

· 监测技术 ·

琉基葡聚糖凝胶分离富集 - 二溴对甲偶氮羧 微乳液分光光度法测定微量镍

陈文宾^{1,2}, 王丽萍^{1,2}, 马卫兴², 许兴友², 徐国想²

(1 中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏 徐州 221008; 2 淮海工学院化学工程系, 江苏 连云港 222005)

摘要: 研究了在溴代十六烷基吡啶 (CPB)、正丁醇、正庚烷、水自制微乳溶液存在下, 镍与二溴对甲偶氮羧 (DBpMCA) 的显色反应, 在 pH 值为 9.07 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-HCl}$ 缓冲溶液中, 镍与试剂形成淡红色配合物, 最大吸收峰位于 560 nm 波长处, 表观摩尔吸光系数 ϵ 为 $2.8 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。优化了试验条件, 考察了共存离子的影响, 方法在 $0.002 \text{ mg/L} \sim 0.320 \text{ mg/L}$ 范围内符合比尔定律, 检出限为 0.0006 mg/L , 生活垃圾、水、土壤样品测定的 RSD 为 2.1% ~ 5.2%, 加标回收率为 96.6% ~ 104%。

关键词: 镍; 琉基葡聚糖凝胶; 二溴对甲偶氮羧; 分光光度法

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2008)03-0031-04

Microemulsion-spectrophotometric Determination of Micro Nickel with Dibromo-p-methyl Carboxyazo after Separation and Enrichment by Mercapto-dextran gel

CHEN Wen-bin^{1,2}, WANG Li-ping^{1,2}, MA Wei-xing², XU Xing-you², XU Guo-xiang²

(1 School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008 China; 2 Department of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang, Jiangsu 222005, China)

Abstract The color reaction of the reagent Dibromo-p-methyl carboxyazo (DBpMCA) with nickel in the presence of microemulsion Cetyl Pyridine Bromide (CPB), $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, C_7H_{14} , H_2O were studied. Results showed that the color reagent with nickel and DBpMCA microemulsion formed a stable light red complex in the medium of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-HCl}$ buffer at pH 9.07. The maximum absorption wavelength and apparent molar absorptivity were 560 nm and $2.8 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ respectively. The test parameters were optimized and influence of coexist ions was observed. Beer's Law was obeyed in the range of $0.002 \text{ mg/L} \sim 0.320 \text{ mg/L}$ for nickel. The detection limit was 0.0006 mg/L . The RSD and recovery were 2.1% ~ 5.2% and 96.6% ~ 104% in water, domestic waste and soil samples.

Key words Nickel; Mercapto-dextran gel; Dibromo-p-methyl carboxyazo (DBpMCA); Spectrophotometry

长期积累的金属元素有可能导致生态恶化, 甚至通过食物链危害人体健康。镍是人体必需的微量元素, 微量镍能使胰岛素增加, 血糖下降, 具有非常重要的生理作用, 但吸收过量会对人体产生危害。环境样品中微量镍的测定主要采用原子吸收法^[1-2], 操作简便, 基体干扰少, 但仪器价格昂贵。采用动力学光度法^[3-4]设备简单, 操作方便, 一般用

收稿日期: 2007-11-22 修订日期: 2008-03-04

基金项目: 教育部重点实验室开放基金资助项目 (CPEUKF06-04); 淮海工学院海洋生物技术重点建设实验室基金资助项目 (2005HS001, 2005HS010, 2006HS020); 淮海工学院自然科学基金资助项目 (Z2006001)

作者简介: 陈文宾 (1970-), 男, 山东黄县人, 副教授, 博士研究生, 从事分析化学、环境监测教学与研究工作。

三氮烯^[5-6]、偶氮^[7-9]、噻二唑^[10]、若丹宁^[11]等作为显色剂,与丁二酮肟光度法相比,提高了灵敏度,避免了实验过程中使用大量溴水。偶氮羧类试剂作为显色剂主要用于碱土金属分析,目前用于钙、锶、钡^[12]测定的研究较多,用于测定镍的报道极少。今研究了二溴对甲偶氮羧对镍的显色反应,用于水、生活垃圾和土壤中镍的测定,结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

