

汞的光度分析

中南工业大学 段群章

·提要·本文综述了近年来汞的光度分析法发展状况。参考文献30篇。

·关键词·光度分析 汞

本文就近年来汞的光度分析方法的发展状况，显色剂及其显色反应的条件，以及相应的分析方法的检出限、干扰和应用范围，作一概括的讨论。

(一) 三苯甲烷染料和咕吨染料光度法

1 乙基罗丹明B法 程刚等⁽¹⁾研究

在PVA—124存在下，汞(Ⅰ)—乙基罗丹明B—碘化物超高灵敏显色体系及其反应机理。其结合物 $\lambda_{\text{max}} = 605\text{nm}$, $\epsilon = 1.14 \times 10^6$, $0 - 2.5\mu\text{g Hg} / 25\text{ml}$ 符合比尔定律，该法可用于水样及地球化学标样中痕量汞的测定。

2 丁基罗丹明B法 文献⁽²⁾报道，在PVA存在下，于PH4.0—5.0乙酸盐缓冲溶液中 $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ 与丁基罗丹明B生成离子缔合物，5分钟显色完全，0.5小时稳定， $\text{Hg} \cdot \text{罗丹明B} = 1 : 2$, $\lambda_{\text{max}} = 610\text{nm}$, $\epsilon = 1.1 \times 10^6$, $0 - 20\mu\text{g Hg} / 25\text{ml}$ 符合比尔定律，该法具有较好的选择性，可用于水样及环境污染水中微量汞的测定。

3 曙红法 在pH4.5乙酸盐缓冲溶液中，在邻菲罗啉、明胶及EDTA存在下， $\text{Hg}(\text{I})$ 与曙红反应生成 $\text{Hg}(\text{I})$ —邻菲罗啉—曙红配合物， $\lambda_{\text{max}} = 552\text{nm}$, $\epsilon = 8 \times 10^4$ ，灵敏度为 $6\text{ng} \cdot \text{Cm}^{-2}$ ， $5 - 30\mu\text{g Hg} / 25\text{ml}$ 符合比尔定律，测定 $25\mu\text{g Hg}$ 的变异系数为 $0.053\% (n=0)$ ，尽管A1、T0(Ⅳ)、

$\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{V}(\text{V})$ 、 Bi 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Mo}(\text{VI})$ 、 $\text{W}(\text{VI})$ 、 $\text{Cu}(\text{I})$ 、 $\text{Co}(\text{I})$ 可掩蔽，但 SCN^- 和 CN^- 产生严重干扰， 20ppm Zn , 45ppm Ni 和 4ppm Pb 存在无影响；用标准加入法测得工厂排放的污水和模拟海水样品中的Hg得到的结果，与估计值完全一致。

4 烜绿法 在K1存在的酸性介质中， $\text{Hg}(\text{I})$ 与煌绿形成 $\text{Hg}(\text{I})-\text{I}^-$ —煌绿三元离子结合物， $\lambda_{\text{max}} = 660\text{nm}$, $\epsilon = 6.3 \times 10^4$ ，在阿拉伯树胶作保护剂时，可用于废水、矿石中Hg的直接测定⁽⁵⁾。

5 焦尔G法 文献⁽⁶⁾介绍，用萃取光度法测定与碘化物和焦尔G形成离子结合物的汞(Ⅰ)，即在K1存在下的磷酸盐缓冲介质中，用苯平衡2分钟，于 515nm 测量有机组的吸光度， $\epsilon = 8.2 \times 10^4$, $< 1.8\mu\text{g Hg}(\text{I})/\text{ml}$ 符合比尔定律，EDTA和 CN^- 存在有严重干扰。

三苯甲烷染料和咕吨染料光度法测定汞，主要还有二甲酚橙法⁽⁷⁾和甲基绿法⁽⁸⁾等。

(二) 偶氮化合物光度法

1 TAR法 用4-(2-噻唑偶氮)间苯二酚(TAR)快速光度测定 $\text{Hg}(\text{I})$ ，即在 $\text{Hg}(\text{I})$ 与TAR反应生成水溶性配合物， $\lambda_{\text{max}} = 500\text{nm}$, $\epsilon = 2.77 \times 10^4$, $0.2 - 3.4\mu\text{g Hg} / \text{ml}$ 符合比尔定律，灵敏度为 $7\text{ng} \cdot \text{Cm}^{-2}$ 。

Cm^{-2} 。

2 TAPDA法 在动物胶存在下的硼酸盐缓冲介质中, 3-(2-噻唑偶氮) 吡啶-2, 6-二胺的乙醇溶液与 Hg(II) 形成配合物, 于530nm以试剂空白为参比测量吸光度, $\epsilon = 1.4 \times 10^4$, 5—40 $\mu\text{g Hg}$ 符合比尔定律, 用酒石酸或柠檬酸盐消除 Co(II) 、 Cu(II) 和 Ni(II) 的干扰^[10]。

