

文章编号: 1005- 2712(2001) 01- 0037- 04

聚乙烯醇- 丁基罗丹明 B 分光光度法测定电池及废水中的痕量汞(II)

刘开宇, 李元高, 唐有根, 宋 鸽, 黄振谦

(中南工业大学化学化工学院, 湖南长沙 410083)

摘要: 报道了分光光度法测定痕量汞的一种新方法。在聚乙烯醇存在下, 汞(II) 与硫氰酸盐和丁基罗丹明 B 形成多元离子缔合物, 且稳定。在实验条件下, 在 580nm 处有最大吸收波长, 表观摩尔吸光系数为 $7.08 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Hg(II) 在 0~6 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内服从比耳定律。通过对几种市售电池及水样中汞含量测定, 表明体系具有较强的抗干扰能力, 仅铁(III)、锌(II) 干扰汞(II) 的测定, 可加入 5% 抗坏血酸和 10% 柠檬酸掩蔽。该方法具有操作简便、快速、选择性和重现性好的特点, 适于电池及废水中痕量汞(II) 的测定。

关键词: 分光光度法; 聚乙烯醇; 丁基罗丹明 B; 汞; 测定; 电池; 废水

中图分类号: 0657.31

文献标识码: A

0 前 言

众所周知, 汞是对生物具有极大危害的重金属之一, 它广泛存在于电池材料、工业废水、生化样品以及人体排泄物中。汞对人类的危害已引起国内外极大的关注^[1~2], 先进的工业化国家已立法禁止生产和使用含汞量大于 0.025% 的碱性锌锰电池。同时, 汞也是环境监测中重点检测的元素, 因此找到一种简便、实用、有效的痕量汞测定方法具有重要的现实意义。近年来, 人们对痕量 Hg(II) 的测定方法进行了广泛的探讨, 当前吸光光度法仍是测定痕量汞的常用方法之一, 这方面报道甚多, 见文献[3~6]。但用于电池中痕量汞的测定方法报道甚少, 且大多数测定方法选择性较差, 无法直接在水相显色测定。

试验采用分光光度法, 在聚乙烯醇存在下, 汞(II) 与硫氰酸盐和丁基罗丹明 B 形成较稳定的多元离子缔合物, 在 580nm 处有最大吸收波长, 表观摩尔吸光系数为 $7.08 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Hg(II) 在 0~6 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内服从比耳定律。试验结果表明: 该体系抗干扰能力强, 仅有 Fe(III)、Zn(II) 干扰测定, 且具有操作简便、快捷、准确、灵敏度高等特点。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

(1) 仪器 使用上海第三分析仪器厂生产的 721- 100 型分光光度计。

(2) 所有试剂 均为 A.R 配制成相应浓度: 0.5mL/L 硫氰酸铵溶液; 1% 聚乙醇溶液; 0.1% 丁基罗丹明 B 溶液; 5% 抗坏血酸溶液; 1mol/L 硫酸溶液; 10% 柠檬酸溶液。

(3) 0.1mg/mL 汞贮存液制备: 称取氯化汞 0.1353 g, 溶于少量蒸馏水中, 加硝酸 66 mL, 移入 1 000mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 混匀。

(4) 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 汞标准溶液制备: 分取汞贮存液 1.00mL 于 100mL 容量瓶中, 加 25g/L 重铬酸钾溶液 0.3mL 和硝酸 6.6mL, 用蒸馏水稀释至刻度, 混匀。

1.2 汞标准曲线的测定

于 25mL 比色管中加入 1.5mL 0.50mol/L 硫氰酸铵, 2mL 1mol/L 硫酸溶液, 2mL 1% 聚乙醇和 1mL 0.1% 丁基罗丹明 B, 摆匀, 称为试剂 A 液。在 A 液中加入 1mL 汞标准溶液, 再用蒸馏水稀释至刻

收稿日期: 2000- 05- 08

作者简介: 刘开宇(1967-), 男, 湖南长沙人, 中南工业大学化学化工学院副教授, 博士生, 主要从事应用化学、能源材料及化学电源等领域的工作。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

