

荧光光谱法测定工业废水中痕量汞的研究

罗兆福, 左 超, 潘祖亭*, 徐勉懿

(武汉大学化学与环境科学学院, 武汉 430072)

摘 要:利用汞(II)在适量乙醇和 β -环糊精存在下对四(4-三甲铵苯基)卟啉(TAPP)的荧光熄灭作用,提出了测量汞的高灵敏荧光光度新方法,拟定条件下的荧光激发峰 $\lambda_{\text{ex}} = 414 \text{ nm}$, 荧光发射峰 $\lambda_{\text{em}} = 646 \text{ nm}$, 荧光熄灭值 ΔF 与 $\text{Hg}(\text{II})$ 的质量浓度在 $0 \sim 3 \mu\text{g}/25 \text{ mL}$ 范围内呈线性关系。本法操作简便,不必加热,也无需催化剂,应用迅速且体系稳定。本法用于测定工业废水等样品中的痕量汞,与其它方法的结果吻合。

关键词:荧光光谱法;工业废水;卟啉;汞;环糊精

中图分类号:O657.32

文献标识码:A

文章编号:1000-0720(2000)02-0018-03

汞是环境监测的重点元素之一,测定汞的常用方法有分光光度法、原子吸收法、原子荧光法和色谱法等^[1]。卟啉试剂为大分子环状有机化合物,具有很强的共轭体系,是分光光度和荧光光谱法测定一些金属离子的优良试剂。*meso*-四(4-三甲铵苯基)卟啉(TAPP)即为其中之一。潘祖亭等曾用 TAPP 分光光度法测定痕量汞^[2],用荧光光谱法研究了卟啉与金属离子的配位反应机理^[3],并提出了用 TAPP 荧光熄灭法测定痕量镉^[4]。本文提出用 TAPP 荧光熄灭测定痕量汞的一种新方法。室温下,在 pH 值约为 10 的硼砂-氢氧化钠缓冲溶液中,加入适量乙醇和 β -环糊精(β -CD), $\text{Hg}(\text{II})$ 即与 TAPP 发生高灵敏的显色反应而使 TAPP 的荧光定量熄灭,藉以测定相当量的汞。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

F-4000 型荧光分光光度计(日立公司), HA-180M 电子分析天平(日本 AND 公司), pH S-2 型酸度计(上海第二分析仪器厂)。

浓度为 $6.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TAPP 的水溶液,浓度为 $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 β -CD(美国 Aldrich 公司)水溶液, pH 10 硼砂缓冲溶液,质量分数为 95%

乙醇(A·R),质量浓度为 $2.5 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的 $\text{Hg}(\text{II})$ 标准溶液。水为二次石英蒸馏水,所用试剂经检测无荧光杂质。

1.2 实验步骤

准确移取适量 $\text{Hg}(\text{II})$ 标准溶液于 25 mL 容量瓶中,依次加入 TAPP 溶液 0.50 mL, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 2 滴,硼砂缓冲溶液 6 mL,乙醇 8 mL, β -CD 2 mL,以水稀释至刻度,摇匀。室温放置 10 min 后,在荧光分光光度计上用 1 cm 荧光池,在 $\lambda_{\text{ex}} = 414 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 646 \text{ nm}$ 处测量荧光强度,同时测量相应试剂空白的荧光强度,求差值 ΔF 。

荧光激发波长与发射波长的狭缝宽度皆为 5nm,响应时间为 2s。

2 结果与讨论

2.1 荧光激发与发射光谱

按实验方法绘制的体系的荧光激发和发射光谱如图 1 所示。由图可见,最佳实验条件下 TAPP 的 $\lambda_{\text{ex}} = 414 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 646 \text{ nm}$;不加乙醇和 β -CD 时的 $\lambda_{\text{em}} = 642 \text{ nm}$;而在乙醇和 β -CD 共存时, λ_{em} 红移且荧光强度显著增强,体系的稳定性也大为增加。有关机理将稍后讨论。

收稿日期:1999-06-10; 修订日期:1999-08-26

基金项目:国家自然科学基金资助课题(294340201)

作者简介:罗兆福(1947-),女,副教授

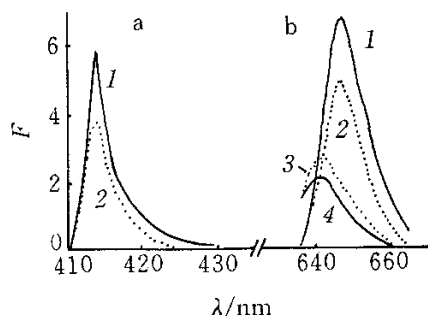


图 1 荧光激发和发射光谱

Fig 1 Fluorescence excitation and emission spectra

a——荧光激发光谱; b——荧光发射光谱

$c_{\text{TAPP}} = 1.30 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c_{\text{Hg}} = 2.50 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c_{\beta\text{-CD}} = 9.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 1——TAPP-乙醇- β -CD; 2——TAPP-Hg-乙醇- β -CD; 3——TAPP; 4——TAPP-Hg

2.2 条件选择

试验结果表明,本体系适宜的 pH 值范围为 pH 9.5~11.5,本文选择加入 6mL pH 10 的硼砂-氢氧化钠缓冲溶液;加入荧光试剂 TAPP 的用量在 0.5 mL 时,体系的 ΔF 值最大且恒定;质量分数为 95% 乙醇用量在 6~10 mL 时, ΔF 值最大且恒定,本文选择加入 8 mL; β -CD 用量在 1.5~3 mL 时, ΔF 值最大且恒定,本文加入 2 mL。

