

催化动力学光度法测定沉积物中痕量镍

陈玉静,王玉宝,唐清华

(鲁东大学化学与材料科学学院,山东 烟台 264025)

摘 要:研究了氨水介质中痕量镍阻抑高碘酸钾氧化靛蓝胭脂红的指示反应,建立了动力学光度法测定沉积物中痕量镍的新方法。优化了试验条件,方法在 $0\text{ mg/L} \sim 0.45\text{ mg/L}$ 线性关系良好,检出限为 $0.85\text{ }\mu\text{g/g}$,相对标准偏差为 $1.8\% \sim 2.4\%$,加标回收率为 $97.2\% \sim 103\%$ 。

关键词:催化光度法;镍;沉积物;靛蓝胭脂红;高碘酸钾

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2006)06-0032-02

近海是人类生存和经济发展的重要场所,人类各种活动产生的金属废弃物通过大气沉降、陆地径流和近海直接排污等途径排放入海,进入沉积物中蓄积。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^[1,2]。镍是人体必需的微量元素,但吸收过量会使细胞变异,有致癌作用^[3]。因此,测定沉积物中的镍尤为重要。

动力学测定痕量镍的方法已有很多报道^[4-6],但大多为镍的催化反应体系,利用阻抑作用测定的研究较少^[7,8],且其采用的阻抑体系使用有机溶剂或采用间接法,操作比较繁琐。今研究了在氨水介质中,痕量镍阻抑高碘酸钾氧化靛蓝胭脂红褪色反应及其动力学条件,从而建立了一种测定痕量镍的新方法,用该方法测定烟台地区近海沉积物中痕量镍,获得满意结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

7200型可见分光光度计,尤尼柯-上海仪器有限公司;pHS-3型酸度计,上海第二分析仪器厂。

镍标准溶液:用高纯金属镍配制 1.0 g/L 镍储备液,临用前稀释成 1.0 mg/L 工作液; 0.5 g/L 靛蓝胭脂红溶液; 0.01 mol/L 高碘酸钾溶液; 0.01 mol/L 氨水溶液;所用试剂均为分析纯;水为二次蒸馏水。

1.2 试验方法

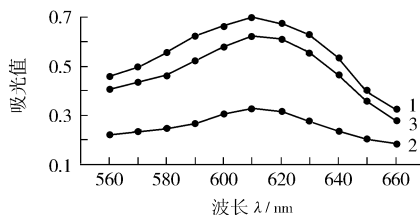
在两支 25 mL 具塞比色管中加入 5.0 mL 氨水溶液和 1.0 mL 靛蓝胭脂红溶液,其中一支加入一定量的镍标准溶液(吸光值为 A),另一支不加(吸

光值为 A_0)。各加入 2.0 mL 高碘酸钾溶液,用蒸馏水分别稀释至 25 mL ,混合均匀,在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴中加热 8 min 后,用流水冷却 3 min 至室温。以蒸馏水为参比,用 1 cm 比色皿在波长 610 nm 处分别测定两个体系的吸光值 A 和 A_0 ,并计算 $\Delta A = A - A_0$ 。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

分别测定催化反应体系和非催化反应体系的吸光值,结果表明, Ni(II) 对体系有明显的阻抑作用。两个体系的最大吸收波长均为 610 nm , ΔA 的最大值也对应于 610 nm 处,故选择 610 nm 为测定波长。吸收曲线见图 1。



1——靛蓝胭脂红; 2——靛蓝胭脂红 + 高碘酸钾;
3——靛蓝胭脂红 + 高碘酸钾 + Ni^{2+}

图 1 吸收曲线

2.2 试剂体积

收稿日期: 2006-04-07; 修订日期: 2006-09-19

基金项目: 鲁东大学科研基金资助项目 (20052903)

作者简介: 陈玉静 (1979—), 女, 山东荣成人, 助教, 硕士, 主要从事分析化学教学及研究工作。

保持其他条件不变,分别改变氨水溶液、高碘酸钾溶液和靛蓝胭脂红溶液的体积。结果表明,氨水溶液体积增加,氧化速度加快,为 4.0 mL~8.0 mL,ΔA 值较大且基本稳定,故选择加入氨水溶液 5.0 mL;高碘酸钾溶液和靛蓝胭脂红溶液的体积分别在 1.5 mL~3.0 mL 和 0.8 mL~2.0 mL 时,ΔA 值较大且基本稳定,故选择其体积分别为 2.0 mL 和 1.0 mL。

