

邻羧基苯基重氮氨基偶氮苯光度分析法 同时测定汞与镉

林桂凤 王颜红 李惜浣

(中国科学院沈阳应用生态研究所检测中心 沈阳市沈河区文化路 72 号 110016)

摘 要 在 $\text{pH} = 10.6$ 的硼砂-氢氧化钠缓冲溶液和 Triton X-100 存在下, 汞与镉同时与邻羧基苯基重氮氨基偶氮苯发生灵敏的显色反应, 生成红色配合物, 其最大吸收波长均为 520nm , 在 $0.02 \sim 0.6\mu\text{g/mL}$ 浓度范围, 汞或镉符合比耳定律, 表观摩尔吸光系数分别为 $\epsilon_{\text{Hg}} = 1.75 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $\epsilon_{\text{Cd}} = 1.89 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。两者相互干扰严重, 采用焦磷酸钠作为镉的掩蔽剂, 成功实现了汞和镉的分别检测和同时定量。本方法中汞的检出限为 $0.01\mu\text{g/mL}$, 镉的检出限为 $0.005\mu\text{g/mL}$ 。应用于加标水样的实际测定, 结果令人满意。

关键词 邻羧基苯基重氮氨基偶氮苯, 汞, 镉, 分光光度法。

中图分类号: O 657.32

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2008)06-1127-04

1 引言

汞和镉是一直倍受关注的重要污染物, 由其引起的污染和监督检测已经受到越来越广泛的重视。针对这两种重金属的检测目前最常用的是原子吸收法和原子荧光法^[1], 其次是分光光度法。早期显色剂主要为双硫腙, 近年来新近合成了许多新的显色剂, 其中偶氮苯类是目前应用和研究较多的显色剂之一, 广泛应用于汞^[2-6]和镉^[7-10]的测定。通常含汞、镉污染的水样或处理液都采用在各自试验条件下, 分别测定其含量, 测定步骤较为繁琐。针对二者用光度法进行同时测定的方法文献较少。我们在研究汞与显色剂邻羧基苯基重氮氨基偶氮苯反应时, 发现镉与此显色剂在相同条件下也能发生灵敏的显色反应, 生成红色配合物, 严重干扰汞的准确测定。为此, 我们针对文献^[2, 11]中提及的镉离子的掩蔽剂进行了筛选和研究, 发现焦磷酸钠效果最好。对于含汞 $2\mu\text{g}$ 的标准溶液, 加入焦磷酸钠 20mg , 可以允许 $10\mu\text{g}$ 的镉存在, 而不影响汞的测定。通过对汞、镉的单独显色与共同显色测定的比较实验表明, 本方法测定汞、镉各自标准溶液和混合标准溶液的校准曲线, 均呈良好线性, 汞和镉的吸光度具有良好的加和性。由此, 通过加入焦磷酸钠, 可以实现二者的同时检测, 该方法简单、快速、安全, 结果较好。

2 试验部分

2.1 主要仪器和试剂

UV-2102C 型紫外可见分光光度计[尤尼柯(上海)仪器有限公司]; pH S-3B 型酸度计(上海雷磁仪器厂); $1000\mu\text{g/mL}$ 汞、镉标准溶液(国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院), 使用时稀释成

沈阳市科学技术计划项目(1063208-3-00); 沈阳大型科学仪器设备共享服务资助项目

联系人, 电话: (024)88087757; E-mail: lingf666@sina.com

作者简介: 林桂凤(1972—), 女, 沈阳市人, 工程师, 主要从事快速检测技术研究工作。

收稿日期: 2008-04-17; 接受日期: 2008-05-26

2 $0\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准使用溶液; 0.02% 邻羧基苯基重氮氨基偶氮苯乙醇溶液; $20\text{g}/\text{L}$ TritonX-100 乙醇溶液; 焦磷酸钠; $\text{pH} = 10.6$ 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲液: 先配制成 $0.1\text{mol}/\text{L}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液, 然后在酸度计上用 $0.1\text{mol}/\text{L}$ NaOH 调节 pH 至 10.6; 其他试剂均为分析纯, 实验用水为二次去离子水。

