

二甲酚橙光度法测定饮料中的微量汞

刘红梅, 宋爱君, 沈 莉

(河北科技师范学院化学系, 河北昌黎, 066600)

摘 要 在非离子表面活性剂阿拉伯树胶(ARG)存在下, 饮料中汞(II)与二甲酚橙(XO)在水相中发生显色反应形成深红色配合物。结果表明, 配合物的最大吸收波长为 580 nm, 摩尔吸光系数为 $4.65 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 汞浓度在 $0 \sim 1.2 \mu\text{g}/\text{mL}$ 符合比耳定律。该方法用于饮料样品中微量汞的测定, 精密度(RSD)为 1.6%~2.3%, 回收率为 98.0%~101.2%。无需分离、简便快速。

关键词 汞, 二甲酚橙, ARG, 吸光光度法

汞离子是饮料等食品中监测的重点污染物之一。目前, 测定微量汞的常见方法主要有冷原子吸收法^[1]、冷原子荧光法^[2]以及光度分析法, 其中汞的光度分析法中, 双硫脲光度法应用较广泛^[3]。但前 2 种测定方法需要专用仪器, 后者需用苯作溶剂萃取, 且选择性差。近几年, 随着新显色剂的不断出现, 以及利用表面活性剂对显色反应的增溶、增敏作用^[4,5], 使汞的光度分析研究取得了进展。利用非离子表面活性剂阿拉伯树胶(ARG)的增敏作用测定饮料中的汞含量尚未见报道。本文在 ARG 存在下, 以二甲酚橙为指示剂建立了饮料中微量汞测定的新方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

722 型光栅分光光度计, 上海第三分析仪器厂; pH S-3C 型酸度计, 上海精密科学仪器有限公司。汞标准储备液: 用 HgCl_2 配成 1.00 g/L 汞储备液, 使用时再用水稀释成 10 mg/L 的工作液。二甲酚橙溶液: 0.5% 的水溶液。阿拉伯树胶: 1% 的水溶液, 过滤后使用。pH = 6.0 的 HAc-NaAc 缓冲溶液: 称取醋酸钠 54.6 g, 加 1 mol/L 醋酸溶液 20 mL 溶解后, 加水稀释至 500 mL。所用试剂均为分析纯, 实验用蒸馏水均为二次去离子水。

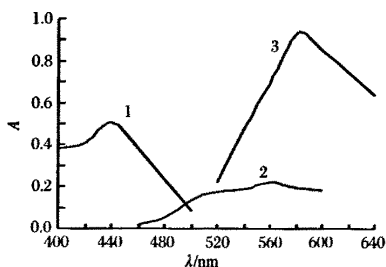
1.2 实验方法

移取汞标准溶液 2.0 mL 于 25 mL 容量瓶中, 再依次加入 HAc-NaAc 缓冲溶液 3.0 mL、0.5% 的二甲酚橙水溶液 2.5 mL、阿拉伯树胶(ARG) 4.0 mL, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置 10 min 后, 室温下在 722 型分光光度计上, 于 580 nm 处用 1 cm 比色皿, 以试剂空白作参比, 测定其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按 1.2 实验方法, 分别绘制络合物和试剂的吸收光谱曲线, 结果见图 1。由图 1 可见络合物的最大吸收波长为 580 nm, 且不被试剂空白干扰。



1—XO(蒸馏水空白); 2— $\text{Hg}(\text{II})$ -XO(试剂空白);
3— $\text{Hg}(\text{II})$ -XO-ARG(试剂空白)

图 1 络合物和试剂的吸收光谱曲线

2.2 溶液酸度的选择

实验表明, 在 pH 5.2~6.2, 溶液的吸光度最大且基本不变, 实验中选择 pH = 6.0 的 HAc-NaAc 缓冲溶液。当缓冲溶液用量 2.0~4.0 mL 时吸光度达到恒定, 本实验取 3.0 mL。

2.3 表面活性剂的选择及用量

实验研究了 ARG、聚乙烯醇、Tween-80、Triton-100、OP 用量及浓度对显色反应的影响。结果表明, ARG 的增溶、增敏作用最显著, 增敏率可达 450%。故选择 ARG 作为表面活性。ARG 的最佳用量范围 3.0~5.5 mL, 本实验采用 4.0 mL。

2.4 显色剂用量的选择

按实验方法, 固定其他试剂的用量, 加入不同体积的二甲酚橙测定体系的吸光度。结果表明, 当显色剂用量在 2.0~3.0 mL 时, 吸光度大且基本维持不变。本实验采用 2.5 mL。

