

· 试验研究 ·

镍快速检测粉研制及其在水质分析中应用

范 亚, 陈 玲, 郜洪文

(同济大学 污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 根据镍离子与丁二酮肟显色反应原理, 实验取柠檬酸钠: 氢氧化锂: 乙二胺四乙酸钠 = 12: 6: 1 的质量比充分混匀得粉剂 I, 取柠檬酸铵: β -环糊精: 碘化钾: 碘 = 16: 20: 2: 1 的质量比充分混匀得粉剂 II, 现场使用时, 在 5mL 水样中加入粉剂 I 0.10g, 溶解后, 加入粉剂 II 0.25g, 完全溶解后, 在波长 450nm 处测其吸光度。Ni 线性范围为 0.1 ~ 2.0 mg/L, 检出限为 0.03 mg/L。用该方法测定 3 种废水中的镍含量, 相对标准偏差 (RSD) 为 0.77% ~ 2.76%, 加标回收率达到 96.6% ~ 104.2%, 且所测定值与国家标准方法的测定值相符。

关键词: 检测粉剂; 镍; 丁二酮肟; 水体。

中图分类号: X832

文献标识码: A

文章编号: 1001-3644(2015)01-0026-04

DOI:10.14034/j.cnki.schj.2015.01.005

Development of Nickel Determination Powder and Application in Water Quality Analysis

FAN Ya, CHEN Ling, GAO Hong-wen

(State Key Lab. of Pollution Control & Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Based on the principle of color reaction of Ni (II) with dimethylglyoxime, powdered reagents used for rapid field analysis of water samples for nickel contents was prepared and tested. Prepare reagent I by mixing sodium citrate, lithium hydroxide and sodium edetate with their mass ratio of 12: 6: 1 and prepare reagent II by mixing ammonium citrate, β -cyclodextrin and iodine with their mass ratio of 16: 20: 2: 1. When in use, 0.10g reagent I was first added in 5mL of water sample, after reagent I dissolved completely, then add 0.25g reagent II, measure the absorbance with solution at 450 nm. Standard curve with the linearity range between 0.1 ~ 2.0 mg/L was prepared by using Ni (II) standard solution. Detection limit (3s/b) found was 0.03 mg/L. Three kinds of water samples were analyzed by this method, value of RSD (n = 6) found was 0.77% ~ 2.76%, results of test for recovery was 96.6% ~ 104.2% and the results of nickel contents were in consistency with those obtained by the GB standard method.

Keywords: Powdered reagent; water; Nickel; dimethylglyoxime

镍是人体重要的微量元素之一, 对维持人体正常生长发育起到重要作用。镍在人体内参与多种酶的合成和细胞激素及色素的代谢, 具有促进铁吸收和红细胞的增长等多种作用, 缺镍可引起糖尿病、肝硬化、尿毒症等^[1]。但过量的镍会对人体造成危害, 过高浓度的镍会引起皮炎、致癌等疾病^[2, 3]。随着我国工业的快速发展, 环境中重金属污染越来越严重, 相关污染事件频频发生^[4]。因

此, 对环境中镍含量的测定在生命科学、环境科学等领域中具有重要意义。

传统对镍的检测方法主要有丁二酮肟分光光度法^[5]、火焰原子吸收法^[6, 7]、阳极溶出伏安法^[8]、ICP法^[9, 10]等, 但是这些方法存在操作复杂、价格昂贵等缺点无法适用于现场检测。现场快速检测要求操作简单、便于携带、检测速度快等特点^[11, 12], 是环境检测方法发展的趋势。目前, 国内外已经研发出的较为成熟的快速检测方法有试纸法^[13]、试剂盒法^[14]、便携式仪器法^[15, 16]等, 但尚未发现关于镍快速检测粉剂的报道。

本实验以传统国家标准方法丁二酮肟分光光度

收稿日期: 2014-10-10

基金项目: “十二五”科技支撑计划(No. 2012BAJ24B00)。

作者简介: 范 亚(1990 -), 男, 安徽合肥人, 2015年毕业于同济大学环境科学专业, 硕士, 主要研究方向为环境污染现场检测。

法测定镍原理为基础, 改变传统溶液加入为固体粉剂加入法, 在保证方法准确性的基础上, 避免了水溶液法操作复杂、液体试剂配制繁琐且易变质的缺点, 与原子吸收、ICP - AES 等方法相比, 粉剂具有成本低、测定速度快等特点, 而且易携带、质量稳定。配合便携式分光光度计, 可实现对多种水体中镍含量的现场快速测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

