

DOI: 10.3969/j.issn.1003-0972.2012.02.023

分光光度法测定工业废水中的汞

赵桦萍^{1*} 靳凤丹² 白丽明¹

(1. 齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院 黑龙江 齐齐哈尔 161006;
2. 燕山大学 环境与化学工程学院 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 在 β -环糊精和聚乙烯醇存在下,在盐酸介质中基于汞-硫氰酸盐-罗丹明B的显色反应,采用分光光度法测定汞。配合物的最大吸收波长为580 nm,表观摩尔吸光系数为 $4.97 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,汞含量在0.03~0.4 mg/L范围内服从比尔定律,线性回归方程: $A = 0.092\rho + 0.0071$,相关系数 $r = 0.9984$ 。此方法已用于工业废水中微量汞的测定,结果令人满意。

关键词: 分光光度法;汞; β -环糊精;聚乙烯醇;硫氰酸钾;罗丹明B

中图分类号: O657.32 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-0972(2012)02-0233-03

Spectrophotometric Determination of Mercury in Industrial Sewage

ZHAO Hua-ping^{1*} JIN Feng-dan² BAI Li-ming¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;
2. College of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Yanshan 066004, China)

Abstract: The spectrophotometry analytical method of mercury was developed based on the colour reaction of Hg(II)-SCN⁻-RhB system in the presence of β -cyclodextrin and polyvinyl alcohol in the medium of hydrochloric acid. The maximum absorbance is at 580 nm with apparent molar absorption of $4.97 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The Beer's law is obeyed in the range of 0.03~0.4 mg/L. The regression equation of calibration is $A = 0.092\rho + 0.0071$ with a correlation coefficient 0.9984. The proposed method was used to determine the trace mercury in industrial sewage with satisfactory results.

Key words: spectrophotometry; mercury; β -cyclodextrin; polyvinyl alcohol; KSCN; Rhodamine B

0 引言

汞及其化合物属于剧毒物质,并能在人体内积累,不易排除,也是造成环境污染的元素之一。汞污染问题引起政府、环保部门及专家学者的高度重视^[1-2]。环境监测和食品检测中汞含量的测定显得尤为重要。双硫腙萃取比色法虽灵敏度高,但选择性差,操作繁琐,需使用有机溶剂,对人体健康不利。环糊精是通过 α -1,4糖苷键连接而成的环状低聚糖,其最显著的结构特征是存在一个立体手性疏水空腔,可以依据范德华力和许多客体分子间形成包络化合物^[3-5],也可以包结许多有机显色剂,对显色反应起到增敏作用。本文研究了 β -环糊精和聚乙烯醇联合作用于硫氰酸盐-罗丹明B显色体系

测定汞的方法,用该法测汞未见报道。该法具有灵敏度高,操作简单、快捷等特点。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

汞标准溶液:称取0.1354 g HgCl₂,用少量水溶解,然后用含5%硝酸、0.01% K₂Cr₂O₇的水溶液定容至1000 mL,得Hg(II)浓度为100 mg/L的贮备液,吸取1 mL贮备液用上述溶液稀释至1000 mL,得浓度为0.1 mg/L的工作液。硫氰酸钾:20%水溶液;罗丹明B:0.1%水溶液;聚乙烯醇(PVA):1%水溶液(聚合度1750±50); β -环糊精(β -CD):10%水溶液;盐酸:1 mol/L。混合掩蔽剂:1%氟化钠-2%酒石酸钠。紫外可见分光光度计(北京普

收稿日期:2011-09-29;修订日期:2011-11-12;*.通讯联系人,E-mail:liupaipai314@163.com

基金项目:黑龙江省科技厅归国留学资助项目(LC201008)

作者简介:赵桦萍(1966-),女,黑龙江齐齐哈尔人,教授,硕士,主要从事分析化学教学与光度分析研究。

析通用仪器有限公司); pH S-25 数显 pH 计(上海精密科学仪器有限公司); 以上试剂均为分析纯, 实验用水为离子交换蒸馏水.

1.2 实验方法

在 25 mL 比色管中依次加入一定量的 Hg(II) 标准溶液 1.5 mL 盐酸 3 mL 硫氰酸钾溶液, 2.5 mL 罗丹明 B 溶液, 1 mL 聚乙烯醇溶液 2 mL β -环糊精溶液. 每加一次溶液均需摇匀, 静置 10 min, 用水稀释至刻度, 在波长 580 nm 处, 用 1 cm 比色皿, 以试剂空白为参比测吸光度.