2.3 配合物的组成比及条件稳定常数的测定

利用分光光度分析中的连续变化法和摩尔比法测得配合物的组成比为 $n(\text{Hg}(\text{II})):n(\text{TAPP}) = 1:1$ 。由连续变化法和平衡移动法测得配合物的条件稳定常数 K' 为 5.3×10^{11} 和 5.1×10^{11} ;而无乙醇和 β -CD 存在时的 K' 为 1.6×10^{11} ;有乙醇无 β -CD 时 K' 为 2.4×10^{11} 。这可能是由于乙醇和 β -CD 对体系共同影响的结果,一方面改变了溶液的介电常数等微环境,另一方面 β -CD 可能和 Hg-TAPP 间形成主-客体包络物,这属于超分子化学的范畴。超分子是由分子间力而不是正常共价键结合的弱键复合体系,它一般包括两个或两个以上的子体系,这种子体系之间弱相互作用本质的研究是目前世界科学的研究热点之一^[5]。可能也正是

这种弱相互作用及乙醇的溶剂效应^[6]可以在一定条件下起加和与协调作用,形成一定方向性、选择性的强作用力,这种作用力是分子识别和组装的关键。上述不同条件下稳定常数 K' 值的实验测量结果与这一理论解释相符。

2.4 工作曲线

按实验方法绘制标准工作曲线。在 $\text{Hg}(\text{II})$ 的质量浓度为 $0 \sim 3 \mu\text{g}/25\text{mL}$ ($0 \sim 5.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 范围内,荧光强度下降值 ΔF 与汞含量呈良好的线性关系,线性拟合方程为:

$$\Delta F = 4.114x + 0.0287 \quad (r = 0.9986)$$

2.5 方法的相对标准偏差和检出限

单点测定 10 次的相对标准偏差为 0.5%;5 次测定的相对偏差为 0.7%。按照 IUPAC 的规定,取 $K = 3$ 测量计算,本法对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的检出限为 2 ng/mL。

2.6 共存离子的影响

按实验方法试验了近 30 种离子对汞的测定的影响。允许至少 500 倍量的 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ba^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 SCN^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- ;至少 100 倍量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Al^{3+} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、Cit、Tar 存在;而 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pd^{2+} 、 S^{2-} 及 CN^- 等干扰严重。为消除干扰,参考文献^[7],用双硫脲甲苯溶液进行萃取分离。结果表明,大量的 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子都可被萃取分离。

3 样品分析

若试样中含汞量低于检出限或共存离子超过允许限量,即可采用双硫脲甲苯溶液萃取分离富集后测量。对工业废水等试样中的汞进行分析,结果见表 1。

依据我国污水综合排放标准,汞含量不能超过 0.05 mg/L,而我国饮用水标准规定汞含量不得超过 0.001 mg/L (即 1 ng/mL)^[8]。所以上述所测水样符合污水排放标准,而不符合生活饮用水标准;本法结果 ($n = 5$) 与原子吸收光度法 (AAS) 方法对照结果 ($n = 5$) 之间不存在显著性差异。

表 1 工业废水中汞的分析结果
Tab.1 Analytical results of Hg(II) in industrial wastewater

样 品	本法结果 (ng/mL)	AAS 方法对照结果 (ng/mL)	本法结果的 置信区间 *
1 号水样	2.8 3.1 3.0	2.8	2.9 ± 0.2
	2.8 2.9		
	$\bar{x} = 2.9$		
	RSD = 4.4%		
2 号水样	8.5 8.8 8.7	8.8	8.8 ± 0.2
	8.5 8.6		
	$\bar{x} = 8.6$		
	RSD = 1.5%		
3 号水样	3.2 3.0 2.9	3.2	3.0 ± 0.2
	3.1 2.9 3.0		
	3.1		
	$\bar{x} = 3.0$		
	RSD = 3.6%		

* 当置信度为 95% 时。

参考文献

[1] 牛建军,汪炳武. 分析化学,1991,19:1448
[2] 潘祖亭,黄聪,徐勉懿. 分析化学,1986,11:841
[3] 李 佳,潘祖亭,徐勉懿. 高等学校化学学报,1992,13:1368
[4] 潘祖亭,徐勉懿,李 佳. 高等学校化学学报,1992,13:462
[5] Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K et al. Nature, 1990, 347:354
[6] 潘祖亭,徐勉懿,李 佳. 武汉大学学报(自然科学版),1993,4:51
[7] 水和废水的监测分析方法编写组. 水和废水的监测分析方法(第三版). 北京:中国环境科学出版社,1989

Fluorescence Quenching Method for Determination of Trace Mercury (II) with Meso-tetrakis (4-trimethylammoniumphenyl) porphyrin
LUO Zhao-fu, ZUO Chao, PAN Zu-ting* and XU

Mian-yi (College of Chemistry and Environment Science, Wuhan University, Wuhan 430072), Fenxi Shiyanshi, 2000, 19(2) : 18 ~ 20
Abstract: A fluorescence quenching method for determination of trace mercury (II) with meso-tetrakis (4-trimethylammoniumphenyl) porphyrin (TAPP) was developed. Hg (II) reacts quickly with TAPP in the presence of suitable amounts of ethyl alcohol and β -cyclodextrin at room temperature. The maximum excitation appears at 414nm with fluorescence occurring at 646nm. The method is highly sensitive and selective and free from interference of most inos after extraction separation. The method was used to determine trace mercury (II) in waste water with satisfactory results.
Keywords: Fluorescence quenching; Porphyrin; Mercury; Cyclodextrin; Industrial wastewater