S-4100 型紫外 - 可见分光光度计; DHG - 9053A 电热恒温古风干燥箱; 苏泊尔 JS30 - 230 型多功能搅拌机。

镍标准储备溶液: 1000mg/L。

柠檬酸钠、氢氧化锂、EDTA、柠檬酸铵、丁二酮肟、碘、碘化钾、 β -环糊精均为分析纯, 实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 镍检测粉剂的制备

按质量比称取柠檬酸钠: 氢氧化锂: 乙二胺四乙酸钠 = 12: 6: 1, 混合均匀, 研磨粉碎得粉剂 I; 按质量比量取柠檬酸铵: β -环糊精: 碘化钾: 单质碘 = 16: 20: 2: 1, 先将碘和碘化钾溶解于少量水中, 再加入柠檬酸铵和 β -环糊精, 充分研磨至混合均匀, 粉碎得粉剂 II。

1.2.2 样品测定

取 5.00mL 水样于 10.0mL 比色管中, 加入 0.1g 粉剂 I, 摇晃比色管, 待粉剂完全溶解, 再加入 0.24g 粉剂 II, 再次摇晃比色管, 待检测剂完全溶解, 5min 钟后, 用 1cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 于波长 450nm 处测量吸光度。

2 结果与讨论

2.1 条件选择

2.1.1 工作波长

实验选取丁二酮肟为显色剂, 丁二酮肟在氢氧化锂和柠檬酸铵组成的碱性缓冲溶液中, 和镍离子形成酒红色络合物, 满足现场检测反应速度快, 操作简单, 不用过滤萃取, 反应在常温下进行等条件。

按实验方法进行显色反应, 在不同波长处测定空白、浓度为 1.00mg/L, 0.50mg/L 和 0.25mg/L

镍标准溶液的吸光度, 然后绘制吸收光谱, 如图 1 所示。

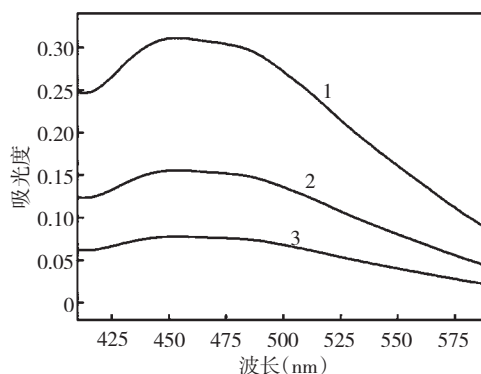


图 1 镍显色溶液吸收光谱。1: 1.00 mg/L Ni^{2+} (1)、0.50 mg/L Ni^{2+} (2) 和 0.25 mg/L Ni^{2+} (3)
Fig. 1 Absorption spectra. 1: 1.00, 2: 0.50, 3: 0.25 mg/L Ni^{2+} against reagent blank

结果表明, 最大吸收波长在 450nm。

2.1.2 显色剂用量

在 1.0 mg/L 镍溶液中, 加入 0.0005、0.001、0.0015、0.002、0.0025、0.003g 丁二酮肟, 其余用量保持不变, 根据实验方法, 测定反应后溶液吸光度, 结果如图 2 所示。结果表明, 丁二酮肟加入量大于 0.001g, 显色反应吸光度值最大, 且基本保持恒定。考虑到一般加入过量显色剂使显色反应完全反应, 同时避免过量显色剂产生副反应, 影响测定结果, 因此, 选取丁二酮肟加入量为 0.0015g。

