

微分脉冲极谱法测定煤灰、茶叶中镍

杨 运 发

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文对微分脉冲极谱法(DPP)测定镍的各种条件进行了试验,用 NH_4OH 沉淀分离试样中大量的铁、铝元素,同时又可以作为支持电解质进行镍的测定, $\text{Ni}_{E_p} = -0.94\text{V}$ (vs. Ag/AgCl) 检测下限达 ppb, 方法简单、快速,灵敏度较高,适于自然界环境污染物中镍的分析。用本法分析了煤灰、茶叶中的镍,所得的数据与原子吸收光谱法(AAS)和感耦等离子体发射光谱法(ICP)的分析结果基本一致。分析美国 NBS1633、煤飞灰和1571果叶标准参考物质(S.R.M)得到的数据与其给的标准值也基本相符。

目前我国能源的主要来源是靠燃煤获得的,由此而产生的大量烟尘和废渣严重地污染了自然环境和有害于人们的身体健康,煤灰是主要污染物之一,其中镍对人的健康是有密切的关系,因此在环境标准参考物质的研究中对其分析是很有必要的。

近些年来,报导了用肟类等有机试剂与镍生成螯合物的吸附富集伏安法测定了水、生物中的镍^[1-2]。用阳极溶出法测定了稀土氧化物中的镍^[3,4]。用示波极谱法测定了清洗液中的镍^[5-6]。以上方法前者对较复杂的样品抗干扰能力差,后者灵敏度不高,微分脉冲极谱由于灵敏度高适于研究低浓度情况下的金属络合物,用该法测定煤灰和茶叶中的镍未见报导。

本文对微分脉冲极谱测定镍的各种条件进行了研究,用氢氧化铵沉淀分离样品中大量铁、铝元素,同时又可以作为支持电解质进行镍的测定。方法简单、快速、灵敏度较高,检测下限达 ppb 级,适于自然界环境污染物中镍的分析。本法分析结果与 AAS 法和 ICP 法的分析结果基本一致。用本法分析美国 NBS1633、和1571标准参考物质(S.R.M.) 得的数据与其标准值基本相符。

实 验 部 分

仪器与试剂

AS-01型微量金属分析装置(日本三菱化成工业株式会社制造)使用 DPP 部分, mci 悬汞电极为工作电极(电极面积 1.41mm^2), 铂电极为对极, 银-氯化银电极(Sad KCl)为参比电极。实验中仪器参数脉冲电压(ΔE) 50mV, 脉冲周期(t) 0.1s, 电压扫描速度90mV/s, 记录纸速300mm/min,

镍离子标准溶液 称取0.100g纯度99.99%的金属镍溶解于1:2硝酸中,用蒸馏水稀释到100ml容量瓶内,摇匀,浓度为1.00mg/ml Ni^{2+} . 逐级稀释使用.

盐酸、硝酸、氢氧化铵为特纯试剂,高氯酸、氢氟酸、亚硫酸钠为优级纯试剂,水为二次石英蒸馏水.

实验步骤

取5ml含200ppb Ni^{2+} 的氢氧化铵-氯化铵溶液(pH9.5左右)于25ml玻璃烧杯内,加入0.3g无水亚硫酸钠,摇晃烧杯至溶解后,将溶液倒入电解池内,在-0.5V—-1.7V之间进行阴极扫描,记录镍的络合物峰电流.

实验结果

1. 支持电解质的选择

比较了吡啶-盐酸吡啶和氢氧化铵-氯化铵二种支持电解质,吡啶-盐酸吡啶空白值较高,1ppm以上浓度的镍峰有极大出现,若加入极大抑制剂灵敏度则大大降低.氢氧化铵-氯化铵空白值很低,10ppm浓度的镍峰也不产生极大,测量浓度范围宽,因此选用该溶液作支持电解质.

2. 氢氧化铵浓度对峰电流、峰电位的影响

当溶液为0.1M盐酸时,变化氢氧化铵浓度0.15M—0.74M,峰电流随氢氧化铵浓度的增加而逐渐增高,当氢氧化铵0.74M—2.96M时,峰电流不变,峰电位随氢氧化铵浓度0.15M—2.94M之间变化而逐渐移负.见表1.

表 1 氢氧化铵浓度对峰电流、峰电位的影响

$\text{NH}_4\text{OH}(M)$	9.15	0.37	0.74	1.48	2.96
$\text{HCl}(M)$	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
$i_p(\mu A)$	0.052	0.068	0.084	0.084	0.084
$E_p(V)$	-0.81	-0.85	-0.89	-0.94	-1.01

表 2 盐酸浓度对峰电流、峰电位的影响

$\text{HCl}(M)$	0.10	0.20	0.40	0.60
$\text{NH}_4\text{OH}(M)$	0.70	0.70	0.70	0.70
$i_p(\mu A)$	0.076	0.076	0.072	0.072
$E_p(V)$	-0.90	-0.87	-0.85	-0.81

3. 盐酸浓度对峰电流、峰电位的影响

当溶液为0.7M氢氧化铵时,盐酸浓度在0.1M—0.6M之间变化,峰电流基本不变,但峰电位逐渐向正移.见表2.

