

溶剂浮选分光光度法测定 饮用水中的痕量镍

董慧茹 杨守珍 刘家来

(辽阳石油化工专科学校)

摘 要

本文用 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN) 作捕集剂, 根据溶剂浮选分光光度原理, 提出了一个测定痕量镍的新方法。在 pH3—11 时, 待测镍离子与 PAN 形成的红色络合物可被 N_2 气泡浮选, 然后溶解在苯中, 于 585nm 处测定苯溶液的吸光度。这个方法灵敏准确, 并可用于测定饮用水中 ppb 级镍。

溶剂浮选分光光度法是近年来出现的一种新型分离分析技术, 它能有效地测定痕量金属离子, 现已用于水中微量元素及高纯金属中痕量杂质的分析。

水中微量镍的测定, 一般采用萃取分光光度法, 还有树脂富集分光光度法^[1], 活性炭吸附富集-火焰原子吸收分光光度法^[2]等, 但用溶剂浮选分光光度法测定饮用水中痕量镍还未见报导。我们研究了溶剂浮选分光光度法测定饮用水中痕量镍的诸条件, 并用以测定辽化地区自来水中的镍含量, 获得满意结果。溶剂浮选法与上述诸方法相比, 具有灵敏度高、分离效果好、富集倍数大, 设备简单, 操作方便等优点。

实 验 部 分

试剂、仪器及装置

镍标准溶液: 溶解 4.9547g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 于含有 2ml 浓 H_2SO_4 的去离子水中, 然后转入 1000ml 容量瓶中, 加去离子水至刻度。此溶液每毫升含镍 1mg, 使用时分取此溶液, 用去离子水稀释至每毫升含镍 $1\mu g$; 0.1% PAN 溶液: 称取 0.100g PAN 溶于 100ml 无水乙醇中; 5% 柠檬酸三铵溶液; pH5.0 乙酸-乙酸钠缓冲溶液。

721-100 型分光光度计; DZ-2 型自动电位滴定计; 溶剂浮选装置如图 1 所示。

实验方法

吸取一定量的镍标准溶液于 300ml 烧杯中, 加入约 160ml 去离子水。然后在搅拌下, 加入 5ml pH5.0 的缓冲溶液, 3ml 5% 柠檬酸三铵溶液, 1ml 0.1% PAN 溶液。在继续搅拌 15min 后, 转入浮选池。用少量去离子水冲洗杯壁, 洗液倒入浮选池。准确加入 5ml 苯,

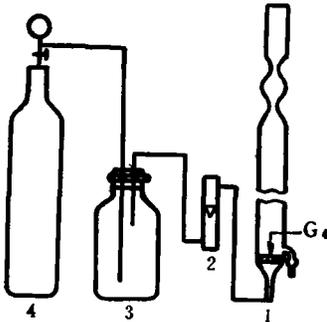


图 1 溶剂浮选装置

1. 溶剂浮选器; 2. 转子流量计; 3. 缓冲瓶;
4. 氮气钢瓶; G_4 为玻砂滤板

Fig. 1 Solvent sublimation apparatus

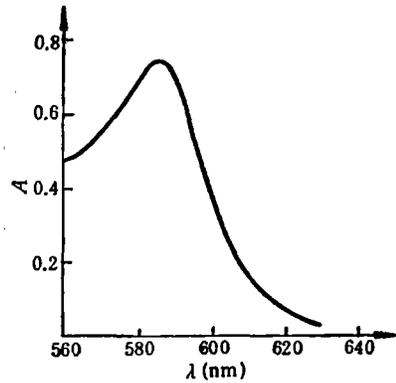


图 2 吸收曲线

Fig. 2 Absorption curve

通入氮气, 流速为25ml/min, 浮选 25min。停止通气后, 静置片刻, 用滴管将苯溶液吸入1cm比色皿中, 以空白浮选液为参比, 于585nm处测定吸光度。

条件实验

1. 吸收曲线 图 2 为 $Ni(PAN)_2$ 螯合物苯溶液的吸收曲线, 在波长为585—586nm 时呈最大吸收。本实验选择测定波长为 585nm。

2. 最佳浮选条件的选择 确定因素水平, 利用 $L_{16}(4^4 \times 2^3)$ 和 $L_9(3^4)$ 正交实验表, 选择痕量镍测定的最佳条件。

表 1 因素水平表

Table 1 Factor level table

因素	A PH	B PAN (ml)	C 柠檬酸三铵 (ml)	D 搅拌时间 (min)	E EDTA (ml)	F 浮选时间 (min)
水平						
1	4.0	0.5	1.0	5	0	15
2	5.0	1.0	2.0	10	3.0	20
3	7.0	2.0	3.0	15		
4	9.0	3.0	4.0	20		