3 3.5diCl-PADAP 法 张光等^[11]在pH9.3介质中, 在非离子表面活性剂存在下, Hg(II) 与 2-(3.5-二氯-吡啶偶氮)-5-二氨基酚(3.5-diCl-PADAP)形成配合物, $\lambda_{\max} = 570\text{nm}$, $\epsilon = 1.06 \times 10^5$, 0—25 $\mu\text{g Hg}/25\text{ml}$ 符合比尔定律, 该法用于废水中汞的测定。

(三) 叶啉化合物光度法

1 meso—四(4—三甲铵苯基)叶啉法^[12]meso—四(4—三甲铵苯基)叶啉与 Hg(II) 显色反应光度法研究表明, $\lambda_{\max} = 449\text{nm}$, $\epsilon = 2.85 \times 10^5$, 利用该反应测定工业废水中的汞, 还可测定 Mn(II) 、 Zn(II) 、 Co(II) 、 S^{2-} 和 CN^- 等。方国桢等^[13]在强碱性(pH12.3)介质中, 以CTMAB或CPB增敏, 室温放置10分钟, 以试剂空白为参比, 分别在462和446nm单独测定铅(II)和汞(II), $\sum_{462}^{\text{pb}} = 2.21 \times 10^6$, $\sum_{446}^{\text{Hg}} = 2.79 \times 10^6$, 用双波长和吸光度加和原理同时测定味精和水中的汞和铅, 结果与电感耦合等离子体发射光谱法测定的结果一致。

2 meso—四(对一碘苯基)叶啉法^[14]以分光光度法研究 Hg(II) —meso—四(对一碘苯基)叶啉(TppS_4)—CTMAB体系高选择性显色反应, 最佳试剂用量为 5 ml 硼砂—NaOH缓冲溶液(PH11)、2 ml 0.2% CTMAB 和 3 ml $1.0 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

TPPS_4 , $\lambda_{\max} = 445\text{nm}$, $\epsilon = 2.38 \times 10^5$, 0—0.8 $\mu\text{g Hg}/\text{ml}$ 符合比尔定律, 该法用于测定自来水、标准污水中的汞。

(四) 含硫化合物光度法

1 硫代水杨酸法^[15]汞(II)—硫代水杨酸[Z-巯基基甲酸]配合物与吡啶甲酸的反应和汞(II)的紫外分光光度测定, 即在pH6.3—7.5, 该体系生成汞(II)的三元配合物, 于295nm可测定0—20 $\mu\text{g Hg}/\text{ml}$, 灵敏度为 $5.2\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}\text{Hg(II)}$, 用EDTA或F⁻可掩蔽很多干扰离子, 该法已用于测定乙酸苯汞中的汞。

2 三苯硫酮法^[16, 17]4,4'—二(乙二氨基)二苯硫酮和4,4'—双(二甲氨基)二苯甲硫酮与汞的反应及光度测定微量汞。前者借4,4'—二(乙二氨基)二苯硫酮在Tritonx-100存在下, 与汞(II)显色, $\lambda_{\max} = 535\text{nm}$, $\epsilon = 1.74 \times 10^5$, 可用于环境水样中汞的直接测定; 后者在pH3.9乙酸盐缓冲介质中, 含有为汞3倍摩尔过量的4,4'—双(二甲氨基)二苯甲硫酮(I)的二甲基甲酰胺水溶液与 Hg(I) 及 Hg(II) [被I还原为 Hg(I)]生成 $\text{Hg—I}(1:2)$ 配合物, $\lambda_{\max} = 560\text{nm}$, $\epsilon = 1.7 \times 10^5$, 10—200 $\mu\text{g Hg}/\text{ml}$ 符合比尔定律。柠檬酸根、酒石酸根、EDTA、 Cl^- 、 Br^- 、 F^- 、 NO_3^- 存在无影响, 但 Pd^+ 、 Pt^+ 、 Au(III) 、 I^- 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和强氧化剂有干扰, 曾用该法测定水中0.5—1 ppm Hg, 变异系数<5% (n=10)。

3 硫代米唑酮法 李玲颖等^[18]研究在Tritonx-100存在下, 汞(II)与硫代米唑酮显色反应的条件及其机理后指出, 配合物形成的最佳酸度PH2.5~6.3, $\lambda_{\max} = 540\text{nm}$, $\epsilon = 1.62 \times 10^5$, 0—14 $\mu\text{g Hg}/25\text{ml}$ 符合比尔定律, $\text{Hg : 硫代米唑酮} = 1:6$, $K_{\text{稳}} = 4.79 \times 10^{24}$, 该法可不经分离直接测