4. pH值对峰电流、峰电位的影响

当溶液的pH在7.5—9.5时,峰电流随pH的增高而增高,这是由于 Ni^{2+} 和 NH_3 形成的 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ 络合物逐渐完全的原因.峰电位随pH的变化而线性变化,证明氢离子参加了反应.见图1.

5. 亚硫酸钠对峰电流的影响

在溶液中加入亚硫酸钠的量低于0.2g时,氧峰有干扰,加入0.2—0.6g时氧峰消失,一般加入0.3g即可.

6. 扫描电压速度对峰电流的影响

使扫描电压速度在10—90mV/s之间变化时,峰电流不变.见表3.

7. 脉冲电压对峰电流的影响

峰电流随脉冲电压(ΔE)10—300mV变化而逐渐增高, ΔE 小时 i_p 亦小, ΔE 大

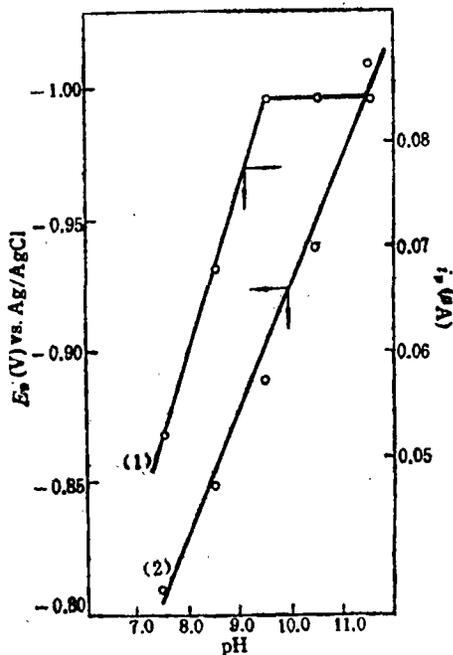


图 1 pH 值对峰电流、峰电位的影响
(1) pH 与 i_p 关系, (2) pH 与 E_p 关系

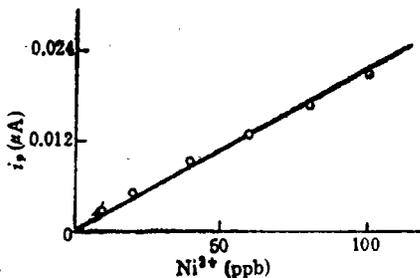


图 2 镍离子浓度与峰电流的关系
 $S=0.2, -0.5V \sim -1.7V, 80mV/s$
 $\Delta E 50mV, t=0.1s, 300mm/min$

9. 浓度与峰电流的关系

镍离子浓度 10ppb—10ppm 与峰电流呈良好的线性关系。见图 2。

表 3 扫描电压速度对峰电流的影响

v (mV/s)	10	30	50	70	90
i_p (μA)	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022

表 4 脉冲电压对峰电流的影响

ΔE (mV)	10	30	50	100	300
i_p (μA)	0.0064	0.016	0.026	0.038	0.051

时 i_p 亦大但峰形变宽分辨率差, 一般选用 50mV 为佳。见表 4。

8. 共存离子对峰电流的影响

当 $1 \mu g Ni^{2+}$ 存在时, 实验表明 200 倍的锌、铜、镉、银、铬、锰不干扰测定, 20 倍的钒、5 倍的钴不干扰测定, 500 倍的铁、铝生成的氢氧化物沉淀在溶液中不干扰测定。见表 5。

表 5 共存离子对峰电流的影响

共存离子 (μg)	加入镍量 (μg)	测得镍量 (μg)	偏差
Zn^{2+} 200	1.00	1.10	+0.10
Cu^{2+} 200	1.00	1.00	0
Cd^{2+} 200	1.00	1.00	0
Ag^+ 200	1.00	1.00	0
Cr^{3+} 200	1.00	1.00	0
Mn^{2+} 200	1.00	1.00	0
Co 20	1.00	0.75	-0.25
5	1.00	1.00	0
Fe^{3+} 500	1.00	1.00	0
Al^{3+} 500	1.00	1.00	0
V^{5+} 100	1.00	1.25	+0.25
20	1.00	1.00	0

