

富集-部分洗脱-固相光谱法快速测定水样中痕量汞离子

朱莹¹, 李龙¹, 江成德², 边丽², 杨仕骏², 倪晨杰², 杜一平¹

(1. 华东理工大学上海市功能性材料化学重点实验室, 上海 200237;

2. 上海屹尧仪器科技发展有限公司, 上海 201108)

摘要: 基于实验室研发的固相萃取-固相光谱联用仪, 提出了一种有效解决干扰, 快速、灵敏检测河水中 Hg^{2+} 的方法。以双硫脲为显色剂, 将溶液中的 Hg^{2+} 生成橙色的 Hg -双硫脲络合物, 以混合纤维素膜为富集材料, 将该络合物富集到膜上, 在膜上进行碱洗去除多余的双硫脲后, 直接测定膜的漫反射可见光谱, 实现 Hg^{2+} 的定量分析。本文提出用碱选择性洗脱过量双硫脲, 通过加入 EDTA 掩蔽剂去除 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 对 Hg^{2+} 的干扰, 有效解决了干扰问题。在最佳条件下, 标准曲线的线性范围为 $0.5\sim 30\ \mu\text{g/L}$, 相关系数 (R^2) 为 0.993, 检出限为 $0.444\ \mu\text{g/L}$ 。将该方法用于河水、自来水中 Hg^{2+} 的检测, 加标回收率为 $91.3\%\sim 108\%$, 相对标准偏差为 $2.06\%\sim 9.68\%$ 。本文为河水中 Hg^{2+} 的测定提供了一种快速检测方法, 具有较高的灵敏度和选择性, 以及较理想的准确度和精密度。

关键词: 固相萃取光谱; Hg^{2+} ; 可见光谱; 掩蔽; 河水

中图分类号: O652

文献标志码: A

提高分析方法灵敏度和选择性一直都是新分析方法研发的重要目标, 固相萃取 (SPE) 是提高灵敏度, 改善选择性的有效途径。本课题组基于 SPE 操作后不经洗脱而直接测定吸附材料上光谱的思路, 发展了固相萃取光谱 (SPES) 技术^[1]。该技术除简化了操作, 还显著提高了方法的灵敏度, 已经用于低含量的色素、重金属、多环芳烃等组分的快速检测^[2-6]。应用 SPES 技术检测重金属时, 先用显色剂与金属离子生成有色络合物, 再采用膜 SPE 将络合物富集在小面积的膜上, 最后在膜上测定漫反射光谱^[2]。由于显色剂通常都是有色的, 而且也可以与其他金属离子发生显示反应, 因此上述方法一般不易解决干扰问题。本文提出了显色-富集-部分洗脱-固相光谱测量的解决方案, 在一定程度上消除或补偿了 SPES 方法测定 Hg^{2+} 时显色剂的干扰, 同时使用掩蔽剂去除共存 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的干扰, 达到同时提高方法灵敏度和选择性的目的。

汞及其化合物具有毒性强, 且易在人体内累积的特点^[7], 对人的神经系统、肝脏、肾脏等部位会造成很大程度的损害^[8-9], 是世界各国长期关注的一种重金属。目前测定汞的常用方法有双硫脲分光光度法^[10]、原子吸收法^[11-12]、原子荧光法^[13-14]、电感耦合等离子体原子发射法^[15]等。国家标准 GB2762—2017 规定了矿泉水中汞的允许量不得超过 $0.001\ \text{mg/L}$ 。常规双硫脲分光光度法很难达到如此低的检出限, 同时, 该方法需要进行萃取洗脱, 步骤繁琐, 抗干扰能力差。

本文采用 SPES 技术大幅提高水中汞离子检测的灵敏度。用双硫脲络合水中汞离子, 富集到混合纤维素膜上, 而后用碱洗除去膜上过量双硫脲, 最后直接采集膜上固相光谱用于定量分析。本方法设备简单、灵巧便携、操作简便, 而且灵敏度和选择性都比较高。适用于水质中汞离子的快速检测和现场检测。

