

# 锌试剂与微量汞反应的分光光度研究及环境学意义\*

庄稼 迟燕华 张仰刚 董发勤

(西南工学院材料科学与工程系, 四川绵阳 621002)

主题词 锌试剂 汞 分光光度法

摘要 本文研究了在 pH=6.70 的缓冲溶液(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-NaOH)中锌试剂与汞生成的蓝色配合物。在最大吸收处吸光度与汞离子的含量成线性关系,配合物的吸收峰值为  $\lambda_{\max}=545\text{ nm}$ ,比锌试剂本身吸收峰值 490 nm 位移 55 nm,配合物的表观摩尔吸光系数  $\epsilon=2.8\times 10^5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。汞离子的标准工作曲线在 0.1~25  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的范围内,符合朗伯-比耳定律。最低检测浓度为 0.01  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,同时,研究了测定该配合物的基本条件。实验表明,此反应灵敏度较高,稳定性和重现性好,操作方便,可用于环境中的生物体内微量汞的测定。

汞是重要的工业污染元素,对人体的健康影响很大。汞进入人体后,可以通过血液的流动分布到全身及各器官组织,造成中枢神经异常,肝及肾脏的损伤。汞离子透过细胞膜比较困难,但只要少量汞离子进入人体血液中,就很容易与肾细胞中的蛋白质牢固结合,从而使肾功能遭受破坏。因此,监控人体中的微量汞有着重要的临床意义。锌试剂是测定 Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 等金属离子的灵敏显色剂,近期已运用于研究测定生物蛋白质并产生了良好的效果<sup>[1,2]</sup>。本文是以研究生物体内血液中微量汞为目的的前期工作。由于汞在进入人体前,多存在于工业废水、土壤和矿物之中,所以首先对环境中的微量汞的检测进行了研究。ZCN 是一种常用试剂,容易购得,并且性能参数资料较完善,因此,用于汞的分光光度研究,掌握其反应特性,以便于推广应用于对环境微量汞的测定。本文采用锌试剂着重对汞的分光光度性质和反应条件进行了研究,初步形成了测定汞的又一新方法。

## 1 仪器与试剂

- (1) 722 型光栅分光光度计(Raster Spectrophotometer) (四川仪表九厂);
- (2) SPM-10PH 计 (浙江肖山仪器标准件厂);
- (3) 78-1 型磁力加热搅拌器 (上海南汇电讯器材厂);
- (4) 电热恒温水浴锅 (北京医疗设备厂);
- (5) 锌试剂(ZCN, 分子式 C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>SNa, 分子量 462.41) 标准溶液(北京化工厂), 2.0  $\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

\* 本文获国家自然科学基金项目(批准编号:49502025)资助。

第一作者简介 庄稼,男,1956年生,教授,主要从事配位化学和生物大分子的研究与教学工作。

收稿日期 1999-12-21, 改回日期 2000-07-02

(6)  $\text{HgCl}_2$  标准溶液( $\text{HgCl}_2$ , 上海试剂四厂),  $8.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $4 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ;

(7)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ - $\text{NaOH}$  缓冲溶液,  $\text{pH} = 6.70$ ;

(8) 混合掩蔽剂:  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$  5% 磺基水杨酸钠, 2% 乙二胺各取 50mL 充分混合, 备用;

(9)  $\text{NaF}$  标准溶液,  $\text{MgO}$  标准溶液,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  标准溶液,  $\text{ZnO}$  标准溶液,  $\text{K}_2\text{O}$  标准溶液,  $\text{CuCl}_2$  标准溶液,  $\text{Na}_2\text{O}$  标准溶液,  $\text{CaO}$  标准溶液,  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$  标准溶液。

以上试剂除注明外, 均为分析纯, 水为蒸馏水。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 值对吸收光谱的影响

ZCN 通常以钠盐形式( $\text{NaH}_3\text{L}$ ) 存在(L 代表配位体), 在水溶液中离解为  $\text{H}_3\text{L}^-$ 。不同 pH 值时, 其水溶液显示的颜色和最大吸收峰波长有差异。本文在 pH 值为 6.70 时获得 ZCN 和  $\text{ZCN} - \text{Hg}^{2+}$  的吸收峰波长, 见图 1。