定汞废液中 0.2ppmHg , 变异系数为10% ($n=8$)。

4 5,6—联苯—3,3—二氯—1,2,4—三嗪—3—硫酮法^[19], 对于汞, 5,6—联苯—3,3—二氯—1,2,4—三嗪—3—硫酮(Ⅰ)较双硫腙更有选择性和具有好的稳定性, 从PH10的水介质中可将其黄色配合物($\text{Hg}-\text{I}$)萃入 CHCl_3 , $\lambda_{\text{max}}=430\text{nm}$, $\epsilon=8.1\times 10^3$, $1.2\sim 24\text{ppmHg}$ 校正曲线为直线, 中部范围的变异系数2.5%, 仅 Pd (Ⅱ)、 Tl (Ⅰ)和 CN^- 有严重干扰, 该法已用于测定有机汞化物的汞。

(五) 含氮化合物光度法

1 藏花红T法 刘长松等⁽²⁰⁻²¹⁾提出以藏花红T(Ⅰ)作显色剂萃取分光光度测定微量汞的新方法, Hg (Ⅱ)在 NaBr 存在下, 于 H_2SO_4 介质中与Ⅰ反应生成红色配合物, 并用环己烷—丁酮(3:2)或乙酸丁酯萃取, 然后在528nm相对试剂空白测量萃取液吸光度。 10ml 中 Hg 为 $0\sim 15$ 或 $0\sim 20\mu\text{g}$ 符合比尔定律, 用该法测定三种汞矿管理样中微量汞, 并将测定结果与罗丹明B法的结果进行比较, 误差 $<\pm 5\%$ 。

2 亚硝基R盐法 该法⁽²²⁾基于亚硝基R盐(Ⅰ)存在下, $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{4-}$ 与 Hg (Ⅱ)之间的反应, 生成绿色 $\text{Fe}-\text{SCN}-\text{I}$ 配合物, 其吸收峰在720nm, 该法适于 $\text{PH}5.5\sim 6.7$ 测定 $1\sim 20\mu\text{gHg}/\text{ml}$, 在 70°C 完全反应时间 $<3\text{ min}$, 在室温需要2h, 若反应在 $\text{pH}3$ 进行, 并将反应物在 70°C 加热5min, 则检出限可降至 $0.1\mu\text{g}/\text{ml}$; 若 $\text{pH}5.5$ 时, 最大误差为0.55%; 在 $\text{pH}3$ 时则为2.7%; Ag 、 Pd (Ⅱ)、 CN^- 和 SCN^- 存在有严重干扰。

3 TBT法 在 $\text{pH}1.6\text{HCl}$ 介质中, 用2-(2-噻吩基)苯并噻唑啉(TBT) CHCl_3 溶液、苯取含 Hg (Ⅱ)试液, 于375

nm对照试剂空白测量吸光度, $\epsilon=1.7\times 10^5$, $0\sim 1.2\text{ppmHg}$ 符合比尔定律, 测定最低量为 0.5ppmHg 时, 0.5ppm Ag 、 Au 、 I^- 、 Os (Ⅶ)、 Pd (Ⅱ)、 Sb (Ⅴ)、 Se (Ⅵ)或 Te (Ⅵ), 2.5ppmCu 或 U (Ⅵ), 5ppmNi (Ⅱ)或 V (Ⅴ)和 25ppmFe (Ⅲ)或 W (Ⅵ)存在无干扰, 该法成功地用于海水、泉水和河水的分析⁽²³⁾。

4 过吖嗪法 GOWda等⁽²⁴⁾报道, 用过吖嗪作快速分光光度测定汞的新型灵敏试剂, 因过吖嗪与 Hg (Ⅱ)反应生成配合物, 在514nm具有最大吸收, $0.1\sim 12.0\text{ppmHg}$ 符合比尔定律, 最佳浓度范围为 $3\sim 10\text{ppm}$, 灵敏度为 $12\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$, ϵ 值为 1.6×10^4 , 相对误差 $<\pm 2\%$ 。

含氮化合物光度法测定汞, 主要的还有吡唑啉酮法⁽²⁵⁾和N—苯基苄羟肟酸法⁽²⁶⁾等。

(六) 其它光度法

1 催化动力学光度法 文献⁽²⁷⁾介绍, 利用二价汞对 $\text{FeNH}_3(\text{CN})_6^{4-}$ 与2,2—联吡啶(Ⅰ)或1,10—菲罗啉(Ⅱ)交换反应的催化效应以测定二价汞, Hg (Ⅱ)在 $0.05\sim 0.3\text{ppm}$ 范围内, 在482nm(用Ⅰ)或462nm(用Ⅱ)的吸光度与 Hg (Ⅱ)的浓度成正比, 将溶液缓冲为 $\text{PH}4\sim 5$, 所生成的显色物质是 $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{L}_2^{2-}$ (L表示Ⅰ或Ⅱ), Ag 和 Zn 存在有干扰, 而 Cd 存在无影响。文献⁽²⁸⁾用硫脲助催化, 进行痕量汞的动力学光度测定法, 使检测限低达2ppb, $\epsilon=6.7\times 10^5$, 可不经分离直接测定合成液、自来水和废水中的汞。最近刘长增等⁽²⁹⁾报道了其研究成果, 以 Hg (Ⅱ)在 H_2SO_4 介质中催化 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和硫脲反应为指示反应测定汞的动力学分光光度新方法, 方法的检测限为 $1\text{ng}/\text{ml}$, 间接摩尔吸光系数 $\epsilon=1.3\times 10^6$, $0\sim 0.060\mu\text{gHg}$ (Ⅱ)