收稿日期: 2019-10-22

基金项目: 上海市科委科研计划项目 (项目号 17142201100)

作者简介: 朱莹 (1995—), 女, 安徽宿州人, 硕士生, 主要从事光谱研究方向。E-mail: 13162582312@163.com

通信联系人: 杜一平, E-mail: yipingdu@ecust.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验仪器

固相萃取-固相光谱联用仪器(本实验室研发^[4]); PHS-25 型数字型精密酸度计(Mettler Toledo instrument, Shanghai); 超纯水净化系统($\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, SARTORIUS arium 611DI, Germany); AB104-N 电子天平(Mettler Toledo instrument, Shanghai)。

1.2 实验试剂和材料

混合纤维素膜 A(孔径 $0.22 \mu\text{m}$, 上海兴亚净化材料厂)、尼龙膜(孔径 $0.22 \mu\text{m}$, 上海兴亚净化材料厂)、聚醚砜膜(孔径 $0.22 \mu\text{m}$, 上海兴亚净化材料厂)、混合纤维素膜 B(孔径 $0.22 \mu\text{m}$, 天津津腾); 硝酸汞(纯度 98%, 阿法埃莎化学有限公司); 浓硝酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 双硫脲(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 丙酮(分析纯, 上海阿拉丁试剂有限公司); 氢氧化钠(分析纯, 上海阿拉丁试剂有限公司); 乙二胺四乙酸二钠(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司); 河水样品(采自华东理工大学青春河)。

1.3 实验所需溶液的配制

(1) Hg^{2+} 溶液的配制

100 mg/L Hg^{2+} 溶液: 称取 0.0162 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, 用 pH=2 的超纯水(浓硝酸调节)定容至 100 mL。逐级稀释至所需浓度。现配现用。

(2) 双硫脲溶液的配制

100 mg/L 双硫脲溶液: 称取 0.01 g 双硫脲, 用丙酮溶解并定容至 100 mL。

6 mg/L 双硫脲溶液: 取 6 mL 100 mg/L 双硫脲溶液, 用丙酮定容至 100 mL。

(3) 碱洗液的配制

2 g/L 碱洗液: 称取 2 g NaOH 溶于超纯水中, 加入 2.5 g EDTA 二钠, 定容至 1 L。

(4) 掩蔽溶液的配制

0.21 g/L EDTA 二钠掩蔽溶液: 称取 0.021 mg EDTA 二钠溶于热超纯水, 定容至 100 mL。

1.4 实验方法

实验中所用水均为超纯水, 所用玻璃仪器均先用洗衣粉清洁后用 10%(质量分数)的硝酸浸泡 15 min, 然后用超纯水冲洗 3 次。

Hg^{2+} 可与络合剂双硫脲发生络合反应生成橙色络合物, 但是由于加入的络合剂双硫脲是深绿色的, 且过量, 因此, 将反应完成后的溶液过滤富集到混合纤维素膜上后, 需直接向膜上滴加碱洗液, 洗掉膜上剩余双硫脲, 膜上富集物颜色由深绿色变为橙色。

取 30.0 mL 预先用浓硝酸调至 pH=2.00 的样品溶液, 加入 1 mL 浓度为 6 mg/L 的双硫脲丙酮溶液, 置于样品架, 反应 4 min。将混合纤维素膜放置在砂芯上, 加置滤杯和溶剂输入装置。打开仪器操作软件, 开启真空泵使真空度控制在 0.06 MPa, 负压上样。溶液经由管道富集到微孔滤膜上, 滤液流至收集瓶中。进样完成后, 滴加 2 mL 碱洗液。取出滤膜, 热风干燥。干燥后的滤膜无需洗脱, 直接在线采集滤膜上样品点的可见光谱, 取 479.3 nm 处吸光度值进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 实验条件优化

