

$s P\Upsilon$ 分离富集— x —(B —溴— y —吡啶
偶氮)— y —萘酚— Γ —磺酸光度法
测定环境样品中的微量镍

魏 琴 杜 斌 黄绍德^x 邢湘苹^y

(山东建材学院应用化学系, 济南 $yBa\alpha y y$)

摘 要 研究了镍与 $B-O_6-\phi E\vartheta-s$ 的显色条件。在 $\phi\Gamma u w$ 的缓冲液中, 形成 x, y 型的稳定配合物, 配合物的最大吸收峰位于 $B\lambda v^21$ 波长处, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon K A d Z \times x w^A \vartheta v o 130 \pi 1 p$ 。镍量在 $w \sim z w_{\mu v y B 1 \vartheta}$ 范围内符合比尔定律。采用 巯基葡聚糖凝胶分离干扰离子富集镍, 提高了方法的选择性。

关键词 镍(II) $B-O_6-\phi E\vartheta-s$ 巯基葡聚糖凝胶 环境样品 分光光度法

镍广泛存在于自然界中, 是人体必需的微量元素, 微量镍能使胰岛素增加, 血糖下降。但过多的镍对人体会产生危害并致病。环境样品中微量镍通常采用丁二酮肟光度法, 但灵敏度较低, 使其在应用上受到了一定限制。 $\phi E\vartheta$ 是一种常用的金属离子显色剂, 在 $\phi E\vartheta$ 的吡啶环上引入取代基 O_6 , 对多数金属离子的显色灵敏度有所提高, 但因 $B-O_6-\phi E\vartheta$ 与 $\phi E\vartheta$ 一样, 其试剂本身及其配合物水溶性差, 在光度分析中需用有机溶剂萃取, 给操作带来不便。为此文献^[1-3]报道了用磺化法制备水溶性良好的 $\phi E\vartheta-s$ 和 $B-O_6-\phi E\vartheta-s$ 。我们曾采用 $\phi E\vartheta-s$ 实现了 $T\sigma, \vartheta\chi, \epsilon 2, O\chi$ 和 X_6 等测定^[4-6], 并采用 $B-O_6-\phi E\vartheta-s$ 实现了食品样品中微量铅的测定^[7]。本文以 $B-O_6-\phi E\vartheta-s$ 为显色剂系统地研究了测定镍的显色条件, 本试验还选择吸附性能优于巯基棉的巯基葡聚糖凝胶进行分离富集, 有效地消除了共存离子的干扰, 提高了方法的选择性, 同时使测定的检测限下降。适合于环境样品的分析测试。

x 实验部分

$x u$ 仪器与试剂

ΔBx 型分光光度计; $\phi\Phi s-y$ 型酸度计。

镍标准溶液 H 称取 $x u a a v v$ 高纯镍粉, 溶于 $y w 1 \vartheta x; x$ 硝酸中, 加热蒸发至近干, 冷却后转入 $x \vartheta$ 容量瓶中, 水定容并摇匀, 此溶液含镍 $x 1 v v 1 \vartheta$, 使用时稀释此液成 $x w_{\mu v v 1 \vartheta}$ 的工作液。

$B-O_6-\phi E\vartheta-s$ 水溶液 $H w u u B\%$ 水溶液; $\phi A \sim \Delta$ 六次甲基四胺— $\Phi \Pi$ 系列缓冲溶液; $\phi \Delta \sim x x$ 的 $\vartheta \Phi_z \cdot \Phi_{y \phi} - \vartheta \Phi_{A \Pi}$ 系列缓冲溶液。

巯基葡聚糖凝胶($s P\Upsilon$) 的制备 H 在具塞三角瓶中, 加入 $x w 1 \vartheta$ 硫代乙醇酸和 $x w 1 \vartheta$ 四氢呋喃, 混匀, 然后加 x 滴硫酸, 混均后加入 $x w v$ 葡聚糖凝胶, 于 $A w ^\circ C$ 恒温放置 y 昼夜, 然后用水洗涤, 抽滤至滤液呈中性为止, 置于 $z B ^\circ C$ 的烘箱中干燥备用。

吸附柱的安装 H 取长约 $x B v 1 1$, 内径 ϕE

x 济南化纤总公司; y 济南市建材研究所
收稿日期 $H x Z Z E - w A - y A$

11 的玻璃管，一端拉成 ϕy^{11} 的尖头，尖头处塞一小块脱脂棉，将溶胀后的 wuv PT 用湿法装入柱中，用乳胶管接于分液漏斗下端将气泡驱出，关闭漏斗活塞备用。

xy 试验方法

移取 $xw_{\mu}v$ 镍工作液于 $yB^{1\theta}$ 的容量瓶中，依次加入 $Auv^{1\theta}$ $\Phi\Gamma uv$ 六次甲基四胺— $\Phi\Pi$ 缓冲溶液， $yuv^{1\theta}$ $wuvB\%B-O^{\theta}-\phi\varepsilon\vartheta-s$ 水溶液，水定容并摇匀，用 $x\pi^{11}$ 的比色皿，于 $B\lambda v^{21}$ 的波长处，以试剂空白作参比，测定溶液的吸光度。