2.2 试验方法

取 10mL 标准溶液或待测样品溶液于 10mL 比色管中, 加入 $\text{pH} = 10.6$ 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲液 1mL 、0.02% 邻羧基苯基重氮氨基偶氮苯乙醇溶液 1mL 、 $20\text{g}/\text{L}$ TritonX-100 乙醇溶液 1mL , 摇匀, 20min 后以试剂空白为参比, 用 1cm 比色皿在分光光度计上 520nm 处测定, 得到汞、镉的加和吸光度值 M 。

同样取上述 10mL 标准溶液或待测样品溶液于 10mL 比色管中, 加入 $\text{pH} = 10.6$ 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲液 1mL , 加入焦磷酸钠 20mg 掩蔽其中的镉, 以下操作同上, 即再加入“0.02% 邻羧基苯基重氮氨基偶氮苯乙醇溶液 1mL 、 $20\text{g}/\text{L}$ TritonX-100 乙醇溶液 1mL ”, 在分光光度计上 520nm 处测定, 得到汞的吸光度值 N , 则待测样品溶液中镉的吸光度值 $L = M - N$ 。

由此, 通过汞和镉的各自校准曲线, 实现二者的分别定量。

3 结果与讨论

3.1 分析波长的确定

通过对汞、镉与显色剂形成的配合物进行波长扫描, 发现二者的最大吸收波长 λ_{max} 均在 520nm 处, 见图 1。由此, 520nm 被确定为本方法的分析波长。

3.2 最佳掩蔽剂选择

文献上获悉焦磷酸钠、酒石酸钠、氟化钠、碘化钾、氨基乙酸、硫代硫酸钠、二巯基丙醇、二巯基丙磺酸钠、EDTA 等对镉都有一定的掩蔽作用, 我们针对以上试剂进行了具体的试验。结果表明, 本方法中焦磷酸钠的掩蔽效果最好, 为此我们对其掩蔽能力进行了进一步考察。

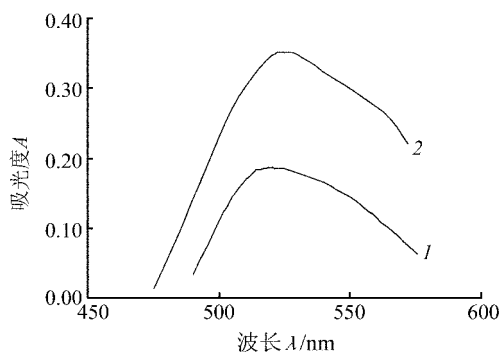


图 1 汞、镉配合物的吸收曲线
1——汞配合物吸收曲线; 2——镉配合物吸收曲线。

试验表明, 对于含汞 $2\mu\text{g}$ 的标准溶液, 加入焦磷酸钠 20mg , 可以允许 $10\mu\text{g}$ 的镉存在, 而不影响汞测定; 同时焦磷酸钠的加入, 也加大了其他可能共存离子的允许浓度, 吸光度误差在 $\pm 5\%$ 范围内, 下列离子的允许量为: $60\mu\text{g Cl}^-$, $40\mu\text{g Pb}^{2+}$, $20\mu\text{g Mg}^{2+}$, $3\mu\text{g Zn}^{2+}$ 。

3.3 显色反应时间及配合物稳定性考察

测定配合物在不同时间间隔的吸光度, 发现二者的配合物的吸光度在 $20\text{--}90\text{min}$ 之内达到最大值且稳定, 90min 后吸光度显著下降, 实验中选择 20min 为测定时间。

3.4 反应体系的酸度

溶液酸度在配合物形成过程中影响较大。考察了 pH 为 $9.6\text{--}12.0$ 酸度范围内吸光度变化趋势, 结果表明, $\text{pH} 10.6$ 条件下二者形成配合物的吸光度最大。由此, 选择 $\text{pH} 10.6$ 的硼砂缓冲液作为反应体系。

