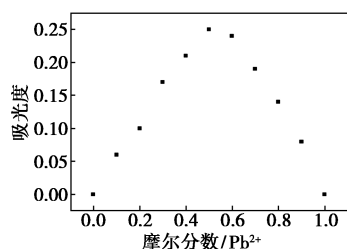


图 5 L 与 Pb^{2+} 的 Job's 曲线图

2.3 L 对 Pb^{2+} 检测限的计算

根据文献[17]报道的方法进行 L 对 Pb^{2+} 检测限的计算,结果见图 6,设定其横坐标为 $\log[\text{Pb}^{2+}]$,纵坐标为 $(A - A_{\min}) / (A_{\max} - A_{\min})$ 。由图可知,得到一条线性良好的直线 $Y = 0.91478X + 3.92639$ (相关系数 $R = 0.99798$),当 $Y = 0$ 时, $X = 5 \times 10^{-5}$ mol/L,即为配体 L 对 Pb^{2+} 的检测限。因此, L 能够检测水溶液中较低浓度的 Pb^{2+} ,具有一定的应用价值。

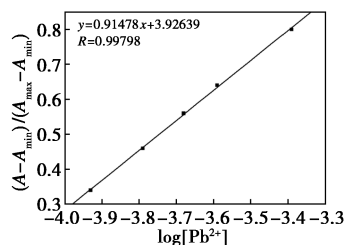


图 6 $(A - A_{\min}) / (A_{\max} - A_{\min})$ 对 $\log[\text{Pb}^{2+}]$ 的线性关系图

2.4 各因素对 L 识别 Pb^{2+} 的影响

2.4.1 pH

Salen 配体中含有氮孤对电子,酸性越强,Salen

配体在溶剂中质子化现象越严重。测试体系 L 及 L-Pb^{2+} 在不同 pH 下,340nm 处的紫外吸收强度,结果见图 7。由图可知,在 $\text{pH} = 5$ 以后,单一 L 体系的紫外吸收光强度几乎不变,这说明该种探针可以在近生物条件下,通过改变 pH 来研究其与金属离子的结合,更具有实际意义。当 $\text{pH} < 5$ 时, L 的紫外吸收光强度有所下降,当 $\text{pH} > 8.0$ 时, L 的紫外吸收光强度上升。但 L-Pb^{2+} 曲线则表明 $\text{pH} < 10$ 时会发生猝灭现象,紫外吸收强度下降, $\text{pH} > 8$ 猝灭作用逐渐减小,原因可能是碱性条件下,生成部分氢氧化铅,不利于 Pb^{2+} 的检测。因此选择 $\text{pH} = 7$ 为最佳实验条件。

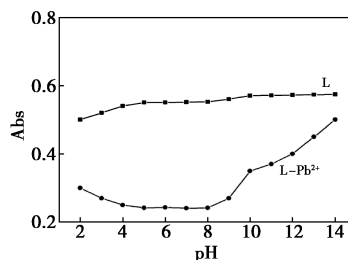


图 7 pH 对 L 识别 Pb^{2+} 的影响

2.4.2 时间

对 L 水溶液中加入 Pb^{2+} 后的混合液充分震荡,在不同时间点下,测得 340nm 处紫外吸收光谱强度,结果见图 8。由图可知,随着时间的增加,340nm 处吸收光强度变化逐渐趋于平稳,30min 后吸收光强度不再发生变化,即 30min 内, L 已与 Pb^{2+} 充分反应,配位完全,所以最佳静置时间应在 30min 以上。

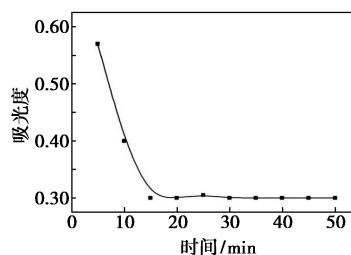
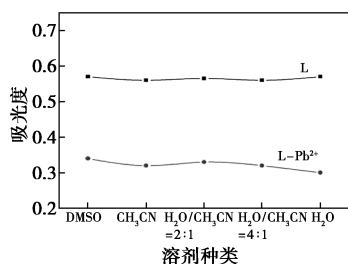


图 8 时间对 L 识别 Pb^{2+} 的影响

2.4.3 溶剂种类

测试 L 及 L-Pb^{2+} 在不同溶剂(DMSO, CH_3CN , $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN} = 2:1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN} = 4:1$, H_2O)中,340nm 处的紫外吸收强度,并绘图,结果见图 9。由图可知,在不同溶剂中, L 及 L-Pb^{2+} 的紫外吸收强度变化不显著,说明 L 对 Pb^{2+} 的识别并不局限于水体系,同样适用于有机溶剂中,从而为其更广泛的应用提供了可能。

图 9 溶剂种类对 L 识别 Pb^{2+} 的影响

2.5 L 模拟实际样品的分析检测

在含有 L 的水溶液中,加入 Pb^{2+} 30min 后,配体 L 与 Pb^{2+} 发生配位,即本实验设计的传感器是一种即时传感器,通过紫外吸收光谱可以识别 Pb^{2+} 。

