

流动注射分光光度法测定溶液中镍(II)和钴(II)含量

马 郁 范国梁 龚彩荣

(天津大学材料科学与工程学院,天津 300072)

摘 要 本文研究了流动注射分光光度法测定溶液中镍和钴含量的新方法。以三乙烯四胺溶液作载流,分别在 210nm 和 220nm 处建立了镍和钴的标准曲线,并通过控制 pH 值实现了混合液中两种离子含量的测定。镍和钴离子的定量线性范围分别为 $0.2 \sim 1 \times 10^{-4}$ mol/L 和 $0.2 \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/L,最低检出限为 0.1×10^{-4} mol/L Ni 和 0.1×10^{-5} mol/L Co,相对标准偏差(RSD)分别为 1.1% 和 2.7%,方法简便易行,测定结果令人满意。

关键词 流动注射分析;分光光度法;三乙烯四胺;镍;钴

中图分类号 O657.3

Determination of Nickel(II) and Cobalt(II) in Solution by Flow Injection Spectrophotometric

Ma Yu, Fan Guoliang, Gong Cairong

(The School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract A new method for the determination of nickel and cobalt in solution by flow injection spectrophotometric has been studied. Based triethylenetetramine as carrier solution, the calibration curves of nickel and cobalt at 210nm and 220nm were established, and the determination of two ions in mixture solution was carried out by control the pH of the solution. The absorbance was linear with the mass concentration of Ni(II) and Co(II) in the range of $0.2 \sim 1 \times 10^{-4}$ mol/L and $0.2 \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/L respectively, and the limits of detection were 0.1×10^{-4} mol/L Ni and 0.1×10^{-5} mol/L Co with relative standard deviations were 1.1% and 2.7%. The method is rapid, fast and convenient with satisfactory results.

Key words flow injection analysis; spectrophotometry; triethylenetetramine; nickel; cobalt

1 引言

重金属镍和钴都属于铁系元素,它们常以二价正离子的形式广泛存在于食品、蔬菜、土壤等人类生活的环境中^[1]。由于重金属的积累性和不可降解性^[2],它们对人体及环境造成极大危害,因此研究重金属含量的快速检测方法具有重要意义。目前重金属离子的测定方法主要有重量法^[3],原子吸收光谱法、原子发射光谱法、ICP-质谱法^[4]、X-射线荧光光谱法^[5-6]等。与这些方法相比,流动注射分析(Flow Injection Analysis, FIA)是一种容易实现现场与邻近实验室联线的自动分析系统,具有装置小型、简单、分析速度快、分析结果重现性好、所需试剂量少、灵敏度高、检测限低等优点^[7]。本论文应用 FIA 技术,采用三乙烯四胺与 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的络合体系检测溶液中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 含量,取得了不错的效果。该方法适合于

对大批微量样品进行分析,还可应用于催化剂中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的检测。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Varian-401 型蠕动泵、Varian-5060 型 HPLC (高效液相色谱)六通进样阀、SPD-10A 型紫外可见光检测器(北京岛津科学仪器中心)、Varian-5060 型 HPLC 打印输出装置、实验所用流动注射体系由以上装置连接而成。

三乙烯四胺(分析纯,宜兴市化学试剂三厂)、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,江阴市化学试剂厂)、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (化学纯,天津市化学试剂三厂)。

收稿日期:2007-01-31

作者简介:马郁(1983-),女,河北人,硕士研究生,材料学专业。E-mail:mayu_1983@eyou.com

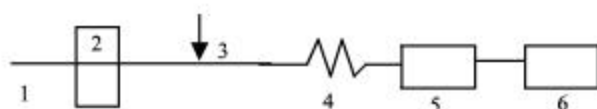
联系作者:范国梁,E-mail:fan_guoliang@tju.edu.cn

2.2 样品溶液的配制

三乙烯四胺溶液:取 3.92mL 三乙烯四胺试剂(含量 95%)于 250mL 容量瓶中定容,配制成浓度为 0.1mol/L 的载流母液;镍(II)和钴(II)标准溶液:分别称取 0.2655g 硫酸镍(含 99% $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和 0.2854g 硫酸钴(含 98.5% $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)置于 100mL 容量瓶中加水定容,配制成浓度为 0.1mol/L 的样品储备液。以上溶液使用时按比例逐级稀释,所用水为去离子水。

2.3 实验方法

按图 1 所示流路,连接泵、阀和管路系统。依次开启蠕动泵、检测器和记录仪,设定仪器工作参数:进样体积 0.1mL,流速 4.0mL/min,检测波长 λ_1 361nm、 λ_2 210nm、 λ_3 220nm。待基线稳定后注入载流和试样,仪器自动测定并记录吸收信号。



