

汞的胶束增溶分光光度法

——以镉试剂或镉试剂 2B 作显色剂

洪水皆 吴水生

(中国科学院环境化学研究所)

Popa 等^[1]曾报告 Hg(II) 与镉试剂 (Cadmion) 和镉试剂 2B (Cadion 2B) 在中性或微酸性介质中形成 1:2 (Hg:R) 的络合物, 用苯萃取测定汞。我们利用非离子表面活性剂的增溶作用, 研究了这两种试剂在水相中直接测定汞的胶束增溶分光光度法。结果表明其灵敏度比苯萃取法提高 3 倍。Popa 等报告镉试剂测汞的摩尔吸光系数为 4.01×10^4 , 镉试剂 2B 为 3.01×10^4 ; 我们测得镉试剂和镉试剂 2B 在 Triton X-100 存在下, 对汞的摩尔吸光系数分别为 1.20×10^5 和 1.12×10^5 。为克服包括锌、镉在内等金属离子的干扰, 我们采用砷酸盐作掩蔽剂, 使这一方法具有较高的选择性, 汞浓度在 $\sim 1.2\text{ppm}$ 范围内遵守比尔定律。

试剂与仪器

1. 试剂

汞标准溶液: 称 1.000 克金属汞 (99.999%), 溶解于 30 毫升硝酸溶液 (1:1) 中, 移至 500 毫升容量瓶中, 加水稀至刻线 (2 毫克/毫升)。其余浓度由此溶液稀释配制。

镉试剂溶液: 0.017%, 称 34 毫克试剂溶于 200 毫升无水乙醇中, 经过滤后使用。

镉试剂 2B 溶液: 0.04%, 称 40 毫克试剂溶于 100 毫升无水乙醇中, 经过滤后使用。

酒石酸钾钠溶液: 20% 水溶液。

Triton X-100 溶液: 1%, 称 2 克试剂

(Roth 出品) 溶于水, 稀至 200 毫升。

砷酸-氢氧化钠溶液: 取 50 毫升砷酸 (85%), 溶于 300 毫升水中, 加入 40% 氢氧化钠溶液约 100 毫升, 在酸度计指示下, 继续用氢氧化钠溶液中和至 $\text{pH } 8.0 \pm 0.2$, 最后加水稀至总体积 500 毫升。

缓冲溶液: 0.05M 四硼酸钠溶液, 用 0.1N HCl 或 0.1N NaOH 在酸度计指示下, 调至所需 pH 值。二硫代二乙酰胺溶液: 0.5% 的丙酮溶液。

2. 仪器

Unicam SP 1800 分光光度计

雷磁 25 型酸度计

结果与讨论

1. 试剂及其汞络合物的吸收光谱

镉试剂和镉试剂 2B 均难溶于水, 但在表面活性剂 Triton X-100 存在下它们的乙醇溶液均能良好地混溶于水相, 且在不同 pH 条件下呈现不同的颜色。镉试剂在 pH10 以下呈黄色, 最大吸收波长位于 390—420nm 之间; pH12 时呈橙色, 有两个吸收峰 (415 和 570nm); pH13 以上呈红色, 最大吸收峰在 570nm。

镉试剂 2B 在 pH10 以下溶液呈橙色, 最大吸收波长位于 450nm; pH10.8 时呈橙红色, 有两个吸收峰 (450 和 610nm); pH13 以上呈红色, 最大吸收峰在 610nm。

在 Triton X-100 存在下,曾绘制了汞(II)与两种显色剂在不同 pH 条件下络合物的吸收光谱,发现在 pH7—14 范围内,两种络合物的最大吸收波长位置几乎不变。以水为参比液时, Hg—Cation 络合物最大吸收在

475—480nm, Hg—Cation 2B 在 500—510nm; 以试剂空白为参比液时, Hg—Cation 在 480nm、Hg—Cation 2B 在 520nm 的吸光度值最大(图 1、图 2)。

2. pH 和不同缓冲体系的影响

曾测得 Hg(II) (1.0ppm) 与镉试剂和镉试剂 2B 的络合物在 Triton X-100 存在时不同 pH 条件下的吸光度值,发现两种试剂的汞络合物在 pH 7.8—10.5 之间吸光度受 pH 条件的影响最小(图 3)。