UNICO-7200型分光光度计,上海第五分析仪器厂; pH S-3C型酸度计,上海精科雷磁有限公司。

1.0 g/L 镍标准储备液:准确称取 0.4955 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,用去离子水溶解,稀释定容至 100 mL 容量瓶中,摇匀后标定,临用时稀释成 1.0 mg/L 标准工作液; 1 g/L 二溴对甲偶氮羧 (DBpMCA) 溶液:称取 0.1000 g DBpMCA 于 100 mL 烧杯中,用蒸馏水溶解定容至 100 mL 容量瓶中,摇匀后避光冷藏; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{HCl}$ 缓冲溶液 (pH 值为 9.07):取 2.8 mL 0.1 mol/L 盐酸和 9 mL 0.2 mol/L 硼砂混合配制,用 pH 计校正; 溴代十六烷基吡啶 (CPB) 微乳液:按 $m(\text{CPB}):m(\text{正丁醇}):m(\text{正庚烷}):m(\text{水}) = 2:8:2:8:2:8:97$,将各组分混合均匀配制而成;以上试剂均为分析纯;试验用水为二次蒸馏水。

1.2 试验方法

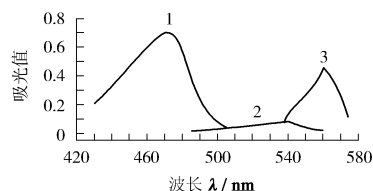
移取 1.0 μg 镍标准工作液于 10 mL 容量瓶中,依次加入 1.0 mL $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{HCl}$ 缓冲溶液、1.2 mL CPB 微乳液、1.2 mL DBpMCA 溶液,定容后摇匀,10 min 后用 1 cm 比色皿于 560 nm 波长处,以试剂空白为参比,测定吸光值。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

按试验方法,在不同波长下测定试剂与络合物的吸收光谱曲线,见图 1。试剂空白最大吸收波长为 470 nm,二元体系最大吸收波长为 540 nm,微乳液体系最大吸收波长为 560 nm,与试剂空白相比对比度达 90 nm,与二元体系相比红移了 20 nm,灵敏度显著增高。可能由于在微乳液体系中镍与 DBpMCA 形成络阴离子,与 CPB 阳离子表面活性剂形成了多元微乳络合物,使吸收红移,灵敏度增

大。该试验选择 560 nm 作为测定波长。



1——试剂空白/水; 2——镍-DBpMCA/试剂空白;
3——镍-DBpMCA-CPB/试剂空白。

图 1 吸收光谱

2.2 体系酸度的影响

按试验方法,分别考察了 HCl 、 H_2SO_4 、 HAc 、 NaAc 、 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{NaOH}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{HCl}$ 、 Na_2SO_3 、 NaOH 等介质对体系的影响,结果表明在 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{HCl}$ 缓冲溶液中吸光值最大且稳定,故选择 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{HCl}$ 为测定介质。改变体系酸度,考察对显色条件的影响,结果表明当 pH 值为 8.2~9.5 时,体系吸光值最大且稳定,故选择缓冲溶液 pH 值为 9.07。改变缓冲溶液加入体积,考察对体系的影响,结果表明加入体积为 0.7 mL~1.3 mL 时,能达到控制酸度的目的,故选择加入缓冲溶液 1.0 mL。

2.3 表面活性剂的选择

按试验方法,分别考察了聚乙烯醇、OR 吐温-80 吐温-20 β -CD、Triton X-100 SLS、SDBS、CTMAB、CPC、CPB、CTMAB 微乳、OP 微乳液、CPB 微乳液、CTMAB-OP 复配型微乳液等表面活性剂对显色体系的影响,结果表明 CPB 微乳液的稳定性和灵敏度较好,故选择 CPB 微乳液作为增稳、增敏试剂。固定其他试验条件,仅改变微乳液加入体积,结果表明加入 0.9 mL~1.5 mL 时体系吸光值较大且稳定性较好,故选择加入 CPB 微乳液 1.2 mL。