2.1.1 显色反应条件选择 pH 是汞-双硫脲络合物形成的关键因素。络合反应为: $\text{Hg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{L} = \text{Hg}(\text{HL})_2 + 2\text{H}^+$ (其中 H_2L 是双硫脲)。低 pH 容易引起络合物 $\text{Hg}(\text{HL})_2$ 的分解, 而高 pH 可能导致 Hg^{2+} 的水解。实验考察了 pH 为 1~6 范围内, pH 对溶液中形成 Hg-双硫脲络合物的影响。结果如图 1 所示, 在 pH=2 时, 膜上汞-双硫脲络合物在最大吸收波长处获得最大吸光度, 因此后续选择 pH=2 的溶液进行实验。

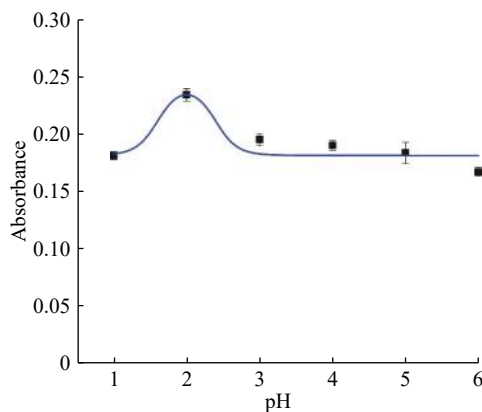


图 1 样品溶液 pH 对汞-双硫脲络合物吸光度的影响 (479.3 nm)

Fig. 1 Effects of pH on absorbance of Hg-Dithizone complex (479.3 nm)

考察了 2~25 min 时反应时间对络合物吸光度的影响。如图 2 所示, 结果表明当反应时间为 4 min 时, 络合物的吸光度最大, 且比较稳定。随着反应时间继续增加。反应生成的络合物可能逐渐分解而导致络合物的吸光度降低。因此, 后续实验选择反应时间为 4 min。

2.1.2 富集条件的选择 用 30.0 mL 质量浓度为 $7 \mu\text{g/L}$ Hg^{2+} 溶液, 考察了 4 种常用微孔滤膜, 即混合纤维素

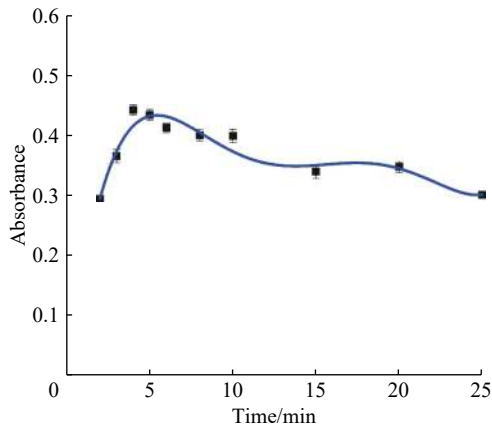


图2 络合反应时间对汞-双硫腙络合物吸光度的影响(479.3 nm)

Fig. 2 Effect of reaction time on absorbance of Hg-Dithizone complex(479.3 nm)

膜 A、混合纤维素膜 B、尼龙膜、聚醚砜膜富集汞-双硫腙络合物的性能。按实验方法进行富集和光谱测量。结果显示,混合纤维素膜 A 的富集效果最佳,吸光度值最大。其他种类膜存在富集不均匀,易扩散,没有明显富集效果,光谱信号弱等问题。故后续实验中选择混合纤维素膜 A 进行实验。

考察 10.0~175.0 mL 范围内溶液体积对膜富集的效果。当 Hg^{2+} 溶液的质量浓度为 7.0 $\mu\text{g/L}$, pH 为 2,真空度为 0.06 MPa 时,按照 1.4 节的方法进行富集。如图 3 所示,随着样品体积从 10.0 mL 增加到 100.0 mL,最大吸收波长处络合物的吸光度明显增加。当样品体积从 100.0 mL 增加到 170.0 mL,络合物的吸光度趋于平稳。从富集时间、效率、稳定性以及后续标准曲线的考察等方面考虑,选择多次采集的光谱误差棒较小且最大吸光度满足检测要求的 30.0 mL 的样品体积进行后续实验。