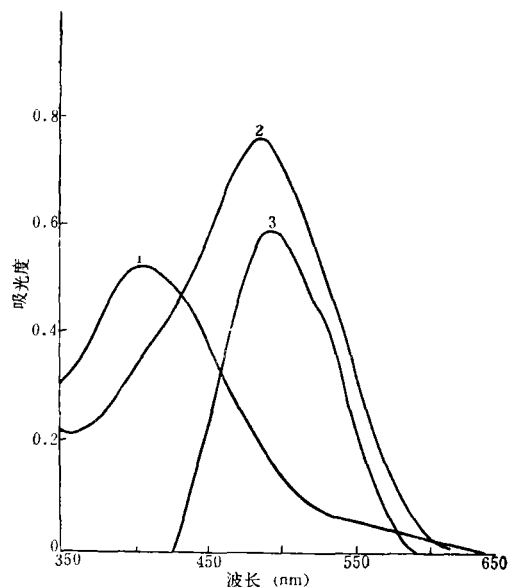


图 1 Hg—Cation 络合物吸收光谱

1—Cation (水参比) 2—Hg—Cation (水参比)
3—Hg—Cation (试剂参比)

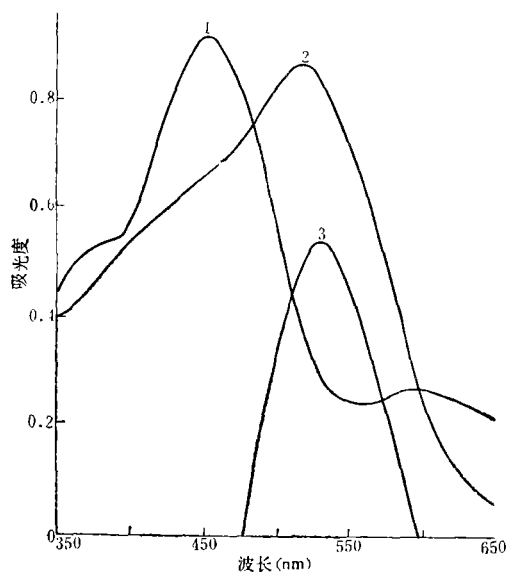


图 2 Hg—Cation 2B 络合物吸收光谱

1—Cation 2B (水参比) 2—Hg—Cation 2B (水参比)
3—Hg—Cation 2B (试剂参比)

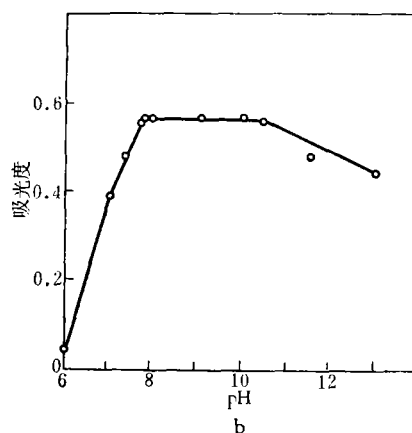
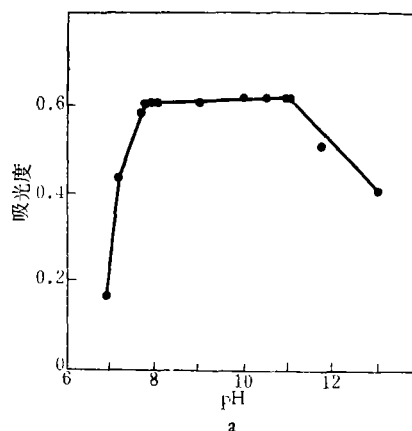


图 3 汞络合物吸光度与 pH 的关系

a. 以 Cation 为显色剂;测量波长 480nm
b. 以 Cation 2B 为显色剂,测量波长 520nm

曾试验过不同缓冲溶液(均控制在 pH 8.0)对汞络合物吸光度的影响。发现在氯化铵—氢氧化铵缓冲溶液中要比在四硼酸钠—盐酸缓冲溶液中测得的吸光度值低;而不另加缓冲溶液在 pH8 的硼酸—氢氧化钠体系中所