2.4 显色剂加入体积的影响

试验表明,当显色剂加入体积为 0.8 mL~1.5 mL 时,体系吸光值达到最大且稳定,故选择加入 1.2 mL。

2.5 试剂加入顺序与显色时间的影响

改变试剂加入顺序,分别测定体系吸光值,结果发现加入顺序对吸光值影响较大,按 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{HCl}$ 缓冲溶液、CPB 微乳液、DBpMCA 溶液的顺序加入效果最佳。按试验方法测定不同显色时间下体系的吸

光值, 结果表明体系在室温下可显色完全, 显色 10 min 即可达到最大吸光值, 并可稳定 9 h。

2.6 配合物的组成

用摩尔比法和连续变化法测得三元络合物的组成为: $n(\text{镍}):n(\text{DBPMA}):n(\text{CPB}) = 1:3:2$ 。用平衡移动法测得配合物的组成为: $n(\text{镍}):n(\text{DBPMA}) = 1:3$ 。配合物表观不稳定常数 $K_i = 6.18 \times 10^{-12}$, 表观稳定常数 $K_s = 1.62 \times 10^{11}$ 。

2.7 共存离子的影响

按试验方法测定 1 mg 镍, 当相对误差 $\leq \pm 5\%$ 时, 共存离子允许质量分别为: K^+ (3 000 mg); Na^+ (2 500 mg); 三乙醇胺 (2 000 mg); 酒石酸根 (1 500 mg); 柠檬酸根 (1 000 mg); Mg^{2+} (800 mg); Ca^{2+} (650 mg); Fe^{2+} (600 mg); Bi^{3+} (500 mg); Ba^{2+} (450 mg); Au^{3+} (35 mg); Ag^+ (25 mg); Sn^{4+} (22 mg); Al^{3+} (20 mg); Mn^{2+} (18 mg); Ge^{2+} 、 Pt(IV) (15 mg); Sr^{2+} 、 Ga^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Cr(VII) (12 mg); Ti(IV) 、 Sb(III) (10 mg); Co^{2+} 、 Se(IV) 、 Pb^{2+} (8 mg); V(V) (7 mg); Rh^{3+} 、 Os(III) (6 mg); Pt^{2+} 、 In^{3+} (5 mg); Fe^{3+} (4.5 mg); Ru^{3+} 、 W^{3+} (4 mg); Nb(V) 、 Mo^{6+} (3 mg); La^{3+} 、 Zr(IV) (2.5 mg); Cd^{2+} 、 Zn^{2+} (1.5 mg); Cu^{2+} 、 Hg^{2+} (1 mg)。常见的 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 等不干扰测定, 大量的 EDTA 可共存, 且可作为掩蔽剂, 进一步提高其他离子的共存允许质量。

由于 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等对体系干扰较严重, 用掩蔽的方法很难达到分析要求。该试验采用巯基葡聚糖凝胶 (SDG) 分离富集, 使这些共存离子与镍一起被 SDG 柱定量吸附, 当用 0.1 mol/L 盐酸溶液洗脱时, 只有镍被洗脱, 从而使共存离子的允许质量和方法选择性得以提高。1 mL 1% 抗坏血酸溶液可掩蔽 0.5 mg Fe^{3+} 的干扰。

2.8 工作曲线与灵敏度

按试验方法测定 0.002 mg/L ~ 0.320 mg/L 镍标准溶液系列, 符合比尔定律, 检出限为 0.0006 mg/L, 线性回归方程为: $A = 0.4771\rho + 0.0015$ 相关系数 $r = 0.9998$ 表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 2.8 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。