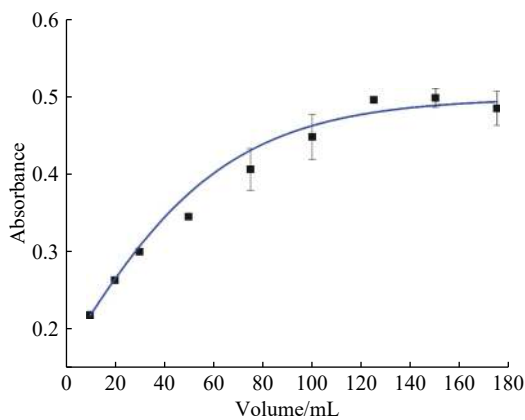


图3 富集样品溶液体积对汞-双硫腙络合物吸光度的影响(479.3 nm)

Fig. 3 Effect of sample volume on absorbance of Hg-Dithizone complex(479.3 nm)

在富集真空度为 0.015~0.08 MPa 时,富集真空度的改变对富集效果影响不大。综合考虑操作时间、富集效率、真空度稳定性等因素后,最终选择富集的真空度为 0.06 MPa。

2.1.3 洗脱条件的选择 在确定使用体积的前提下,用于测定 Hg^{2+} 的络合剂双硫腙溶液的浓度和碱洗溶液的浓度是优化汞-双硫腙膜富集的重要参数,因为两种溶液的浓度均会影响膜上络合物的富集量,即影响膜上光谱的测量结果。本文同时研究了加入 1.00 mL 质量浓度为 3.0~10.0 mg/L 双硫腙溶液并富集完成后,再滴加 2.00 mL 质量浓度为 0.4~4.0 g/L 碱溶液洗去过量双硫腙,干燥后测量膜上光谱。不同条件下,测得膜最大吸光度的结果如图 4 所示。

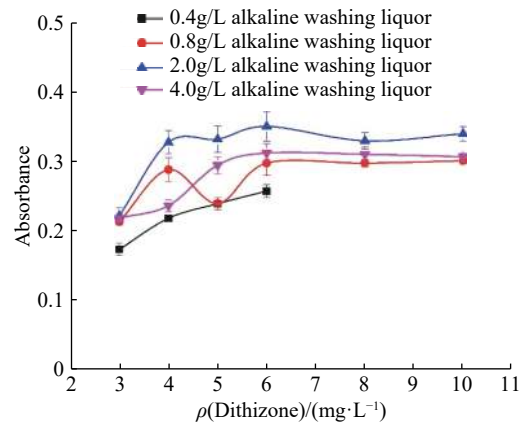


图4 络合反应时间对汞-双硫腙络合物吸光度的影响(479.3 nm)

Fig. 4 Effect of reaction time on absorbance of Hg-Dithizone complex(479.3 nm)

根据图 4 可得,在加入 1 mL 6 mg/L 双硫腙溶液,富集完成后,滴加 2 mL 2 g/L 碱溶液洗去过量双硫腙条件下测得的膜上最大吸光度值最大。因此,后续实验选择加入 1 mL 6 mg/L 双硫腙溶液,富集完成后,滴加 2.00 mL 2.0 g/L 碱溶液洗去过量双硫腙。

汞-双硫腙络合物溶液富集到混合纤维素膜上,经碱洗后测得的固相光谱图见图 5。比较图中双硫腙溶液、汞-双硫腙络合物溶液(双硫腙过量)和碱洗汞-双硫腙络合物的固相光谱可知,显色反应中过量的双硫腙会对络合物的光谱测量造成明显干扰,通过碱洗的方式,可去除其干扰,络合物的吸收峰在 479.3 nm。因此后续选择碱洗后测得的固相光谱进行分析,分析波长选择 479.3 nm。

