

催化分光加入标准法测定复杂基体水样中痕量汞的研究

刘永和, 刘南辉, 黄海燕

(邵阳学院生物与化学工程系, 湖南 邵阳 422000)

摘要: 采用催化分光标准加入法测定复杂组分水样中痕量 Hg^{2+} , 线性范围为 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mg/L} \sim 8.0 \times 10^{-2} \text{ mg/L}$, 加标回收率为 96.7% ~ 103%, 相对标准偏差为 0.2%。该方法设备简单, 操作简便可行, 灵敏度、准确度高。

关键词: 汞; 催化分光; 标准加入法; 水质; 测定

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2008)01-0015-03

Method for Determination of Trace Mercury () in Complicated Matrix Water by Catalytic Spectrophotometry with Standard Addition

LIU Yong-he, LIU Nan-hui, HUANG Hai-yan

(Department of Biology and Chemical Engineering, Shaoyang College, Shaoyang, Hunan 422000, China)

Abstract: The method was applied for determination of trace mercury () by the catalytic spectrophotometry with standard addition to eliminate matrix effect. The method has characteristics of simple equipment, easy operation, sensitive and correct. The linearity ranged from $3.0 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ to $8.0 \times 10^{-2} \text{ mg/L}$, the recovery from 96.7% to 103%, and the relative standard deviation 0.12%.

Key words: Mercury; Catalytic spectrophotometry; Standard addition; Water quality; Determination

痕量汞的常用测定方法有冷原子吸收光谱法和双硫腺分光光度法^[1]。催化分光法测定水样中痕量 Hg^{2+} 灵敏度高, 准确性好, 使用的仪器简单^[2-8], 但组成复杂的水样用催化分光法测定痕量、超痕量 Hg^{2+} 时, 样品共存组分的干扰较为突出, 严重影响结果的准确性, 使方法的应用受到局限。为使方法适合检测废水、矿泉水等组成复杂、浓度各异的水样, 现采用催化分光标准加入法^[9], 研究其对实际样品的检测结果。

溶液: $c\{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\} = 0.01 \text{ mol/L}$ (用时新配); 邻二氮菲 (o-phen) 溶液: $c(\text{o-phen}) = 0.01 \text{ mol/L}$; 硝酸溶液: $c(\text{HNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$; 干扰组分按常规方法分别配制氯化钠 (NaCl)、硫氰酸钾 (KCN)、硫酸铜 (CuSO_4)、硫酸锰 (MnSO_4) 和硝酸银 (AgNO_3) 等干扰组分的贮备液, 浓度均为 0.01 mol/L 。使用时逐级稀释成浓度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的干扰组分工作液。

所用试剂均为分析纯, 试验用水为二次蒸馏水。

1.2 试验方法

于 5 支刻度一致具塞的 50 mL 比色管中, 分别加入 o-phen 溶液 6.0 mL、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液 4.0 mL、 HNO_3 溶液 2.0 mL 和 0.1 mg/L 的 Hg^{2+} 工作液 1.0 mL, 然后, 依次加入不同量干扰组分工作液, 分别用二次蒸馏水稀释至刻度, 形成干扰组

收稿日期: 2007-06-13; 修订日期: 2007-11-25

作者简介: 刘永和 (1955—), 男, 湖南邵阳人, 高级工程师, 学士, 从事光学分析及生物传感技术相关研究。

1 试验

1.1 仪器与试剂

UV-2201 紫外-可见分光光度计, 日本岛津; 721 型光栅分光光度计, 上海分析仪器厂; pH S-3 酸度计, 上海分析仪器厂; 超级恒温水浴槽, 重庆实验设备厂。

Hg^{2+} 标准溶液: 用 HgCl_2 配制 (Hg^{2+}) = 0.1 g/L 的贮备液, 使用时逐级稀释成质量浓度 0.1 mg/L 的工作液; 亚铁氰化钾 { $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ }

分 (i) 浓度 (c_i) 为 Hg^{2+} 质量浓度 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ 的 0 倍、10 倍、100 倍、500 倍、1 000 倍的 Hg^{2+} 催化显色体系系列。用相同方法配制对应的非催化显色体系系列 (不含 Hg^{2+} , 其他组成对应相同)。

