催化光度法测定环境样品中微量 Hg 的研究*

何荣桓 王建华

(烟台师范学院化学系,烟台 264025)

摘 要 在酸性介质中, 痕量 Hg() 能显著催化空气中的 O_2 氧化 K₄[Fe(CN)₆], 生成蓝色化合物, 反应对 Hg() 为一级, 催 化反应的表观活化能为 62.95k J·mol⁻¹. 据此建立了测定痕量 Hg() 的动力学分析法, 测定条件为 K₄[Fe(CN)₆]: 1.4×10⁻³ mol·L⁻¹, [CH₃COOH]: 0.14mol·L⁻¹, 75 . 在此条件下, 线性测定范围为 0.02—0.70 μ g·ml⁻¹. 本法重现性好, 常见共存离 子中除 Ag(1) 严重干扰外, 其余离子不影响测定. 测定了水样及污泥样品中的 Hg 含量, 结果满意. 关键词 催化光度法, 水样, 污泥样, 微量汞, 监测.

The Determination of Mercury with a Catalytic Spectrophotometric Procedure

He Ronghuan Wang Jiahua

(Dept. Chem., Yantai Normal College, 264025)

Abstract A kinetic method for the determination of mercury based on the catalytic effect of Hg() upon the redox reaction between oxygen in the air and hexacyanoferrate() in acidic medium. The conditions for determination is: $1.4 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_{4}$ [Fe(CN)6], 0. 14mol. L⁻¹ CH₃COOH, 75 . The calibration graph is linear for 0.02—0.70 μ g \cdot ml⁻¹. The reproducibility of the procedure is fairly good, and most coexist ions do not interefre with the determination of mercury except for silver. Mercury contents in sludge and sewage samples were determined, and the results were satisfactory.

Keywords catalytic spectrophotometry, trace mercury, determination, sewage sample, sludge sample.

近年来, 关于动力学分析法测定微量 Hg 的报道较多^[1-3].由于这些动力学方法中灵敏 度, 选择性或重现性等方面的限制, 目前尚难有 较通用的方法.建立新的动力学分析方法仍具 有实际意义.研究表明, 在酸性介质中 Hg() 对空气中的 O² 氧化亚铁氰化钾的反应具有显 著的催化作用, 本文据此建立了测定痕量 Hg 的动力学光度法, 确定了测定的最佳条件.

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

722型分光光度计(上海第三分析仪器 厂); 723型分光光度计(上海第三分析仪器) 实验中所用试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

于一系列 25ml 比色管中分别依次加入一 定量的 Hg()标准溶液, 1.4ml CH₃COOH 溶 液(1.0m ol·L⁻¹)和 1.0ml K4[Fe(CN) 6] 溶液

^{*} 山东省自然科学基金资助课题 何荣桓: 女, 32 岁, 硕士, 副教授 收稿日期: 1997-05-03

学

(1.0×10⁻²mol·L⁻¹),用蒸馏水稀释至 10ml, 置于 75 的恒温槽中加热反应 6min,迅速取出 并流水冷却 3min.用 1cm 比色皿,在 720nm 波 长处测定催化和非催化体系的吸光度及吸光度 差.样品测定时依同样步骤进行.

2 结果和讨论

2.1 吸收光谱

体系的吸收光谱如图 1 所示.显然,在波长 720nm 附近催化与非催化体系的吸光度差 ΔA 最大且数值基本稳定,其他组分在此波长处的 吸收亦可忽略不计,故本文选择测定波长为 720nm.



图 1 吸收曲线

 $[Fe(CN)_{6}^{4-}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

 $[CH_3COOH] = 0.14mol \cdot L^{-1}, 75$

a. 0.4μ g · m⁻¹(Hg) b. 0μ g · m⁻¹(Hg) c. a 与 b 之差

2.2 试剂浓度的选择

酸性环境及其浓度: 空气中的 O_2 氧化 K4[Fe(CN)6]的反应需在酸性介质中进行, 实 验表明, 在醋酸介质中当醋酸浓度为 0. 10—0. 18mol·L⁻¹时, 测定灵敏度较高, 本工作选择 0. 14mol·L⁻¹(图 2).

图 3 给出了 K₄[Fe(CN)₆]浓度对测定灵 敏度的影响, 很显然, 当其浓度< 1.2×10^{-3} mol · L⁻¹时, 测定灵敏度随浓度增大而提高, 而在 $1.2-1.6 \times 10^{-3}$ mol · L⁻¹范围时, 吸光度差基 本恒定, 本工作选择其浓度为 1.4×10^{-3} mol · L⁻¹.

 2.3 温度的影响与催化反应的动力学参数 实验表明,反应温度低于70时,在本实



图 2 醋酸浓度的影响

[Fe(CN)6⁴⁻] = 1.0×10⁻³mol·L⁻¹, 75 a. 0.4µg·ml⁻¹(Hg) b. 0µg·ml⁻¹(Hg) c. a 与 b 之差



图 3 K₄[Fe(CN)₆]浓度的影响

 $[CH_{3}COOH] = 0.14_{mol} \cdot L^{-1}, 75$

a. 0.4μg·ml⁻¹(Hg) b. 0μg·ml⁻¹(Hg) c. a 与 b 之差 验确定的反应时间内, 测定灵敏度较低. 而在 70—90 之间时, 催化--非催化体系吸光度之差 Δ*A* 较大, 灵敏度较高, 本研究选择测定在 75 下进行.