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

按实验方法, 在不同波长下测定溶液的吸光度, 吸收光谱如图 1 所示. 结果表明: 以试剂空白为参比配合物的最大吸收波长为 580 nm, 且 β -环糊精和聚乙烯醇协同作用的体系灵敏度最高, 选择 580 nm 作为测定波长.

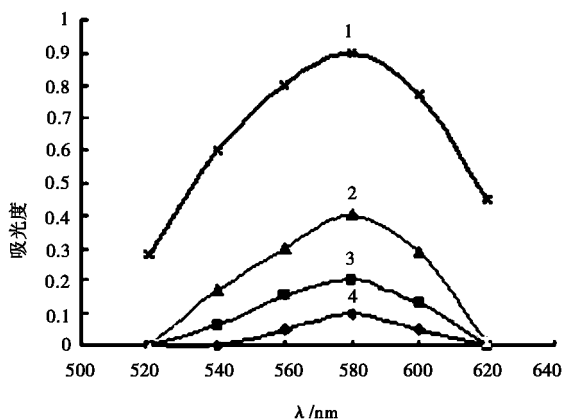


图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

1. Hg(II) -SCN⁻ -RhB; 2. Hg(II) -SCN⁻ -RhB-PVA;
3. Hg(II) -SCN⁻ -RhB - β -CD;
4. Hg(II) -SCN⁻ -RhB - β -CD-PVA

2.2 酸度的影响

按实验方法, 在 H₂SO₄、HCl 介质中进行实验. 结果表明, 以盐酸介质为好, 当盐酸用量为 1.5 mL 时, 溶液吸光度最大且稳定. 实验选用 1 mol/L 盐酸 1.5 mL.

2.3 显色剂用量的影响

按实验方法改变硫氰酸钾和罗丹明 B 溶液的用量, 结果表明: 硫氰酸钾加入量在 2.4 ~ 4.0 mL 之间, 吸光度值大且保持基本稳定, 实验选用 3.0 mL. 罗丹明 B 的用量在 2.0 ~ 2.9 mL 之间吸光度值大且稳定, 选用 2.5 mL.

2.4 β -环糊精和表面活性剂的影响

考察了阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠, 十二烷基苯磺酸钠; 阳离子表面活性剂溴化十六烷基三甲胺, 氯化十四烷基苄基二甲胺, 氯化十六烷基吡啶; 非离子表面活性剂吐温 80, 曲拉通 X-100, β -环糊精的影响. 结果表明: 阴离子和阳离子表面活性剂对体系均无作用, β -环糊精和非离子表面活性剂聚乙烯醇联合作用对体系有明显增敏作用, 实验选择 2.0 mL β -环糊精和 1.0 mL 聚乙烯醇共同加入.

2.5 显色时间及配合物的稳定性

显色在 5 min 内完成, 且在 2 h 内基本稳定.

2.6 工作曲线

按实验方法绘制标准曲线, 汞含量在 0.03 ~ 0.4 mg/L 范围内服从比尔定律, 线性回归方程为 $A = 0.092\rho + 0.0071$, 相关系数 $r = 0.9984$, 表观摩尔吸光系数 $4.97 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2.7 共存离子的影响

取 5.0 μg Hg²⁺ 进行测定, 按实验方法考察了共存离子的影响. 当测定的相对误差不大于 5% 时, 共存离子的允许量, F⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻、PO₄³⁻、Br⁻、酒石酸根等 10⁴ μg , NH₄⁺、Mg²⁺ 等 10³ μg , Cu²⁺、Al³⁺、Fe³⁺ 等 500 μg , Cr³⁺、Pb²⁺ 等 400 μg , Mn²⁺、Be²⁺、Zn²⁺ 等 200 μg , Ag⁺、Co²⁺ 等 150 μg , Ni²⁺、CN⁻、I⁻ 等 100 μg , Cd²⁺ 10 μg . 加入 1.0 mL 混合掩蔽剂可进一步提高方法的选择性, 使干扰严重的离子的允许量提高: Cd²⁺ (100 μg), Ni²⁺、Ag⁺、Co²⁺ (200 μg), Zn²⁺ (500 μg), Cu²⁺ (800 μg), Al³⁺、Fe³⁺、CN⁻、I⁻ (1000 μg).

2.8 样品测定及回收实验

取一定量水样于 500 mL 磨口锥形瓶中, 加 5 mL (1 + 1) H₂SO₄, 滴加饱和和高锰酸钾溶液至水样红色不褪为止, 摇匀, 加热回流 30 min. 取下冷却, 用水稀释到一定体积. 取一定量处理后水样于 10 mL 容量瓶中, 加入 1 mL 混合掩蔽剂, 按实验方法测定汞含量, 测定结果见表 1.