度, 摆匀。在 580nm 处用 1cm 的比色皿, 对照试剂空白, 测定吸光度。同理, 用同量的 A 液分别加入 2、3、4、5、6、7mL 梅标准溶液, 测定不同含梅量时的吸光度, 结果如图 1 所示。从图 1 可知, 梅量在 0~6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内服从比耳定律, 其摩尔吸光系数为 $7.08 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。当透光率为 99% 即 $A=0.044$ 时, 梅含量为 0.0038 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

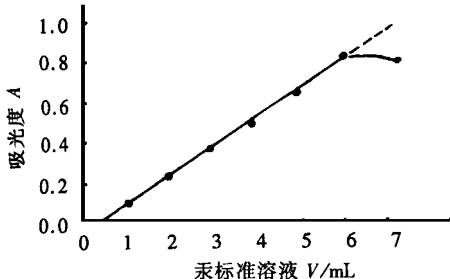


图 1 梅标准曲线

1.3 电池的处理

将样品电池称重, 准确至 0.1g, 解剖电池并将外包装、铜帽、假底和密封材料等弃去。将电池的正负极材料和隔离层放入 250~600mL 烧杯中, 加入适量水、硝酸(1+99), 反应平静后加入盐酸(1+1), 加热微沸 15min^[7]。

1.4 样品测试

取适量含梅试液(水样或电池处理液), 1.00~3.00mL 于 25mL 比色管中, 分别加入掩蔽剂抗坏血酸和柠檬酸。以同样的方法, 加入 A 液后, 测定溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 测试条件的确定

2.1.1 波长选择 取 3mL 梅标准液与 A 液混合, 测定在不同波长下吸光度 A, 如图 2, 可得离子缔合物的 λ_{\max} 在 580nm 处。

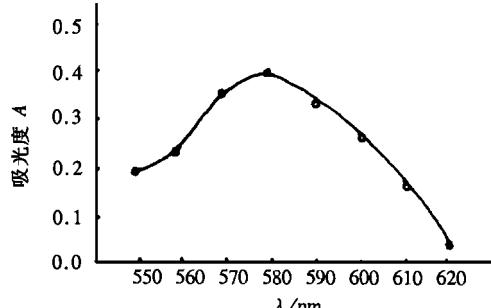


图 2 波长与吸光度的关系曲线

2.1.2 A 液中不同成分用量的确定 为确定 A 液中不同成分的最佳用量, 取 3mL 梅标准液, 在改变 A 液中所指成分用量情况下, 测定溶液的吸光度。结果表明: NH₄SCN 用量在 1.5mL、硫酸用量在 2~3mL 吸光度最大。

图 3 为丁基罗丹明 B 用量与吸光度的关系曲线, 表明其用量在 1.0~1.5mL 之间吸光度大, 且稳定, 1mL 时最大。故选用 1mL。

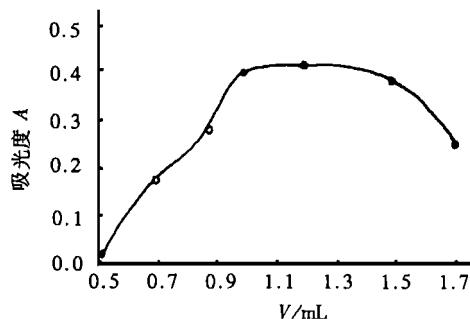


图 3 丁基罗丹明 B 用量与吸光度的关系曲线

图 4 为聚乙烯醇与吸光度的关系曲线, 从图 4 可以看出, 由于离子缔合物不溶于水, 若不加聚乙烯醇, 溶液浑浊, 如用量太少, 则溶液稳定性差。当聚乙烯醇用量在 2mL 左右时, 溶液的吸光度最大。故选用 2mL。