将上述各管溶液摇匀后,同时放入 70 °C 恒温水浴中加热 7 min,迅速取出以流水冷却至室温,终止反应。然后,倒入 2.0 cm 比色皿中,以二次蒸馏水为参比,在 508 nm 处分别测定各种不同浓度干扰组分共存时 Hg^{2+} 催化显色体系的吸光值 A 和对应的非催化显色体系溶液的吸光值 A_0 。按 $A - A_0$ 计算对应两体系的吸光值之差,由此计算不同含量共存组分时催化分光光度法测定水中痕量汞 Hg^{2+} 的相对误差。

以相同方法测定并计算干扰组分 (i) 浓度 (c_i) 为 Hg^{2+} 质量浓度 $6.4 \times 10^{-2} \text{ mg/L}$ 的 0 倍、10 倍、100 倍、500 倍、1 000 倍时催化分光光度法测定水中痕量汞 Hg^{2+} 的相对误差。

2 结果与讨论

2.1 干扰组分及对测定准确度的影响

2.1.1 单个干扰组分的影响

按试验方法,分别测定 Na^+ 、 Ag^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cl^- 、 F^- 、 CNS^- 、 SO_4^{2-} 浓度对 Hg^{2+} 质量浓度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ 和 $6.4 \times 10^{-2} \text{ mg/L}$ 时 Hg^{2+} 催化显色体系和非催化显色体系的吸光值,由 A 计算测量误差。

当 Hg^{2+} 的质量浓度为 $6.4 \times 10^{-2} \text{ mg/L}$ 时,水样中 Na^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 Pb^{2+} 、 SO_4^{2-} 等不干扰测定。而 Ag^+ 、 CNS^- 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等在一定浓度时干扰作用明显,其中, Ag^+ 尤为突出,由其引起的最大相对误差为 25.5%。可见,运用催化分光光度标准加入法测定水中痕量 Hg^{2+} 时, Ag^+ 、 CNS^- 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等干扰组分的存在是产生测定误差的主要原因。

测定误差随共存组分含量增加而增大。相对于 $(\text{Hg}^{2+}) = 6.4 \times 10^{-2} \text{ mg/L}$ 的 $c_i / (\text{Hg}^{2+}) = 10$ 的 Ni^{2+} 、 CNS^- , $c_i / (\text{Hg}^{2+}) = 100$ 的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 不干扰测定。 $c_i / (\text{Hg}^{2+}) = 100$ 的 Al^{3+} 、 CNS^- , $c_i / (\text{Hg}^{2+}) = 500$ 的 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} , $c_i / (\text{Hg}^{2+}) = 1\ 000$ 的 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 测定的相对误差小于 $\pm 5\%$ 。 $c_i / (\text{Hg}^{2+}) = 500$ 的 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} , $c_i /$

$(\text{Hg}^{2+}) = 1\ 000$ 的 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 、 CNS^- 测定的相对误差小于 $\pm 10\%$ 。 $c_i / (\text{Hg}^{2+}) = 10$ 和 $c_i / (\text{Hg}^{2+}) = 100$ 以上的 Ag^+ 测定的相对误差为 14.5% 和 25.5%。

线性范围内待测 Hg^{2+} 的质量浓度对测定结果的影响明显,水样中 Hg^{2+} 的质量浓度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ 与水样中 Hg^{2+} 的质量浓度 $6.4 \times 10^{-2} \text{ mg/L}$ 相比,测定结果的相对误差同比增大 2 倍 ~ 4 倍,严重影响测定的准确性,给催化分光光度法测定痕量 Hg^{2+} 的应用带来困难。

2.1.2 多组分干扰物质的影响

将不同浓度的 Na^+ 、 Ag^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cl^- 、 F^- 、 CNS^- 、 SO_4^{2-} 混合溶液分别加入 $(\text{Hg}^{2+}) = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ 和 $(\text{Hg}^{2+}) = 6.4 \times 10^{-2} \text{ mg/L}$ 的水样中,按试验方法,分别测定多组分共存时 Hg^{2+} 催化显色体系和非催化显色体系的吸光值,据 A 计算测定误差。