表 1 测定结果

Tab. 1 Result of Hydrargyrum in water (n = 6)

样品	测定值/ (mg · L ⁻¹)	R _{SD} /%	加标量/ (mg · L ⁻¹)	测得量/ (mg · L ⁻¹)	回收率/%
废水样	0.94	2.2	1.20	2.12	98.3

3 结论

在 β -环糊精和聚乙烯醇存在下, 在盐酸介质中基于汞-硫氰酸盐-罗丹明 B 的显色反应, 建立了

测定汞(Ⅱ)的新方法.配合物的最大吸收波长为 580 nm,表观摩尔吸光系数为 $4.97 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,汞含量在 0.03 ~ 0.4 mg/L 范围内服从比尔定律,线性回归方程: $A = 0.092 \rho + 0.0071$ 相

关系数 $r = 0.9984$.

此方法已用于工业废水中微量汞的测定,方法灵敏、简单、快捷,重现性好.

参考文献:

- [1] 郑光忠.无汞碱锰电池[J].电池,1996,26(6):271.
- [2] 李卫华,章竹君.偶合反流动注射化学发光法测定汞[J].理化检验:化学分册,1999,35(10):457.
- [3] 何翊,于宝钢.基于非线性拟合原理的 β -CD/1-MCP包结物热分解反应动力学研究[J].信阳师范学院学报:自然科学版,2008,21(1):41-43.
- [4] 何翊,卢林刚,唐凯. β -CD/1-MCP包结物在不同介质中释放的GC研究[J].信阳师范学院学报:自然科学版,2007,20(3):300-302.
- [5] 魏西莲,刘雪,孙国春,等. β -环糊精与3-十二烷氧-2-羟丙基三甲基氯化铵的包结作用[J].信阳师范学院学报:自然科学版,2004,17(4):428-431.

责任编辑:张建合

《信阳师范学院学报:自然科学版》再次入选中文核心期刊

日前,接到《中文核心期刊要目总览》2011年版编委会通知,《信阳师范学院学报:自然科学版》继2004年入选中文核心期刊之后,2012年1月再次入选中文核心期刊,仍是师范学院学报唯一入选的期刊.评选核心期刊的工作,是运用科学方法对各种刊物在一定时期内所刊载论文的学术水平和学术影响力进行综合评价的一种科研活动.经过定量筛选和8200多位专家定性评审,从我国正在出版的14400余种中文期刊中评选出1982种核心期刊,入选率不足1/7.

学报是大学学术水平的重要标志,是高校进行学术交流的重要平台.多年来,我校学报始终坚持以中国特色社会主义理论体系为指导,坚持正确的政治方向、办刊宗旨和出版方针,严格遵守国家有关期刊出版管理法规和标准,以促进科技进步、经济建设和社会发展为己任.学报编辑部高度重视刊物的学术水平和编校质量,积极开拓优质稿源,以质取文,对论文精编细校.尤其是进入21世纪以来,在校党委和行政的正确领导下,在上级主管部门的指导下,在校内各单位和科研人员的大力支持下,经过编辑部领导和编辑人员的艰苦努力与辛勤耕耘,期刊质量逐年稳步提高,影响因子和被引频次大幅度提升.2004年入选《中文核心期刊要目总览》,2008年入选中国科技核心期刊(也称中国科技论文统计源期刊),2011年入选《RCCSE中国核心学术期刊》;2008年分别荣获教育部“中国高校优秀科技期刊”及河南省“第一届自然科学二十佳期刊”,2011年荣获“河南省高校优秀自然科学学报”及全国高师学报系统“十佳学报”.学报被美国《化学文摘》CA、俄罗斯《文摘杂志》AJ、波兰《哥白尼索引》IC、美国《剑桥科学文摘》CSA、《日本科学技术振兴机构数据库》JST、德国《数学文摘》Zbl、美国《乌利希期刊指南》Ulrich PD、英国《国际农业与生物科学研究文摘》CABA和英国《动物学记录》(ZR, BIOSIS)等国际权威数据库连年公布为固定收录期刊,在国内外具有较高的学术影响.

《信阳师范学院学报:自然科学版》再次入选全国中文核心期刊,这对于丰富学报稿源、提升学报学术水平有巨大的促进作用,必将进一步激发学报编辑部全体人员的办刊热情,为进一步提高办刊质量,充分展示学校的科研成果,扩大学校的影响做出新的、更大的贡献.

(张晓博 供稿)