

分散液液微萃取—分光光度法测定水中痕量汞

李 辉, 颜晓娜, 邓 健, 刘雅婷, 王丽丽, 李旭婷

(南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001)

摘 要:以四氯化碳为萃取剂, 丙酮为分散剂, 硫代米氏酮(Thio-Michler's ketone, TMK)为汞的整合剂, 建立了水中痕量汞分散液液微萃取—分光光度法测定的新方法. 对分散液—液微萃取条件和分光光度法测定的最佳实验参数进行优化, 包括溶液的 pH 值, 萃取剂与分散剂的种类与用量, 整合剂硫代米氏酮的用量, 萃取时间等. 在最佳实验条件下, 汞的浓度在 110 ~ 420 ng/mL 范围内与吸光度呈良好线性关系, 相关系数 $r = 0.9981$, 富集倍数为 30, 检出限为 55 ng/mL, 相对标准偏差(RSD)为 4.2% ($n = 8$), 回收率为 92% ~ 108%. 实验结果表明, 该方法简便, 快速, 回收率高, 成本低、富集效率高且对环境友好, 适用于水中痕量金属汞的测定.

关键词:分散液液微萃取; 分光光度法; 汞; 水

中图分类号: O652.1 **文献标识码:** A

Determination of Trace Mercury in Waters by Spectrophotometry With Dispersive Liquid-liquid Microextraction

LI Hui, YAN Xiao-na, DENG Jian, LIU Ya-ting, WANG Li-li, LI Xu-ting

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: A novel method for the determination of trace mercury in waters by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) coupled with spectrophotometry has been developed. The proposed method uses thio-Michler's ketone (TMK) as a chelating agent for mercury and carbon tetrachloride as an extraction solvent, acetone as a disperser. The parameters for determination of mercury were optimized including the pH of solution, the chelating agent for mercury, the types and dosages of extraction solvent, dispersant and the extraction time. Under the optimum conditions, the calibration curves were linear in the concentration range 110 ~ 420 ng/mL for mercury with the correlation coefficient of 0.9981. The detection limit was 55 ng/mL and the relative standard deviation (RSD) 8.3% ($n = 8$). The method was used to determine trace mercury in water samples with the recoveries in the range of 92.0% ~ 108.0%. It exhibited a sensitive, rapid and easy-to-use method

for the fast determination of trace mercury in water samples with high accuracy demonstrating its potential for practical application.

key words: dispersed liquid-liquid micro-extraction; spectrophotometry; mercury; waters

水是一切生物体所必须的基本物质,是人类生存的重要环境因素。由于人类生产、生活产生的各种废弃物进入水体,危害水生资源和人类健康,因此水环境污染已成为当今世界面临的主要环境问题之一^[1],而汞引起的水环境污染将导致更为严重的后果。据报道,在湖泊、河流中,处于食物链最高层的肉食甲鱼,其体内汞含量甚至会高于环境水体中汞浓度的几千乃至几万倍^[2]!无机汞通过生物甲基化作用可生成毒性更强的甲基汞而被动植物吸收,并通过食物链的富集作用进入人体,其富集倍数可高达 $10^6 \sim 10^7$ ^[3]。

目前,汞的测定方法主要有原子吸收法(AAS)^[4-5]、原子发射法(AES)^[6]、原子荧光法(AFS)^[7-8]、色谱法^[9]、质谱法(MS)^[10-11]、电化学方法^[12-13]等,这些方法虽然操作简单,抗干扰性强,测定范围大^[14],但仪器设备要求高,操作难度大。因此,研究灵敏度高、选择性好、仪器设备要求低、操作简便的分析方法具有十分重要的现实意义。但水环境中汞的浓度常常在 mg/L 级甚至是 $\mu\text{g/L}$ 级,常规分光光度法的检测下限已经很难适用这一要求,因此需要借助于分离富集技术来提高分析方法的灵敏度和选择性^[10]。

