

文章编号: 0254-5357(2006)01-0042-03

# 新试剂 4,4'-二(4-硝基苯基重氮氨基)联苯 与汞的显色反应

何晓玲, 王永秋

(淮北煤炭师范学院化学系, 安徽 淮北 235000)

**摘要:** 报道了新三氮烯试剂 4,4'-二(4-硝基苯基重氮氨基)联苯与汞的显色反应。在混合表面活性剂 OP-N-氯代十六烷基吡啶存在下, 于 pH=7.4 的  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-KH}_2\text{PO}_4$  缓冲介质中, 该试剂与汞生成 1:2 的橙红色配合物, 其最大吸收波长为 500 nm, 表观摩尔吸光系数为  $8.9 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。汞量在 0~0.64 mg/L 遵循比尔定律。方法用于废水中微量汞的测定, 结果与双硫脲分光光度法相符, 5 次测定的 RSD < 5%。

**关键词:** 4,4'-二(4-硝基苯基重氮氨基)联苯; 汞; 分光光度法

**中图分类号:** O614.243; O657.32 **文献标识码:** A

## Study on the Chromatogenic Reaction Mercury( II ) with a New Reagent 4,4'-Di(4-Nitrophenyldiazoamino)Diphenyl

HE Xiao-ling, WANG Yong-qiu

(Department of Chemistry, Huaibei Coal Industry Teachers College, Huaibei 235000, China)

**Abstract:** In this paper the chromatogenic reaction of mercury( II ) with 4,4'-di(4-nitrophenyldiazoamino) diphenyl has been studied. In the presence of OP and CPC and in the medium of  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-KH}_2\text{PO}_4$  buffer solution ( pH = 7.4 ), mercury ( II ) reactions with the reagents to form an orange-red complex with the molar ratio of 1 : 2. The maximum absorption wavelength of the complex lies at 500 nm with an apparent molar absorptivity of  $8.9 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Beer's law is obeyed in the range of 0 ~ 0.64 mg/L Hg( II ). The method has been applied to the determination of trace mercury ( II ) in waste water with satisfactory results.

**Key words:** 4,4'-di(4-nitrophenyldiazoamino)diphenyl; mercury; spectrophotometry

环境中汞的含量是环境污染重要指标之一。汞离子对人或动物极为有害, 故简单、快速、准确地测定环境废水中汞的含量有重要意义。测定汞多采用冷原子吸收法和双硫脲光度法。多年来, 三氮烯试剂测定汞有不少报道<sup>[1-5]</sup>。本文介绍一种含有双分析功能团的三氮烯试剂 4,4'-二(4-硝基苯基重氮氨基)联苯(NDADP), 并将其用于汞的显色反应研究。试剂的灵敏度高, 选择性好, 用于废水中微量汞的测定, 结果满意。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

7230G 型分光光度计(上海分析仪器厂); pHS-3D 型酸度计(成都分析仪器厂)。

**汞标准溶液:** 将 0.1692 g  $\text{HgCl}_2$  (分析纯)用少量水溶解后, 用 2 mol/L HCl 定容至 250 mL, 即得浓度为 500 mg/L 的汞储备液, 移取上述溶液 5 mL 于 250 mL 容量瓶中, 加入 20 mL 2 mol/L HCl, 用水稀释至刻度, 摇匀, 即得浓度为 10 mg/L 的汞工作液。

收稿日期: 2005-06-27; 修订日期: 2005-11-07

作者简介: 何晓玲(1961-), 女, 山东日照市人, 副教授, 从事试剂合成和应用。E-mail: hbxh111@hotmail.com。

显色剂:0.25 g/L,准确称取0.25 g NDADP(自制),溶于适量的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,用无水乙醇稀释至500 mL。

表面活性剂:5 g/L OP水溶液,1 g/L N-氯代十六烷基吡啶水溶液。

缓冲溶液:pH7.4的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{KH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液。

其他试剂均为分析纯;实验用水为去离子蒸馏水。

## 1.2 实验方法

于25 mL比色管中,依次加入5.5 mL pH 7.4的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{KH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液、1.0 mL 5 g/L OP溶液和1.5 mL 1 g/L N-氯代十六烷基吡啶溶液、0.5 mL 0.25 g/L NDADP溶液。摇匀后加入10  $\mu\text{g}$  汞标准溶液,放置5 min,用水稀释至刻度并摇匀。用1 cm比色皿,在分光光度计500 nm波长处,以试剂空白为参比测量吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光谱