1. carrier solution; 2. peristaltic pump; 3. sample solution;
4. reaction coil; 5. spectrophotometer; 6. recorder

图 1 流动注射流路图

3 结果与讨论

3.1 Ni^{2+} 标准曲线的绘制

3.1.1 测定波长的选择

将 0.001mol/L 三乙烯四胺溶液与 0.0001mol/L Ni^{2+} 溶液等体积混合,用 TU-1901 紫外分光光度计在 190-900nm 范围内作全波扫描,谱图如图 2 所示。谱图显示此波长范围内有三个较大吸收峰。在 200-260nm 之间吸收峰较密集且三乙烯四胺也有吸收会造成分离条件选择的困难,361nm 和 570nm 处吸收峰为不干扰峰,易于实现分离条件的选择,又因 361nm 处吸收峰强度大于 570nm 处,因此首先选择检测波长为 361nm 进行检测研究。

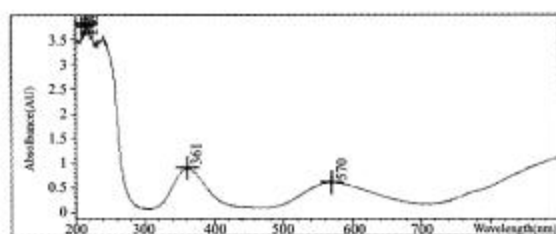


图 2 吸收光谱

在吸收波长 361nm 下,以 0.1mol/L 三乙烯四胺溶液作载流,对一系列浓度为 0.002-0.01mol/L 的 Ni^{2+} 溶液进行检测,绘制峰高-浓度关系拟合图呈线性,拟合方程为 $A = -0.029 + 160.5C$ (mol/L),相关系数 $r = 0.9986$ 。但该条件下的检出限仅为 0.001mol/L,因此其适合高浓度范围 Ni^{2+} 的检测。要进一步提高检测灵敏度,需选择峰位较高处波长即 200-260nm 之间,但在此范围内络合物和三乙烯四胺吸收峰受溶液 pH 值和载流浓度影响较大,以下对此进行讨论。

3.1.2 pH 值和载流浓度的影响

固定三乙烯四胺和 Ni^{2+} 溶液浓度,不断改变 pH 值进行试验,结果见表 1。可见,最大吸收波长随溶液 pH 值的增大而增大。

表 1 pH 值对最大吸收波长的影响

| pH | 6.0 | 6.5 | 7.0 | 7.5 | 8.0 | 8.4 | 8.8 |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 波长(nm) | 202 | 204 | 206 | 207 | 208 | 210 | 212 |

固定溶液 pH 值和其他条件不变,改变三乙烯四胺的浓度进行实验。紫外扫描结果显示最大吸收波长随三乙烯四胺浓度的增加而增大。若同时固定三乙烯四胺的浓度和溶液 pH 值,则最大吸收波长的位置不再变化。

3.1.3 流速大小对检测的影响

同时固定三乙烯四胺载流浓度和 pH 值,研究流速大小对检测信号的影响。结果发现,对同一浓度的镍离子溶液,流速小于 4.0mL/min 时,响应信号随着流速的增大而增加;流速大于 4.0mL/min 时,虽然流速变化很大但吸收响应信号增加很少,故本实验选定最佳流速为 4.0mL/min。

3.1.4 标准曲线和线性范围

用去离子水逐级稀释得载流溶液三乙烯四胺浓度为 0.00015mol/L、pH = 6.7 时,紫外扫描显示最大吸收波长为 210nm,控制流速为 4.0mL/min 进行实验,检测峰如图 3 所示。将实验数据绘制成回归标准曲线(如图 5 所示),其标准方程为 $A = -66.022 + 478C$ ($\times 10^{-4}$ mol/L),相关系数 $r = 0.9956$,在 Ni^{2+} 浓度 $0.2 \sim 1 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内线性关系很好。

3.2 Co^{2+} 标准曲线的绘制

Co^{2+} 和三乙烯四胺的络合行为与 Ni^{2+} 很相似^[8],仿照 Ni^{2+} 络合体系的研究方法,得到 Co^{2+} 最佳

实验条件即最大吸收波长为 220nm,载流三乙烯四胺溶液浓度为 0.00015mol/L、pH = 6.7,流速为 4.0mL/min,检测峰如图 4 所示。将实验数据绘制成标准曲线(如图 6 所示),其方程为 $A = -24.44 + 154.52C$ ($* 10^{-5} \text{ mol/L}$),相关系数 $r=0.9897$,在 Co^{2+} 浓度 $0.2 \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 范围内线性关系较好。



