

## 分光光度法测定微量镍

杜重麟<sup>1</sup>, 张锦柱<sup>2</sup>, 杨保民<sup>2</sup>, 张崇森<sup>1</sup>, 温彬宇<sup>1</sup>

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 昆明理工大学 理学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 介绍了微量镍的测定方法, 总结了分光光度法测定微量镍的现状, 着重分析讨论了国内近5年来, 新显色剂的合成及应用和镍催化动力学的研究进展及前景.

**关键词:** 微量镍; 分光光度法; 测定

**中图分类号:** O65      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1007-855X(2004)05-0161-04

### Spectrophotometry of Micro Amount of Nickel

DU Zhong-lin, ZHANG Jin-zhu, YANG Bao-min, ZHANG Chong-miao, WEN Bin-yu

(1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The analytical method of micro amount nickel, mostly on spectrophotometry, is discussed. Some new reagents and catalytic spectrophotometry are also introduced.

**Key words:** nickel; spectrophotometry; determination

### 0 引言

镍广泛地应用于钢铁、国防、冶金、化学、陶瓷、电子、原子能和电镀工业, 同时, 又是生物体中的必需元素, 镍的生理功能主要是由镍酶实现. 由于人体新陈代谢所需镍量甚微, 吸收过量的镍将直接影响身体健康. 镍中毒可以引发鼻咽癌、肺癌、白血病、心肌梗塞、中风、慢性肝炎、尿毒症等疾病, 因此研究和探索测定微量镍的新方法, 在生命科学、药物、工业分析和环境检测中具有重要的现实意义.

目前测定微量镍的方法主要有: 电化学分析法、流动注射分析法、火焰原子吸收法、离子发光法、催化光度法、萃取光度法和紫外可见分光光度法等. 其中分光光度法一直是检测镍的重要手段之一. 传统分光光度法测镍的欠缺主要在于显色剂灵敏度、选择性和准确度都不十分理想, 为此人们进行了大量的工作.

主要集中在: 高灵敏度、高选择性显色剂的合成和应用<sup>[1-15]</sup>; 催化动力学分光光度法<sup>[16-22]</sup>; 胶束分光光度法<sup>[23]</sup>; 萃取、浮选、固相分光光度法<sup>[24-26]</sup>; 流动注射分光光度法<sup>[27-28]</sup>; 多波长分光光度法<sup>[29,30]</sup>; 导数分光光度法<sup>[31,32]</sup>等. 其中, 前两个领域的研究具有仪器简单、操作简便快速、方法灵敏度高等特点. 本文就国内近5年来, 分光光度法测定微量镍在上述两个领域的研究作一综述.

### 1 新显色剂的合成及应用

由于配合物结构理论、量子力学、计算技术和新的合成方法相互渗透, 使显色剂的合成具有明确的方向性, 高灵敏度、高选择性的新显色剂的诞生, 使分光光度法在微量镍的测定中有了新的起色. 测镍的显色剂可分为: 杂环偶氮类<sup>[1-9]</sup>、三氮烯类<sup>[10-13]</sup>、荧光酮类<sup>[14,15]</sup>等, 其应用实例列于表1中.

#### 1.1 杂环偶氮类<sup>[1-9]</sup>

杂环偶氮类试剂在近年来研究较多, 主要有: 噻唑偶氮类<sup>[1-5]</sup>、吡啶偶氮类<sup>[6-9]</sup>、三氮唑偶氮类<sup>[10-12]</sup>、喹啉偶氮类<sup>[13-23]</sup>等. 它们与金属镍离子有良好的显色性能, 具有灵敏度高( $\epsilon = 10^4 \sim 10^5$ )、选择性好、配合物稳定等优点.

收稿日期: 2003-12-03.

第一作者简介: 杜重麟(1972.10~), 女, 在读研究生, 讲师. 主要研究方向: 微量组分的分离与富集.

