

# 流动注射光散射法测定微量镍

衷明华

(韩山师范学院化学系 广东省潮州市桥东 521041)

**摘 要** 用丁二酮肟流动注射光散射法测定微量镍, 将经典的丁二酮肟-镍沉淀法改为光散射法并采用流动注射技术克服这类沉淀光散射法的稳定性问题。建立测定微量镍(II)的丁二酮肟(DM G)-流动注射光散射法。将 DM G-N aOH 溶液与含镍(II)水样流混合, 在 430nm 处对反应形成的  $Ni(DM G)_2$  沉淀微粒进行光散射检测, 线性范围为 5—20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 检出限为 0.171 $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 测定频率为 34 次/h。本法的测定灵敏度较高、选择性较好、分析速度快, 应用本法测定废水中镍含量, 结果满意。

**关键词** 流动注射分析; 光散射法; 镍

中图分类号: O 657. 32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2009)06-1473-04

## 1 前言

镍是一种重金属, 进入人体后主要留存于脊髓、脑及五脏中, 影响人体健康。另外, 镍对水生生物也具有明显的毒性作用。因此, 镍的测定方法备受关注<sup>[1-5]</sup>。镍与丁二酮肟(DM G)形成的沉淀反应简单、快速、选择性较高,  $K_{sp} = 4 \times 10^{-24}$ ; 本文借助于该沉淀反应, 探讨用流动注射光散射测定镍的可行性。实验证明, 采用流动注射技术可克服 DM G-N i<sup>2+</sup> 沉淀光散射稳定性的问题。本文所建立的分析测试技术所需的化学试剂少、测定频率为 34 次/h, 可满足日常快速分析的需要。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

IF IS-D 型智能流动注射进样器(西安瑞迈分析仪器有限公司); F95 荧光分光光度计(365nm 滤光片已卸, 上海棱光技术有限公司); 内径为 0.5mm 的光散射流通池(自制); Human Power II 超纯水器(韩国, 北京普析通用仪器有限责任公司代理)。

1mg/mL 镍标准溶液: 称取硫酸镍( $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 4.784g, 溶于水后, 加(1+1)硫酸 20mL, 用水稀至 1000mL 容量瓶中, 摇匀; 0.4%DM G 溶液: 称取丁二酮肟 4.0g 溶于 1000mL 0.1mol/L N aOH 溶液中。实验用水为高纯水。

### 2.2 实验方法

按图 1 所示接好流路, 按表 1 设置的程序及参数启动两泵( $P_1$ 、 $P_2$ ), 分别吸入 0.4%DM G 溶液和超纯水, 运行至工步 1, 程序自行将试样注入载流中, 两泵停转时 S 也换为高纯水。

江西省自然科学基金项目(0320039)

联系人, 电话: (0768)2318872; 手机: (0)13553741308; E-mail: zhongmh@hstc.edu.cn

作者简介: 衷明华(1957—), 男, 南昌市人, 硕士, 教授, 主要从事分析化学教学与研究工作。

收稿日期: 2009-04-19; 接受日期: 2009-05-05



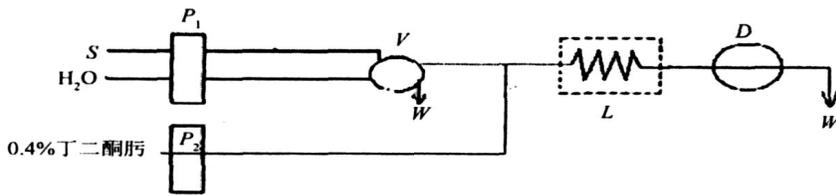


图 1 流动注射分析系统简图

$P_1$ ——主泵;  $P_2$ ——副泵;  $L$ ——反应盘管(长: 70cm, 内径: 0.5mm);  $S$ ——样品;  $V$ ——进样阀;  
 $D$ ——F95 荧光分光光度计;  $W$ ——废液。

表 1 流动注射进样器程序参数

步号	主泵速(r/min)	阀位	副泵速(r/min)	运行时间(s)	备注
0	40	左	40	10	
1	70	右	30	15	采样
2	0	左	0	20	
3	20	左	0	60	

### 3 结果与讨论

#### 3.1 流动注射-光散射联用

本文中的光散射主要源自于悬浮液的沉淀颗粒对光的作用。由于沉淀颗粒在悬浮液中随机运动,使散射光强随时间产生脉动;仅用普通荧光光度计测量读数,异常困难。将流动注射技术与光散射法结合,则充分发挥了流动注射技术的快速简便、高效低耗、重现性好等特点;特别是流动注射仪引入的载流迫使沉淀颗粒按前进方向通过管柱及流通池,使散射光强的峰高测量成为可能。

#### 3.2 仪器条件的确定

##### 3.2.1 光谱特征

$Ni(DMG)_2$  粒子的流动注射散射光谱图( $Ni^{2+}$  的浓度为  $15\mu g/mL$ , 以空白为参比)如图 2 所示。从图 2 可见散射测量波长定为 430nm 较为合适。