2.9 实际样品测定

2.9.1 生活垃圾

称取 0.5 g 生活垃圾样品于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 加几滴水润湿后加 15 mL 硝酸, 置电加热板上低温加热, 蒸发至近干, 再加入 10 mL 氢氟酸和 5 mL 高氯酸, 于 200 °C 进一步加热除硅, 破坏有机物。当蒸至白色浓烟基本冒尽且坩埚内容物呈浅色粘稠状时, 取下稍冷, 并加入 1 mL 50% 硝酸溶液溶解残渣, 转移至 50 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度摇匀。移取适量消解液于 10 mL 容量瓶中, 用原子吸收法和该方法测定, 同时作加标回收试验, 结果见表 1。

表 1 生活垃圾样品测定结果 ($n = 6$)

样品	原吸法测定值		该方法测定值				测定均值		RSD	加标量	回收率
	$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$		$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$				$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$		%	m/mg	%
生活垃圾 1	45.7	41.3	43.2	43.4	44.7	46.3	47.5	44.4	5.1	20.0	96.6
生活垃圾 2	49.6	44.5	45.8	46.3	48.6	50.2	50.6	47.7	5.2	20.0	103
生活垃圾 3	58.3	52.4	53.5	53.8	55.4	57.5	58.6	55.2	4.4	20.0	98.5

2.9.2 水

将管网水和河水样分别用快速滤纸过滤, 除去不溶性杂质。移取适量水样于烧杯中, 加入 1 mL 盐酸和 3 mL 硝酸, 于电炉上加热消解, 蒸发至近干, 冷却后加入数毫升盐酸加热至近干, 再次冷却

后加入适量稀盐酸溶解残渣, 用水稀释至约 20 mL, 转移至 50 mL 容量瓶中定容。移取适量消解液于 10 mL 容量瓶中, 用原子吸收法和该方法测定, 同时作加标回收试验, 结果见表 2。

表 2 水样测定结果 ($n = 6$)

样品	原吸法测定值		该方法测定值				测定均值		RSD	加标量	回收率
	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$				$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		%	m/mg	%
河水	0.135	0.126	0.128	0.129	0.131	0.133	0.134	0.130	2.4	5.00	98.8
管网水	0.060	0.051	0.053	0.053	0.055	0.057	0.058	0.054	4.8	5.00	104

2.9.3 土壤

称取 0.5 g 土壤样品 (准确至 0.000 1 g) 于 100 mL 烧杯中, 用少量蒸馏水润湿, 加入 10 mL 王水, 待剧烈反应停止后, 滴加 5 mL 30% H_2O_2 溶液, 剧烈反应停止后置电热板上低温加热至微干,

用 1% 硝酸溶液溶解残渣并洗涤烧杯, 转移至 50 mL 容量瓶中定容。移取适量消解液于 10 mL 容量瓶中, 用原子吸收法和该方法测定, 同时作加标回收试验, 结果见表 3。

表 3 土壤样品测定结果 ($n=6$)

样品	原吸法测定值		该方法测定值				测定均值		RSD	加标量	回收率
	$w/(mg \cdot kg^{-1})$		$w/(mg \cdot kg^{-1})$				$w/(mg \cdot kg^{-1})$		%	m/mg	%
土壤 1	36.2	34.2	34.2	34.7	35.1	35.6	35.9	35.0	2.9	5.00	103
土壤 2	38.2	36.2	36.9	37.2	37.6	37.9	38.4	37.4	2.1	5.00	103

[参考文献]

- [1] 史啸勇, 郁建桥. 微波消解 - 原子吸收光度法测定土壤中铜、锌、铅、镉、镍、铬 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 12(10): 32-33.
- [2] 曹杰山. 火焰原子吸收分光光度法测定生活垃圾堆肥中镍 [J]. 中国环境监测, 2006, 22(6): 40-41.
- [3] 陈玉静, 王玉宝, 唐清华. 催化动力学光度法测定沉积物中痕量镍 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(6): 32-33.
- [4] 罗道成, 易平贵, 刘俊峰, 等. 催化 - 分光光度法测定粉煤灰中痕量镍 (II) [J]. 分析化学, 2002, 30(8): 987.
- [5] 李艳辉, 马卫兴, 许兴友, 等. 2-氯-4-溴苯基重氮氨基偶氮苯的合成及其在分光光度测定镍中的应用 [J]. 冶金分析, 2007, 27(5): 20-24.
- [6] 张雁宏, 樊月琴, 郭永, 等. 1-(6-羟基-2-嘌呤)-3-[4-(苯基偶氮)苯基]-三氮烯分光光度法测定微量镍