2006年由Assadi^[15]等提出了一种新型少溶剂的样品前处理技术—分散液液微萃取(dispersive liquid-liquid micro-extraction, DLLME),该方法采用数微升至数十微升的萃取剂,并通过分散剂让萃取剂和样品溶液的接触面积最大化,将待测物萃取出来后再进行分析,因而具有富集倍数高、检测限低,操作简便且对环境友好等优势,成为目前痕量分析中最具活力的前处理方法之一。

本实验根据硫代米氏酮与汞生成微溶于水的红色配合物的特点,采用四氯化碳为萃取剂,丙酮为分散剂,萃取浓缩该螯合物,在此基础上建立了分散液液微萃取—分光光度法测定水环境中痕量汞的新方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-Vis 8500 紫外/可见分光光度计(上海天美科学仪器有限公司);AY120 型电子天平(SHIMADZU COOPERATION);Professional Meter PP -

15 型 pH 计(Sartorius);80-2 型离心沉淀器(上海手术器械厂);微量进样器等。

汞标准溶液:用 100.0 $\mu\text{g/mL}$ (国家标准物质中心)的标准储备液稀释成 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 的汞标准使用液; 1.1×10^{-3} mol/L 硫代米氏酮的(TMK,温州市东升化工试剂厂)丙酮溶液;盐酸—醋酸钠缓冲溶液;所有试剂均为分析纯;自制超纯水。

1.2 实验方法

于 15 mL 具塞离心管中依次加入 10 mL 标准工作液,1 mL 缓冲液,2 mL TMK 丙酮溶液,摇匀,静置 2 min。加入 1 mL 丙酮,用微量进样器快速注入 100 μL 四氯化碳,剧烈振荡 1 min,得到均匀的乳浊液。3 000 r/min 离心 3 min,使有机相沉积于管底,用微量进样器将有机相全部转移至半微量刻度离心管中,加入丙酮稀释至 0.5 mL,混匀后倒入 1 cm 微量比色皿中,以试剂空白为参比,用 UV-Vis 8500 于 653 nm 处测定溶液吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱曲线

按实验方法,在 450 ~ 750 nm 范围内扫描溶液的吸收光谱(见图 1)。由图 1 可知,汞络合物最大吸收峰位于 653 nm 处,试剂空白不干扰测定,故选择 653 nm 为测定波长。

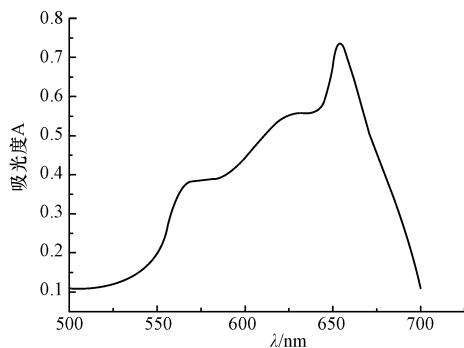


图 1 汞—TMK 配合物的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of Hg-TMK complex

2.2 反应溶液 pH 值及缓冲液用量

要获得较好的萃取效率,需要选择合适的 pH 介质使配位反应完全,同时又有利于提高分散液—液微萃取效率。实验考察了 pH = 2, 2.5, 2.8, 3,

3.2,3.5,4,4.5 时的介质对配合物的形成反应与分散液液微萃取效率的影响,结果如图 2.

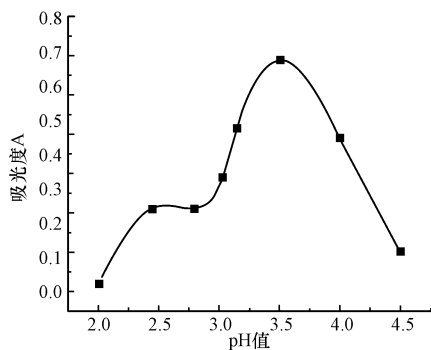


图 2 pH 对吸光度 (A) 的影响

Fig. 2 Effect of pH on the absorbance

由图 2 可知,溶液在 pH=3.5 时吸光度最大. 固定盐酸—醋酸钠缓冲溶液 pH 为 3.5 时,考察缓冲溶液用量对吸光度的影响,结果如图 3 所示.