按实验方法分别绘制配合物和试剂空白的吸收光谱,如图1所示。由图可见,试剂的 $\lambda_{\text{max}}=400$  nm,配合物的 $\lambda_{\text{max}}=500$  nm, $\Delta\lambda_{\text{max}}=100$  nm。

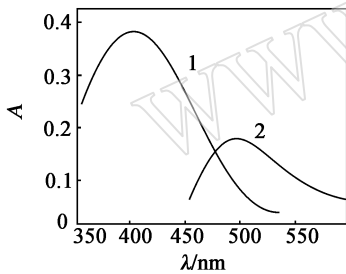


图1 吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra

1—试剂—水作参比;2—配合物—试剂空白作参比;

$\rho(\text{Hg}^{2+})=400 \mu\text{g/L}$ ; A为吸光度。

### 2.2 显色条件

#### 2.2.1 溶液酸度的影响

用 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{KH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液控制体系酸度,当pH为7.0~7.8时,吸光度最大且恒定,缓冲溶液用量为4.0~7.0 mL均可。本实验选用pH 7.4的缓冲溶液5.5 mL。

#### 2.2.2 表面活性剂的选择及用量的影响

分别实验了表面活性剂对本方法灵敏度的影响,结果表明,不加表面活性剂,溶液浑浊;考察了TritonX-100、OP、Tween-80、司本-80和PVA-124等非离子型表面活性剂,SDBS、SDS等阴离子

表面活性剂,CPB、CPC、CTB等阳离子表面活性剂,以及这些表面活性剂的混合物对显色反应的影响。结果表明,以OP、N-氯代十六烷基吡啶组成的混合表面活性剂的增溶增敏效果最好。5 g/L的OP用量为0.5~2.0 mL、1 g/L N-氯代十六烷基吡啶用量为0.5~2.5 mL的吸光度最大且基本不变。本实验选用1.0 mL 5 g/L OP和1.5 mL 1 g/L N-氯代十六烷基吡啶的混合表面活性剂。

#### 2.2.3 显色剂用量的影响

实验表明,0.25 g/L NDADP溶液的用量为0.3~0.8 mL的吸光度最大且恒定。本实验选择0.5 mL。

#### 2.3 显色时间及配合物稳定性

实验表明,Hg与该试剂在室温下放置5 min即可显色完全,吸光度达到最大值后,至少可稳定2 h。

#### 2.4 比尔定律范围及灵敏度

按实验方法绘制的工作曲线表明,汞量在0~0.64 mg/L遵循比尔定律。回归方程为 $A=0.438C+0.0029$ (C单位为mg/L),相关系数 $r=0.9992$ 。显色反应的灵敏度 $\varepsilon=8.9 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

#### 2.5 配合物的组成

用摩尔比法和等摩尔连续变化法均测定汞与NDADP的摩尔配合比为1:2。

#### 2.6 共存离子的影响

对25 mL体系中10  $\mu\text{g}$  Hg的测定,相对误差不大于 $\pm 5\%$ 时,下列组分的共存允许量( $\mu\text{g}$ )为: $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、焦磷酸钠5000(未做最高限); $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、酒石酸根、柠檬酸根、抗坏血酸、水杨酸根、硫脲4000; $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 2000; $\text{Co}^{2+}$ 400; $\text{Ni}^{2+}$ 250; $\text{Fe}^{3+}$ 200; $\text{V}$ (V)150; $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 100; $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 50; $\text{Mn}^{2+}$ 40; $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 30; $\text{Ag}^+$ 20; $\text{Cd}^{2+}<2$ 。

由此可见,NDADP选择性较好,当加入1 mL 3 g/L硫脲,可使 $\text{Cu}^{2+}$ 的共存允许量达80  $\mu\text{g}$ 。1 mL 4 g/L NaF可使 $\text{Ag}^+$ 的共存允许量达50  $\mu\text{g}$ 。1 mL 4 g/L 焦磷酸钠可使 $\text{Cd}^{2+}$ 的共存允许量提高到40  $\mu\text{g}$ 。若试样中某些离子的存在量超过允许量时,可采用文献[6]的方法分离去除。

## 3 分析应用

### 3.1 人工水样分析

人工水样是按国家地面水质要求加以放大配制。水样中 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 含量各0.2 mg/L; $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 各0.5 mg/L; $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、

$Cd^{2+}$  各 1.0 mg/L;  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  各 50 mg/L。移取 5.0 mL 水样于比色管中,加入 1 mL 3 g/L 硫脲、1 mL 4 g/L 焦磷酸钠作掩蔽剂,余下同实验方法测量吸光度,结果见表 1。