- [J]. 光谱实验室, 2007, 24(4): 649-651.
- [7] 赵书林, 查丹明, 蒋毅民. 5-(2-苯并噻唑偶氮)-8-氨基喹啉作为镍的光度分析试剂及应用研究 [J]. 理化检验 - 化学分册, 2001, 37(1): 17-18.
- [8] 陈红, 葛昌华, 赵泼. 新显色剂 BCTZACA 光度法测定镍的研究 [J]. 科学技术与工程, 2006, 21(6): 367-368.
- [9] 张小玲, 刘根起, 樊学忠, 等. 显色剂 1-羟基-2-(5- NO_2 -2-吡啶偶氮)-8-氨基-3,6-萘二磺酸与镍显色反应的研究 [J]. 理化检验 - 化学分册, 2002, 38(12): 603-604.
- [10] 吕艳阳, 张玉霞. 2,5-二(邻羟苯基)-1,3,4-噻唑与镍的显色反应及应用 [J]. 理化检验 - 化学分册, 2007, 43(5): 418-419.
- [11] 于京华, 欧庆瑜, 彭世焯, 等. 新型若丹宁试剂光度法测定镍的研究 [J]. 理化检验 - 化学分册, 2004, 40(2): 75-76.
- [12] 李在均, 刘忠云, 潘教表. 二溴对甲偶氮羧用于茶叶中微量钡的研究 [J]. 理化检验 - 化学分册, 2004, 40(1): 40-42.

(上接第 19 页)

- [5] 曹利平, 王晓燕, 广新菊. 非点源污染控制管理政策的实施及研究进展 [J]. 地理与地理信息科学, 2004, 20(1): 90-94.
- [6] 国家环境保护总局. 关于印发《主要水污染物总量分配指导意见》的通知 [P/OL]. [2006-12-01]. http://www.sepa.gov.cn/info/gw/huangfa/200612/t20061201_96796.htm
- [7] US EPA. Protocol for developing nutrient TMDLs [R]. Office of Water 4503F Washington D C 20460, EPA 841-B-99-007, 1999.
- [8] 梁博, 王晓燕, 曹利平. 最大日负荷总量计划在非点源污染控制管理中的应用 [J]. 水资源保护, 2004, 20(4): 37-41.
- [9] 陈抗甫. 正确处理四个关系努力完成“一控双达标”任务 [J]. 山东环境, 1999, 9(5): 1-2.
- [10] 刘永, 郭怀成, 周丰, 等. 基于流域分析方法的湖泊水污染综合治理研究 [J]. 环境科学学报, 2006, 26(2): 337-344.
- [11] DEPINTO JV, FREEDMAN PL, DAVIDM D, et al. Models

- quantify the total maximum daily load process [J]. Journal of Environment Engineering, 2004, 130(6): 703-713.
- [12] 谢永明. 环境水质模型概论 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1996.
- [13] 林秋奇, 段舜山, 韩博平. 流域水质管理系统构建的理论、方法和实践 [J]. 生态学杂志, 2001, 20(4): 46-51.
- [14] 王晓燕. 非点源污染及其管理 [M]. 北京: 海洋出版社, 2003.
- [15] 余红, 沈珍瑶. 三峡水库大宁河流域非点源污染参数的不确定性分析 [J]. 中国环境科学, 2007, 27(4): 554-558.
- [16] ZHANG H X. The critical flow-storm approach and uncertainty analysis for the TMDL develop process [D]. Charlottesville University of Virginia, 2001.
- [17] 林丰. 污染防治设施标准化管理探索 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(03): 7-9.

本栏目责任编辑 李文峻 薛光璞