

• 监测技术 •

巯基葡聚糖凝胶分离富集二溴邻硝基偶氮胂 分光光度法测定汞 (II)

张秋荣, 陈文宾, 陈碧珠, 林艳, 许兴友, 马卫兴
(淮海工学院化学工程系, 江苏 连云港 222005)

摘要: 研究了溴代十六烷基吡啶、正丁醇、正庚烷和水自制微乳溶液介质中, 汞 (II) 与二溴邻硝基偶氮胂的显色反应, 采用巯基葡聚糖凝胶分离共存离子并富集汞 (II), 建立了分光光度法测定微量汞 (II) 的新方法。在 pH 值为 6.00 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中, 汞 (II) 与试剂形成紫红色络合物, 其最大吸收峰位于 530 nm 波长处, 表观摩尔吸光系数 ϵ 为 $3.3 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。在显色液中汞 (II) 质量浓度在 $8.00 \mu\text{g}/\text{L} \sim 600 \mu\text{g}/\text{L}$ 范围内符合比尔定律, 检出限为 $0.003 \text{ mg}/\text{L}$ 。水、牛奶、化妆品测定的 RSD 为 1.4% ~ 6.1%, 加标回收率为 96.8% ~ 105%。

关键词: 汞 (II); 巯基葡聚糖凝胶; 二溴邻硝基偶氮胂; 分光光度法

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2009)01-0018-04

Determination for Mercury (II) by Dibromo-o-nitro-arsenazo Spectrophotometry with Separation and Concentration of Sulphydryl Dextran Gel

ZHANG Qiu-rong CHEN Wen-bin CHEN Bizhu LIN Yan XU Xing-you MA Weixing

(Department of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang, Jiangsu 222005, China)

Abstract The color reaction of Dibromo-o-nitro-arsenazo with $\text{Hg}(\text{II})$ was studied in the solution of microemulsion CPB, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, C_7H_{14} and H_2O . A new method was established for trace $\text{Hg}(\text{II})$ determination by spectrophotometry with separation of co-ions and concentration of Sulphydryl Dextran Gel. In the pH 6.00 buffer of HAc-NaAc , the reagent reacted with $\text{Hg}(\text{II})$ to form a purple complex. The maximum absorption wavelength located at 530 nm and apparent molar absorptivity ϵ was $3.3 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. In the colorful solution Beer's law was obeyed in the range of $8.00 \mu\text{g}/\text{L} \sim 600 \mu\text{g}/\text{L}$ for $\text{Hg}(\text{II})$ and the detection limit was $0.003 \text{ mg}/\text{L}$. The sample RSDs of water, milk, cosmetics were 1.4% ~ 6.1%, and recoveries were from 96.8% to 105%.

Key words Mercury (II); Sulphydryl dextran gel; Dibromo-o-nitro-arsenazo; Spectrophotometry

环境和生物中微量汞及其部分化合物属于剧毒物质, 是具有生物毒性的重金属, 在人体中过量积累会导致各种疾病的发生, 是环境、食品、药物等的重要检测对象之一。汞目前的测定方法主要有原子荧光法^[1]、原子发射光谱法^[2]、原子吸收法^[3]、分光光度法等, 其中分光光度法一般以噻唑^[4]、双硫脲^[5]、硫脲^[6]、邻苯二酚紫^[7]、若丹宁^[8]、三氮烯^[9]作为显色剂。二溴邻硝基偶氮胂 (DBONAA) 是一种新的变色酸偶氮胂试剂, 由于将硝基引入分子结构中偶氮基团的邻位, 使试剂的灵敏度增加, 选择性也得到显著提高, 有利于参与

形成金属配合物, 已应用于稀土元素钆^[10-11]和贵金属铂、钯^[12-13]的测定, 对重金属的研究尚未见报道。今系统研究了 DBONAA 测定汞 (II) 的显色条件, 采用巯基葡聚糖凝胶 (SDG) 分离样品中的共存

收稿日期: 2008-07-08 修订日期: 2008-10-17

基金项目: 教育部重点实验室开放基金资助项目 (CPEUKF06-04); 江苏省海洋生物技术重点建设实验室基金资助项目 (2005HS001, 2005HS01Q, 2006HS020); 江苏省高等学校大学生实践创新训练计划基金资助项目 (2008603); 淮海工学院自然科学基金资助项目 (Z2006001)