样品分析

在氢氧化铵-氯化铵溶液中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 由于形成 $Fe(OH)_3$ 和 $Al(OH)_3$ 沉淀, 使得样品中大量的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 从溶液中分离出来, 而 Ni^{2+} 则由于形成 $Ni(NH_3)_6^{2+}$ 络合物而留在溶液中, 从而起到分离共存离子的作用, 同时又可以直接进行测定。试验了不同量氢氧化铵时产生的 $Fe(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ 沉淀对 Ni^{2+} 的影响, 从表 6 中可以看出 NH_4OH 量

表 6 不同量氢氧化铵沉淀铁、铝时对镍的影响

NH ₄ OH (ml)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
加入Fe ³⁺ (mg)	10	10	10	10	10	10
加入Al ³⁺ (mg)	10	10	10	10	10	10
沉淀前加入Ni量 (μg)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
沉淀后测得Ni量 (μg)	0.1	1.3	1.7	2.0	2.1	2.1
偏 差	-1.9	-0.7	-0.3	0	+0.1	+0.1

只要在 2 ml 以上, Fe³⁺+Al³⁺、即可沉淀完全不影响Ni²⁺的测定。

1. 煤灰的分析

称取经P₂O₅干燥器干燥过的煤灰 0.100—0.200g 于聚四氟乙烯坩埚内, 加入 3 ml HClO₄、3 ml HNO₃、3 ml HF 后盖上盖子加热至完全消化, 取下盖子加热蒸至近干, 加入 1 ml HClO₄ 蒸干, 加入 1 ml HCl 蒸近干再加入 5 ml 1 M HCl 溶解残渣, 用水稀释至 10ml 容量瓶内, 摇匀。取 5 ml 样液于 25ml 烧杯内, 边摇动溶液边滴加 2 ml NH₄OH, 最后用水稀释至 10ml, 离心, 取 5ml 清液于电解池内进行测定, 标准加入法定量。分析结果见表 7。

2. 茶叶的分析

称取经 85° ± 5°C 烘干 2 h 在干燥器中冷却半小时的样品 0.500—1.000g 于 30ml 石英坩埚内, 置于马弗炉中 250°C 碳化半小时, 冒完烟后升温至 450°C 灰化 3 h, 冷却, 取出坩埚加入 1ml HNO₃、1 ml HClO₄ 蒸至近干, 加入 1ml 1 M HCl 溶解残渣后加 2 ml 水, 边摇动溶液边滴加 1 ml NH₄OH, 用水稀释至 10ml, 离心, 取 5 ml 清液于电解池内进行测定, 标准加入法定量。分析结果见表 7。

3. 样品的标准加入回收实验

煤灰中 Ni 的回收率在 88—103%, 茶叶中 Ni 的回收率在 90—102%。

4. 不同方法的分析结果与本法的分析结果对照见表 7。

表 7 环境样品中镍的分析结果

样品	煤 灰		茶 叶		茶树叶		煤飞灰 NBS 1633 _a		果 叶 NBS 1571	
	本法	AAS	本法	ICP	本法	ICP	本法	标准值	本法	标准值
分析结果 (ppm)	54.1 ± 1.9*	55.3	7.7 ± 0.4**	7.4	5.0 ± 0.1**	5.4	121	127	1.4	1.3

* 10次分析结果的平均值及标准偏差

** 8次分析结果的平均值及标准偏差

本文经汪尔康研究员审阅, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Pihlar B, Valenta P, Nurnberg H W et al., 1981, *Anal.Chem.*, 307:337
[2] Gammelgaard B, Andersen J R, 1986, *Analyst*, 110:1197
[3] 萩原一芳, 篠原哲也, 1972, 分析化学(日), 21(1):62
[4] Лилинская Л И, Эахаров М С И, 1978, *Ж.А.Х.*, 33(6):1104
[5] Abdullah M I, Royle L G, 1972, *Anal.Chim.Acta.*, 58:283
[6] 李开华, 王学振, 1985, 原子能科学技术, 4:423

1987年6月15日收到。

DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF NICKEL IN COAL ASH AND TEA LEAVES BY DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHY

Yang Yunfa

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

An effective and simple method was suggested for the determination of nickel at ppb level by differential pulse polarography at hanging mercury drop electrode. In a medium of ammonium buffer solution, there appears a peak of nickel complex ($\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$) at -0.94V (vs. Ag/AgCl sat. KCl). A linear relationship between the peak height and the concentration of nickel in the range of $1 \times 10^{-8}\text{g}$ to $1 \times 10^{-6}\text{g}$ was observed. The precision and recovery of this method for determination of nickel are within 1.6 to 3.5% and 88 to 103% respectively. This method has been used to determine nickel in the standard reference materials.