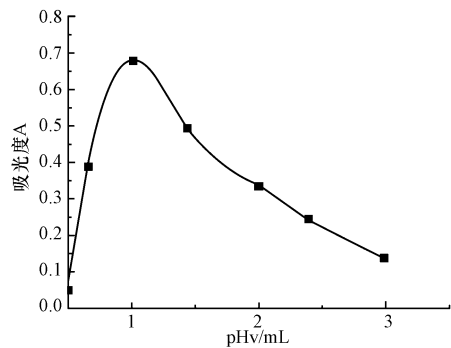


图 3 缓冲溶液用量对吸光度 (A) 的影响

Fig. 3 Effect of buffer solution dosage on the absorbance

由图 3 可知,在实验条件下,缓冲溶液用量在 1.0 mL 吸光度值最大且稳定,所以实验选择盐酸—醋酸钠缓冲溶液的用量为 1.0 mL.

2.3 萃取剂的选择及用量

萃取剂的种类对分散液—液微萃取效率有重要影响.按照实验方法考察了二氯乙烷、三氯甲烷、四氯乙烷、四氯化碳、溴乙烷等溶剂对萃取效率的影响,结果表明四氯化碳的萃取效率最高.再按照实验方法考察了不同体积 (50,70,90,100,120,160,170,180,200,220 μ L) 的四氯化碳对萃取效率的影响,结果如图 4 所示.

由图 4 可知,在实验条件下,四氯化碳的体积

在 100 μ L 时吸光度值较高且稳定,所以实验选择四氯化碳的用量为 100 μ L.

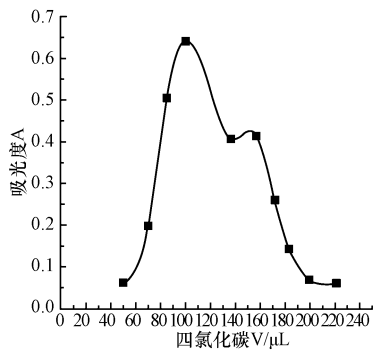


图 4 萃取剂用量对吸光度 (A) 的影响

Fig. 4 Effect of extraction solvent dosage on the absorbance

2.4 分散剂的选择及用量

分散剂应对水和有机相均有良好的亲和性.按照实验方法,考察了甲醇、乙醇、丙酮、乙腈及四氢呋喃等分散剂,五种分散剂对四氯化碳在水中均有较好的分散效果,能形成较为稳定的乳浊液;其中,以丙酮为分散剂时,样品液和分散剂所形成的乳白色胶束最为明显,富集倍数最高.因此,实验选择丙酮为分散剂.再考察不同体积的丙酮对萃取效率的影响,结果如图 5 所示.

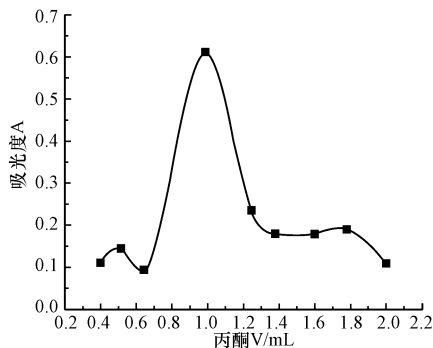


图 5 分散剂用量对吸光度 (A) 的影响

Fig. 5 Effect of dispersant dosage on the absorbance

由图 5 可知,在实验条件下,丙酮用量为 1.0 mL 时吸光度值较高且稳定,所以实验选择丙酮用量为 1.0 mL.