试验表明,与水样中单一干扰组分相比,多种干扰组分共存时测定痕量 Hg^{2+} 的结果的相对误差有所增大,且其增幅随 Hg^{2+} 的质量浓度降低而迅速增大。再次证明,水样中待测 Hg^{2+} 的质量浓度的大小对测定准确度的影响明显。

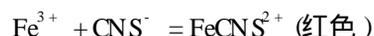
2.2 测定误差的消除方法

2.2.1 分别消除干扰主要组分

多种物质共存水样中痕量 Hg^{2+} 的测定误差是由其干扰主要组分决定的。因此,消除干扰主要组分对于复杂组成水样中痕量 Hg^{2+} 的催化分光加入标准法测定十分重要。

(1) 由于 Na^+ 、 Cl^- 对方法基本没有干扰,故试验中在水样中加入适量 NaCl 溶液, Ag^+ 与 Cl^- 反应生成白色 AgCl 沉淀而被除去。该水样过夜后取其清液测定, Ag^+ 的干扰可完全消除。

(2) CNS^- 的干扰主要因体系中少量 Fe^{3+} 存在,并由此产生如下显色反应所致,即:



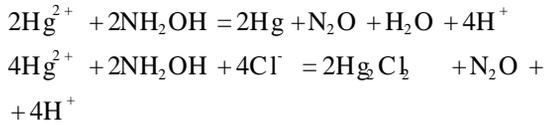
在水样中加入微量 NaF 溶液,使 Fe^{3+} 与 F^- 形成无色的 FeF_6^{3-} 配离子, CNS^- 干扰即可消除。

(3) 在试验酸度条件下,当溶液中 o -phen 稍过量时,100 倍于 Hg^{2+} 质量浓度的 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 均被掩蔽^[10-11],由此产生的干扰均被消除。试验中 o -phen 溶液的用量为 6.0 mL。

2.2.2 空白底液参比法

在实际工作中,水样的成分极其复杂, Ca^{2+} 、

Mg²⁺、Al³⁺等难以消除。因此,对所有共存组分进行逐一消除较困难。试验中采用经消除干扰主要组分后的待测水样为底液,加入适量的 NH₂OH·HCl(盐酸羟胺)和 NaCl 溶液,此时水样中的 Hg²⁺ 发生以下反应生成金属汞或难溶的 Hg₂Cl₂ 沉淀而被除去。



形成空白底液 - K₄[Fe(CN)₆] - (o-phen) 非催化显色体系,以此为参比溶液进行测定,有效地消除了水样中各种基体组分对催化分光光度法测定痕量 Hg²⁺ 的干扰。

2.2.3 标准加入法

试验证明,提高线性范围内待测 Hg²⁺ 质量浓度是提高测定准确度的重要途径。试验中采用标准加入法,使催化显色体系中 Hg²⁺ 质量浓度在 5.0 × 10⁻² mg/L 左右进行测定。

以 Hg²⁺ 质量浓度为 5.0 × 10⁻² mg/L, Na⁺、Ag⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺、Al³⁺、Cl⁻、F⁻、CNS⁻、SO₄²⁻ 浓度分别均按 Hg²⁺ 质量浓度的 0 倍、10 倍、100 倍、500 倍和 1 000 倍混合的合成水样进行试验,经以上方法消除干扰后测定结果的误差分布见图 1。

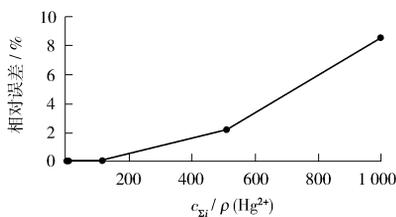


图 1 消除干扰后 Hg²⁺ 的测定误差

由图 1 可见,100 倍于 Hg²⁺ 的多组分共存没有干扰,500 倍于 Hg²⁺ 的多组分共存时测定误差小于 3%,1 000 倍于 Hg²⁺ 的多组分共存时测定误差小于 10%。

2.3 工作曲线

按相同试验方法,在 Na⁺、Ag⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺、Al³⁺、Cl⁻、F⁻、CNS⁻、SO₄²⁻ 浓度均为 2.5 × 10⁻⁵ mol/L 的合成水样中加入不同质量浓度 Hg²⁺ 工作液,按试验方法,分别测定其催化显色体系和非催化显色体系的吸