作者简介: 张秋荣 (1971-), 女, 江苏泰州人, 副教授, 硕士, 从事环境监测、化工环保教学与研究工作。

离子并富集汞,在微乳液介质中测定,方法灵敏度高,结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

UNICO WFJ 7200 型分光光度计,上海第五分析仪器厂; pH-3C 型酸度计,上海精科雷磁有限公司。

1.0 g/L 汞(II)标准储备液:称取 0.1000 g 金属汞于 250 mL 烧杯中,加 50% 硝酸溶液 20 mL ~ 30 mL,放入通风橱中慢慢加热使其分解,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,使用时稀释至 1.00 mg/L; 4.68×10^{-4} mol/L DBONAA 溶液:称取 0.1000 g DBONAA 于 250 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀,避光冷藏;乙酸-乙酸钠(HAc-NaAc)缓冲溶液(pH 值为 6.00):取 1.0 mL 0.1 mol/L 乙酸和 16.0 mL 0.1 mol/L 乙酸钠混合配制,用酸度计校正;溴代十六烷基吡啶(CPB)微乳液:按 $m(\text{CPB}):m(\text{正丁醇}):m(\text{正庚烷}):m(\text{水}) = 1:1:1:97$ 混合配制而成;以上试剂均为分析纯;试验用水为二次蒸馏水。

1.2 试验方法

移取 4.0 mL 1.00 mg/L 汞(II)标准工作液于 10 mL 比色管中,依次加入 1.0 mL HAc-NaAc 缓冲溶液、1.0 mL CPB 微乳液、0.8 mL DBONAA 溶液,定容并摇匀。10 min 后,用 1 cm 比色皿,于 530 nm 处,以试剂空白为参比,测定溶液吸光值。

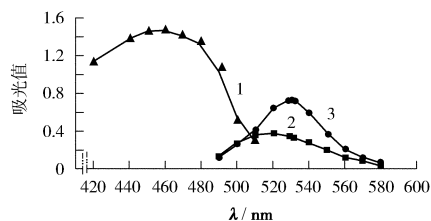
2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

按试验方法,在不同波长下测定试剂及络合物吸收光谱曲线,见图 1。试剂空白最大吸收波长为 460 nm,二元体系最大吸收波长为 520 nm,微乳液体系最大吸收波长为 530 nm,与试剂空白相比对比度达 70 nm,与二元体系相比红移了 10 nm,灵敏度显著提高。可能是在微乳液体系中汞(II)与 DBONAA 形成络阴离子,与阳离子表面活性剂 CPB 形成多元微乳络合物,同时由于在微乳液介质中测定,与胶束体系相比具有超低的界面张力和很高的增溶能力,使灵敏度增大,吸收峰红移。该试验选择 530 nm 作为测定波长。

2.2 体系酸度的影响

试验了 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl} / \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{NaOH}$,



1—试剂空白/水; 2—4.0 μg 汞(II)-DBONAA/试剂空白;
3—4 μg 汞(II)-CPB 微乳液-DBONAA/试剂空白。

图 1 吸收光谱曲线

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{HCl} / \text{Na}_2\text{SO}_3, \text{NaOH}, \text{HAc} - \text{NaAc}, \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{NaOH}, \text{HCl} / \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4$ 介质对体系的影响,以 HAc-NaAc 溶液最适宜。当溶液 pH 值为 5.30 ~ 6.20 时,体系吸光值达最大且稳定,该试验选择 HAc-NaAc 溶液 pH 值为 6.00。改变缓冲溶液的加入体积,在 0.9 mL ~ 1.4 mL 范围内,均能达到控制酸度的目的,该试验选择加入 1.0 mL。

2.3 显色剂加入体积的影响

显色剂加入体积在 0.8 mL ~ 1.4 mL 范围内,体系吸光值达最大且稳定,该试验选择加入 0.8 mL。

2.4 表面活性剂的种类与加入体积

试验了不同类型的表面活性剂如 OR-Trión X-100 β-环糊精、聚乙烯醇、吐温-80 吐温-60 吐温-20 SDBS、SLS、CPB、CPC、CTMAB 微乳、CTMAB、OP 微乳、CTMAB-OP 微乳、CPB-OP 微乳、CPB 微乳对体系的影响,以 CPB 微乳液的稳定性和灵敏度较好。其加入体积在 0.8 mL ~ 1.4 mL 范围内,体系吸光值达最大且稳定,该试验选择加入 1.0 mL。