以吸光度之差 ΔA 表示反应速度, 由 A rrhenius 方程式: ln ΔA = - (Ea/RT) + c, 以 ln ΔA -1/*T* 图解法可求得反应的表观活化能为 62.95kJ · mol⁻¹. 在所选定的测定体系中, 除 Hg()之外的其他试剂均大大过量, 因此其在 测定过程中的变化可忽略不计, 而直接将其浓 度合并为常数项. 另在反应初期, 反应速度项 ΔA 与时间成正比, 说明反应对催化剂 Hg() 应为一级. 动力学方程为:

 $d[Fe(CN)_{6}^{4-}]/dt = k_{1} - k_{2}[Hg()]$ 2.4 反应时间与反应的终止

按上述条件,测定灵敏度随时间延长而提

高,但反应进行 6min 后,灵敏度提高的幅度降低,为缩短反应周期,选择反应时间为 6min.以流水冷却方式可有效地终止反应,本研究选择流水冷却时间为 3min,此时体系可稳定 3h.

2.5 工作曲线

按前拟实验条件,考察了催化-非催化反应 体系的吸光度之差 $\Delta A = H_g()$ 浓度的定量 关系,实验结果表明, $H_g()$ 浓度在 0.02— 0.70 μ g · ml⁻¹范围内与吸光度之差 $\Delta A = 2$ 良好 的线性关系,线性回归方程为: $\Delta A = 0.9384_{cHg}$ (μ g · ml⁻¹) + 0.0653, r = 0.9982. 对含 0.25 μ g · ml⁻¹Hg())的溶液平行测定 6 次,平均回收 率为 96.8%,相对标准偏差为 2.6%.

2.6 干扰实验

对常见共存离子的干扰实验结果表明,在 本文条件下,当最后溶液中 $H_g()$ 浓度为 0. $10\mu_g \cdot ml^{-1}$ 时,在±5%误差范围内,部分共 存离子的允许共存倍量为: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , $NH4^+$, $NO3^-$, $SO4^{2-}$ (1000); Mg^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , $AsO3^{3-}$ (400); F^- , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} (200); Pb^{2+} , $VO2^+$, Sn^{2+} , $Cr2O7^{2-}$ (150); Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{4+} (100); Cd^{2+} , Fe^{3+} , $C1^-$, I^- , Br^- (50); Ag^+ (0.1).可见除Ag 外其余共存离子 的允许量均较大.

2.7 样品分析

(1) 污水中 Hg 的测定 将山东龙口矿务 局的部分水样消化并萃取除 Ag 后,按本法测 定其中的 Hg 含量,结果列于表 1 中.

(2) 污泥中 Hg 的测定 准确称取约 2.0g
污泥样品于锥形瓶中,加入 2ml H²SO4, 1.5ml
HNO3, 15ml水和10%的KMnO4溶液1.5ml,

表1 龙口矿务局污水中 Hg 的测定结果

样品	测定结果	加入量	回收率	变异系数/%
	/ $\mu \mathrm{g} \cdot \mathrm{ml}^{-1}$ / $\mu \mathrm{g} \cdot \mathrm{m} \mathrm{l}^{-1}$		1%	(<i>n</i> = 6)
污水 1	0.072	0.10	98.7	2.4
污水 2	0.054	0.10	96.8	3.1
污水 3	0.059	0.10	103.3	2.2

缓缓加热煮沸分解 5 min, 冷却后, 滴加 10% 盐酸羟胺以消除多余的 KM nO4. 样品溶液过滤后 定容至 25 ml. 按本法测定 Hg 含量, 结果列于 表 2 中.

表 2 污泥中 Hg 的测定结果

样品	测定结果	加入量	回收率	变异系数/%
	/ $\mu \mathrm{g} \cdot \mathrm{ml}^{-1}$	$/\mu \mathrm{g}\cdot\mathrm{m}\mathrm{l}^{-1}$	1%	(<i>n</i> = 6)
污泥 1	0.78	0.20	102.5	3.1
污泥 2	1.46	0.20	97.5	2.6
污泥 3	1.60	0.20	98.0	1.7

3 结 语

实验表明,本法重现性很好,除 Ag⁺ 严重 干扰外,其余常见共存离子不影响测定.且所用 试剂均十分价廉易得,具有较好的推广价值.

参考文献

1 江海亮, 阮大文. 催化动力学分析法 测定微量 汞()的新 方法研究. 化学学报, 1991, **49**: 757

2 王建华, 吕菊波.测定微量汞的新催化动力学分光光度法 研究.分析化学, 1996, **24**: 717

3 Rao K M, Reddy T S and Rao S B. Determination of trace amounts of mercury () and silver (): a catalytic method. Analyst, 1988, 113: 983