第一作者: 硕士, 讲师。

收稿日期: 2007-05-17, 改回日期: 2007-10-30

2.5 显色时间及温度

室温下,显色反应迅速完成,吸光度达到最大值,且至少 10 h 稳定不变。实验选择室温下,显色 10 min 后测定。

2.6 工作曲线及线性范围

按 1.2 实验方法,分别取不同量的汞标准溶液测定吸光度,以 ΔA 对量作图,得汞的工作曲线,其线性方程为 $A = 0.0037C(\mu\text{g}/25\text{ mL}) + 0.056$,相关系数 $r = 0.9960$ 。汞的浓度在 $0 \sim 1.2\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内符合比耳定律。其摩尔吸光系数为 $4.65 \times 10^5\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。

2.7 共存离子的影响

对 $0.2\text{ }\mu\text{g}/\text{mL Hg}(\text{II})$ 的测定,相对误差 $\pm 5\%$ 以内,对常见共存离子进行干扰试验。结果表明,各共存离子的允许量(Hg^{2+} 离子含量的倍数)为, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^+ (15)、 Ni^{2+} (20)、 Cu^{2+} (25)、 Fe^{2+} (40)、 PO_4^{3-} (40)、 Al^{3+} (50)、 Ba^{2+} (100)、 Mn^{2+} (100)、 SO_4^{2-} (400) 及等量的 Pb^{2+} 对测定有干扰。以上共存离子不影响饮料中 $\text{Hg}(\text{II})$ 的测定。此外,还考查了几种络合剂如硫脲、酒石酸根、三乙醇胺均不干扰本显色体系,饮料中共存离子的量不大时可加入硫脲、酒石酸掩蔽消除。

2.8 样品重量测定与加标回收试验

吸取 4 种样品各 25.0 mL 5 份,分别于蒸发皿中,在水浴上蒸干后,移入马弗炉中灰化完全,加入质量分数 3% HNO_3 30 mL,定容于 100 mL 容量瓶中,摇匀,每次吸取样液 2.0 mL,进行分析。然后根据样品含量准确添加适量汞标准工作液后进行处理与分析,并计算精高度(RSD)和回收率结果见表 1。

表 1 饮料中微量汞(II)的重复测定和加标回收实验结果($n = 5$)

样品编号	样品含量 $/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	RSD /%	加标量 $/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	测定总值 $/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	回收率 /%
1	0.13	2.3	0.2	0.32	99.3
2	0.19	1.6	0.4	0.57	99.1
3	0.25	2.1	0.6	0.87	98.0
4	0.33	2.0	0.8	1.15	101.2

以上结果表明,本法测定样品的精密度高(RSD 为 $1.6\% \sim 2.3\%$),回收率好($99.3\% \sim 101.2\%$)。

2.9 对比试验

为进一步检验本方法的可靠性,用本方法与冷原子荧光法对同一试样进行测定,测定结果见表 2,由表 2 可知 2 种方法的测定结果无明显差异。

表 2 对比试验结果

样品编号	本方法测定值 $/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	冷原子荧光法测定值 $/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
1	0.13	0.13
2	0.19	0.19
3	0.25	0.25
4	0.33	0.34

3 结 论

实验表明,非离子表面活性剂 ARG 对二甲酚橙光度法测定微量汞起到增溶、增敏作用。该方法简便、快速、灵敏度高、选择性好,测定结果与冷原子荧光法无明显差异,不需分离,可直接用于饮料中微量汞的测定。

参 考 文 献

- 戴树桂,陈甫华,王世柏,等. 树脂富集-冷原子吸收法测定天然水中痕量无机汞和有机汞[J]. 环境化学,1985,4(6):49
- 郁 飞,于铁力. 巯基棉富集-氢化物原子荧光法测定地下水中超痕量铅、汞[J]. 光谱学与光谱分析,2000,20(6):808~900
- 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第三版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,1989.167~177
- 周 能,黄中强,张宏治. 对氯苯重氮氨基偶氮苯分光光度法测定微量汞[J]. 广东微量元素科学,2004,11(6):63~66
- 赵桦萍. 高灵敏度显色反应测定水中痕量汞的研究[J]. 工业水处理,2006,26(9):73~74

Spectrophotometric Determination of Trace Mercury in Soft Drinks by Xylenol Orange

Liu Hongmei, Song Aijun, Shen Li

(Department of Chemistry, Hebei Normal University of Science & Technology, Qinhuangdao Hebei 066600, China)

ABSTRACT Based on the colour reaction of Hg^{2+} -xylenol orange system, in the presence of ARG, trace mercury in soft drinks was able to determined by spectrophotometry. The results show that the maximum absorption of the stationary complex was 580nm, the molar absorptivity of the complex was $4.65 \times 10^5\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. Beer's law was obeyed in the range of $0 \sim 30\mu\text{g}/25\text{mL}$. The method can be used for determination of trace mercury in soft drinks.

Key words mercury, xylenol orange, ARG, spectrophotometry