

钴快速检测粉剂的研制及其在现场水质分析中的应用

程雨涵¹, 刘升², 陈玲¹, 郜洪文^{1*}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 淮北师范大学计算机学院, 淮北 235000)

摘要: 根据钴离子与 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚发生显色反应的原理, 研制了适合于现场快速测定水中钴含量的钴检测粉剂 I 和 II。使用时先在水样中加入钴检测粉剂 I, 反应 5 min 后, 再加入钴检测粉剂 II, 反应 10 min 后, 在波长 585 nm 处测量吸光度。钴的质量浓度在 0.05~0.70 mg·L⁻¹ 范围内与吸光度呈线性关系, 检出限(3σ)为 0.02 mg·L⁻¹。实际废水样品的测定结果与电感耦合等离子体原子发射光谱法的测定结果相符, 测定值的相对标准偏差(n=7)小于 5.0%, 加标回收率在 108%~109% 之间。

关键词: 钴; 检测粉剂; 分光光度法; 显色反应; 现场检测

中图分类号: O652.3 文献标志码: A 文章编号: 1001-4020(2016)05-0575-04

Preparation of Cobalt Rapid Detection Powder and Its Application in On-Site Water Quality Analysis

CHENG Yu-han¹, LIU Sheng², CHEN Ling¹, GAO Hong-wen^{1*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. College of Computer Science and Technology, Huaibei Normal University, Huaibei 235000, China)

Abstract: Based on the color reaction of Co(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, the cobalt detection powder I and II were prepared for rapid on-site determination of cobalt in water. Cobalt detection powder I was firstly added into the water sample, after reaction for 5 minutes, cobalt detection powder II was added. After reaction for 10 minutes, the absorbance of the solution at 585 nm was measured. Linear relationship was found between the absorbance and the mass concentration of Co(II) in the range of 0.05–0.70 mg·L⁻¹, with the detection limit (3σ) of 0.02 mg·L⁻¹. The determination results of waste water samples were in consistent with those obtained by ICP-AES. RSDs (n=7) were less than 5.0% and recovery rates obtained by standard addition method were in the range of 108%–109%.

Keywords: Cobalt; Detection powder; Spectrophotometry; Color reaction; On-site detection

钴是人体必需的微量元素^[1], 是维生素 B₁₂ 的重要组成, 能防止生物体恶性贫血^[2], 研究表明心血管疾病与患者体内长期缺乏钴有关。但过量摄入钴也会对人体造成伤害, 能使心肌缺氧, 迅速导致心力衰

竭^[3]。因此对环境中钴含量的测定有着十分重要的现实意义。传统钴的测定方法包括化学发光法^[4-5]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[6-7]、高效液相色谱法^[8]、分光光度法^[9-10]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[11-12]等, 这些方法存在仪器昂贵、操作复杂等缺点, 无法适用于现场快速检测。现场检测要求操作简单、便于携带和检测速度快等^[13]。随着国内外各种环境污染事件的突发, 实现野外现场环境检测已成为必要, 目前国内外已经研

收稿日期: 2015-05-27

基金项目: “十二五”科技支撑计划(2012BAJ24B01)

作者简介: 程雨涵(1991-), 女, 安徽合肥人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染物现场检测。

* 通信联系人。E-mail: EMSL@tongji.edu.cn

• 575 •

发出的较为成熟的快速检测钴的方法有试纸法^[14]、试剂盒法^[15]和便携式仪器法^[16]等,尚未发现关于钴快速检测粉剂的报道。

本工作以 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)为显色剂,利用钴离子与 PAN 的显色反应,改变传统溶液加入为固体粉末的方法,在保证方法准确性的基础上,避免了溶液加入法操作复杂、保存时间短等缺点。粉剂具有成本低、质量稳定、便于携带等特点,配合便携式分光光度计,可实现野外水环境中钴含量的快速检测。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

S-4100 型紫外-可见分光光度计;DHG-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱;JS30-230 型多功能搅拌机;GE-O 型水质快速检测仪。

钴标准储备溶液:100 mg · L⁻¹。

PAN、吐温 80、四硼酸钠、硫酸钠、乙二胺四乙酸二钠均为分析纯,试验用水为去离子水。

1.2 试验方法

1.2.1 钴检测粉剂的制备

称取 PAN 0.01 g,与约 1 mL 的吐温 80 混合,研磨均匀,加入四硼酸钠 5 g,滴加水 1 mL,搅拌均匀,风干后,与硫酸钠 30 g 混匀,得钴检测粉剂 I;按乙二胺四乙酸二钠与硫酸钠的质量比为 1 比 2 至 1 比 5 称取乙二胺四乙酸二钠和检测粉剂 I,混匀,得检测粉剂 II。

1.2.2 样品测定

1) 分光光度法

移取水样 10.00 mL 于试管中,加入钴检测粉剂 I 0.4 g,摇动溶解,静置 5 min,再加入钴检测粉剂 II 0.3 g,摇动溶解,静置 10 min,用 1 cm 比色皿,以试剂空白为参比,于波长 585 nm 处测量吸光度。