##### 3.2.2 泵速及采样时间的影响

固定其他条件,探讨采样泵速及采样时间的影响。从图 3 可见(1 为采样时副泵转速,3 为采样时主泵转速):开始随采样主泵流速的加大,散射光强迅速增大;当转速大于  $70r/min$ , 散射光强保持平台;随采样副泵流速的加大,散射光强迅速减小,当转速大于  $60r/min$ , 散射光强又缓慢的上升。综合考虑各方面的因素,本实验采样主泵转速选择  $70r/min$ , 采样副泵转速选择  $30r/min$ 。从图 4 可见,采样时间小于 5s, 几乎测不到;在 10—15s 之间,散射光强几乎是线性的增长;大于 15s 后,散射光强增长变慢,本实验选 15s 的采样时间。为了节约试剂,设定工步 3 时副泵停转,散射光强随主泵速的增大几乎是线性减少(见图 3 中的 2), 故测定时主泵转速选择  $20r/min$ 。

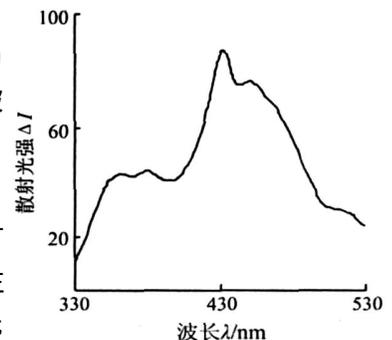


图 2 流动注射散射光谱图

#### 3.3 酸度的选择

根据常识<sup>[6]</sup>,DMG 与为数不多的金属离子( $Ni^{2+}$ 、 $Pd^{2+}$ 、 $Pt^{2+}$ )生成有色沉淀且在氨性溶液中,在掩蔽剂酒石酸盐或柠檬酸盐存在下,DMG 是测定 Ni 的特效试剂。实验发现:由于 DMG 是用

0.1 mol/L NaOH 溶液配制的, 当 DMG 遇碱性溶液, 会产生氨气导致测定信号非常不稳定。故我们选择将待测溶液调至中性, 当它们在流动注射管道与 DMG 相遇时, pH 大约为 12 的碱性介质中测定。

### 3.4 校准曲线

在选定的最佳实验条件下, 测定了一系列不同  $Ni^{2+}$  离子浓度体系的散射光强  $\Delta I$  并以  $\Delta I-C_{Ni}$  作校准曲线。  $Ni^{2+}$  浓度在 5—20  $\mu\text{g/mL}$  范围内与散射光强呈线性关系, 回归方程:  $\Delta I = 6.63C_{Ni} - 32.3$  (此处,  $C_{Ni}$  单位为  $\mu\text{g/mL}$ ); 相关系数  $r = 0.9979$ ; 平行测定 11 份空白液, 结果的相对标准偏差为 1.18%, 由  $3\delta/\text{斜率}$  可算出方法的检出限为 0.171  $\mu\text{g/mL}$ ; 测定 11 份 15  $\mu\text{g/mL}$  镍溶液, 测得  $\Delta I$  的平均值为 68.13, 相对标准偏差为 6.3%。

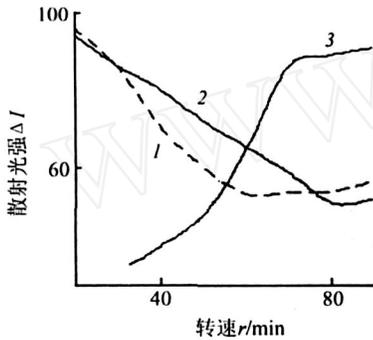


图 3 转速的影响

- 1—固定其他条件, 仅改变表 1 步号 1 的副泵速;
- 2—固定其他条件, 仅改变表 1 步号 3 的主泵速;
- 3—固定其他条件, 仅改变表 1 步号 1 的主泵速。

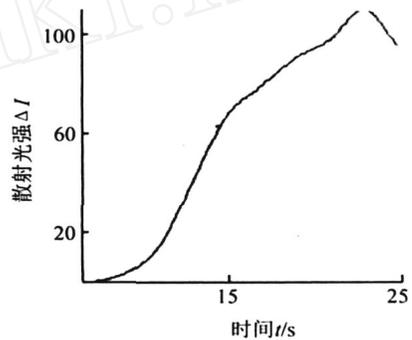


图 4 进液时间影响

### 3.5 共存离子的影响

对于浓度为 15  $\mu\text{g/mL}$   $Ni^{2+}$ , 相对误差范围  $\pm 10\%$ , 下列浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ ) 的离子共存不干扰测定:  $Ba^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $SO_4^{2-}$  (2000);  $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  (500);  $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$  (250);  $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  (80);  $Cr(VI)$ 、 $Pb^{2+}$  (50);  $Co^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Pd^{2+}$  (5)。