2.5 TMK 的用量

按照实验方法考察了不同用量 TMK 对显色和萃取效率的影响,结果如图 6 所示.

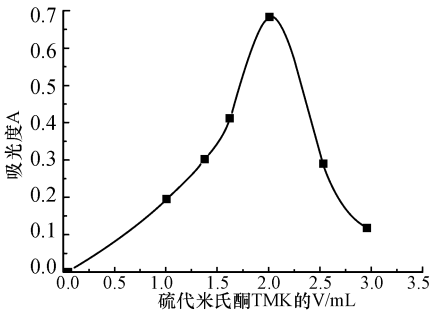


图 6 TMK 用量对吸光度 (A) 的影响
Fig. 6 Effect of TMK dosage on the absorbance

由图 6 可知,在实验条件下,TMK 溶液用量在 2.0 mL 时吸光度值较高且稳定,实验选择 1.1×10^{-3} mol/L TMK 丙酮溶液的用量为 2.0 mL.

2.6 反应时间和萃取时间的确定

室温下螯合物的形成反应需要一段时间才能达到平衡.考察了不同反应时间(放置时间)对萃取效率的影响,结果如图 7 所示.

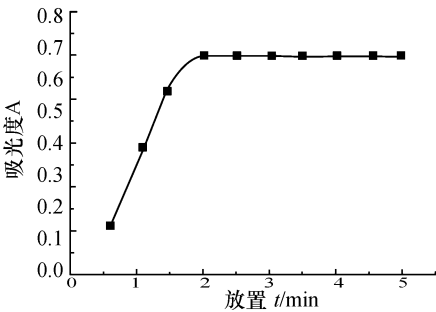


图 7 反应时间对吸光度 (A) 的影响
Fig. 7 Effect of time on the absorbance

由图 7 可知,吸光度随放置时间增大而增大,放置约 2 min 后,吸光度不再随时间延长而变化,因此,实验选择放置时间为 3 min.

萃取时间是指将萃取剂注入体系后的振荡时间,考察了 1~10 min 内的萃取效率,结果发现萃取时间对吸光度值无显著影响,说明该方法可以很快达到萃取平衡,所以实验选择的萃取时间为 1 min.

2.7 共存离子的影响

考察了实际样品中可能存在的离子对 Hg^{2+} 测定的影响.对于 $50\text{ }\mu\text{g Hg}^{2+}$,相对误差在 $\pm 5\%$ 以内,500 倍的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ ;300 倍的 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} ;50 倍的 Fe^{3+} 、 Cl^- 、 Ni^{2+} ;20 倍的 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 不干扰测定,可见体系具有一定的选择性.

2.8 线性范围及检出限

配制一系列汞的标准溶液,在试验选取的最佳条件下,于 653 nm 处测定吸光度.结果表明,汞浓度在 110~420 ng/mL 范围内与吸光度呈线性关系,线性回归方程为 $A = 0.0017 + 0.007581c(\text{ng/mL})$,相关系数 $r = 0.9981$.以 11 次空白测定值标准偏差的 3 倍除以斜率 (3Sb/K) 计算出检出限为 55 ng/mL.对 1 $\mu\text{g/mL}$ 汞的标准溶液平行测定 8 次,结果的相对标准偏差 (RSD) 为 4.2%.由于实验前测定样品的体积为 15 mL,分散液液微萃取富集后的体积为 0.5 mL,所以富集倍数为 30 倍.

2.9 样品的测定

按实验方法对自来水,湘江水及某化工厂排放污水中的汞进行加标回收实验,结果见表 1.