3.5 线性范围及灵敏度

配制一系列不同浓度的汞或镉标准溶液, 按试验方法显色后测定吸光度, 以吸光度为纵坐标, 汞或镉的浓度为横坐标绘制校准曲线。结果表明, 汞或镉的浓度在 $0.02\text{--}0.6\mu\text{g}/\text{mL}$ 之间符合比耳

定律, 线性回归方程分别为: $A_{Hg} = 0.8731C_{Hg} + 0.0021$, 相关系数 $r^2 = 0.9998$; $A_{Cd} = 1.679C_{Cd} + 0.0102$, 相关系数 $r^2 = 0.9994$ 。表观摩尔吸光系数分别为 $\epsilon_{Hg} = 1.75 \times 10^5 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, $\epsilon_{Cd} = 1.89 \times 10^5 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 。本方法中汞的检出限为 $0.01 \mu g/mL$, 镉的检出限为 $0.005 \mu g/mL$, 可以满足微量汞、镉的分析测定。

3.6 汞、镉同时测定结果与分别测定结果比较

按照“2.2”操作, 得到汞、镉相同浓度下的混合溶液吸光度测定值 M , 加入掩蔽剂后得到汞的吸光度测定值 N , 两者差值 L 即为混合溶液中镉的吸光度值, 见表 1, 绘制校准曲线结果与单独测定结果对比, 见表 2。

表 1 同时测定汞、镉的吸光度

$C (\mu g/mL)$	0.02	0.04	0.08	0.16	0.20
M	0.049	0.104	0.213	0.407	0.467
N	0.019	0.028	0.065	0.137	0.176
L	0.030	0.076	0.148	0.270	0.291

注: C 为 $10 mL$ 反应体系中汞、镉的混合溶液浓度。

表 2 掩蔽法同时测定汞、镉校准曲线与单纯分别测定汞、镉校准曲线比较

	同时测定	分别测定
汞、镉校准曲线	$y = 2.3625x + 0.0118$	—
汞的校准曲线	$y = 0.8883x - 0.0038$	$y = 0.8731x + 0.0021$
镉的校准曲线	$y = 1.6852x + 0.0046$	$y = 1.679x + 0.0102$

实验证明, 汞、镉显色反应的吸光度具有良好的加和性, 同时测定结果与单纯汞、镉的校准曲线回归方程比较基本相同, 且线性良好。

3.7 实际样品的测定

取自来水和两个环境水样, 在 $0.02, 0.08, 0.20 \mu g/mL$ 的汞、镉同时加标水平下显色测定, 计算其回收率, 测定结果见表 3。

表 3 加标试验回收率 (%)

加标浓度 ($\mu g/mL$)	自来水	环境水样 1	环境水样 2
0.02	89.20, 91.54	90.15, 88.42	87.69, 85.96
0.08	94.66, 90.56	108.78, 91.23	108.40, 104.36
0.20	96.20, 93.26	95.70, 103.45	102.40, 98.75

可见, 在 $0.02, 0.08, 0.20 \mu g/mL$ 的加标水平下, 3 个水样中回收率在 85%—110% 之间, 本方法用于汞、镉的同时分析和测定具有良好的准确性。

4 结论

实验证明焦磷酸钠是一个优良的镉掩蔽剂, 在汞与显色剂邻羧基苯基重氮氨基偶氮苯反应时能够有效的掩蔽镉的干扰, 而不影响汞的测定; 由此, 找到了一种同时分别测定污染水样中汞、镉含量的新方法, 该方法操作简单、快速、安全, 结果令人满意。

参考文献

[1] 魏复盛, 寇洪茹, 洪水皆等. 水与废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
[2] 王贵方, 何其戈. 新显色剂 2, 4, 4'-三硝基苯基重氮氨基偶氮苯的合成及其与汞的显色反应[J]. 分析试验室, 2006, 25(9): 18—21.
[3] 司涛, 李海涛, 台希等. 用对磺基苯亚甲基硫代若丹宁为显色剂固相萃取光度法测定环境样品中痕量汞[J]. 理化检验(化学分册), 2008, 44(1): 8—11.