通过上述正交实验及因素显著性分析, 可以看出, 在 $\alpha=0.05$ 的显著水平下, 因素 E 高度显著。取 $A_4, B_2, C_2, D_3, E_1, F_2$ 吸光度最大, 为了进一步确定 pH、搅拌时间和浮选时间的影响, 再做一次正交实验。

通过这次正交实验和因素显著性分析, 可以看出因素 C 显著, 进一步确定了 pH 9, 搅拌时间 15min, 浮选时间 25min 时吸光度最大。

经过两次正交实验并为了更好地掩蔽干扰离子, 选出的最佳实验方案是: pH 为 5, 0.1% PAN 1 ml, 5% 柠檬酸三铵 3 ml, 搅拌时间 15min, 浮选时间 25min。

3. 络合物的稳定性 含有 $Ni(PAN)_2$ 的苯溶液, 在密闭的容量瓶内放置 24h 吸光度无变化, 放置 96h 吸光度变化甚微, 可见 $Ni(PAN)_2$ 在苯中很稳定。

表 2 $L_{16}(4^4 \times 2^3)$ 正交实验表
Table 2 $L_{16}(4^4 \times 2^3)$ orthogonal experimental table

水平 试验号	列号 1 A	2 B	3 C	4 D	5 E	6 F	7	吸光度
1	1(4.0)	1(0.5)	1(1.0)	1(5)	1(0)	1(15)	1	0.495
2	1(4.0)	2(1.0)	2(2.0)	2(10)	1(0)	2(20)	2	1.00
3	1(4.0)	3(2.0)	3(3.0)	3(15)	2(3.0)	1(15)	2	0.085
4	1(4.0)	4(3.0)	4(4.0)	4(20)	2(3.0)	2(20)	1	0.098
5	2(5.0)	1(0.5)	2(2.0)	3(15)	2(3.0)	2(20)	1	0.020
6	2(5.0)	2(1.0)	1(1.0)	4(20)	2(3.0)	1(15)	2	0.020
7	2(5.0)	3(2.0)	4(4.0)	1(5)	1(0)	2(20)	2	0.680
8	2(5.0)	4(3.0)	3(3.0)	2(10)	1(0)	1(15)	1	0.640
9	3(7.0)	1(0.5)	3(3.0)	4(20)	1(0)	2(20)	2	1.10
10	3(7.0)	2(1.0)	4(4.0)	3(15)	1(0)	1(15)	1	1.08
11	3(7.0)	3(2.0)	1(1.0)	2(10)	2(3.0)	2(20)	1	0.025
12	3(7.0)	4(3.0)	2(2.0)	1(5)	2(3.0)	1(15)	2	0.055
13	4(9.0)	1(0.5)	4(4.0)	2(10)	2(2.0)	1(15)	2	0.010
14	4(9.0)	2(1.0)	3(3.0)	1(5)	2(3.0)	2(20)	1	0.010
15	4(9.0)	3(2.0)	2(2.0)	4(20)	1(0)	1(15)	1	1.20
16	4(9.0)	4(3.0)	1(1.0)	3(15)	1(0)	2(20)	2	1.26
I _j	1.678	1.625	1.800	1.240	7.455	3.585	3.568	T = 7.778
II _j	1.360	2.110	2.275	1.675	0.323	4.193	4.210	
III _j	2.260	1.990	1.835	2.445				
IV _j	2.480	2.053	1.868	2.418				
S	0.1997	0.0358	0.0370	0.2609	3.179	0.0231	0.0258	

注：(1) 加入镍量均为 10 μ g；(2) 浮选速度为 25ml/min；(3) 每个吸光度值皆以其空白浮选液为参比测得；(4) $S = \frac{I_j^2 + II_j^2 + III_j^2 + \dots}{\text{水平重复数}} - \frac{T^2}{\text{数据总个数}}$

表 3 因素显著性分析
Table 3 Factor significance analysis

方差来源	变动平方和	自由度	平均变动	F 值	显著性
A	0.1997	3	0.0666	2.72	
B	0.0358	3	0.0119	0.486	
C	0.0370	3	0.0123	0.502	
D	0.2609	3	0.0870	3.55	
E	3.179	1	3.179	129.76	* *
Se	0.0489	2	0.0245		
F _α	F _{0.05(3,2)} = 19.2		F _{0.05(1,2)} = 18.5		