光值。结果表明, Hg²⁺ 质量浓度为 3.0 × 10⁻³ mg/L ~ 8.0 × 10⁻² mg/L 与两显色体系的吸光值差 A 呈现良好的线性关系。其线性回归方程为 A = 5.12 × 10⁻² + 4.94 (Hg²⁺), 相关系数 = 0.984。

2.4 实际样品测定

2.4.1 废水中痕量 Hg²⁺ 的测定

取邵阳市洋溪桥工业区废水,按 2.2 消除干扰并静置过夜后取其清液待测。准确移取上述待测水样 30.0 mL 于 50 mL 比色管中,按试验方法测定 Hg²⁺ 质量浓度。结果表明,其 Hg²⁺ 的质量浓度低于 3.0 × 10⁻³ mg/L,即不在测定方法的线性范围内。因此,采用标准加入法测定,即准确移取上述待测水样 30.0 mL 于 50 mL 比色管中,加入质量浓度 0.5 mg/L Hg²⁺ 标准溶液 5.0 mL (即测定液中标准加入量为 5.0 × 10⁻² mg/L),按相同方法测定,6 次平行测定结果的平均值为 5.15 × 10⁻² mg/L,相对标准偏差为 0.2%。扣除标准并按计量关系计算,废水中 Hg²⁺ 的质量浓度为 2.55 × 10⁻³ mg/L。

2.4.2 水样中 Hg²⁺ 的加标回收试验

用相同方法对以上水样进行 Hg²⁺ 的加标回收试验,测定结果见表 1。

表 1 Hg²⁺ 加标回收试验结果 (n=6)

标准加入量 /(μg·L ⁻¹)	测定均值 /(μg·L ⁻¹)	回收率 /%	相对标准偏差 /%
3.00	4.36	96.7	0.5
6.00	7.37	98.3	0.2
10.0	11.9	103	0.2
30.0	32.2	102	0.2
50.0	51.7	100	0.2
70.0	70.7	98.9	0.1
80.0	80.4	98.6	0.1

由表 1 可见, Hg²⁺ 的加标回收率为 96.7% ~ 103%。

3 结论

研究表明,综合采取分别消除干扰主要组分、标准加入和空白底液参比的方法,能有效消除共存组分的干扰。该方法设备简单,操作简便可行,灵敏度高、准确度高,可用于多种水样中痕量 Hg²⁺ 的测

(下转第 32 页)

- 痕量镉 [J]. 中国环境监测, 1997, 13(2): 20 - 21.
- [5] 吴宪龙. 离子对高效液相色谱测定锡铅锌的 5 - 硝基 - 2 - [3 - (4 - 磺苯偶氮苯) - 1 - 三氮烯] 苯甲酸络合物 [J]. 理化检验 - 化学分册, 1998, 34(3): 104 - 106.
- [6] 潘丽梅, 王光建, 田永碧, 等. 反相 HPLC 法同时测定头发、尿和血中锌铜铅镉 [J]. 山西预防医学, 2000, 9(4): 315 - 317.
- [7] 吴彩威. 溶出伏安法测定水中铅镉 [J]. 广东卫生防疫, 2000, 26(2): 21 - 22.
- [8] 宋远志, 刘炳华, 陈美霞. 污水中铅镉的溶出伏安测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2003, 20(4): 242 - 243.
- [9] 黎艳飞, 张正奇. 用色谱膜法富集阴极吸附溶出伏安法测定空气中的镍铜铅镉 [J]. 分析测试学报, 1999, 18(1): 72 - 74.
- [10] 丁建文, 吴裔, 李世荣, 等. 铅镉示波极谱法测定 [J]. 中国卫生防疫杂志, 2006, 16(6): 689 - 690.
- [11] 贾雨. 示波极谱法同时测定水中微量铅镉 [J]. 理化检验 - 化学分册, 1998, 34(2): 84 - 85.
- [12] 杨明华, 金传明, 郑云法, 等. 1 - (6 - 硝基 - 2 - 苯并噻唑) - 3 - (4 - 硝基苯) - 三氮烯与镉的显色反应研究 [J]. 冶金分析, 2001, 21(5): 47 - 49.
- [13] 汪朝存, 哈成勇. 2 - 吡啶重氮氨基偶氮苯与镉 () 的显色反应及其应用 [J]. 分析化学, 1998, 26(10): 1260 - 1263.
- [14] 王文革, 赵书林. 1 - 偶氮苯 - 3(6 - 甲氧基 - 2 - 苯并噻唑) - 三氮烯作为测定镉的光度试剂研究 [J]. 冶金分析, 2004, 24(2): 7 - 9.
- [15] 薛媛媛, 郭亚伟, 汪军涛, 等. 苯基荧光酮 - 溴代十六烷基三甲铵光度法测定微量镉的研究 [J]. 中国环境监测, 1999, 15(4): 34 - 35.