2) 水质快速检测仪

移取水样 10.00 mL 于试管中,加入钴检测粉剂 I 0.4 g,摇动溶解,静置 5 min,再加入钴检测粉剂 II 0.3 g,摇动溶解,静置 10 min,使用水质快速检测仪直接得出水样中钴的浓度。

2 结果与讨论

2.1 试验条件的选择

2.1.1 检测波长

按试验方法进行显色反应,0.70 mg · L⁻¹ 钴标

准溶液的吸收光谱见图 1。在波长 585 nm 处,溶液的吸光度最大,试验选择钴的测定波长为 585 nm。

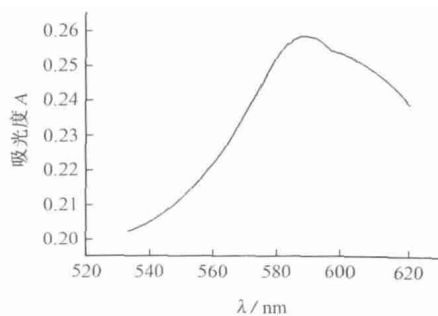


图 1 钴标准溶液显色后的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectrum of the Co standard solution after colour reaction

2.1.2 显色剂的用量

在 0.30 mg · L⁻¹ 钴标准溶液中,分别加入 0.002,0.005,0.010,0.015,0.020 g PAN,测定反应后溶液的吸光度,见图 2。结果表明: PAN 加入量为 0.010 g 时,溶液的吸光度达到最大;当 PAN 用量大于 0.010 g 时,过量的显色剂会使空白溶液的背景值增大,导致吸光度反而有所下降。因此,试验选择 PAN 的用量为 0.010 g。

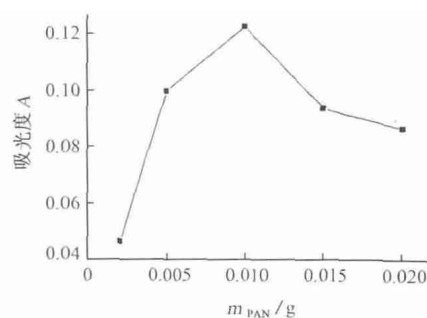


图 2 PAN 用量对吸光度的影响

Fig. 2 The effect of the dosage of PAN on the absorbance

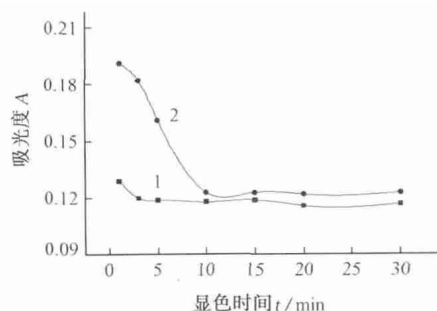
2.1.3 掩蔽剂及其用量

实际水体中除钴离子外存在多种其他未知的金属离子,会对水体中钴的检测产生干扰,因此需要加入掩蔽剂。乙二胺四乙酸二钠作为一种常见的络合剂,能和多种重金属离子产生络合,同时不影响对钴的检测。乙二胺四乙酸二钠的加入量对检测结果不产生影响,为了掩蔽其他重金属离子,又避免试剂浪费,试验按乙二胺四乙酸二钠与硫酸钠的质量比为 1 比 2 至 1 比 5 加入乙二胺四乙酸二钠。

2.1.4 显色时间

在 0.30 mg · L⁻¹ 钴标准溶液中,当所加入的钴检测粉剂 I 完全溶解后,在 1~30 min 内测量其吸

光度,吸光度随时间的变化见图3中曲线1。根据曲线1决定显色反应时间后,加入钴检测粉剂Ⅱ,待粉剂Ⅱ完全溶解后,在1~30 min内测量其吸光度,吸光度随时间的变化见图3中曲线2。



1—加入检测粉剂 I 后;2—加入检测粉剂 II 后

图3 显色时间对吸光度的影响

Fig. 3 Effect of colour reaction time on the absorbance

由图3中曲线1可知:加入检测粉剂 I 5 min后,钴和 PAN 显色反应完成,吸光度达到稳定,因此粉剂 I 加入后反应时间为 5 min。由图3中曲线2可知:加入检测粉剂 II 10 min后,吸光度达到稳定,因此粉剂 II 加入后反应时间为 10 min。

2.2 干扰试验

按试验方法对 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 钴标准溶液进行测定,加入常见的干扰离子,相对误差控制在 $\pm 5\%$ 以内,共存离子的允许量为 100 倍的 $\text{K}(\text{I})$ 、 $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Mg}(\text{II})$ 、 $\text{Al}(\text{III})$, 10 倍的 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$, 5 倍的 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 。

2.3 标准曲线与检出限

使用分光光度法,在波长 585 nm 处分别测量 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 0.70 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的钴标准溶液的吸光度。使用分光光度法,分别测定上述钴标准溶液的色矢量。

以钴的质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制标准曲线。结果表明:钴的质量浓度在 0.05~0.70 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与吸光度呈线性关系,线性回归方程为 $y = 0.3348x + 0.0214$, 相关系数为 0.9995。