- [4] 许林, 孟双明等. 4, 6-二甲氧基-2-嘧啶重氮氨基偶氮苯的合成及其与汞(II)的显色反应[J]. 分析试验室, 2006, 25(12): 23—25
- [5] 赵梓萍. 高灵敏度显色反应测定水中痕量汞的研究[J]. 工业水处理, 2006, 26(9): 73—74
- [6] 王文革, 赵书林, 李舒婷. 1-偶氮苯-3-(6-甲氧基-2-苯并噻唑)-三氮烯的合成及用于汞的光度测定[J]. 理化检验(化学分册), 2006, 42(2): 100—102
- [7] 金文斌, 高亮亮, 陈蓓. 对硝基重氮氨基偶氮苯与镉的显色反应与应用[J]. 冶金分析, 2007, 27(11): 51—53
- [8] 王亮, 袁倬斌, 胡秋芬等. 2-[2-(4-甲基喹啉)-偶氮]-5-二乙氨基苯酚-2-[2-(4-甲基喹啉)-偶氮]-5-二乙氨基苯酚固相萃取光度法测定水和食品中的镉[J]. 分析化学, 2005, 33(3): 371—373
- [9] 樊月琴, 田茂忠, 冯锋等. 新显色剂4-甲氧基-2, 5-二磺酸基苯基重氮氨基偶氮苯的合成及其与镉(II)显色反应的研究[J]. 分析科学学报, 2004, 20(3): 263—265
- [10] 刘永文, 孟双明, 潘教麦等. 新显色剂2, 6-二羟基苯基重氮氨基偶氮苯与镉的显色反应的研究和应用[J]. 理化检验(化学分册), 2002, 38(2): 61—62, 65
- [11] 陈菊, 赵书林. 交替注入流动注射分光光度法同时测定镉和汞[J]. 冶金分析, 2000, 20(3): 8—10

Simultaneous Determination of Mercury and Cadmium by Spectrophotometry with *o*-Carboxybenzenediazo-Aminobenzene

LI N Gui-Feng WANG Yan-Hong LI Xi-Huan

(Institute of Applied Ecology Chinese Academy Sciences, Shenyang 110016, P. R. China)

Abstract In the buffer solution of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ (pH 10.6) and with the existence of surface active agent of Triton X-100, *o*-carboxybenzenediazo-aminobenzene reacts with mercury and cadmium to form a red complex. The absorption maximum of the complex locates at 520 nm with an apparent molar absorptivity of $\epsilon_{\text{Hg}} = 1.75 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ and $\epsilon_{\text{Cd}} = 1.89 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. The Beer's law is well obeyed in the range of 0.02—0.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$. There are great interference when determined respectively. Using $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ as the masking agent, successfully realize simultaneous determination of mercury and cadmium. Detection limit of this method achieved to 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ of mercury and 0.005 $\mu\text{g}/\text{mL}$ of cadmium. The method has been applied to the direct determination of in wastewater with satisfactory results.

Key words *o*-Carboxybenzenediazo-Aminobenzene, Mercury, Cadmium, Spectrophotometry.

关于赠送作者样刊和发放稿酬的通知

各有关作者:

从2007年第1期起,本刊赠送作者发表自己论文的当期刊物(样刊),均按篇赠送2本样刊,用普通印刷品邮寄给作者联系人,遗失不再补赠。若遗失或作者另有需要,请在发表之日起2个月之内汇款购买(第1期70元/本;其余40元/本,免收挂号邮寄费),逾期不再办理。

由于普通印刷品邮寄的送达时间不稳定,若作者急需,请预交特快专递费(30元/件)。

给作者发放的稿酬均邮寄给联系人,请各位联系人接到邮局通知后,务必及时到邮局领取。若2个月未领,被邮局退回,本刊不再补发。

特此通知

《光谱实验室》编辑部

汇款购买地址:北京市81信箱66分箱 刘建林,邮编:100095