2.2 分析性能的考察

2.2.1 标准曲线和检出限 在最佳条件下,按实验方法探究了 Hg^{2+} 质量浓度在 0.5~50 $\mu\text{g/L}$ 时质量浓度 x 与吸光度 y 的关系。如图 6 所示,在该浓度范围

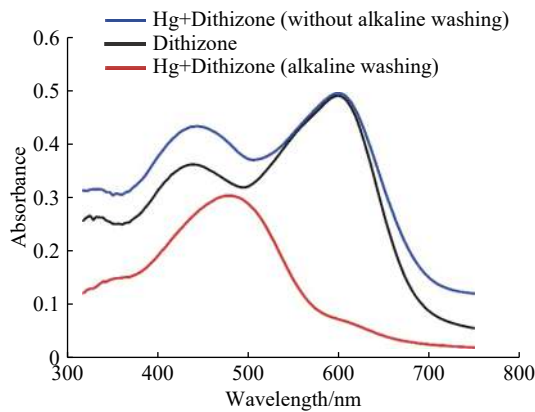


图 5 富集双硫脲、汞-双硫脲络合物(碱洗/未碱洗)的膜固相光谱图

Fig. 5 Solid phase spectra of enriched dithizone, Hg-dithizone complex(Alkali wash/without Alkali wash)

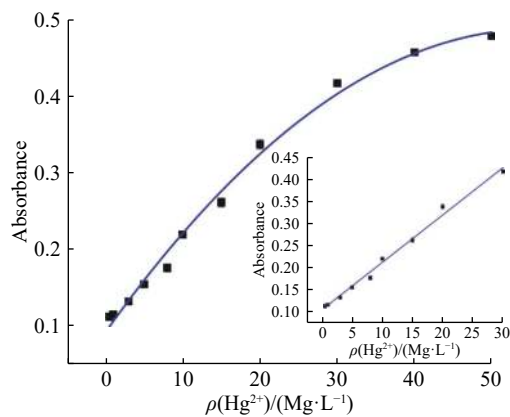


图 6 Hg^{2+} 浓度 (0.5~50 $\mu\text{g/L}$) 与吸光度之间的关系 (479.3 nm)

Fig. 6 Relationship of Hg^{2+} concentration in solution and absorbance in the range of 0.5~50 $\mu\text{g/L}$ (479.3 nm)

内, 吸光度与浓度呈二次函数关系 $y = -0.000127x^2 + 0.0142x + 0.0929$, 相关系数 $R^2 = 0.995$ 。在较小质量浓度范围 (0.5~30 $\mu\text{g/L}$) 内, 它们呈良好的线性关系 $y = 0.0107x + 0.105$, 相关系数 $R^2 = 0.993$ 。利用 9 次空白样

品计算其标准偏差 S , 按 3 倍标准偏差估算本实验方法的检出限 ($3S/k$, k 为线性标准曲线斜率) 为 $0.444 \mu\text{g/L}$ 。该检出限低, 明显优于传统的双硫脲分光光度法。

2.2.2 干扰考察 为了评估所建立方法的选择性, 实验考察了实际样品中可能存在的几种无机离子的干扰。当一定浓度的某物质存在引起待分析物的检测信号变化超过 $\pm 5\%$ 时, 认为此浓度的某物质对待分析物检测构成干扰, 此时干扰物质质量与待分析物的质量之比称为容忍比。结果表明, K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 等无机离子对本方法检测无干扰, Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 的容忍比为 1 000, Zn^{2+} 、 Co^{2+} 的容忍比为 2000, Mg^{2+} 的容忍比为 3000, Ca^{2+} 、 Al^{3+} 的容忍比为 5000。而 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的容忍比为 5, 显然会严重干扰 Hg^{2+} 的测定。其原因是它们容易生成铜/镉-双硫脲络合物^[16], 并在 479.3 nm 附近产生强烈吸收。本文使用掩蔽剂 EDTA 掩蔽 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 对 Hg^{2+} 的干扰。已知 EDTA 与 M^{2+} 的络合比为 1 : 1, 过量的 EDTA 不会对汞和双硫脲的络合反应产生干扰。为确保溶液中干扰离子 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 被完全掩蔽, 且尽量减少试剂的添加量, 加入干扰离子的 EDTA (干扰离子与 EDTA 物质的量之比 1 : 2 : 1) 掩蔽溶液。实验结果表明, 通过加入 EDTA 可有效消除其干扰, Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的容忍比提高至 1000 和 1500。