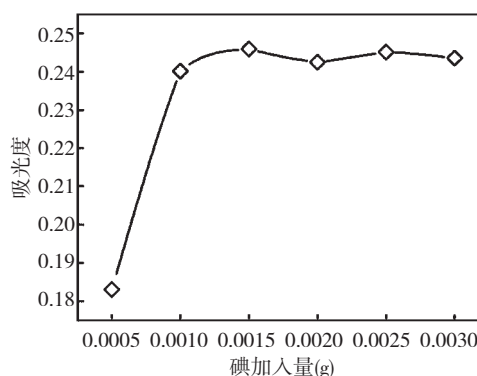


图 2 丁二酮肟用量对测定的影响
Fig. 2 The effect of diacetyldioxime

2.1.3 显色时间

配制 1.0 mg/L 镍标准溶液, 常温下当所加入的粉剂完全溶解后, 在 1 ~ 360min 内测定其吸光度随显色时间的变化, 结果见表 1。

表 1 时间对测定结果的影响

Tab. 1 Effect of the reaction time on the determination of Ni

时间 (min)	1	2	5	10	15	30	60	120	180	360
吸光度	0.212	0.277	0.311	0.303	0.309	0.317	0.315	0.318	0.304	0.312

结果表明,显色后 5min 吸光度达到最大值并保持不变,因此,在粉剂溶解后 5min 即可测定。

2.1.4 共存离子干扰

按实验方法对 1.00 mg/L 镍标准溶液进行测定,加入常见的干扰离子,实验结果如表 2 所示。

表 2 干扰离子对 Ni 检测准确度的影响

Tab. 2 Effects of matrix components on the determination of Nickel

干扰离子	加入倍数	Ni 检测值 (mg/L)
K (I), Ca (II), Mg (II), Mn (II)	100	0.962
Cu (II), Zn (II), Pb (II), Al (III), Hg (II)	10	0.959
Fe (III), Cr (III), Co (II)	5	1.016

2.2 Ni 标准曲线

取 0、0.1、0.3、0.5、1.0、1.5、2.0 mg/L 镍离子标准溶液按实验方法进行显色,测定其吸光度,标准曲线如图 3 所示。

2.3 检出限

使用检测剂,配制 20 个平行试剂空白,测定吸光度变化,按 IUCAC 规定方法检出限 (3σ) 为 0.04 mg/L。

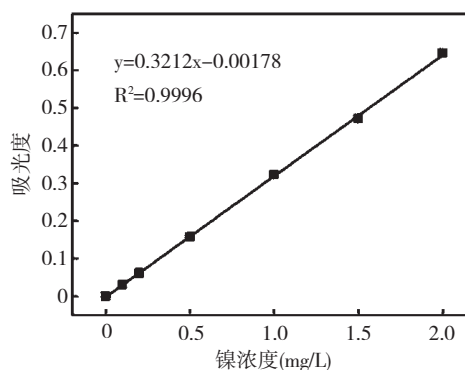


图 3 Ni 标准曲线

Fig. 3 The calibration curve for determination of Ni

2.4 精密度

实验对某工业废水、铜矿业废水、镍矿业废水(稀释 10 倍)各进行 7 次平行测定,结果见表 3。可见,对所测 3 种不同废水样品,测定结果精密度在 0.77% ~ 2.76% 之间。

2.5 水样测定

分别对 3 种工业废水分别进行了加标实验,并同国家标准方法对比,结果如表 4 所示。结果表明: Ni 加标回收率在 96.3% ~ 104% 之间,测定结果与国家标准方法丁二酮肟分光光度法测定结果相符。

表 3 精密度实验结果

Tab. 3 Results of precision test

样品	测定结果 (mg/L Ni)	平均值 (mg/L)	RSD (%)
工业废水	0.565, 0.593, 0.571, 0.589, 0.641, 0.619, 0.637	0.60	2.76
铜矿业废水	0.813, 0.838, 0.796, 0.779, 0.835, 0.822, 0.816	0.81	1.21
镍矿业废水	1.874, 1.733, 1.945, 1.778, 1.783, 1.872, 1.793	1.82	0.77

表 4 加标回收实验结果

Tab. 4 Analytical results of Nickel for the samples and results of test for recovery

样品	测定结果 (mg/L Ni)		Ni 加标量 (mg/L)	Ni 测定结果 (mg/L)	回收率 (%)
	本法	国标法			
工业废水	0.60 ± 0.028	0.59 ± 0.006	1.00	1.569, 1.642, 1.615	96.9 ~ 104.2
铜矿业废水	0.81 ± 0.019	0.79 ± 0.011	1.00	1.847, 1.776, 1.838	96.6 ~ 103.7
镍矿业废水	1.82 ± 0.074	1.74 ± 0.033	1.00	2.824, 2.802, 2.838	98.2 ~ 101.8