测得的吸光度与在四硼酸钠缓冲溶液中相同,且进一步稀释时 pH 值几乎不变,表现为有一定的缓冲能力。因此,在采用砷酸盐作掩蔽剂时(后面将进一步讨论)可不必另加缓冲溶液控制酸度条件。

3. 试剂用量的影响

取含汞 10 微克的标准溶液,置于 10 毫升容量瓶中,分别试验了各种试剂用量对吸光度值的影响。实验确定在发色液总体积为 10 毫升时,下列试剂的合适用量为:酒石酸钾钠(20%)0.5—1 毫升,砷酸-氢氧化钠溶液 1—2 毫升, Triton X-100(1%)溶液 0.5—1 毫升,镉试剂(0.017%)乙醇溶液 0.5 毫升,或镉试剂 2B(0.04%)乙醇溶液 0.4 毫升。显色剂的用量过大时,易发生浑浊。各种试剂的加入次序,除 Triton X-100 要求在加入显色剂以前加入外,其余次序可以任意变更。

4. 放置时间的影响

室温下,显色剂加入后立即发色,5 分钟后达最大吸光度值,至少 1 小时内稳定不变,10 小时后测量值与最大值比较,以镉试剂为显色剂时偏低 10%,而以镉试剂 2B 为显色剂时偏低 5%。

曾试验汞浓度为 5 微克/10 毫升时,在加入 pH10 缓冲溶液后,放置不同时间,然后再加入镉试剂发色并测定其吸光度(表 1)。发现放置 15 分钟以内加入显色剂对测定无影响,放置时间过长,吸光度降低。可能由于在碱性介质中汞为器壁吸附而引起,因此操作中,当试液加入缓冲溶液以后,宜立即进行发色操作。

5. 干扰元素的影响

由于锌、镉、汞三元素化学性质相近,通常给光度法测汞带来严重干扰。同样,镉试剂和镉试剂 2B 均与锌和镉发生灵敏的颜色反应。我们曾试验过多种常见掩蔽剂以图排除其干扰,均未见效。最后发现以砷酸和氢氧化钠配制的砷酸盐溶液能够阻止比汞量大

表 1 汞溶液在 pH10 放置不同时间后发色

放置时间 (min)	5	10	15	20	30
吸光度(以水 参比,480nm)	0.610	0.612	0.610	0.595	0.575

50 倍的锌和镉与显色剂发生反应。对这一掩蔽反应的研究表明,随 pH 条件不同而掩蔽效果不同。当 $\text{pH} > 8.5$ 时,对锌、镉的掩蔽能力显著降低。实验确定,发色条件控制在 $\text{pH} 8.0 \pm 0.2$ 时,既能有效地掩蔽 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} ,又不降低测定灵敏度。为此,事先将砷酸盐溶液控制在 $\text{pH} 8.0 \pm 0.2$ 时加入,既作掩蔽剂,也兼作缓冲剂。

我们在 pH8,有酒石酸钾钠和砷酸盐存在下,试验了 21 种阳离子和 20 种阴离子的干扰影响,结果表明两种显色剂对各种干扰离子的允许存在量大致相同。对于 0.6ppm 汞的测定,下列离子无干扰(括号内为汞量的倍数): Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} (100), Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Co^{2+} (20), Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} (50), Ag^{+} (5), Cr^{3+} (10), Ti^{4+} (30), Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} (至少 1000); 对汞有还原性的 Fe^{2+} 、 Sn^{2+} 和 Sb^{3+} 有干扰。阴离子中至少 1000 倍量的 F^{-} 、 Br^{-} 、 ClO_4^{-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^{-} 、柠檬酸根、六偏磷酸根,至少 300 倍量的 SCN^{-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 NO_2^{-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 无干扰;而 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 CN^{-} 、 I^{-} 、 AsO_2^{-} 和 EDTA 不允许存在。