向废水中加入少量 Pb^{2+} 模拟工厂中排出的废水,使 L 浓度达到 0.025mmol/L ,运用紫外吸收光谱对水样进行分析,结果见表 1。由表可知,在误差允许范围内,L 可用于模拟实际样品的分析检测。

表 1 模拟实际样品的测定分析

Pb^{2+} 浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	实际测定平均值/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	标准偏 差/%	理论紫外 光强度	实际紫外 光强度
5×10^{-3}	5.1×10^{-3}	0.12	0.20	0.22
5×10^{-4}	4.8×10^{-4}	0.21	0.25	0.28
5×10^{-5}	5.2×10^{-5}	0.18	0.40	0.38

3 结论

咪唑环修饰的水溶性化合物 L,简便易得,30min 即可与 Pb^{2+} 以 1:1 的化学计量数有效配位,且配位后紫外吸收强度明显降低,其检出限可达 $5\times 10^{-5}\text{mol/L}$,是一种在有机体系和水体系中均可较快速、选择性识别 Pb^{2+} 的化学探针,有望应用于实际样品的分析检测。

参考文献

- [1] Zhu Y, Yu H, Wang J, et al. Heavy metal accumulations of 24 asparagus bean cultivars grown in soil contaminated with Cd alone and with multiple metals (Cd, Pb, and Zn)[J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(3): 1045-1052.
- [2] Edding M, Tala F. Copper transfer and influence on a marine food chain[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1996, 57(4): 617-624.
- [3] Webster E A, Murphy A J, Chudek J A, et al. Metabolism-independent binding of toxic metals by ulva lactuca; cadmium binds to oxygen-containing groups, as determined by NMR [J]. Biometals, 1997, 10(2): 105-117.
- [4] Tuzen M, Çıtak D, Mendil D, et al. Arsenic speciation in natu-

ral water samples by coprecipitation-hydride generation atomic absorption spectrometry combination[J]. Talanta, 2009, 78(1): 52-56.

- [5] Soares M E, Pereira J A, Bastos M L. Validation of a method to quantify copper and other metals in olive fruit by ETAAS. Application to the residual metal control after olive tree treatments with different copper formulations[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(11): 3923-3928.
- [6] Meche A, Martins M C, Lofrano B E S N, et al. Determination of heavy metals by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry in fish from the Piracicaba River in Southern Brazil[J]. Microchemical Journal, 2010, 94(2): 171-174.
- [7] 姜旭, 陈晓霞. 电感耦合等离子体质谱法快速检测水中金属离子[J]. 中国科技博览, 2009(9): 44-44.
- [8] 杭雅娟, 王军, 李世雨, 等. 电感耦合等离子体-质谱法测定番茄酱中多种重金属元素含量[J]. 现代仪器与医疗, 2011(5): 84-86.
- [9] Liu J, Lu Y. A colorimetric lead biosensor using DNAzyme-directed assembly of gold nanoparticles [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(22): 6642-6643.
- [10] Xiao Y, Rowe A A, Plaxco K W. Electrochemical detection of parts-per-billion lead via an electrode-bound DNAzyme assembly[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(2): 262-263.
- [11] Mahmoudi M H, Beitollahi H, Tajik S, et al. Fabrication of novel TiO_2 nanoparticles/Mn(III) salen doped carbon paste electrode; application as electrochemical sensor for the determination of hydrazine in the presence of phenol[J]. Environ Monit Assess, 2015, 187(7): 407.
- [12] Rezaeian K, Khanmohammadi H, Arab V. Rational design of a novel azoimine appended maleonitrile-based salen chemosensor for rapid naked-eye detection of copper(III) ion in aqueous media[J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2015, 151: 848-853.
- [13] Xie J, Man W L, Wong C Y, et al. Four-electron oxidation of phenols to *p*-benzoquinone imines by a (salen) ruthenium(VI) nitrido complex[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(18): 5817-5820.
- [14] Clegg W, Harrington R W, North M, et al. Cyclic carbonate synthesis catalysed by bimetallic aluminium-salen complexes [J]. Chemistry-A European Journal, 2010, 16(23): 6828-6843.
- [15] Yan P F, Lin P H, Habib F, et al. Planar tetranuclear Dy(III) single-molecule magnet and its Sm(III), Gd(III), and Tb(III) analogues encapsulated by salen-type and β -diketonate ligands [J]. Inorganic Chemistry, 2011, 50(15): 7059-7065.
- [16] 康裕, 李森, 黄杰, 等. 稠氮杂芳环修饰的 Salen 配体合成及离子识别性能研究[J]. 化学试剂, 2018, 40(7): 664-667.
- [17] Tang Lijun, Dai Xin, Zhong Keli, et al. A novel 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole derived fluorescent sensor for highly selective and ratiometric recognition of Zn^{2+} in water through switching on ESIPT[J]. Sens Actuat B Chem, 2014, 203(1): 557-564.

收稿日期: 2018-09-04