2.6 粉剂稳定性

利用 β -环糊精对碘的缓释作用, 抑制碘升华, 将粉剂装入胶囊, 采用铝塑泡罩封装, 可避免检测剂与空气接触氧化, 以及接触空气中的水分而变质失效。胶囊保存 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180 天, 分别对 1.00 mg/L 镍标准溶液进行测定, RSD < 5%, 说明检测粉剂至少可稳定半年。

2.7 粉剂成本

检测粉剂 I 与粉剂 II 在一次测定过程中的加入量仅为 0.10g 与 0.24g, 检测剂制备中用量较大的柠檬酸铵、柠檬酸钠和氢氧化锂 (500g/瓶) 目前市售价格均不超过 200 元, 计算可知完成一次检测试剂成本在 0.2 元以内。

3 结 论

3.1 试验将传统国家标准方法丁二酮肟分光光度法中的试剂变为固体粉末试剂加入法, 整个检测过程只需按顺序向水样中加入胶囊包装的镍检测粉剂 I 与 II, 省去传统国家标准方法中繁琐的溶液配制和操作过程。

3.2 镍快速检测粉剂检测线性范围为 0.1 ~ 2.0 mg/L, 方法检出限为 0.04 mg/L, 检测速度快, 反应仅需 5min, 对 3 种实际水样进行检测, 测定结果精密度在 0.77% ~ 2.76% 之间, 与国家标准方法测定结果相符, 配合便携式分光光度计或便携式色差仪, 可完成对环境水体水质的现场检测。

3.3 镍快速检测粉剂制备成本低廉, 检测粉剂制备所需化学试剂用量少且主要原料价格低, 单次检测所用粉剂成本不足 0.2 元, 同时粉剂保存周期长, 可批量生产, 进一步降低生产成本。

参考文献:

- [1] 韦友欢, 黄秋蝉, 苏秀芳. 镍对人体健康的危害效应及机理研究[J]. 环境科学与管理 2008, 33(9): 45-48.
- [2] 赵显莉, 刁颖, 等. 镍变形接触性皮炎豚鼠动物模型的构建[J]. 中华临床免疫和变态反应杂志 2014, 8(2): 89-94.
- [3] 张苗, 白亚娜, 等. 2001-2010 年镍接触人群胃癌死亡趋势调查及预测[J]. 中国全科医学 2013, 16(8): 2855-2858.
- [4] 郝喜海, 罗洁, 衣萧鹏. 我国重金属污染现状与微生物修复技术[J]. 广州化工 2013, 41(11): 42-44.
- [5] 张瑞芬, 张红军, 高永宏. 不锈钢中镍的测定方法—丁二酮肟光度法的改进[J]. 化学分析计量 2014, 23(2): 72-74.
- [6] 余静, 丘海浪, 等. 萃取净化电镀含镍废水研究[J]. 水处理技术 2014, 40(4): 43-51.
- [7] 郑细东. 高盐度水质中微量镍的检测检测方法探讨[J]. 广东化工 2014, 41(1): 153, 162.
- [8] 许丽娜, 欧阳瑞燭, 缪煜清. 电化学法测定痕量镍的研究进展[J]. 理化检验-化学分册 2014, 50(5): 649-654.
- [9] 蓝梓铭, 莫创荣, 等. 鼠李糖脂对剩余污泥中铜和镍的去除[J]. 环境工程学报 2014, 8(3): 1174-1178.
- [10] 唐兴伟. 微波消解-ICP-AES 法测底泥中的铜、镍等金属元素[J]. 北方环境 2013, 25(12): 188-189.
- [11] 余若祯, 王红梅, 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.
- [12] 苏帅鹏, 徐斐, 等. 重金属快速检测方法的研究进展[J]. 应用化工 2013, 42(2): 355-359.
- [13] 李黎, Fiona Regan. 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.
- [14] 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, 316.
- [15] 王强, 钟琪, 等. NDIR 法便携烟气 SO₂ 分析仪技术性能及现场应用比较[J]. 中国环境监测 2014, 30(3): 149-153.
- [16] 关胜. 便携式气象色谱仪的介绍及其在环境污染事故应急监测中的应用[J]. 理化检验-化学分册 2012, 48(48): 995-999.