2.5 试剂加入顺序的影响及显色时间和络合物的稳定性

改变试剂加入顺序,测定试液的吸光值,结果发现试剂加入顺序对吸光值影响较大,按该方法顺序加入最佳。测定不同时间下体系的吸光值,结果表明,体系在室温下即可显色完全,一般在显色后 10 min 可达到最大吸光值,并可稳定 8 h。

2.6 络合物组成

用摩尔比法、连续变化法测定络合物的组成为 $n[\text{汞(II)}]:n[\text{DBONAA}] = 1:2$

2.7 共存离子的影响

用该方法测定 4.0 mg 汞(II),当相对误差 ≤ ±3% 时,以下共存离子允许质量(以 mg 计)分别

为: K^+ (7 000); Na^+ (6 000); Fe^{2+} 、柠檬酸根 (800); 酒石酸根 (600); Ca^{2+} (500); Mg^{2+} (450); Ba^{2+} (55); $Au(III)$ (30); Mn^{2+} (20); Co^{2+} (18); $Ti(IV)$ 、 Zn^{2+} (15); $Cr(VI)$ 、 Ge^{2+} 、 $Pt(IV)$ 、 $Sn(IV)$ (10); $V(V)$ 、 $Rh(III)$ 、 Pt^{2+} (8); $Os(III)$ 、 $In(III)$ (7); $Fe(III)$ 、 $Bi(III)$ 、 Pd^{2+} (6); $W(III)$ (5); Cd^{2+} (4); Pb^{2+} 、 $Mo(VI)$ (3 5); $Ru(III)$ 、 $Zr(IV)$ (2); $Sb(III)$ (1 5); Ag^+ (1); $Al(III)$ 、 Ni^{2+} (0 5); Cu^{2+} (< 0.1)。常见的 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 Ac^- 、 Br^- 等均不干扰测定。用 2 mL 10 g/L 抗坏血酸溶液可掩蔽 0 8 mg Fe^{3+} 的干扰, 共存量低的离子可用焦磷酸钠和氟化钠掩蔽。如果离子干扰严重, 则将试液通过 SDG 柱吸附, 常见的共存离子 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等不被吸附, 而 Cu^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Hg^{2+} 同时被定量吸附。采用 4 mol/L 盐酸溶液可将 Sn^{4+} 洗脱, 再用 6 mol/L 盐酸溶液将 Cu^{2+} 洗脱, 弃去洗脱液, 最后用 5 mL 被氯化钠饱和的 8 mol/L 盐酸溶液将 Hg^{2+} 洗脱后测定, 从而达到分离干扰离子的目的。

2.8 工作曲线与检出限

于一系列 10 mL 比色管中, 依次加入一定量的汞(II)标准工作液显色测定, 在 8 00 $\mu g/L$ ~ 600 $\mu g/L$ 范围内符合比尔定律。回归方程为: $A = 0.1476\rho + 0.0068$ 相关系数 $r = 0.9997$, 表观摩尔吸光系数 ϵ 为 $3.3 \times 10^5 L/(mol \cdot cm)$ 。

对一份样品平行测定 10 次, 根据 $3s_K$ 计算方法检出限为 0.003 mg/L。

2.9 样品测定

2.9.1 水样

按文献 [14] 移取适量水样于 500 mL 具塞锥形瓶中, 加入 10 mL 硫酸和 2.5 mL 硝酸, 混匀。加入 20 mL 高锰酸钾溶液使样液在 15 min 内维持深紫色, 再加入 8 mL 50 g/L 过硫酸铵溶液, 水浴加热 2 h 控制温度为 95 $^{\circ}C$, 冷却至 45 $^{\circ}C$ 后, 逐滴加入 100 g/L 盐酸羟胺溶液至高锰酸钾和二氧化锰褪色, 开塞放置 10 min, 此时样液体积应保持在 250 mL 以上。加入乙酸钠使其浓度为 0.1 mol/L, 用稀氢氧化钠溶液和盐酸溶液调至 pH 值为 2。以 5 mL/min 流量通过 SDG 吸附柱, 用 6 mL 6 mol/L 盐酸溶液洗脱干扰离子, 弃去洗脱液, 再用 5 mL 被氯化钠饱和的 8 mol/L 盐酸溶液洗脱吸附柱上的汞(II), 定容后用该方法显色测定, 同时作精密度与加标回收试验, 并与冷原子吸收光谱法(AAS)测定结果相比较, 结果见表 1。