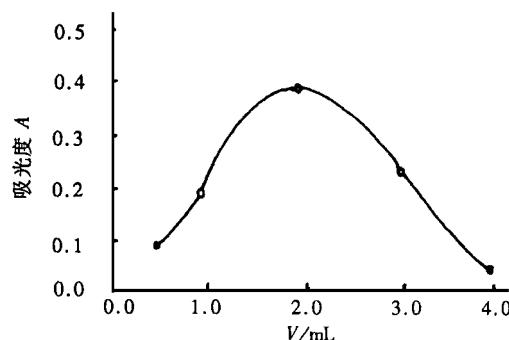


图 4 聚乙烯醇用量与吸光度的关系曲线

2.2 缔合物的稳定性

在聚乙烯醇存在下, 丁基罗丹明 B 加入后, 经过 5min 左右缔合物的吸光度可达最大, 且可稳定 1h, 以后随时间的延长, 吸光度有所降低。

2.3 共存离子的影响及消除

对多种可能存在的离子进行了干扰性试验, 可表明: Mn²⁺、Ca²⁺、As⁵⁺(各 2.5mg)、SO₄²⁻(10mg)、Th⁴⁺、Cl⁻、Ac⁻(各 1mg)、Bi³⁺、Al³⁺、V⁵⁺、

CrO_4^{2-} 、 NH_4^+ (各80 μg)、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} (各140 μg)、 Cr^{3+} (120 μg)、 Fe^{2+} (20mg)、 Mo^{2+} (30 μg)、 Cu^{2+} (20 μg)、 Ti^+ 、 Pb^{2+} (各15 μg)对测定均无影响。主要的干扰元素为 Fe^{3+} 和 Zn^{2+} ,因此必须选择合适的掩蔽剂来消除。试验表明,5%的抗坏血酸可

掩蔽 Fe^{3+} ;10%的柠檬酸可用来掩蔽 Zn^{2+} 。

2.4 精密度试验

测定不同含汞量样品25mL,结果如表1。

表1 分析结果的精度

编号	测定值				平均值 $/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	标准偏差 $/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	相对标准偏差 /%
	$/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$						
1	0.049	0.050	0.052	0.048	0.051	0.050	1.58×10^3
2	0.099	0.101	0.102	0.099	0.095	0.099	2.68×10^3
3	0.200	0.199	0.205	0.193	0.204	0.200	4.76×10^3

2.5 回收率试验

在样品中加入不同含汞量汞标准液进行回收测定,测定结果见表2。

表2 回收率试验结果

试液含汞量 $/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	加入量Hg(II) $/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	测定值 $/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	回收量 $/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	回收率 /%
0.050	0.020	0.071	0.021	105.00
0.050	0.030	0.081	0.031	103.33
0.050	0.050	0.101	0.051	102.20
0.050	0.080	0.129	0.079	98.75
0.050	0.100	0.149	0.099	99.00
0.050	0.150	0.198	0.148	98.67

回收率试验结果表明,其回收率在98.67%~105.00%之间,平均回收率为101.13%。

2.6 电池中汞的测定结果

按上述电池的处理及样品测试方法测定市售电池的汞含量,结果见表3。

表3 几种电池含汞量实测结果

表3 几种电池含汞量实测结果

型号	电池质量 $/\text{g}$	吸光度A	含Hg /%
R6P	17.6	0.065	9×10^{-5}
LR6	23.2	0.170	2×10^{-6}
LR6P	22.8	0.482	4×10^{-2}
LR6	22.9	0.003	7×10^{-6}

其中,汞含量百分数按下式计算:

$$Q_{\text{Hg}}(\%) = \frac{Q_0}{m \times \frac{V_2}{V_1} \times 10^6} \times 100$$

式中: Q_0 —从工作曲线上查得的汞量, μg ;

m —电池质量, g ;

V_1 —样品溶液总体积, mL ;

V_2 —分取的样品溶液体积, mL 。

2.7 废水中汞的测定

按上述样品测试方法测试含汞水样的汞含量,结果见表4。

表4 水和废水样品中汞含量的测定

样品	加入Hg量 $/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	测得Hg量* $/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	回收率 /%	相对标准偏差 /%
自来水	0.000	0.000		
自来水加入汞	0.200	0.197	97.19~101.00	3.5
某厂废水	0.000	0.138		4.2
某厂废水加入汞	0.100	0.231	96.85~98.54	2.8
环境标准水样	0.000	0.000		
环境标准水样加入汞	0.200	0.197	98.06~102.32	3.6