考虑到实际分析中,可能某些试样溶液会带有较浅的颜色,为抵消某些试液中固有色泽对汞的测定带来干扰,曾用二巯代乙二酰胺(0.5%)丙酮溶液作为汞络合物的退色剂,滴入在 Hg(II) 发色后的溶液中制作褪色参比溶液。结果表明,退色迅速,加入 1 滴退色剂 2 分钟后原发色液的吸光度达到与相应试剂空白相同值。故测定操作中,可采用褪色空白作参比液。

6. 各种增溶剂的比较

我们比较了四种增溶剂对 Hg-Cation 络

合物的增溶效果,实验以 10 微克汞标准溶液在 10 毫升容量瓶中进行,加入 pH9.5 缓冲溶液 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--NaOH}$) 2 毫升,分别加入各种增溶剂,最后加入镉试剂 (0.017%) 0.5 毫升发色,加水稀至划线,于 480nm 以相应试剂空白为参比测量吸光度 (表 2)。除表 2 所列各种增溶剂用量外,也作过聚乙烯醇、吐温 80 以及动物胶的其他用量试验,但均未发现

表 2 几种增溶剂效果比较

增 溶 剂	在显色液中的浓度(%)	测得吸光度
Triton X-100	0.07	0.595 (清澈)
聚乙烯醇	0.05	0.110 (有析出物浮出)
吐温 80	0.2	0.535 (清澈)
动物胶	0.1	0.150 (有析出物)

表 3 几种汞的增溶光度法比较

显 色 体 系	条 件	测定波长 (nm)	ϵ 值
KI-罗丹明 6G-动物胶	pH4	565	$6.8 \times 10^{4**}$
KI-罗丹明 6G-Triton X-100	pH4	565	4.4×10^4
双硫脲-Triton X-100	pH2.5—5	500	$3.5 \times 10^{4***}$
	pH1.0—1.7 80°C 加热 10 分钟	500	$6.0 \times 10^{4***}$
NSTS-Zeph	pH6	530	$4.54 \times 10^{4***}$
镉试剂—Triton X-100	pH8.2	480	1.20×10^5
镉试剂 2B—Triton X-100	pH8.2	520	1.12×10^5

* 文献[2]报告 $\epsilon_{575} = 7.0 \times 10^4$

** 牟世芬等测得值,文献[3]报告以 Hg(II) -双硫脲为试剂,在 Triton X-100 存在下, pH1, 用双波长(507、490nm)测得 $\epsilon = 4\text{—}5 \times 10^4$

*** 陈乐恬等测得值

8. 推荐操作步骤

取含汞低于 30 微克的酸性试液 (<15 毫升),置于 25 毫升容量瓶中,加入酒石酸钾钠 (20%) 溶液 1.2 毫升,加入 1 滴酚酞 (0.1%) 指示剂,滴加 0.2N 氢氧化钠溶液至红色出现,再用 0.1N 盐酸滴至红色刚退,加入 pH8 的砷酸盐溶液 2.5 毫升,加入 Triton X-100(1%) 溶液 1.5 毫升,在摇动下加入镉试剂 (0.017%) 溶液 1.2 毫升或镉试剂 2B (0.04%) 溶液 1.0 毫升,立即加水稀至划线,摇匀,放置 5 分钟后,以相应试剂空白作参比;或将剩余发色溶液滴加 1 滴二硫代乙二酰胺 (0.5%) 丙酮溶液退色,以退色液作参

有何改善,对加入吐温的用量试验表明,显色液中它的浓度以 0.1% 为宜,过小时吸光度低,过大时发色缓慢。表 2 说明 Triton X-100 增溶效果最佳。

7. 与其他显色体系比较

我们曾参照 Ramakrishna 等^[2]的方法,以 KI、罗丹明 6G 为试剂在动物胶或 Triton X-100 存在下测得对 Hg(II) 的摩尔吸光系数 (ϵ)。本实验室其他工作者也曾测得双硫脲在 Triton X-100 存在下, 1,2-萘醌-4-磺酸缩氨基硫脲 (NSTS) 在苄基十四烷基三甲氯化铵 (Zcph) 存在下对 Hg(II) 的 ϵ 值。现将有关数据予以比较 (表 3),可知本法的灵敏度优于其他显色体系。