2.9.2 牛奶样品

取纯牛奶 10.0 mL 于烧瓶中, 加入几粒玻璃珠, 装上冷凝管, 由管口加入 10 mL 浓硝酸和 10 mL 浓硫酸, 振摇数次, 小火加热, 至有泡沫产生时停止加热。待反应平息后继续加热, 保持消化液沸腾, 回流 2 h 待溶液澄清透明后停止加热, 冷却, 缓慢加入 10 mL 200 g/L 盐酸羟胺溶液, 继续加热回流 10 min 以分解剩余硝酸。冷却后用少量水冲洗冷凝管, 取下烧瓶, 消化液经滤纸过滤到 100 mL 容量瓶中, 通过 SDG 吸附柱, 用水稀释至刻度, 摇匀后用该方法显色测定, 同时作精密度与加标回收试验, 并与 AAS 法测定结果相比较, 结果见表 1。

表 1 水样和牛奶样品测定结果 ($n = 6$)

样品	该方法测定值						测定均值 $\rho/(\mu g \cdot L^{-1})$	AAS 法测定值 $\rho/(\mu g \cdot L^{-1})$	RSD /%	加标量 $m/\mu g$	回收率 /%
	103	105	106	108	108	111					
河水	103	105	106	108	108	111	107	111	2.6	1.0	98.5
生活废水	91.0	92.0	94.0	95.0	97.0	98.0	94.5	98.0	2.9	1.0	97.4
牛奶-1	36.0	36.0	38.0	39.0	40.0	42.0	38.5	41.0	6.1	1.0	104
牛奶-2	34.0	35.0	36.0	38.0	38.0	39.0	36.7	40.0	5.4	1.0	105

2.9.3 化妆品样品

称取约 0.50 g 混匀的化妆品样品, 置于聚四氟乙烯内胆中, 若样品中含较多乙醇等溶剂, 则应预先于水浴上将其挥发。加入 5 mL 混合酸, 加盖密闭, 放入不锈钢筒体内, 于烘箱中 140 $^{\circ}C$ 烘烤

4 h, 冷却后取出, 放置 1 h 后, 用蒸馏水溶解定容至 50.0 mL, 用该方法显色测定, 同时作精密度与加标回收试验, 并与 AAS 法测定结果相比较, 结果见表 2。

表 2 化妆品样品测定结果 ($n = 6$)

样品	该方法测定值						测定均值 $w / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	AAS法测定值 $w / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD %	加标量 $m / \mu\text{g}$	回收率 %
	0 153	0 155	0 156	0 158	0 160	0 162					
护发素	0 153	0 155	0 156	0 158	0 160	0 162	0.157	0.161	2.1	1.0	97.8
粉饼	0 223	0 225	0 227	0 228	0 230	0 232	0.228	0.223	1.4	1.0	96.8

3 结语

采用 DBONAA 分光光度法测定汞 (II), 不仅拓宽了变色酸偶氮类试剂在金属测定中的应用, 而且该体系采用 SDG 分离样品中的共存离子并富集汞, 在微乳液介质中测定, 提高了方法选择性和灵敏度, 是目前国内外报道的测定汞的超高灵敏体系之一。将该方法用于水、牛奶、化妆品中微量汞的测定, 与冷原子吸收光谱法的测定结果相吻合, 且等量存在的常见离子包括很多贵金属离子均不干扰测定。

[参考文献]