均为6次测定的平均值。

3 结论

(1) 试验的最佳条件是吸收波长为580nm。试验的试剂用量:硫氰酸铵1.5mL,硫酸2.0mL,聚乙烯醇2.0mL,丁基罗丹明B1.0mL。汞含量为0~6

$\mu\text{g}/25\text{mL}$,可以符合比耳定律,表观摩尔吸光系数为 $7.08 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。试验检测下限为0.0038 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

(2) 电池及废水中存在的大部分元素对测定无干扰,但 Fe^{3+} 和 Zn^{2+} 有严重干扰,分别可用5%的抗坏血酸和10%的柠檬酸加以掩蔽。

(3) 从试验可知,该方法具有重现性好、操作简便、灵敏度高、显色时间短、一次可测定多个样品等优点。

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. 偶合反应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] 刘金华. 在表面活性剂存在下用5-Br-PADAP吸光度法测定[J]. 理化检验(化学分册), 1999, 35(5): 218.
- [4] 滕思江, 张元. 工业废水中Hg(II)的测定[J]. 化学试剂, 1997, 14(2): 109.
- [5] 张朝平, 王蓉燕. 某些噻唑偶氮染料与过渡金属离子的三元配合物吸收光谱本性的研究[J]. 化学试剂, 1989, 11(5): 260.
- [6] 程刚. 聚乙烯醇-乙基罗丹明B分光光度法测定痕量汞[J]. 分析化学, 1989, 17(2): 112.
- [7] GB/T 7112-1998, 碱锰电池中汞的测定标准[S].

Spectrophotometric determination of trace Hg(II) in battery and waste water by polyvinyl alcohol-butyl rhodamine B

LIU Kaiyu, LI Yuan-gao, TANG You-gen, SONG Ge, HUANG Zhen-qian

(Central South University of Technology, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: The paper present a new spectrophotometric method for the determination of trace Hg(II), in polyvinyl alcohol solution thiocyanate and butyl rhodamine B produce multi-ionic associated substance with Hg(II). It is at 580nm that absorption of the ion association complex is the maximum, Beer's law is obeyed in the range of Hg(II) 0~6 μg/25mL. The molar absorptivity is $7.08 \times 10^5 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Through the determination of Hg(II) in battery and water, the result shows that the reaction system can tolerate many interfering ions due to the existence of polyvinyl alcohol. Only iron(III) and zinc(II) interfere in the determination of Hg(II), and it can be eliminated by masking with ascorbic acid(5%) and lemon acid(10%). The recommended method is characterized by its simple operation, fast speed, strong selectivity and good reproducive.

Key words: spectrophotometric method; polyvinyl alcohol; butyl rhodamine B; mercury; determination; battery; waste water

征订启事

《中国钨业》征稿征订启事

《中国钨业》系经国家科委批准、由中国钨业协会主办的正式期刊。其宗旨是宣传党中央、国务院发展钨业的有关方针政策,促进钨业科学技术和经营管理的发展,发挥我国钨工业的优势,振兴中国钨业。

《中国钨业》为钨行业的综合性双月刊,主要栏目有:改革管理、市场贸易、科学技术、国外动态和信息荟萃。主要刊登钨业发展战略、体制改革、企业管理、市场综览、进出口贸易及对策、国内外钨业动态、科技成果、生产经验、资源综合利用及环境保护等方面论文、综述和短讯。

《中国钨业》已入编《中国学术期刊(光盘版)》和万方数据资源系统数字化期刊群。本刊国际标准刊号:ISSN1009-0622,国内

统一号:CN11-3236/TF,每期定价10元,全年计60元。需要订阅本刊的单位和个人,请直接向编辑部联系,或向天津市陈塘庄联合征订服务部订阅,邮编:300220,非邮发联订代号:7701。

《中国钨业》同时承办广告业务,欢迎各有关单位刊登广告。

地 址: 江西省赣州市青年路36号

邮政编码: 341000

电 话: 0797-8224894

传 真: 0797-8249401

《中国钨业》编辑部