其中噻唑偶氮类试剂由于合成步骤简单、产率高、易提纯、与金属离子形成的配合物稳定等特点,近年来发展比较快.樊学忠<sup>[1]</sup>等人在保留分析功能基—COOH的基础上,在苯并噻唑环6位上引入甲基,在试剂分子中的苯环上引入具有增敏、增溶或掩蔽作用的基团,成功地合成了10个国内外文献未见报道的新6-甲基苯并噻唑偶氮羧酸型显色剂,并对其与Ni(II)配合反应的光度性能进行了研究.其中6-Me-BTAEB与Ni(II)显色反应灵敏度高达 $1.67 \times 10^5$ ,用于铝合金、钢铁中微量镍的测定,结果满意.

吡啶偶氮类试剂与镍离子的显色反应灵敏度高,但多数试剂的水溶性较差,需要引入适当的表面活性剂或加入有机溶剂萃取测定;且干扰严重,一般需要加入适当的掩蔽剂或与适当的分离方法联用.

根据试剂中重氮部分的氮原子数增加可使其选择性和灵敏度有所增加而设计合成的三氮唑偶氮类新显色剂,对金属镍有优良的分析性能.

以氨基喹啉和8-羟基喹啉为母体的衍生物,由于具有“N—N”配体,有较高的分析选择性,近年来一系列新的8-氨基喹啉、2-氨基喹啉和8-羟基喹啉衍生物相继合成出来,分子量增大,共轭体系增长,克服了灵敏度低的缺点,在光度分析中得到广泛应用.

### 1.2 三氮烯类<sup>[10-12]</sup>

三氮烯试剂以分子中含有重氮氨基为特征,是另一类高灵敏度的镍试剂.近年的工作主要集中在合成单苯环或多苯环偶氮基与三氮基分析功能基(—N—N—NH—)相结合的化合物及其应用上,如在分析功能基(—N—N—NH—)上引入助色能力更强的杂环吡啶基,合成了APNPT,其摩尔吸光系数达到 $1.8 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

### 1.3 荧光酮类<sup>[13,14]</sup>

在表面活性剂存在下,三羟基荧光酮类显色剂可与金属镍形成三元甚至多元配合物,因而稳定性强,灵敏度高.常用的表面活性剂一般为CPB, OP, CTMAB, TritonX-100等.

### 1.4 其它显色剂

徐德良<sup>[15]</sup>等研究了1,4-双胍酞嗪与镍的显色反应,发现在pH8~9的氨缓冲溶液中,表面活性剂CPC存在下,生成1:1的蓝绿色配合物, $\lambda_{\text{max}} = 690 \text{ nm}$ , $\epsilon = 2.15 \times 10^4$ ,在0~56  $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内服从比尔定律,用于铝合金中微量镍的测定,结果满意.

表1 新显色剂的应用实例

Tab.1 Using of new chromogenic agents

显色剂	反应条件	配位比	$\lambda_{\text{m}}$ /nm	$\epsilon$	线性范围	应用	文献
6-Me-BTAEB	pH4.5~8.3 SDS	1:2	650	$1.67 \times 10^5$	0~10 $\mu\text{g}/25\text{mL}$	铝合金	[2]
5-NO <sub>2</sub> -PADHN	pH5.5~6.5 Tween-80	1:2	650	$1.02 \times 10^5$	0~4 $\mu\text{g}/10\text{mL}$	钢样、矿样	[3]
5-Cl-PADAT	pH5.5~6.5 SDS	1:2	545	$1.02 \times 10^5$	0~4 $\mu\text{g}/10\text{mL}$	钢样、矿样、镁合金	[4]
TZAMB	pH4.04~6.08	1:2	544.6	$6.16 \times 10^4$	0~1.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$	镁、铝合金	[5]
CTZAMB	pH4.0~5.6	1:1	542	$5.37 \times 10^4$	0~1.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$	镁、铝合金	[6]
SPAQ	pH>12 CTMAB	1:2	598	$2.0 \times 10^5$	0~20 $\mu\text{g}/50\text{mL}$	矿石	[7]
BTAQ	pH9.5~10.5 CTMAB	1:3	610	$1.26 \times 10^5$	0~8 $\mu\text{g}/25\text{mL}$	铝合金	[8]
MBTAHQ	pH5.2~5.8 OP+PVA	1:2	575	$1.46 \times 10^5$	0~0.24 $\mu\text{g}/\text{mL}$	铝合金	[9]
APPT	pH9.80~10.3 TritonX-100	1:3	535	$1.46 \times 10^5$	0~12 $\mu\text{g}/25\text{mL}$	铝合金、水样	[10]
APNPT	pH10.0 乳化剂 OP	1:3	540	$1.8 \times 10^5$	0~1.2 $\mu\text{g}/10\text{mL}$	钢样、中草药	[11]
BSDAAP	pH10.97 Tween-80	1:2	540	$2.06 \times 10^5$	0~15 $\mu\text{g}/25\text{mL}$	人发、大米、油菜	[12]
DBH-PF	pH12.12~12.7 CTMAB	1:2	600	$1.58 \times 10^5$	0~7 $\mu\text{g}/25\text{mL}$	水样	[13]
o-NPF	pH10.8 CPB+OP	1:3	620	$1.20 \times 10^5$	0~10 $\mu\text{g}/25\text{mL}$	铝合金、水电镀废水	[14]