注：(1) Se = S₆ + S₇；(2) ** 表示高度显著

4. 溶剂的选择 根据前述实验方法，分别采用苯、甲苯、乙酸丁酯、石油醚等有机溶剂进行溶剂浮选，测定结果见表 7。

表 4 因素水平表

Table 4 Factor level table

因 素	A PH	B 搅拌时间 (min)	C 浮选时间 (min)
水 平			
1	8.0	10	15
2	9.0	13	20
3	10.0	15	25

表 5 $L_9(3^4)$ 正交实验表Table 5 $L_9(3^4)$ orthogonal experimental table

列 号	1	2	3	4	吸 光 度
水 平	A	B	C		
试 验 号					
1	1(8.0)	1(10)	1(15)	1	0.66
2	1(8.0)	2(13)	2(20)	2	0.82
3	1(8.0)	3(15)	3(25)	3	0.95
4	2(9.0)	1(10)	2(20)	3	0.86
5	2(9.0)	2(13)	3(25)	1	0.89
6	2(9.0)	3(15)	1(15)	2	0.80
7	3(10.0)	1(10)	3(25)	2	0.85
8	3(10.0)	2(13)	1(15)	3	0.66
9	3(10.0)	3(15)	2(20)	1	0.72
I _j	2.43	2.37	2.11	2.27	T = 7.20
II _j	2.55	2.36	2.40	2.47	
III _j	2.22	2.47	2.69	2.46	
S	0.0186	0.00247	0.0561	0.00847	

注: (1) 加入的镍量均为 $5\mu\text{g}$; (2) 0.1% PAN加入量为 1 ml; (3) 5% 柠檬酸三铵加入量为 2ml; (4) 浮选速度为 25ml/min; (5) 每个吸光度值皆以其空白浮选液为参比测得。

表 6 因素显著性分析

Table 6 Factor significance analysis

方差来源	变动平方和	自 由 度	平均变动	F 值	显 著 性
A	0.0186	2	0.00930	3.41	*
C	0.0561	2	0.0281	10.29	
Se	0.0109	4	0.00273		
F_0	$F_{0.05(2,4)} = 6.94$				

注: (1) $Se = S_4 + S_2$; (2) * 表示显著

表 7 溶剂比较

Table 7 Solvent comparison

溶 剂	苯	甲 苯	乙酸丁酯	石 油 醚
有机层吸光度	0.50	0.50	0.20	0.38

注: 每个吸光度值皆以其空白浮选液为参比测得

由表7可见, 选用苯、甲苯作溶剂较为适宜, 灵敏度较高. 本实验选用苯作溶剂.

5. 校正曲线 在选定条件下, 镍在 $5 \mu\text{g}$ (试液体积为 200ml , 有机相体积为 5ml) 内符合Beer定律. 回归方程为:

$$A = 0.00457 + 0.167C \quad (R = 0.999)$$

式中, A 为吸光度, C 为 5ml 苯中所含镍的微克数 (图3).

6. 干扰离子的影响 取 $3\mu\text{g}$ 镍加入不同量的多种离子, 按实验方法浮选比色, 测定结果见表8.

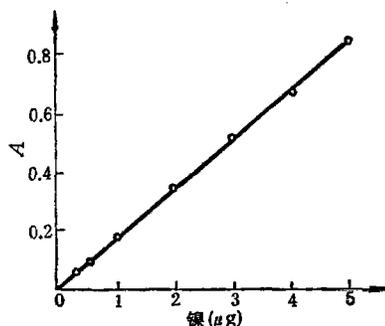


图3 校正曲线

Fig. 3 Calibration curve

表8 不同离子对镍测定的影响

Table 8 Effect of different ions on the determination of nickel (I)

加入离子	加入形式	加入离子 (μg)	加入镍量 (μg)	测得镍量 (μg)	绝对误差 (μg)
Pb(II)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	100	3.00	3.12	+0.12
Cr(III)	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	3.00	3.09	+0.09
V(IV)	VCl_4	20	3.00	3.29	+0.29
Zn(II)	ZnCl_2	5.0	3.00	3.00	0
Cd(II)	$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	5.0	3.00	3.00	0
Mn(II)	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10	3.00	3.06	+0.06
Fe(III)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	200	3.00	3.00	0
Cu(II)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.5	3.00	3.14	+0.14
Co(II)	CoCl_2	2.0	3.00	3.46	+0.46
Ag(I)	AgNO_3	200	3.00	3.03	+0.03
Hg(II)	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10	3.00	3.11	+0.11
Cr(VI)	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	100	3.00	3.00	0

由表8可见, $100\mu\text{g}$ Pb(II), $100\mu\text{g}$ Cr(III), $100\mu\text{g}$ Cr(VI), $200\mu\text{g}$ Fe(III), $200\mu\text{g}$ Ag(I), $20\mu\text{g}$ V(IV), $5\mu\text{g}$ Zn(II), $10\mu\text{g}$ Hg(II), $5\mu\text{g}$ Cd(II), $10\mu\text{g}$ Mn(II) 基本不干扰 $3\mu\text{g}$ 镍的测定; Cu(II), Co(II) 等有干扰.

7. 方法的精密度 按实验方法, 对含镍 $3\mu\text{g}$ 试样进行8次测定. 测得的吸光度为: $0.535, 0.507, 0.505, 0.519, 0.540, 0.530, 0.528, 0.530$. 平均值为 0.524 , 标准偏差为 0.0128 , 变异系数为 2.44% , 可见本方法的重现性良好.

