

s PT 分离富集—x—(B—溴—y—吡啶 偶氮)—y—萘酚—Γ—磺酸光度法 测定环境样品中的微量汞

杜 斌 魏 琴

(山东建材学院应用化学系, 济南 yBazyy)

摘 要 以 $B-O_6-\phi E\vartheta-s$ 为显色剂,研究了测定汞的显色条件。在 $\phi Z\mu w$ 的氨性缓冲液中,形成 $x;x$ 型的稳定配合物,配合物的最大吸收峰位于 BBE^2_1 波长处,表观摩尔吸光系数 $\epsilon Ky\mu w \times xw^A \partial v\theta_1^30 \cdot \pi_1 p$ 。汞量在 $w\sim Ekv_{\mu\nu v_1 \theta} B_1 \partial$ 范围内符合比尔定律。采用巯基葡聚糖凝胶分离水中共存离子富集汞,提高了方法的选择性。本法用于水样分析,结果令人满意。

关键词 汞 $B-O_6-\phi E\vartheta-s$ s PT 分离富集 分光光度法

汞及其化合物主要来源于皮毛加工、食盐电解、制药及化工厂作为触媒等工业废水中。大量的工业废水倾注入江河时,致使水和土壤中含汞量增加,从而造成了环境污染。在汞的分光光度法中常用双硫脲法测定,但因双硫脲本身及其配合物的水溶性较差,通常采用对人体有害的有机溶剂进行萃取测定,为此本文引入一种水溶性良好的显色剂 $x-(B-\text{溴}-y-\text{吡啶偶氮})-y-\text{萘酚}-\Gamma-\text{磺酸}(B-O_6-\phi E\vartheta-s)$,用于汞的光度测定。

$\phi E\vartheta$ 是一种常用的金属离子显色剂,在 $\phi E\vartheta$ 的吡啶环上引入取代基 O_6 ,对多数金属离子的显色灵敏度有所提高,但因 $B-O_6-\phi E\vartheta$ 与 $\phi E\vartheta$ 一样,其试剂本身及其配合物水溶性差,在光度分析中需用有机溶剂萃取,给操作带来不便。为此文献^[1,2]报道了用磺化法制备水溶性良好的 $\phi E\vartheta-s$ 和 $B-O_6-\phi E\vartheta-s$ 。我们曾采用 $\phi E\vartheta-s$ 实现了铁、镍、锰、铋和铜等测定^[3-5],本文以 $B-O_6-\phi E\vartheta-s$ 为显色剂系统地研究了测定汞

的显色条件,本试验还选择吸附性能优于巯基棉的巯基葡聚糖凝胶进行分离富集,有效地消除了共存离子的干扰,提高了方法的选择性,同时使测定的检测限下降。

x 实验部分

xw 仪器与试剂

ΔBx 型分光光度计; $\phi\Phi s-y$ 型酸度计。

汞标准溶液 H 称取已在硅胶干燥器中放置过夜的氯化汞 $w\mu ax BAv$,用水溶解后转移至 $x\theta$ 容量瓶中,水定容并摇匀。此溶液含汞为 $xw\mu v_1 \theta$ 。临用时稀释成 $xw_{\mu v_1 \theta}$ 的工作液;

$B-O_6-\phi E\vartheta-s$ 水溶液 $H\mu Bv v \theta$ 水溶液; $\phi A\sim\Delta$ 六次甲基四胺— ΦII 系列缓冲溶液; $\phi \Delta\sim xx$ 的 $\vartheta\Phi_z \cdot \Phi_y \phi -\vartheta\Phi_{\Delta} II$ 系列缓冲溶液。

巯基葡聚糖凝胶(s PT) 的制备 H 在具塞三角瓶中,加入 $xw_1 \theta$ 硫代乙醇酸和 $xw_1 \theta$

四氢呋喃，混匀，然后加 x 滴硫酸，混匀后加入 $x\omega v$ 葡聚糖凝胶，于 $A\omega$ ℃恒温放置 y 昼夜，然后用水洗涤，抽滤至滤液呈中性为止，置于 zB ℃的烘箱中干燥备用。