表 1 实际样品分析 (n = 5)
Table 1 Analysis of real samples

样品	实际值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	加入量 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	测得值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \pm \text{SD})$	回收率 /(%)
自来水	n d	0.20	0.21 ± 0.05	99
		0.50	0.48 ± 0.07	97
湘江水	n d	0.20	0.22 ± 0.05	108
		0.50	0.56 ± 0.12	95
化工厂排放污水	0.39	0.20	0.25 ± 0.07	105
		0.50	0.46 ± 0.12	92

n d: 未检出

3 结 论

本实验建立了以四氯化碳为萃取剂,丙酮为分散剂,TMK 为螯合剂的分散液液微萃取技术,将该新技术与分光光度法联用测定水中痕量汞.该方法集采样、萃取和浓缩于一体,具有操作简

单、快速,灵敏度高,成本低且对环境友好等优点,适用于各种实际水样中痕量汞的测定.

参考文献:

[1] 金银龙,鄂学礼,陈亚妍,等. GB/T 5750. 6—2006 生活饮用水标准检验方法金属指标[S]. 北京:中国标

- 准出版社,2007.
- [2] Wood J M,Kennedy F S,Rosen C G. Synthesis of methylmercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium[J]. *Nature*,1968,220(10):173-174.
- [3] Harada M. Minamata disease; methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution[J]. *Critical Rev in Toxicol*,1995,25(1):1-24.
- [4] Segade Susana Rfo, Tyson Julian F. Determination of methylmercury and inorganic mercury in water sample by slurry sampling cold vapor atomic absorption spectrometry in a flow injection system after preconcentration on silica C18 modified[J]. *Talanta*,2007,71(4):1696-1702.
- [5] Zhang Yanlin,Adeloju Samuel B. A novel sequential injection—cold vapour atomic absorption spectrometric system for rapid and reliable determination of mercury[J]. *Talanta*,2008,74(4):951-957.
- [6] Boaventura Geraldo R,Barbosa Antonio C,East Gaston A. Multivessel system for cold-vapor mercury generation determination of mercury in hair and fish, Ecol[J]. *Trace Elem. Res.*,1997,60(1/2):153-161.
- [7] 刘锡尧,梁英,袁东星. WM-10 型水汞测量装置—原子荧光光谱仪联用测定海水中痕量总汞[J]. *分析试验室*,2009,28(5):159-162.
- [8] 梁立娜,江桂斌,胡敬田. 冷蒸气发生—原子荧光光谱法测定化工废水中的无机汞和总有机汞[J]. *分析化学*,2001,29(4):403-405.
- [9] Jones Phil,Hardy Simon. Development of a capillary electrophoretic method for the separation and determination of trace inorganic and organomercury species utilizing the formation of highly absorbing water soluble dithizone sulpho-nate complexes[J]. *Chromatogr*,1997,765(2):345-352.
- [10] Seibert Edson Luiz,Seibert Edson Luiz,Dressler Valderi Luiz,et al. Determination of Hg in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line pre-concentration,Spectrochim[J]. *Acta Part B*,2001,56(10):1963-1971.
- [11] Iwashita Akira,Nakajima Tsunenori,Takanashi Hirokazu,et al. Determination of trace elements in coal fly ash by joint-use of ICP-AES and atomic absorption spectrometry[J]. *Talanta*,2007,71(1):251-257.
- [12] Kong Youngtae,Bae Yunjung,Shim Yoonbo. Determination of Hg_2^{2+} Ions Using a Modified Glassy Carbon Electrode with 2,2':6':2"-Terpyridine[J]. *Bull. Korean Chem. Soc*,2002,23(2):346-350.
- [13] Liu Zhihang,Huan Shuangyan,Jiang Jianhui,et al. Molecularly imprinted TiO₂ thin film using stable ground-state complex as template as applied to selective electrochemical determination of mercury[J]. *Talanta*,2006,68(4):1120-1125.
- [14] 张星刚,肖新峰,张强. 聚乙二醇双水相萃取光度法测定铬(VI)[J]. *分析试验室*,2010,29(6):105-107.
- [15] Rezaee Mohammad,Assadi Yaghoub,Hosseini Mohammad-Reza Milani,et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*,2006,1116(122):1-9.