y 结果与讨论

yuv 吸收光谱曲线及测定波长的选择

在 $\Phi\Gamma uv$ 六次甲基四胺— $\Phi\Pi$ 的缓冲溶液中，镍与 $B-O^{\theta}-\phi\varepsilon\vartheta-s$ 配合物的吸收光谱曲线及 $B-O^{\theta}-\phi\varepsilon\vartheta-s$ 试剂的吸收光谱曲线如图x 所示。结果表明，配合物的最大吸收峰位于 $B\lambda v^{21}$ 波长处，试剂的最大吸收峰位于 $A\lambda v^{21}$ 波长处，本文选用试剂空白作参比溶液， $B\lambda v^{21}$ 为测定波长。

ywy 体系酸度的影响

改变体系酸度，按照拟定的试验方法考察酸度对显色条件的影响，试验结果如图y 所示。试验结果表明，当溶液 Φ 在 $B\iota B\sim Zuv$ 范围内，体系吸光度达到最大且稳定，本文选用 $\Phi\Gamma uv$ 六次甲基四胺— $\Phi\Pi$ 缓冲液控制体系酸度。

改变缓冲溶液的用量发现，其用量在

$yuv\sim\Gamma uv^{1\theta}$ 范围内，均能达到控制酸度的目的，本文选用 $Auv^{1\theta}$ 。

yuv 显色剂用量的选择

按照拟定的试验方法仅改变 $B-O^{\theta}-\phi\varepsilon\vartheta-s$ 水溶液用量，考察显色剂用量的适宜范围，试验结果如图z 所示。试验结果表明， $wuvB\%$ 显色剂用量在 $wvEuv\sim Auv^{1\theta}$ 范围内，体系吸光度达到最大且稳定，本文选用 $yuv^{1\theta}$ 。

yuv 显色时间及稳定性

按照试验方法显色，测定不同时间下体系的吸光度。试验结果表明，体系在室温下 $B^{1\chi^2}$ 即可显色完全，至少稳定 $x\varphi$ 。

yuv 配合物组成的测定

采用连续变换法及摩尔比法测得镍与 $B-O^{\theta}-\phi\varepsilon\vartheta-s$ 的组成比为 $\vartheta\chi^{y+}$ ； $B-O^{\theta}-\phi\varepsilon\vartheta-s$ $Kx;y$ 。

yuv 工作曲线及灵敏度

于一系列 $yB^{1\theta}$ 的容量瓶中，依次加入 $wuv,yuv,Buv,xwuv,ywuv,zwuv,Awuv_{\mu}v$ 的镍工作液，按照试验方法显色测定，结果如图A 所示。结果表明，镍量在 $w\sim zw_{\mu}v$

图x 吸收光谱曲线
xu 试剂对水；yu 配合物对试剂

图y 酸度影响试验

图z 显色剂用量

yB_1 范围内符合比尔定律。通过对试验数据的统计处理得线性回归方程为 H

$$\Xi K \omega \kappa \epsilon \gamma x \Pi o_{\mu \nu} \nu y B^1 \partial) - \omega \kappa \alpha \epsilon \gamma$$

线性相关系数⁶ $K_{wZZ\Delta}$

在拟定的试验条件下,测得体系的表现摩尔吸光系数 ϵ $K A d \cdot Z \times x w^{A} \partial v o_{130} \cdot \pi_{1} p$,桑德尔灵敏度 s $K x i y B \times x w^{-} \mu v v \pi_{1} y$ 。经巯基葡聚糖凝胶分离富集后,测定的检测限又进一步降低。

3.2.2 共存离子的影响及消除方法

加入各种共存离子,考察对测定的影响。结果表明,大多数常见离子因与 $B-O_6-1,6\beta\text{-D-glucopyranosyl}$ 显色而影响测定,为此本文采用巯基葡聚糖凝胶分离干扰离子,提高了选择性。

首先加入盐酸羟胺还原 $T\sigma^{z+}$ 为 $T\sigma^{y+}$,然后将试液 Φ 值调节约为 E ,这时共存的 $\Phi\nu^{y+}$ 、 $\Pi\beta^{y+}$ 、 $s\sigma^{z+}$ 、 η_2^{y+} 、 $f\sigma^{y+}$ 、 $\Pi\rho^{y+}$ 、 $\Pi\beta^{y+}$ 等离子与 $\mathcal{O}\chi^{y+}$ 一起被定量吸附。当采用 $w\omega_{130v\partial}$ 盐酸溶液洗脱时,只有 $\mathcal{O}\chi^{y+}$ 和 $\Pi\beta^{y+}$ 被洗脱下来,若样品中存在 $\Pi\beta^{y+}$ 可采用 $\Phi\nu_\phi$ 掩蔽