吸附柱的安装 H 取长约 $xB\omega^{11}$ ，内径 ϕE^{11} 的玻璃管，一端拉成 ϕy^{11} 的尖头，尖头处塞一小块脱脂棉，将溶胀后的 $\omega y v s P T$ 用湿法装入柱中，用乳胶管接于分液漏斗下端，将气泡驱出，关闭漏斗活塞备用。

$x y \omega$ 试验方法

移取 $y\omega\mu v$ 汞工作液于 yB^{11} 的容量瓶中，依次加入 $z\omega v^{11}$ 的 $\Phi Z\omega v$ 的 $\vartheta\Phi_z \cdot \Phi_y \phi - \vartheta\Phi_A B$ 缓冲溶液， $y\omega v^{11}$ 的 $\omega v B v v \vartheta B - O_6 - \phi E \vartheta - s$ 水溶液，水定容并摇匀。用 $z\pi^{11}$ 的比色皿，于 $B B E^{21}$ 的波长处，以试剂空白作参比，测定溶液的吸光度。

y 结果与讨论

$y \omega v$ 吸收光谱曲线及测定波长的选择

按照拟定的实验方法，在 $\Phi Z\omega v$ 的 $\vartheta\Phi_z \cdot \Phi_y \phi - \vartheta\Phi_A B$ 的缓冲溶液中，汞与 $B - O_6 - \phi E \vartheta - s$ 配合物的吸收光谱曲线及 $B - O_6 - \phi E \vartheta - s$ 试剂的吸收光谱曲线如图 x 所示。结果表明，配合物的最大吸收峰位于 $B B E^{21}$ 波长处，试剂的最大吸收峰位于 $A T E^{21}$ 波长处，该体系的对比度为 $Z\omega v^{11}$ 。本文选用试剂空白作参比溶液 $B B E^{21}$ 为汞的测定波长。

$y \omega y$ 酸度对显色效果的影响

改变体系酸度，按照拟定的试验方法考察酸度对显色效果的影响。结果表明，当溶液 Φ 在

$E v \Delta \sim Z v B$ 范围内，体系吸光度达到最大且稳定，本文选用 $\Phi Z\omega v$ 的 $\vartheta\Phi_z \cdot \Phi_y \phi - \vartheta\Phi_A B$ 缓冲液控制体系酸度。改变 $\Phi Z\omega v$ 的 $\vartheta\Phi_z \cdot \Phi_y \phi - \vartheta\Phi_A B$ 缓冲溶液的用量发现，其用量在 $y\omega v \sim B\omega v^{11}$ 范围内，均能达到控制酸度的目的，本文选用 $z\omega v^{11}$ 。

$y \omega v$ 显色剂用量的选择

按照拟定的试验方法仅改变 $B - O_6 - \phi E \vartheta - s$ 水溶液用量，考察显色剂用量的适宜范围。结果表明， $\omega v B v v \vartheta$ 显色剂用量在 $\omega v E \sim z v B^{11}$ 范围内，体系吸光度达到最大且稳定，本文选用显色剂用量为 $y\omega v^{11}$ 。

$y \omega A$ 显色时间及稳定性

按照试验方法显色，测定不同时间下体系的吸光度。结果表明，体系在室温下立即显色完全，至少稳定 $x\phi$ 。

$y \omega B$ 配合物组成的测定

采用连续变换法测得汞与 $B - O_6 - \phi E \vartheta - s$ 的组成为 $\Phi v^{y+} : B - O_6 - \phi E \vartheta - s K x \mu$ 。

$y \omega \Gamma$ 工作曲线及灵敏度

于一系列 yB^{11} 的容量瓶中，依次加入 $\omega v \omega, y \omega v, B \omega v, x \omega v \omega, y \omega v \omega, z \omega v \omega, A \omega v \omega, B \omega v \omega, \Gamma \omega v \omega, \Delta \omega v \omega, E \omega v \omega, \mu v$ 的汞工作液，按照试验方法显色测定。结果表明，汞量在 $\omega \sim E \omega v v y B^{11}$ 范围内符合比尔定律。通过对试验数据的统计处理得线性回归方程为 H

$$E K \omega v x y y \Pi \omega v v y B^{11} \vartheta p - \omega v \omega v z$$

线性相关系数 $^6 K \omega v z z z x$

在拟定的试验条件下，测得体系的表现摩尔吸光系数 $\epsilon K y \omega v \times x \omega v \vartheta v o^{11} \vartheta \cdot \pi^{11} p$ ，桑德尔灵敏度 $s K \omega v \omega v \omega v \omega v \pi^{11} y$ 。经巯基棉分离富集后，测定的检测限又进一步降低。