2.3 实际样品的检测

为了检验所建立方法的准确性和实用性, 本文将其用于河水和自来水样中 Hg^{2+} 含量的测定。将河水样品和自来水样品用微孔尼龙滤膜过滤, 然后使用固相前处理柱 Ag 柱和 H 柱处理^[17-18], 滤液用于后续检测。用电感耦合等离子体质谱法以及本文方法对河水样品进行检测, 均未检出汞离子, 为此在样品中添加 10、15、20 $\mu\text{g/L}$ 的 Hg^{2+} 进行加标回收实验, 结果见表 1。

表 1 所建立方法对河水/自来水水样中 Hg^{2+} 浓度的测定

Table 1 Determination results for Hg^{2+} in river/Tap-water samples

Sample	$\rho(\text{Hg}^{2+})$ addition/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Hg}^{2+})$ detection/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$R/\%$	RSD/ ($n=5$)	$\rho(\text{ICP-MS})$ detection/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{ICP-MS})$ detection/ detection/%
River-water	—	—	—	—	—	—
	10	9.76	97.6	9.68	8.4	84.0
	15	15.2	101.5	4.02	13.7	91.3
	20	20.1	100.4	3.84	18.2	91.0
Tap-water	—	—	—	—	—	—
	10	10.8	108.0	2.06	8.5	85.0
	15	13.7	91.3	2.40	12.5	83.3
	20	19.3	96.5	6.19	18.1	90.5

表中的数据显示,使用本方法测定 Hg^{2+} 在河水中的回收率(R)在 99.6%~101.5% 范围内,5次平行实验相对标准偏差(RSD)在 3.84%~9.68% 之间。 Hg^{2+} 在自来水中的 R 在 91.3%~108.0% 范围内,5次平行实验 RSD 在 2.06%~6.19% 之间。与 ICP-MS 检测结果进行对比分析, R 均在 80%~120% 之间,结果满足日常分析要求,说明本方法与 ICP-MS 检测基本一致,证明了本文提出的富集-可控洗脱-固相光谱法快速测定水样中痕量汞离子含量方法可用于河水,自来水水样中 Hg^{2+} 含量的检测。

3 结论

(1)采用 SPES 技术大幅提高水中汞离子检测的灵敏度。

(2)提出碱洗除去膜上过量双硫脲,在线采集膜上固相光谱用于定量分析。对于可能存在的干扰物,使用 EDTA 掩蔽,提高了方法的选择性。

(3)本文设备简单价廉、灵巧便携、操作简便,适用于水质中汞离子的快速检测和现场检测。

参考文献:

- [1] 杜一平,魏荷月,王蕾. 固相萃取光谱(SPES)及其在光谱快检中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2016(s1): 333-334.
- [2] 张晓芳,朱碧琳,李炜,等. 表面活性剂-膜富集-紫外可见漫反射光谱法测定水中的痕量铅[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(7): 1944-1948.
- [3] 魏荷月,陈璐,刘修芮,等. 膜富集固相萃取-漫反射光谱法快速测定食品中柠檬黄[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(5): 58-60.
- [4] 朱莹,李龙,江成德,等. 固相萃取-固相光谱联用仪的构建及其应用于测定食品中罗丹明B含量[J]. 理化检验(化学分册), 已录用
- [5] 黄子夏,陶卫,卫雪梅,等. 在线富集近红外光谱法测定痕量重金属铅[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2009, 35(1): 91-95.
- [6] WANG L, LI W, ZHANG F, *et al.* Rapid determination of benzo[a]pyrene by membrane enrichment coupled with solid-phase constant-wavelength synchronous fluorescence spectrometry[J]. Luminescence, 2016, 31(6): 187-193.
- [7] SORAYA P, CARMEN R, INMACULADA F, *et al.* Toxic metals (Al, Cd, Pb and Hg) in the most consumed edible seaweeds in Europe[J]. Chemosphere, 2019, 218: 879-884.
- [8] K. V. GPAL Neurotoxic effects of mercury on auditory cortex networks growing on microelectrode arrays: a preliminary analysis[J]. Neurotoxicol. Teratol, 25(2003): 69-76.
- [9] 陆建平,覃梦琳,布静龙,等. 分散液液微萃取-原子荧光光度法测定大米中的汞[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(7): 1944-1948.
- [10] 孙旭辉,马军,李小华,等. 光度法直接测定水溶液中微量汞的分析方法研究[J]. 工业水处理, 2008, 28(12): 73-76.
- [11] 吴晓燕,李作平. 原子荧光法与冷原子吸收法测定水质汞的方法比较[J]. 广东化工, 2017, 6(44): 160.
- [12] H. JIANG, B. HU Determination of trace Cd and Pb in natural waters by direct single drop microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. Microchim. Acta, 2007, 161: 101-107.
- [13] 付莉群. 原子荧光法测定饮用水源地水质中汞含量的分析与研究[J]. 江西化工, 2018, 4: 92-94.
- [14] 方红. 原子荧光光谱法比较研究天然矿泉水与生活饮用水中砷、汞含量[J]. 科技创新与应用, 2013, 25: 60.
- [15] 钟志光,翟翠萍,李承,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铅锡合金焊料中铅镉铬和汞[J]. 理化检验-化学分册, 2007, 43: 491-494.
- [16] YIN C, IQBAL J, HU H, *et al.* Sensitive determination of trace mercury by UV-visible diffuse reflectance spectroscopy after complexation and membrane filtration-enrichment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012: 233-234.
- [17] 张丹丹,宋喆,苏超,等. 离子色谱法检测深井水与自来水中氯离子含量[J]. 化工时刊, 2017, 31(10): 18-19.
- [18] 曾来源,刘子旬,杨岚,等. 洛阳市区典型水体中氯离子含量调查[J]. 广州化工, 2018, 46(4): 110-113.

Determination of Trace Hg^{2+} in Water with Enrichment-part Elution-Solid Phase Spectroscopy

ZHU Ying¹, LI Long¹, JIANG Chengde², BIAN Li², YANG Shijun², NI Chenjie², DU Yiping¹

(1. Shanghai Key Laboratory of Function Materials Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Preekem Scientific Instruments Co. Ltd, Shanghai 201108, China)

Abstract: By using the hyphenated instrument of solid phase extraction (SPE) and solid phase spectroscopy

developed by our group, a rapid, sensitive and selective method for detecting Hg^{2+} in river was proposed. A orange Hg-Dithizone compound was produced with dithizone and the analyte Hg^{2+} in solution, and then was enriched on the mixed cellulose membrane, the extra dithizone was removed by washing the membrane with sodium hydroxide solution, after that a visible diffuse reflectance spectrum was measured on the membrane directly for the quantitative analysis of mercury. In this work, the serious interference problems were resolved by using base washing to remove dithizone and by adding EDTA to mask Cu^{2+} and Cd^{2+} . Under the optimal conditions, the liner range of the method was 0.5-30 $\mu\text{g/L}$ with a squared correlation coefficient of 0.993, and the limit of detection was 0.444 $\mu\text{g/L}$. The method was applied to the detection of Hg^{2+} in river samples. The recoveries were from 99% to 101%, and the relative standard deviations of parallel tests were between 4.5% and 10.5%. This work provided a fast method for the determination of Hg^{2+} in river samples with high sensitivity and selectivity, as well as acceptable accuracy and precision.

Key words: solid phase extraction spectroscopy; Hg^{2+} ; visible spectroscopy; masking; river sample