- [1] 陈素兰, 陈卫兵. 双道原子荧光法测定土壤中砷和汞 [J]. 环境监测管理与技术, 1999, 11(2): 30-31
- [2] 翟翠萍, 张海峰, 陈佩玲, 等. 冷凝回流消解-双向视电耦合等离子体原子发射光谱法测定电子电气产品铜合金中铅、镉、铬和汞 [J]. 冶金分析, 2007, 27(7): 42-45
- [3] 赵延庆. 微型氧化物发生装置在冷原子吸收分光光度法测汞中的应用 [J]. 岩矿测试, 2008, 27(1): 69-73
- [4] 邹欣平. 新试剂 2-对亚氨基偶氮苯噻唑与汞的显色反应及其应用研究 [J]. 湖北师范学院学报 (自然科学版), 2001, 23(10): 28-30
- [5] 李松, 黎国兰. 双硫脲分光光度法测定空气中汞的改进 [J].

光谱实验室, 2005, 22(6): 1280-1283

- [6] 黄运瑞, 黄豪. N-邻甲苯基-N-(对氨基苯磺酸钠)硫脲光度法测定痕量汞 [J]. 光谱实验室, 2003, 20(60): 836-838
- [7] 陈昭国, 陈曦. 去磺化邻苯二酚紫的性能及其在汞 (II) 的光度测定中的应用 [J]. 理化检验 (化学分册), 2001, 37(11): 490-492
- [8] 吴玉萍, 王东丹, 徐照丽. 对磺酸基苯亚甲基硫代若丹宁固相萃取光度法测定烟草添加剂中的汞 [J]. 分析科学学报, 2005, 21(1): 60-62
- [9] 张春牛, 郑云法. 1-偶氮苯-3-(3-硝基-5-氯-2-吡啶)-三氮烯的合成及其与汞的显色反应 [J]. 理化检验 (化学分册), 2008, 44(2): 146-148
- [10] 李在均, 潘教麦. 新试剂偶氮胂 HCS 用于海产品中微量钼的测定 [J]. 理化检验 (化学分册), 2002, 38(2): 55-56
- [11] 潘教麦, 潘旭红. 新显色剂二溴邻硝基偶氮胂的合成及其与钼显色反应的研究 [J]. 化学试剂, 1991, 13(3): 153-155
- [12] 徐国想, 马卫兴, 周洪英, 等. 二溴邻硝基偶氮胂分光光度法测定微量钼 [J]. 冶金分析, 2007, 27(4): 55-58
- [13] 徐国想, 马卫兴, 周洪英, 等. 二溴邻硝基偶氮胂分光光度法测定微量钼 [J]. 分析实验室, 2006, 25(9): 38-40
- [14] 李艳辉, 孙吉佑, 陈文宾. 巯基葡聚糖凝胶分离富集 2-氯-4-溴苯基重氮偶氮胂苯光度法测定汞 [J]. 冶金分析, 2004, 24(5): 14-16

• 简讯 •

2009 年太湖治理目标

“确保饮用水安全, 确保太湖水质有所改善, 实现主要入湖河流劣 V 类水体数量下降, 污染物入湖总量下降和湖体富营养化指数下降。到 2009 年底, 53 个国家考核断面水质达标率达到国家考核要求; 入湖河流水质全年月均值劣 V 类的数量下降到 20% 以下; 主要污染物 COD、氨氮、总氮、总磷入湖总量比上年下降 5%。”近日召开的江苏省环保局长会议为 2009 年太湖治理描绘了新的目标。

为实现上述目标, 2009 年江苏省将建立入湖总量监测制度, 开展太湖生态安全的评估, 加强与国家重大水专项涉太课题的对接。全面实施 15 条主要入湖河流和武宜运河、苏南运河水环境综合整治规划, 重点推进漕桥河水环境综合整治示范。督促宜兴、武进全面开工建设列入规划和实施方案的项目, 力争漕桥河水质在 6 月稳定达到 V 类, 同时加强“湖泛”预警应急工作。

此外, 江苏省将继续创新治太体制机制, 全面实施太湖流域环境资源区域补偿。在太湖流域 5 市主要河流确定 30 个断面, 实行省级层面的区域补偿; 在全太湖流域各市、县逐步推行辖区范围内的区域补偿。太湖流域重点污染源将全面实行按自动监控数据核实和征收排污费, 突出污水处理厂氨氮、总磷超标排污费的征收。

摘自 www. jshb.gov.cn 2009-02-04