图3 不同浓度镍离子的检测峰

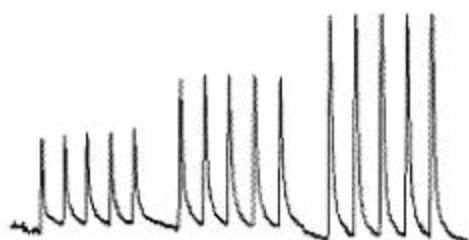


图4 不同浓度钴离子的检测峰

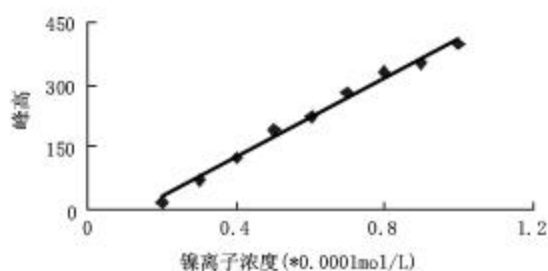


图5 镍离子标准曲线

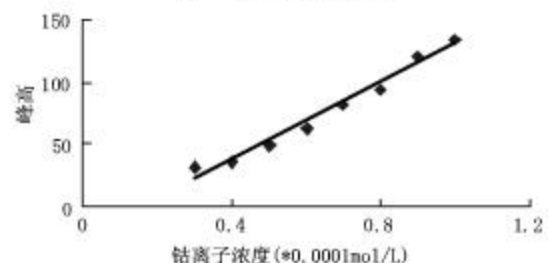


图6 钴离子标准曲线

3.3 误差检验

配制浓度为 0.00004 mol/L 的 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 溶液,在测定各自标准曲线的条件下分别进行检测,对数据进行误差分析,结果如表 2 所示,相对标准偏差(RSD)分别为 1.1% 和 2.7%。

表2 误差分析结果

| 离子 | 计算浓度 | | | | | | | | | | RSD |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| $\text{Ni}^{2+} (* 10^{-4} \text{ mol/L})$ | 0.398 | 0.402 | 0.398 | 0.404 | 0.400 | 0.404 | 0.395 | 0.389 | 0.402 | 0.400 | 1.1% |
| $\text{Co}^{2+} (* 10^{-5} \text{ mol/L})$ | 2.23 | 2.22 | 2.35 | 2.34 | 2.29 | 2.25 | 2.43 | 2.29 | 2.33 | 2.32 | 2.7% |

4 结论

本文建立了测定溶液中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 含量的流动注射分光光度法。该分析方法中最大吸收波长受三乙烯四胺载流浓度和 pH 值影响较大,须严格控制实验条件。样品中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 含量在高浓度时检测波长选择 361nm,低浓度时分别选择 210 nm 和 220 nm。结果表明,该法操作简单、快速、灵敏度高,方法的精密性、准确度满足分析要求,为相关重金属离子的检测提供了可借鉴的分析方法。

参考文献

[1] 吴宏,王镇浦,陈国松. 流动注射分光光度测定痕量镍(II)的研究. 冶金分析, 1999, 19(6): 15
 [2] 张敬东, Reinhard Niessner. 流动注射-荧光法同时测定水中的镍

和锌. 分析实验室, 2002, 21(4): 1

[3] Bohumil Dočekal, Petr Marek. Optimization of nickel tetracarbonyl generation and nickel in situ trapping within a transversely heated graphite furnace for atomic absorption spectrometry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2000, 55(5): 535 ~ 543
 [4] Aurora G. Coedo, Isabel Padilla, Teresa Dorado, Francisco J. Alguacil. A micro-scale mercury cathode electrolysis procedure for on-line flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry trace elements analysis in steel samples. Analytica Chimica Acta, 1999, 389: 247 ~ 255
 [5] 陈树榆, 伍荣护, 林淑钦. 流动注射在线萃取火焰原子吸收法测定人发中的微量铬和镍. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(1): 78
 [6] 刘春明, 田尚衣, 蒋桂华, 李红玫. 废水中痕量镉、镍的富集及测定. 化学研究与应用, 1998, 10(2): 176
 [7] 李青, 李义兵. 流动注射分析在分析化学中的应用与发展. 太原师范学院学报, 2006, 5(1): 84
 [8] 苗凤琴, 刘颀荣, 林志. 流动注射分光光度法测定钴. 冶金分析, 1996, 16(4): 22