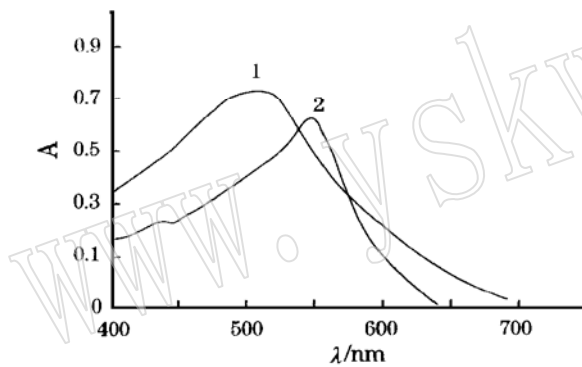


图 1 锌试剂及其  $\text{Hg}^{2+}$  螯合物的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of zincon and its complex with  $\text{Hg}^{2+}$

1—ZCN; 2—ZCN- $\text{Hg}^{2+}$ ;  $c(\text{ZCN}) = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  
 $c_{\text{Hg}^{2+}} = 8.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 6.70$

从图 1 可见, ZCN 的最大吸收峰在  $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$  处,  $\text{ZCN} - \text{Hg}^{2+}$  螯合物的最大吸收峰在  $\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$ , 比单纯 ZCN 的体系位移 55 nm, 且溶液颜色由红紫色变为蓝色, 说明  $\text{Hg}^{2+}$  与 ZCN 生成了螯合物。

固定 ZCN 和  $\text{Hg}^{2+}$  的量, 使其浓度分别为  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $8.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 采用不同的缓冲溶液, 改变溶液的 pH 值分别为: 1.70, 4.00, 5.86, 6.40, 6.50, 6.60, 6.70, 6.80, 6.90, 7.00; 测得其吸光度 A 分别为 0.019, 0.200, 0.488, 0.511, 0.520, 0.537, 0.539, 0.528, 0.517, 0.482。随着 pH 值的改变,  $\text{ZCN} - \text{Hg}^{2+}$  配合物的吸收光谱

也相应发生改变。pH = 4.00 时, 吸收光谱开始有明显的上升趋势。当 pH 值继续提高到 6.80 时, 则吸收峰下降。由此可见, ZCN 与  $\text{Hg}^{2+}$  的最佳反应 pH 值为 6.70。

### 2.2 温度、时间对反应体系的影响

一般情况下, 大多数显色反应在常温下进行, 但有些反应需要适当提高温度才能达到良好的反应效果。本文取  $20^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、 $35^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$  系列温度, 并取  $c(\text{ZCN}) = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{Hg}^{2+}} = 8.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6.70$ , 以 30 min 为每个体系的反应时间, 经反应后得图 2, 从图 2 可见, 反应温度在  $30^\circ\text{C}$  时吸光度最大。

采用水浴保持  $\text{ZCN} - \text{Hg}^{2+}$  反应体系温度在  $30^\circ\text{C}$ , 改变显色时间并测其吸光度, 获得图 3。由图 3 可见, 在显色为 30 min 时体系吸光度达最大, 并且持续至 240 min 开始下降。为此选用反应体系的测定时间在 30 min 到 240 min 之间。

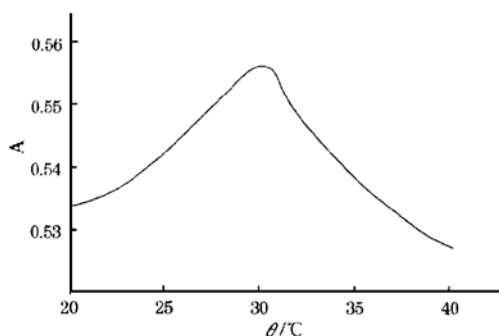


图2 反应温度对ZCN-Hg<sup>2+</sup>螯合物的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on

ZCN-Hg<sup>2+</sup> complex

pH= 6.70, c(ZCN)= 2.0 × 10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup>,

c<sub>Hg<sup>2+</sup></sub> = 8.3 × 10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup>