(上接第 11 页)

- [27] LIA M, ZHANG Q X, WU H S, et al A new amine-modified hypercrosslinked polymeric adsorbent for removing phenolic compounds from aqueous solutions [J]. Adsorption Science & Technology, 2004, 22(10): 807 - 819.
- [28] FONTANALS N, GALIÀ M, CORMACK P A G, et al Evaluation of a new hypercrosslinked polymer as a sorbent for solid-phase extraction of polar compounds [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1075(1 - 2): 51 - 56.
- [29] 胡树国, 王善韦, 何锡文. 扑热息痛分子印迹聚合物应用于固相萃取的研究 [J]. 化学学报, 2004, 62(9): 864 - 868.
- [30] MATSUJ I F K Solid-phase extraction with a dibutylmelamine-imprinted polymer as triazine herbicide-selective sorbent [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 889(1 - 2): 25 - 31.
- [31] 陈小霞, 岳振峰, 郑卫平, 等. 氯霉素分子烙印固相萃取柱的制备及萃取条件优化 [J]. 华南理工大学学报, 2004, 32(7): 51 - 55.
- [32] DEGELMANN P, EGGER S, JURLING H, et al Determination of sulfonylurea herbicides in water and food samples using sol-gel glass-based immunoaffinity extraction and liquid chromatography-ultraviolet/diode array detection or liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(6): 2003 - 2011.
- [33] 张丹宁, 许立峰. 浅谈环境预警应急指挥中心的构建与运作 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(2): 1 - 3.

本栏目责任编辑 姚朝英

(上接第 17 页)

定, 尤其适于复杂组分水样中痕量、超痕量 Hg^{2+} 的测定, 具有较好的应用前景。

[参考文献]

- [1] 刘永和. 电沉积 - 石墨炉原子吸收光谱法在痕量金属元素测定中的应用 [J]. 实用技术与管理, 1991, 8(1): 33 - 36.
- [2] 刘伟民, 陈晓青, 徐金华. 催化动力学 - 流动注射停留分光光度法测定微量汞的研究 [J]. 分析实验室, 2001, 20(3): 73 - 75.
- [3] 张爱梅. 动力学光度法测定污水中痕量汞 [J]. 分析化学, 1998, 26(10): 1222 - 1227.
- [4] 刘长增, 刘晓泓. 配体交换反应催化动力学光度法测定痕量汞 [J]. 分析化学, 2004, 32(9): 1272 - 1272.
- [5] 刘长增, 王淑仁. 污水中痕量汞的动力学分光光度法测定 [J]. 分析化学, 1990, 18(4): 348 - 351.
- [6] 王建华, 吕菊波. 测定痕量汞的新催化动力学分光光度法研究 [J]. 分析化学, 1996, 24: 717.
- [7] PHULL M. Trace element determination in environmental pollution: A kinetic method for mercury estimation [J]. Talanta, 1981, 28: 610 - 612.
- [8] TABATA M. A kinetic method for the determination of a nanogram amount of mercury (ii) by its catalytic effect on the complex formation reaction of manganese(II) with , , , - Tetraphenylphosphinesulfonate [J]. Analytical Letters, 1980, 13: 427 - 438.
- [9] 刘永和. 催化分光光度标准加入法测定水中痕量汞的研究 [J]. 理化检验 - 化学分册, 2007, 43(10): 830 - 832.
- [10] 林源红, 王鸿飞. 汞测定中应注意的几个问题 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(2), 30.
- [11] 刘永和. 仪器分析 [M]. 北京: 北京师范大学出版社, 1992: 38.

本栏目责任编辑 李文峻 薛光璞