2.3 反应温度和加热时间

反应温度低于 50℃,催化作用不明显,褪色反应很慢,ΔA 值很小;高于 50℃,催化反应速率随温度升高明显加快,ΔA 值亦逐渐增大;超过 65℃,ΔA 值增加幅度减小。为 50℃~65℃,ΔA 值与 1/t 呈线性关系。为使吸光值处于合适的范围,减小测量误差,选择反应温度为 65℃。加热时间在 4 min 内,反应速度很慢;为 4 min~8 min,ΔA 值逐渐增大,8 min 时达到最大值;超过 8 min,ΔA 值又逐渐减小。为了获得较高的灵敏度,选择加热时间为 8 min。

2.4 线性范围与检出限

在选定试验条件下,测定 0 mg/L~0.45 mg/L 镍标准系列,线性关系良好,回归方程为 ΔA = 0.6105C - 0.0025,相关系数 r = 0.9972。测定 11 次空白溶液,相对标准偏差为 1.9%,计算检出限为 0.85 μg/g。

2.5 共存离子的影响

在选定试验条件下,研究了常见离子的影响。对 40 μg/L 镍标准溶液测定,允许相对误差在 ±5% 以内,以下倍数的共存离子不干扰测定: K⁺、Na⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、F⁻、Cl⁻ (1 000 倍); Pd²⁺、Hg²⁺、Ba²⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻ (100 倍); Cr(Ⅲ)、Fe²⁺、Al³⁺、Ag⁺、Zn²⁺、Mn²⁺ (50 倍); Fe³⁺、Co²⁺、Cu²⁺ (5 倍)。当共存离子超过允许量时,可采用丁二酮肟萃取分离。

2.6 精密度与加标回收试验

采集烟台第一、第二海水浴场及开发区海水浴场附近表层沉积物,烘干后研磨为粉状,过 160 目筛。称取 1.000 g 样品于铂坩埚中,加水润湿,缓慢滴加混酸 V(HNO₃)∶V(HClO₄) = 5∶2 至无剧烈

反应,加 10 mL HF 蒸干,用 50% HCl 溶液溶解,用二次蒸馏水定容至 100 mL。

取适量试液于烧杯中,加入 1 mL 5% 盐酸羟胺溶液和几滴酚酞,用 50% 氨水溶液调至刚出现粉红色,转移至分液漏斗中。为避免沉积物中共存离子的干扰,采用丁二酮肟萃取分离。向溶液中加入 2.0 mL 1% 丁二酮肟乙醇溶液,摇匀,加入氯仿 10 mL,充分振荡,静置分层,弃去水相,再加入 5 mL 0.5 mol/L HCl 溶液反萃取,弃去有机相,将水相转移至烧杯中,低温加热近干,加入 5 mL 二次蒸馏水,用 NaOH 调至中性。按该方法测定样品,同时作精密度和加标回收试验,并与原子吸收法(AAS)对比,结果见表 1。

表 1 近海沉积物样品测定结果 (n = 6)

样品	该方法测定值	AAS 法测定值	RSD	加标量	回收率
	w/(μg·g ⁻¹)	w/(μg·g ⁻¹)	%	w/(μg·g ⁻¹)	%
第一海水浴场	32.6	32.7	1.8	20.0	103
第二海水浴场	34.7	34.5	2.1	20.0	97.2
开发区海水浴场	26.5	25.8	2.4	20.0	98.3

[参考文献]

[1] 冯慕华, 龙江平, 喻龙, 等. 辽东湾东部浅水区沉积物中重金属潜在生态评价[J]. 海洋科学, 2003, 27(3): 52.

[2] 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, 15(1): 32-33.

[3] 苗健, 高琪, 许思来. 微量元素与相关疾病[M]. 郑州: 河南科技大学出版社, 1999: 144.

[4] 王丽球, 李佳秋, 邓云丽. 催化光度法测定煤矸石中的微量镍[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(5): 731.

[5] 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.

[6] 柳玉英, 周丽. 催化动力学分光光度法测定痕量镍[J]. 分析化学, 2004, 32(2): 267.

[7] 孙登明. 萃取阻抑动力学光度法测定痕量镍[J]. 分析化学, 1999, 27(7): 821.

[8] 孙登明, 李勇. 催化动力学光度法间接测定痕量镍[J]. 稀有金属, 2004, 28(5): 938.

本栏目责任编辑 姚朝英