$y \omega \Delta$ 共存离子的影响及消除方法

加入各种共存离子，考察对测定的影响。结果表明，大多数常见离子因与 $B - O_6 - \phi E \vartheta - s$ 显色而影响测定，为此本文采用巯基葡聚糖凝胶分离干扰离子，提高了选择性。

首先加入离子强度调节剂乙酸钠浓度为

图 x 吸收光谱曲线
 $x u$ 试剂对水； $y u$ 配合物对试剂

将试液 Φ 值调节约为 y ,这时共存的 $\Pi^{\theta y+}, s_0^{z+}, s_2^{A+}$ 与 Φv^{y+} 一起被定量吸附,而 $T\sigma^{z+}, \eta_2^{y+}, \phi_0^{y+}, \Pi\rho^{y+}, \Pi\beta^{y+}, \vartheta\chi^{y+}$ 等离子不被吸附。当采用 $\Gamma_{130v\vartheta}$ 盐酸溶液洗脱时,只有 $\Pi^{\theta y+}, s_0^{z+}, s_2^{A+}$ 等离子被完全洗脱下来,而 Φv^{y+} 仍然留在吸附柱上。当采用氯化钠饱和的 $E_{130v\vartheta}$ 盐酸溶液洗脱时, Φv^{y+} 被定量洗脱下来,从而达到了分离干扰离子富集汞的目的。

z 样品分析

z u 样品处理

移取适量水样置于 $B_{av1\vartheta}$ 具塞锥形瓶中,小心加入 $xw_{1\vartheta}$ 硫酸和 $y_{vB1\vartheta}$ 硝酸,每次加酸后混匀。加入 $Bw_{1\vartheta}$ 高锰酸钾溶液 $x_{B1\vartheta}$,如不能在 $x_{B1\chi_2}$ 内维持深紫色,则混合后再加入 $x_{B1\vartheta}$ 高锰酸钾溶液使颜色持久。然后加入 $B_{vv\vartheta}$ 过硫酸铵溶液 $E_{1\vartheta}$,在水

浴上加热 $x \sim y \varphi$ (含悬浮物或有机物较少的水控制 $x \varphi$,而较清洁的水可缩短为 $zw_{1\chi_2}$),温度控制在 $ZB^\circ C$,冷却至 $Aw^\circ C$ 后,逐滴加入 $x_{avvv\vartheta}$ 盐酸羟胺溶液至高锰酸钾和二氧化锰褪色,开塞放置 $B \sim xw_{1\chi_2}$ 此时体积保持在 $y_{Bv_{1\vartheta}}$ 以上。加入离子强度调节剂乙酸钠(浓度为 $w_{ax_{130v\vartheta}}$),用稀的氢氧化钠和盐酸溶液调整溶液 Φ 约为 y ,以 $B_{1\vartheta v_{1\chi_2}}$ 流速通过装有 w_{yvsPT} 的吸附柱,用 $\Gamma_{1\vartheta} \Gamma_{130v\vartheta}$ 的盐酸洗脱干扰离子,弃去洗脱液。然后用 $B_{1\vartheta}$ 被氯化钠饱和的 $E_{130v\vartheta}$ 盐酸溶液洗脱吸附柱上的 Φv^{y+} ,含汞洗脱液盛接于 $y_{B1\vartheta}$ 的容量瓶中,调整 Φ 约为 Z ,以下按照实验方法进行测定。