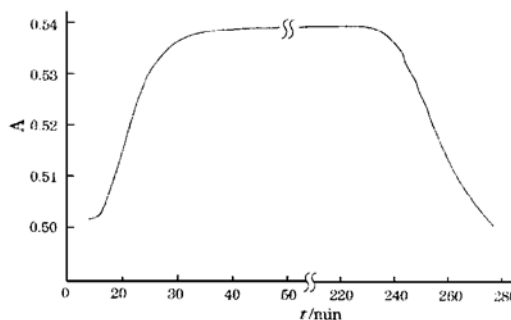


图3 显色时间对ZCN-Hg<sup>2+</sup>螯合物的影响

Fig. 3 Effect of developing time on

ZCN-Hg<sup>2+</sup> complex

酸度、浓度条件与图2一致

### 2.3 配合物的组成比测定

本文采用摩尔比法测定配合物的组成。固定金属Hg<sup>2+</sup>的浓度,并配置一系列的不同浓度锌试剂: 1.25 × 10<sup>-5</sup>, 2.5 × 10<sup>-5</sup>, 5.0 × 10<sup>-5</sup>, 1.0 × 10<sup>-4</sup>, 2.0 × 10<sup>-5</sup>, 8.0 × 10<sup>-4</sup>, 1.6 × 10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup>。上述试剂各取5 mL于10 mL试管中,并加入1 mL pH值为6.70的KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-NaOH缓冲溶液,加入1 mL浓度为10 μg/mL的Hg<sup>2+</sup>的标准溶液,稀释至刻度,摇匀,放置30 min后,以相应空白作参比进行测定,然后用ZCN的浓度c(ZCN)与Hg<sup>2+</sup>的浓度c<sub>Hg<sup>2+</sup></sub>的比值作为横坐标,以吸光度A为纵坐标,得到图4。由图可见,ZCN与Hg<sup>2+</sup>的配合比为2:1。由于ZCN与金属离子通常生成的是环状配合物,因此,两个ZCN分子与Hg<sup>2+</sup>生成的必然是配合物<sup>[3]</sup>。

### 2.4 摩尔吸光系数的测定

根据A = εbc, b为定值, ε = dA/dc, 因此,可由A-c工作曲线的斜率计算出ε,其中,c为有色配合物的质量摩尔浓度。但显色反应中,当有色化合物的组成和稳定常数尚未准确测定时,也难于确定反应达到平衡时生成的有色化合物的实际浓度。在实际工作中,常用待测金属离子的总浓度代替反应达到平衡时有色化合物的浓度c(ML<sub>n</sub>)(M表示金属离子)。然而,即使显色剂足够过量,金属离子也不可能全部转化为有色化合物。因此,用上述方法计算出的摩尔吸光系数为表观摩尔吸光系数,以ε'表示,它小于真实摩尔吸光系数ε,因为c(ML<sub>n</sub>) < c<sub>M</sub>(金属离子浓度)。

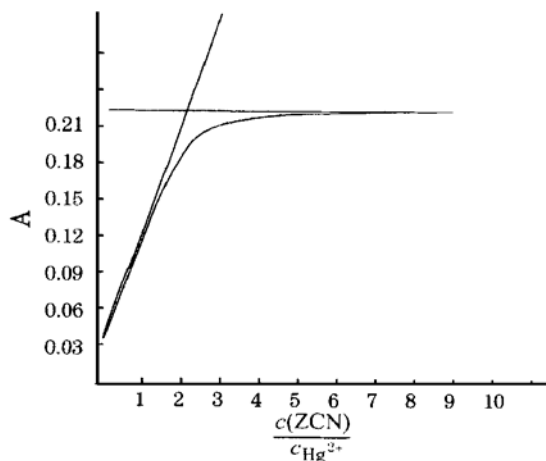


图4 ZCN对Hg<sup>2+</sup>的组成比测定图

Fig. 4 The molar ratio of ZCN to Hg<sup>2+</sup>

(pH= 6.70, c<sub>Hg<sup>2+</sup></sub> = 8.3 × 10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup>)

真实摩尔吸光系数的测定,可根据 Komapo<sup>[4]</sup>提出的方法。该法是在已知配合物组成的基础上,在  $M + nL = ML_n$  显色反应中,假定生成配位比为  $n$  的配合物  $ML_n$ , 配制一系列  $c_M$ 、 $c_L$  不同的溶液,在每种溶液中,使  $c_L = nc_M$ 。任取两种溶液为一组,则有:

当  $c_{L1} = nc_{M1}$  时,生成  $X_1$  配合物,  $A_1 = \epsilon b c(X_1)$ ;

当  $c_{L2} = nc_{M2}$  时,生成  $X_2$  配合物,  $A_2 = \epsilon b c(X_2)$ 。

设  $A_1/A_2 = c(X_1)/c(X_2) = k$ , 则在第一种溶液中:

$$c_{M1}' = c_{M1} - c(X_1), \quad c_{L1}' = c_{L1} - nc(X_1) = n[c_{M1} - c(X_1)]$$

同理,在第二种溶液中:

$$c_{M2}' = c_{M2} - c(X_2), \quad c_{L2}' = c_{L2} - nc(X_2) = n[c_{M2} - c(X_2)]。$$

根据第一、二种溶液中的关系,并利用质量作用定律可推导出以下关系:

$$(c_{M1} \epsilon b - A_1) / (c_{M2} \epsilon b - A_2) = \sqrt[n]{k} = R,$$

故

$$\epsilon = \frac{A_1 - RA_2}{(c_{M1} - Rc_{M2})b}$$

根据本实验实际情况配制  $Hg^{2+}$  浓度为:

$$c_{M1} = 1.438 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad c_{M2} = 4.793 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

测定出:  $A_1 = 0.060$ ,  $A_2 = 0.166$ ,

因为  $R = \sqrt[n]{k}$ ,  $k = A_1/A_2$ ,

$$\text{所以 } \epsilon_1 = (A_1 - RA_2) / [(c_{M1} - Rc_{M2})b] = 2.78 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1};$$

同理,得出  $\epsilon_2 = 2.81 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,

$$\epsilon_3 = 2.82 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1},$$

$$\epsilon = (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3) / 3 = 2.80 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}。$$

## 2.5 共存离子的干扰及消除

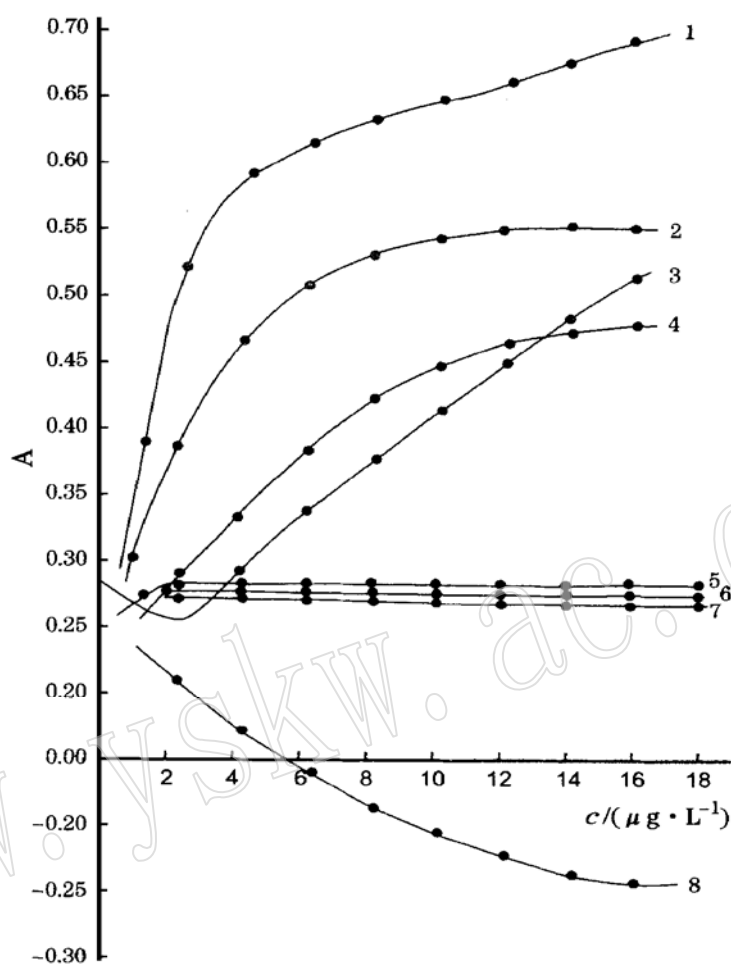
由于锌试剂具强螯合性,因此,能与一些其他的金属离子生成有色配合物,从而干扰汞的测定。为此本文选  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  几种常见的金属离子进行了干扰实验。经实验发现  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  均有明显的干扰影响测定,而  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  则无影响,见图 5。