/ml符合比尔定律，用于合成水样和污水中痕量汞的测定，获得了满意结果。

2 菲啶荧光光度法 文献(30)报道用2—苯基苯并[8, 9]喹啉并[4, 5, 6, 7-fed]菲啶高氯酸盐(I)萃取荧光法测定汞，即在NaBr及 $\leq 750\text{ng Hg}$ (II)的H₂SO₄介质中，加入I的乙醇溶液后，用乙酸丁酯萃取，离心分离有机相，在460nm测量荧光强度(激发波长为300nm)，萃取效率为85.5%，64—640ng Hg/5 ml符合比尔定律，测定15ng/ml和8ng/ml的汞，其相对误差分别为3.1%和4.5%，Tl、Ag和Au干扰最大，该法用于测定闪锌矿中的汞，以及镜头清洗液中有机汞化合物中的汞。

综上所述，汞的光度测定方法较多，近年来，由于表面活性剂的广泛应用，灵敏度和选择性都有所提高，摩尔吸光系数ε一般为 $10^4\sim 10^6$ ，个别达 10^6 以上，其中以卟啉化合物光度法和碱性咕吨染料如乙基(或丁基)罗丹明B等光度法为最高；许多方法一般可无需经萃取或其它分离即可直接在水相中显色测定汞。催化动力学光度法也是新兴有发展前途的方法，不仅灵敏度高，且选择性好，方法简便快速，可直接测定试液中的痕量汞，颇为人们所关注，预期将会出现许多更加灵敏准确简便快速的新方法。

参 考 文 献

- (1)程刚、许生杰，分析化学，17(2)，1989:112
- (2)江淑美、揭念琴，理化检验(化)，25(5)，1989:279
- (3)MudaKau J R, Analyst, London:109(12), 1984:1579
- (4)陈学仍，环境工程，6，1986:63
- (5)寇族燕等，冶金分析，8(1)，5(1988)
- (6)Anjaneyulu y, et al., Analusis, 14(4), 200(1988)

- (7)IZQuierdo H R, et al Microchem J, 30(1), 114(1984)
- (8)刘长松等，山西大学学报(自然科学版)，4, 54(1988)
- (9)Eshwar M C, Sharma C u Indian Technol 24(3)181(1986)
- (10)Shragdeh B F, et al, Spectrosc Lett 19(8)929(1986)
- (11)张光、刘彬，分析化学，15(10), 912(1987)
- (12)潘祖亭等，分析化学，14(11), 841(1986)
- (13)方国桢等，分析化学，16(5), 444(1988)
- (14)安兴民等，高等学校化学学报，6(11), 977(1985)
- (15)Seleim M M, et al, Analyst(london), 112(12), 1685(1987)
- (16)刘兆蓝等，化学试剂，8(2), 67(1986)
- (17)МатСИБиРа Г.С., ИДР., Ж.Анал.Хим., 38(6), 1008(1983).
- (18)李玲颖等，化学试剂，7(3), 162(1985).
- (19)Edrissi M., Microchen.J., 27(3)323(1982).
- (20)郭安成，刘长松，分析化学，9(5), 534(1981)
- (21)刘长松，高等学校化学学报，5(4), 485(1984).
- (22)Venkateshwartu T., Raman S., Indian J., Chem., Sect.A.ZZA(6), 553(1983)
- (23)Capitan G.F., et Ann.Chim(Rome), 77(11/12), 945(1987).
- (24)Gowda H. S., Raj J.B., Indian J.Chem. sect.A, 25A(4), 408(1986).
- (25)Липчна А.Л., ИДР., ОПр. PearceHTbl. Анал.Хим., 3, 65(1980).
- (26)Agrawal y.k., Bhatt.P.N., Analyst, (London), (112), 1767(1987).
- (27)Lis N.D., Katz N.E., An. Asoc. Quim Argent., 69(1), 1(1981).
- (28)方国桢、唐族培，分析化学，15(1), 46(1987).
- (29)刘长增、王淑仁，分析化学，18(4), 348(1990).
- (30)Perez R.f., et al., Analyst.(London), 109(12), 1581(1984).