比液,用 1 厘米比色皿在 480 毫微米 (镉试剂发色) 或 520 毫微米 (镉试剂 2B) 测量吸光度。

取汞标准溶液,按上述操作步骤绘制汞浓度 0—1.2ppm (1cm 比色皿) 和 0—0.5ppm (3cm 比色皿) 的工作曲线,曲线均能通过原点,而且线性关系良好。

应 用

本法应用于测定工业废水,水中有机物用高锰酸钾-硝酸消化,过量的高锰酸盐用亚硝酸钠还原。曾测定含汞量为 0.5—2.8ppm 之间 8 种不同浓度的废水,结果表明相对误

差不大于 8%。含汞量为 0.50ppm 废水平行 10 次测定结果相对偏差不大于 5%。

结 语

研究了汞的胶束增溶分光光度法, 镉试剂和镉试剂 2B 在非离子表面活性剂 Triton X-100 存在下与汞(II)发生灵敏的颜色反应, 摩尔吸光系数分别为 1.20×10^5 和 1.12×10^5 。这比使用相同显色剂的苯萃取光度法、双硫腙萃取法以及其他显色体系的汞的胶束增溶

光度法的灵敏度都高。研究了这一胶束增溶光度法测定汞的适宜条件, 新提出以砷酸盐掩蔽锌、镉等干扰离子, 已拟定的分析方法具有较好的选择性, 可用于直接测定某些工业废水中的汞。

参 考 文 献

- [1] Popa, G. R. *et al.*, *Talanta*, 25, 546(1978).
- [2] Ramakrishna, T. V. *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 84, 369(1976).
- [3] Keihei Ueno *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 105, 289(1979).

砷化物在饮用水中最高容许浓度的研究*

北京医学院环境卫生教研室

砷化合物广泛存在于自然界, 第一环境和第二环境中均可发现, 是污染环境的主要化学毒物之一。经口摄入而引起的急性砷中毒, 主要表现为恶心呕吐及腹痛腹泻等消化道症状, 并常伴有肝肾损伤。慢性砷中毒则以皮肤色素沉着、皮肤高度角化、指甲脆性变、四肢疼痛、感觉障碍等皮肤及神经系统症状为主, 其中有一部分有可能转变为皮肤癌。砷在体内的蓄积性很强, 存积时间有时可长达十多年以上, 主要蓄积部位是头发、指甲、皮肤、肝、肾、骨骼等处。砷还能通过乳腺进入乳汁, 从而使乳儿中毒。砷也能通过胎盘影响胎儿。但砷化合物具有一定的治疗作用, 目前某些含砷的中、西药仍用于临床。据资料报道, 摄入极微量的三氧化二砷有强壮作用, 使用含砷温泉浴疗可促进造血功能, 改善体质。

我国饮用水中砷化物最高容许浓度为 0.04 毫克/升(按 As 计)。为了进一步探讨该限量是否还须从严, 我们在原有的国内外有关砷的感官性状、卫生学特征、动物毒理作

用和人体影响等资料的基础上, 于 1974 年至 1975 年结合教学科研任务, 进行了砷的毒性试验和较大数量的人群调查。

一、As₂O₃ 的毒性试验

苏联曾于 1960 年报道了制订水体中砷化合物最高容许浓度的实验结果, 认为达 100 毫克/升时, 不影响水的感官性状; 50 毫克/升时, 不影响水体的生物自净能力; 0.1 毫克/升时, 对水体的天然自净过程无影响。毒性试验以肌肉运动时值和条件反射等为观察指标, 测得 2 毫克/升为阈浓度, 0.1 毫克/升为阈下浓度。我们参考上述实验结果进行了 As₂O₃ 的毒性实验。

(一) 急性中毒实验

选用体重为 170—230 克的健康雄性大白鼠 36 只, 随机分组。以三氧化二砷水溶液

* 参加本工作的还有北京市环境保护研究所、北医卫生病理组。本次体检由北医第一附属医院神经内科和第三医院皮科进行临床体检指导。特此感谢。