由于干扰离子的存在将对汞的测定结果产生影响,本文采用 5% NaF、2% SSANa、5% En 混合掩蔽剂进行掩蔽实验,其效果明显。具体做法为,取含  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准溶液各 10 mL 于 100 mL 容量瓶中,摇匀,使其充分混合(模拟环境水),然后在溶液中加入上述混合掩蔽剂,将这些干扰离子掩蔽起来。经测定干扰离子的影响被消除。

## 2.6 测定方法的线性范围及最低检测浓度

配制浓度为 0.05~30.0  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的汞的 30 分标准溶液系列,并依次加入浓度为  $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 ZCN,显色 30 min 后,分别测定其吸光度,作出标准曲线,发现浓度低于 0.1  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  和高于 25  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的曲线发生弯曲,由此得到方法的线性测定范围为 0.1~25  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

将  $Hg^{2+}$  标准溶液逐渐稀释后加入显色剂显色,测其吸光度,在 0.01  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  得到最小

图5 金属离子对  $\text{Hg}^{2+}$  的干扰曲线Fig. 5 Interfering curve of metal ions VS.  $\text{Hg}^{2+}$ pH= 6.70,  $c(\text{ZCN}) = 2.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{Hg}^{2+}} = 4.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,图中: 1— $\text{Cu}^{2+}$ ; 2— $\text{Zn}^{2+}$ ; 3— $\text{Mg}^{2+}$ ; 4— $\text{Fe}^{3+}$ ; 5— $\text{Ca}^{2+}$ ; 6— $\text{Na}^+$ ; 7— $\text{K}^+$ ; 8— $\text{Al}^{3+}$ 

吸光度为 0.002, 此为该方法的最低检测浓度。

### 3 结 论

采用 ZCN 与微量汞反应, 体系颜色由紫红变为蓝色, 最大波长位移 55 nm, 形成的方法具有良好的灵敏度和稳定性, 在符合朗伯-比耳定律的前提下, 线性范围宽, 因此, 对于测定环境水、土壤、矿物以及生物体内的微量汞都具有重要的现实意义, 从而也初步形成了测定微量汞的又一新方法。

## 参 考 文 献

- 1 迟燕华, 李 娜, 庄 稼, 等. 高等学校化学学报, 1998, 19(6): 879.
- 2 迟燕华, 庄 稼, 路进学, 等. 理化检验(化学分册), 1999, 35(12): 3.
- 3 张孙玮, 吴水生, 刘绍璞. 有机试剂在分析化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1981.
- 4 罗庆尧, 邓延倬, 蔡汝秀, 等. 分光光度分析. 北京: 科学出版社, 1992.

## Spectrophometric Study of the Reaction of Zincon with Trace Mercury and Its Environmental Significance

Zhuang Jia, Chi Yanhua, Zhang Yanggang, Dong Faqin

(Department of Material and Engineering, Southwest Institute of Technology, Mianyang 621002)

**Key words:** zincon; mercury; spectrophotometry

### Abstract

Interaction between the zincon (zinc reagent) and trace mercury in pH 6.70 buffer solution (the system  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$ ) gives rise to a purplish red complex compound. There is a linear relation between the absorptivity and the  $\text{Hg}^{2+}$  content at the maximum absorption. The peak of the absorption spectrum is  $\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$ , which has a bathochromic shift of about 55 nm relative to zincon (the peak of zincon is  $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$ ). The apparent molar absorptivity is  $2.8 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . The standard curve is in the range of  $0.1 \sim 25 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , obeying the Lambert-Beer law, and the detection limit is  $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  for  $\text{Hg}^{2+}$  at same conditions, basic conditions of determination were studied. The reaction is fast, sensitive and easy to operate and shows a good reproducibility. It can be applied in the determination of trace mercury in industrial wastewater, soil, minerals and organisms.