### 3.2 废水中微量汞的测定

取一定量工业废水于烧杯中,加入 5 mL 3 mol/L  $H_2SO_4$  及 5 mL 浓  $HNO_3$  低温加热 2 h,稍冷后,缓慢加入 100 g/L 盐酸羟胺 5 mL,低温加热 10 min,以分解剩余  $HNO_3$ ,用 NaOH 调节 pH 3~4,转入容量瓶中,以水定容。吸取适量上述试液,加入 1 mL 3 g/L 硫脲、1 mL 4 g/L 焦磷酸钠作掩蔽剂,按实验方法测定,并与双硫脲法<sup>[7]</sup>进行对比,结果见表 2。

由表 2 可见,结果与双硫脲分光光度法相符,相对标准偏差(RSD) < 5%。

## 4 参考文献

[1] 何晓玲,王永秋,王莉.新试剂 4,4'-二(2-氯-4-硝基苯基重氮氨基)联苯与汞的显色反应[J].分析测试学报,2002,21(2):80-82.  
[2] 王永秋,刘清理,何晓玲,等.新试剂 3,3'-二甲基联苯重氮氨基-4-苯基-2-噻唑分光光度法测定水中微量汞[J].分析试验室,2000,19(4):66-68.  
[3] 何晓玲,郭爱玲.新显色剂 4,4'-二(2,6-二溴-4-硝基苯基重氮氨基)联苯与汞显色反应的研究[J].光谱实验室,1998,15(5):35-37.  
[4] 张其颖,潘教麦,李在均.新试剂 2,6-二甲基苯基重氮氨基偶氮苯测定化妆品中微量汞[J].分析试验室,2004,23(3):19-21.

表 1 人工水样中汞含量的测定

Table 1 Determination results of mercury in artificial water samples

样品 编号	$m(Hg)/\mu g$					回收率 RSD	
	试样含量	加入量	测定值		$\bar{x}$	R/%	/%
1	1.00	3.00	4.02 4.03	4.03 4.05	4.06 4.04	101	0.41
2	1.00	5.00	5.90 5.98	5.89 6.01	5.96 5.95	99	0.87

表 2 废水中微量汞的测定

Table 2 Determination results of mercury in waste water samples

试样 编号	$\rho(Hg)/(mg \cdot L^{-1})$				$\bar{x}$	RSD/%
	双硫脲法	本法				
1	0.094	0.091 0.096	0.094 0.099	0.093 0.095	0.095	3.2
2	0.134	0.131 0.137	0.132 0.130	0.135 0.133	0.133	2.2

[5] 曹小安,陈永亨,林华敏.2-羟基-5-磺酸基苯基重氮氨基偶氮苯分光光度法测定痕量汞(II)[J].光谱学与光谱分析,2004,24(4):474-476.  
[6] 王磊,孙登明.新显色剂二溴邻羧基苯基重氮氨基偶氮苯与汞显色反应的研究及应用[J].地质实验室,1993,9(1):11-13.  
[7] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].3版.北京:中国环境科学出版社,1989:174-176.

### 新书推荐

## 电感耦合等离子体质谱应用实例

王小如 主编

内容提要:电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是质谱分析方法之一,由于其检测灵敏度高,主要用于痕量分析,如动植物组织、食品、地质样品、水及环境样品中痕量元素的分析。本书介绍了 ICP-MS 技术的起源、发展与基本概念,结合编者所在 ICP-MS 示范实验室的诸多分析实例,重点介绍了 ICP-MS 在水质分析、土壤及沉积物、大气颗粒物、中药材和食品分析、公安法医等领域以及半导体行业高纯试剂、高纯材料、地质样品及同位素分析中的应用,并阐述了 ICP-MS 中存在的多种干扰(包括多原子离子干扰)及其消除。本书充分反映了我国 ICP-MS 研究与应用的现状,具有较强的实用性。

本书可供化工、地质、环境、医药、生物等领域应用电感耦合等离子体质谱进行分析和科研工作的技术人员使用,也可供高等学校生命科学、分析化学等专业师生参考。

本书 48.8 万字,16 开版本,每册定价 49.00 元,邮寄另加包装邮寄费。欲购买者请与国家海洋局第一海洋研究所现代分析技术及中药标准化重点实验室联系。

地址:青岛市崂山区仙霞岭路 6 号 邮编:266061  
联系人:张良 包惠新 电话:0532-88963253