z uy 分析结果

按照实验方法,分别对 B 个废水样品进行了测定并做了回收试验。结果如表 x_y 所示。

表x 水样中汞的分析结果

水样编号	测定值 $\Phi v^{y+} \rho_{\mu v} / \vartheta \rho$	平均值 $\Phi v^{y+} \rho_{\mu v} / \vartheta \rho$	s	$\rho s Po \% \rho$
Z Δ -u x	$\Gamma_{kw}, \Gamma_{kw}, \Gamma_{w}, \Gamma_{vB}, \Gamma_{vy}, \Gamma_{wv}, \Gamma_{vB}, B_{v\Delta}, B_{v\Delta}$	Γ_{w}	$w_{vy}Z$	A_{vE}
Z Δ -u y	$xx_{kw}, xx_{kw}, xx_{vB}, xx_{vE}, xy_{wvs} xx_{kw}, xx_{vB}, xx_{kw}, xy_{vE}$	xx_{vA}	w_{vAZ}	A_{vE}
Z Δ -u x	$y_{vkw}, y_{vkw}, y_{vkw}, y_{vkw}, y_{vkw}, y_{v\Delta}, y_{vkw}, y_{xkw}, y_{xvB}$	y_{vAvE}	$w_{vE\Gamma}$	A_{vy}
Z Δ -u A	$A_{vkw} A_{vkw} A_{vkw} A_{vB} A_{vE} A_{vE} A_{vkw} A_{vy} A_{vB} A_{vkw}$	A_{vB}	w_{vAy}	w_{vZB}
Z Δ -u B	$B_{Avkw} B_{vkw} B_{vkw} B_{vkw} B_{vB} B_{vB} B_{vE} B_{vE} B_{vkw}$	B_{vy}	w_{vZE}	x_{vZ}

表y 汞的标准加入回收实验

水样编号	标准加入汞量 $\rho_{\Phi v^{y+} \rho_{\mu v} \rho}$	平均回收值 $\rho_{\Phi v^{y+} \rho_{\mu v} \rho}$	平均回收率 $\rho \% \rho$
Z Δ -u x	B_{vkw}	B_{vBv}	xx_{wv}
Z Δ -u y	xx_{kw}	xx_{vB}	xx_{vB}
Z Δ -u x	xx_{kw}	Z_{vZB}	ZZ_{vB}
Z Δ -u A	xx_{kw}	Z_{vB}	ZB_{kw}
Z Δ -u B	xx_{kw}	$xx_{v\Delta}$	$xx_{v\Delta}$

A 结束语

试验表明,本法的相对标准偏差小于 $B\%$,加标回收率为 $ZB\% \sim xx_{wv}\%$,经巯基葡聚糖凝胶分离共存离子富集汞,选择性得以提高,用于水样分析,具有较高的使用价值。

参 考 文 献

x 汤福隆,毛雪琴,程建安等 u 水溶性 $\phi E\vartheta \rightarrow s$ 的制备

及其性质的研究 u 分析化学 $x_{ZE\Delta\Theta\Delta}(xx) H_{v\Gamma} \sim y_{xZ}$

y 毛雪琴,汤福隆,沈 澎 u 水溶性 $B-O_2 - \phi E\vartheta - \Gamma s$ 的合成及其特性初步探讨 u 化学试剂 $x_{ZE\Delta\Theta\Delta}(y) H E_z \sim EA_{xy} B$

z 罗川南,魏 琴,王丽华 $uf E\vartheta \rightarrow s$ 作为光度显色剂测铁 u 水泥 $x_{ZZE\Theta}(z) H_{y\Delta} \sim y_E$

A 魏 琴,马 荣 u 水和土壤中微量镍测定的研究 u 矿物岩石 $x_{ZZE\Theta}(z) H_{vB} \sim xx_{vE}$

B 魏 琴,杜 斌,马 荣 $uf E\vartheta \rightarrow s$ 光度法测定水和河泥中微量锰 u 矿物岩石 $x_{ZZA\Theta}(z) H_{vav} \sim xv_{vE}$

Γ 王惠忠,魏 琴,王士龙等 $uf E\vartheta \rightarrow s$ 光度法测定水和矿石中铋 u 矿物岩石 $x_{ZZB\Theta\Delta}(y) IZ_{vE} \sim ZT$

Δ 杜 斌,王淑仁,魏 琴等 $uf E\vartheta \rightarrow s$ 光度法测定矿石中微量铟 u 矿物岩石 $x_{ZZB\Theta\Delta}(y) IZ_{v\Delta} \sim xv_{vE}$

作者简介

杜 斌,男 Δ 岁,博士,副教授,一直从事分析化学的教学与科研工作,在国内外重要期刊上发表论文数 xx 篇。