Π_3^{y+} , 其分离前后的干扰情况如表 x 所示。

2 样品分析

移取适量水样, 每 $x\text{ mL}$ 水样加 $B_1 \text{ mL}$ 硝酸, 置电热板上加热, 消解到 $x\text{ mL}$ 左右, 稍冷。然后加入 $B_1 \text{ mL}$ 硝酸和 $y_1 \text{ mL}$ 高氯酸后, 继续加热至近干。冷却后加入稀盐酸溶解残渣, 用水稀释至 $B_{v_1} \text{ mL}$ 左右, 加入 $x_{v_1} \text{ mL}$ 的盐酸羟胺还原 $T\sigma^{z+}$ 为 $T\sigma^{y+s}$ 使铁不被吸附。用稀氢氧化钠溶液调整溶液 Φ 约为 E , 以 $A_1 \text{ mL}$ 流速通过 s PT 吸附柱, 然后用 $z_1 \text{ mL}$ 的盐酸洗脱, 洗脱液盛接于 $yB_1 \text{ mL}$ 的容量瓶中, 以下按照实验方法进行测定, 结果如表 y_z 所示。

A 结束语

由表 $y_{\sim}$ 可以看出, 本法的相对标准偏

o 下转第 Z_x 页 p

表 y 环境水样的分析结果 $o_{\mu v v_1} \partial p$

样品	单次测定值			平均值	s	ρ	$s Po$	% ρ
x	$w_{\alpha\alpha}AB$	$w_{\alpha\alpha}A\epsilon$	$w_{\alpha\alpha}B$	$w_{\alpha\alpha}AB$	$w_{\alpha\alpha}A\epsilon$	z	kw	
	$w_{\alpha\alpha}AB$	$w_{\alpha\alpha}A\Gamma$	$w_{\alpha\alpha}\Delta$	$w_{\alpha\alpha}AB$	$w_{\alpha\alpha}A\epsilon$	z	kw	
y	$w_{\alpha\alpha}\Delta\epsilon$	$w_{\alpha\alpha}\Delta y$	$w_{\alpha\alpha}\Delta y$	$w_{\alpha\alpha}\Delta y$	$w_{\alpha\alpha}A\epsilon$	zE	xwA	
	$w_{\alpha\alpha}\Delta y$	$w_{\alpha\alpha}\Delta y$	$w_{\alpha\alpha}\Delta A$	$w_{\alpha\alpha}\Delta y$	$w_{\alpha\alpha}A\epsilon$	zE	xwA	
z	$w_{\alpha\alpha}y$	$w_{\alpha\alpha}y$	$w_{\alpha\alpha}y$	$w_{\alpha\alpha}z$	$w_{\alpha\alpha}E y$	$\Gamma\epsilon$		
	$w_{\alpha\alpha}A$	$w_{\alpha\alpha}z$	$w_{\alpha\alpha}z$	$w_{\alpha\alpha}z$	$w_{\alpha\alpha}E y$	$\Gamma\epsilon$		

表 2 标准加入回收试验结果 $\rho_{\mu\text{Vp}}$

样品	标准镍加入量	测定平均值 $\times 10^2$ $K\Gamma\rho$	回收率 % ρ
x	xw_{NiA}	$ZuAB$	$ZAuB$
y	xw_{NiA}	xw_{NiY}	xw_Y
z	xw_{NiA}	$Zu\Delta r$	$Z\Delta\alpha$

图A 工作曲线

表 x 分离前后共存离子的影响情况

共存离子	分离前允许量 $\rho_{\mu\nu\rho}$	分离后允许量 $\rho_{\mu\nu\rho}$	共存离子	分离前允许量 $\rho_{\mu\nu\rho}$	分离后允许量 $\rho_{\mu\nu\rho}$
$\Xi\nu^+$	xw	$z\alpha w$	$\Pi\rho^{y+}$	xw	$B\alpha w$
ϵ_2^{y+}	$z\alpha w$	$x\alpha\alpha w$	ϕo^{y+}	B	$B\alpha w$
$\Pi\kappa^{y+}$	$y\alpha\alpha w$	$y\alpha\alpha w$	$\gamma o \vee \rho$	xw	$B\alpha w$
$\epsilon\nu^{y+}$	$y\alpha\alpha w$	$y\alpha\alpha w$	Π^z^+	$x\alpha w$	$B\alpha w$
$T\sigma^{z+}$	B	$y\alpha\alpha w^{*}$	s_2^{A+}	xw	$B\alpha w$
Ξ^z^+	$A\alpha w$	$y\alpha\alpha w$	$\Phi\nu^{y+}$	xw	$B\alpha w$
η_2^{y+}	xw	$B\alpha w$	Π^y^+	z	xw^*

* 加入 $z\%$ 的 $\Phi_{y\phi_{y\kappa w}}\partial$ * * 加入 $x\alpha u v \partial$ 的盐酸羟胺。