自来水中痕量镍的测定

用所述分析方法, 对辽化地区自来水进行多次测定, 取得了满意的结果.

准确吸取 200ml 自来水样于 300ml 烧杯中, 其它操作同实验方法. 分别用校正曲线法与标准加入法测定镍含量, 结果见表9. 镍的回收试验结果见表10.

由表9, 表10数据可见, 用溶剂浮选分光光度法测定自来水中的痕量镍, 其准确度与精密度皆良好.

表 9 自来水样中镍的测定结果

Table 9 Analytical results of nickel (I) in tap water

方 法	项 目	样 品 号		
		水 样 I	水 样 II	水 样 III
校正曲线法	测 得 值 (PPb)	3.3, 3.2, 3.4	1.5, 1.5, 1.6	1.0, 1.0, 1.1
	平 均 值 (PPb)	3.3	1.5	1.0
	标 准 偏 差	0.1000	0.0707	0.0707
	变 异 系 数 (%)	3.03	4.71	7.07
标准加入法	测 得 值 (PPb)	3.2, 3.4	1.6, 1.7, 1.7	1.2, 1.1, 1.1
	平 均 值 (PPb)	3.3	1.7	1.1
	标 准 偏 差	0.1414	0.0707	0.0707
	变 异 系 数 (%)	4.28	4.16	6.43

表 10 镍的回收试验

Table 10 Nickel recovery experiment

样 品 号	项 目	水样含镍量 (μg)	加入镍量 (μg)	测得镍量 (μg)	回收镍量 (μg)	回 收 率 (%)
水 样 I		0.66	0.50	1.18	0.52	104.0
			3.00	3.60	2.94	98.0
水 样 II		0.31	1.00	1.31	1.00	100.0
			2.00	2.27	1.96	98.0
水 样 III		0.21	3.00	3.24	2.93	97.6
			1.00	1.19	0.98	98.0
水 样 III		0.21	2.00	2.23	2.02	101.0
			3.00	3.22	3.01	100.3

结果与讨论

机理探讨

自来水中的 Ni^{2+} 与捕集剂PAN反应,生成稳定疏水的螯合物 $\text{Ni}(\text{PAN})_2$ 。当氮气通过试液时, $\text{Ni}(\text{PAN})_2$ 便附着在气泡上,随气泡上升,进入有机层后,气泡上的 $\text{Ni}(\text{PAN})_2$ 脱落,并溶入有机相苯中,然后用分光光度法测定有机相中被捕集的成分。

主要影响因素

1. 溶液的酸度 溶液pH对镍的定量反应及PAN存在形式有较大影响。镍在 $\text{pH} > 4$ 时与PAN定量反应。PAN在 $\text{pH} 3-11$ 时以中性分子形式存在,呈黄色,其与 Ni^{2+} 离子的螯合物为红色。当 $\text{pH} > 11$ 时,PAN以水溶性的红色阴离子形式存在,影响镍络合物的测定。另外,通过实验发现, $\text{pH} > 5$ 时,其它金属离子的干扰较为严重,故本实验选定溶液的pH为5。

2. 搅拌时间 PAN与 Ni^{2+} 的螯合反应速度较慢,因此为使反应进行完全需要有一定的搅拌时间,也可以适当加热以提高反应速度。通过正交实验,我们选择的最佳搅拌时间为15min,如果小于15min,螯合反应进行的不完全,吸光度降低。

参 考 文 献

- [1] 侯春芳, 钱庭宝, 李强, 1984. 河水、井水和自来水中Cu, Pb, Zn, Cd, Mn, Ni的树脂富集分光测定. 工业水处理, 5:41
- [2] 刘兴安, 1986. 活性炭吸附富集-火焰原子吸收分光光度法测定河水中微量铅、锌、镉、铜、镍的探讨. 环境化学, 5(1):53

1988年7月16日收到.

DETERMINATION OF TRACE NICKEL IN DRINKING WATER BY SOLVENT SUBLATION- SPECTROPHOTOMETRY

Dong Huiru Yang Shouzhen Liu Jialai
(Liaoyang Petrochemical Technical College)

ABSTRACT

Based on the principle of solvent sublation-spectrophotometry, by using 1-(2-pyridyl-azo)-2-naphthol (PAN) as a collector, a analytical method for the determination of trace nickel (II) in drinking water is proposed. At pH 3 to 11, the nickel (II) to be determined yields a red complex when treated with PAN. The complex is floated with the aid of small nitrogen bubbles, then dissolved in benzene, and the absorbance of the benzene solution is determined at 585nm. This method is sensitive and precise, and applicable to the determination of ppb levels of nickel (II) in drinking water.