使用钴快速检测粉剂,按试验方法分别采用分光光度计和水质快速检测仪对试剂空白进行 21 次测定。按 IUPAC 规定方法计算检出限 (3σ), 使用钴快速检测粉剂,两种方法的检出限分别为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.4 精密度试验

分别用分光光度法和便携式水质快速检测仪对

某工业废水和某冶矿废水进行 7 次平行测定,结果见表 1。

表 1 精密度试验结果 ($n=7$)

Tab. 1 Results of test for precision

样品	分光光度法		本法	
	测定值	RSD	测定值	RSD
	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	/%	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	/%
工业废水	0.228	4.8	0.223	2.1
矿业废水	0.382	1.8	0.365	1.2

由表 1 可知:分光光度法与便携式水质快速检测仪测定值的相对标准偏差均小于 5.0%。

2.5 水样测定

按分光光度法分别对工业废水和矿业废水进行测定,同时进行加标回收试验,并与国家标准方法(ICP-AES)的测定值进行对比,结果见表 2。

表 2 样品分析结果和加标回收试验结果

Tab. 2 Analytical results of samples and results

of test for recovery

样品	测定值		加标量 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定总量	回收率 /%
	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$				
	本法	ICP-AES			
工业废水	0.223	0.24	0.200	0.448	109
矿业废水	0.365	0.39	0.200	0.596	108

由表 2 可知:两种方法的测定值相符,加标回收率在 108%~109% 之间,符合水质现场快速检测的要求。

2.6 检测粉剂的稳定性

将所制备的钴检测粉剂 I 和钴检测粉剂 II 装入胶囊,采用铝塑泡罩封装,可避免粉剂与空气接触氧化以及接触空气中的水分而变质失效。胶囊保存 210 d,分别对 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 钴标准溶液进行多次测定,相对标准偏差小于 4.0%,说明检测粉剂至少可以稳定 7 个月。

本工作利用钴与 PAN 发生显色反应,将传统的溶液加入法改为固体粉加入法,整个试验过程只需按顺序向水样中加入钴检测粉剂 I 和粉剂 II,省去了传统方法中繁琐的操作过程,整个检测过程可在 15 min 内完成,测定结果与国家标准方法的测定结果相符。钴检测粉剂质量稳定、保存周期长、检测速度快,配合便携式分光光度计或便携式水质检测仪,可实现野外环境水质的快速检测。

参考文献:

- [1] 何微娜, 赖承钺, 郑宽, 等. 油点萃取-紫外可见分光光度法中痕量钴[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(12): 1696-1698.
- [2] 孔英戈, 胡鄂明, 周泉. 双硫脲萃取富集-石墨炉原子吸收光谱法测定水体中痕量钴[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2005, 19(2): 55-57.
- [3] 孔祥瑞. 必需微量元素的营养生理及临床意义[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1982.
- [4] 陆明刚, 吕小虎, 尹方. 水体中钴的化学发光法测定[J]. 上海环境科学, 1988, 7(11): 23-24.
- [5] 伍莉萍, 杨秀岑, 金靓, 等. 流动注射化学发光法同时测定 Mn^{2+} 和 Co^{2+} [J]. 华西药理学杂志, 1999, 14(4): 245-247.
- [6] 施踏青, 梁沛. 纳米二氧化钛分离富集 ICP-AES 测定镉、钴、锌的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(3): 444-446.
- [7] 乔爱香. 电感耦合等离子体发射光谱法测定帕金森氏综合征患者头发中 33 种元素分析[J]. 微量元素与健康, 2000, 17(1): 21-23.
- [8] 谢夏丰. 油点萃取-高效液相色谱法测定铜、钴[J]. 广东微量元素科学, 2009, 16(3): 48-54.
- [9] 吴英华, 孟杰, 任凤莲, 等. 二甲酚橙分光光度法测定微量钴[J]. 怀化医学学报, 2008, 7(1): 8-10.
- [10] 于建忠, 朱虹, 孙丽丽. 多波长分光光度法同时测定钴精矿中钴和镍[J]. 冶金分析, 2006, 26(2): 35-37.
- [11] 刘湘生. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯氧化钪中杂质元素[J]. 分析试验室, 1999, 27(7): 782-985.
- [12] 曹淑琴. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯镓中的杂质元素[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(6): 854-857.
- [13] 余若祯, 王红梅, 方征, 等. 重金属离子快速检测技术研究与应用进展[J]. 环境工程技术学报, 2011, 1(5): 438-442.
- [14] 李黎, REGAN F. 试纸法快速检测工业废水中重金属铜离子[J]. 工业用水与废水, 2013, 44(5): 86-89.
- [15] 王佩, 赵志萍. TMB 余氯快速检测试剂盒的实验研制[J]. 环境卫生学杂志, 2014, 4(3): 310-312.
- [16] 郑浩, 张静, 周伟峰, 等. 便携式分光光度计快速测定水质镍[J]. 中国环境监测, 2015, 31(1): 94-98.