## 4 样品分析

取 100 mL 自来水, 蒸发浓缩至 10 mL, 实验室或工业废水可根据其镍量, 取 10 mL 试液并用 1 mol/L NaOH 溶液中和至近中性作适当稀释后, 以下按 2.2 实验方法直接上机测定, 结果见表 2。可见, 方法满足实际分析需要。

表 2 样品中镍的分析结果

(n = 10)

样品	实测值 ( $\mu\text{g/mL}$ )	RSD (%)	加入镍量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	加标后测得量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	回收率 (%)
自来水	0.00	4.3	10.00	9.83	98.3
实验室废水	16.72	5.0	10.00	26.13	94.1
电镀厂废水	31.30	6.4	10.00	41.50	102.0

## 参考文献

[1] 王贵方. 4,4-二硝基苯基重氮氨基偶氮苯分光光度法测定铝合金中微量镍[J]. 冶金分析, 2006, 26(4): 85—86  
 [2] 夏畅斌, 黄念东, 王红军等. 催化动力学光度法测定合金中镍[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(11): 1484—1485

- [3] 叶映雪 流动注射固相萃取预富集火焰原子吸收光谱法测定痕量镍[J]. 分析仪器, 2000, (4): 36—38
- [4] 安镜如, 姚晴 电致化学发光法测定痕量镍(II)及机理研究[J]. 分析化学, 1990, 18(9): 867—870
- [5] 吴宏, 王镇浦, 陈国松 流动注射分光光度法测定痕量镍(II)的研究[J]. 冶金分析, 1999, 19(6): 15—17.
- [6] 程广禄, 上野景平, 今村寿明 有机分析试剂手册[M]. 北京: 地质出版社, 1985. 263—268

## Flow Injection Light Scattering Determination of Micro Nickel(II)

ZHONG Ming-Hua

(Department of Chemistry, Hanchuan Normal University, Chaozhou, Guangdong 521041, P. R. China)

**Abstract** Dimethylglyoxime (DMG)-FIA-light scattering determination of micro nickel(II) was studied. The DMG-NaOH solution was mixed with the water sample flow of containing nickel(II). The nickel(II)-DMG precipitate particle formed by reaction was light scattering detected at  $\lambda=430\text{nm}$ . The linear range is 5 to  $20\mu\text{g/mL}$  Ni(II) with the detection limit of  $0.171\mu\text{g/mL}$  and the determination frequency of 34 times per hour. The method has higher sensitivity, better selectivity and fast analytical speed, and was applied to determination of micro nickel(II) in waste water with satisfactory results.

**Key words** Flow Injection Analysis; Light Scattering; Nickel(II)

封四: “保质、高效——《光谱实验室》主要特色”的附件 1

### 主编不编与主编不主

闲下翻阅地方杂志,有标明主编也有不标的。这倒各随其规而悉听其便。但也有令人疑惑的事,比如记忆中某人在某部门任行政要职,突然间成为一个地方杂志的主编(并非顾问或名誉主编)。是同名还是改了行?无意中渐渐知道,有一些确系既未改行也未重名的,是在“遥控”机制中兼了职。

兼职这事不好妄论,但主编要编,却可以论定。因为,抛开真正的编辑者或者为了某人之名而拉大旗,或者为了某部门捐赠拨款之利而钓大鱼,暂且不去论它。那些遥兼主编的同志真的能够切切实实地履行主编的职责吗?如果并不能切切实实地履行,还是以不挂虚名为好,免得闹出盗名欺世的笑话。

说白一些,“空头主编”并没有看到主编也是一种重要的专职业务岗位,来不得任何一点“名存实亡,失其所业”。这正像企业家不敢贸然兼之,科学家和学者不敢贸然兼之一样,编辑尤其是总其成的主编,同样不好贸然兼之,因为,这是有责、权、利的问题,有术业专长的问题,也还有“法人”而不是声名徒自远扬的问题。

由此还想到“期刊衙门”与“编辑官”。由于体制方面的原因,编辑部门机关化的倾向颇严重,而编辑头们把自己首先当成“官员”而后才是编辑的意识,也很根深蒂固。人们觉得“处级和尚”可笑,局级企业也不妥,殊不知局级处级报刊杂志大约也不那么顺理成章啊!

大概是那个所谓的“官本位”或曰“行政级本位”作祟,刊物升级之风曾经有些洋洋乎盈耳。也是这样一个原因,不仅出现生拉硬扯“空头主编”的事,也还出现了“主编不主”的现象:当主编而不主编务,干吗非要挂这个衔呢?

主编,“是名也,止于是实也”。随着行政机关同企事业的逐渐分开,编辑终究会成为编辑。此前,主编不编与主编不主,首先应当纳入革除之列。一些人一定还要去当“空头主编”而不干实事,不妨赠以孟子的一句话:“先生之志则大矣,先生之号则不可”。

其实,主编挂名,这种杂志原本也不该核准的。从法律角度上思量,不是这样么?

(原载 1988 年 1 月 6 日《新闻出版报》,作者:冯并)