表中:6-Me-BTAEB:2-[2-(6-甲基-苯并噻唑)偶氮]-5-二乙氨基苯甲酸;SDS:十二烷基苯磺酸钠;CTMAB:溴化十六烷基三甲基氨;5-NO<sub>2</sub>-PADHN:1-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-2,7-萘二酚;5-Cl-PADAT:5-(5-氯-2-吡啶偶氮)-2,2-二氨基甲苯;TZAMB:2-[2,3,5-三氮唑偶氮]-5-二甲氨基苯甲酸;CTZAMB:2-[3-羧基-2,4,5-三氮唑]-5-二甲氨基苯甲酸;SPAQ:5-(4-磺酸铈苯偶氮)-8-氨基喹啉;BTAQ:5-(2-苯并噻唑偶氮)-8-氨基喹啉;MBTAHQ:5-(6-甲氧基苯并噻唑偶氮)-8-羟基喹啉;PVA:聚乙烯醇(0.5%);APPT:1-(对偶氮苯)-3-(2-吡啶)-

三氮烯;APNPT:1-(对偶氮苯)-3-(5-硝基-2-吡啶)-三氮烯;BDSAAP:2,2-二(3,3'-二磺酸基)重氮氨基偶氮苯基丙烷;DBH-PF:二溴羟基苯基荧光酮;o-NPF:邻硝基苯基荧光酮;CPB:溴化十六烷基吡啶;

## 2 催化动力学光度法及其应用

研究发现, Ni(II)对某些反应体系的显色反应或褪色反应具有催化或阻抑的作用,在最佳的反应条件下,满足动力学一级反应关系式:  $\log(A_0/A) = KC_{Ni(II)}t$ , 式中  $t$  为反应时间,  $A_0$  和  $A$  分别为反应前和反应过程中体系的吸光度值. 在反应时间一定的条件下, Ni(II)的量  $C_{Ni(II)}$  与  $\log(A_0/A)$  之间呈现较好的线性关系, 由此建立了测定镍的催化动力学分光光度法. 该方法具有仪器简单、试剂易得、操作简便、灵敏度高、检出限低等优点, 在微量乃至痕量镍的检测中得到广泛应用, 见表 2.

目前, 该领域研究较多的是催化褪色法, 在一定的反应条件下, 用氧化剂氧化有色染料, 根据其褪色快慢来确定 Ni(II)的含量, 其中常用的氧化剂为  $H_2O_2$  和高碘酸钾等. 催化反应需要在一定的温度下进行, 而终止反应常需要流水冷却和加入一定的阻止剂, 常用的阻止剂为 VC.

虽然近年来该方法在选择性、重现性和灵敏度方面有较明显的改进, 但因反应条件不易准确控制, 配合物稳定性较差, 选择性不理想、干扰较为严重等原因, 该方法还需要从反应条件、终止反应的方法、消除干扰离子等方面进一步完善.

表 2 催化动力学分光光度法测镍及应用

Tab.2 Measuring nickel by using catalytic spectrophotometry

介质	氧化剂	指示物质	$\lambda_m$ /nm	线性范围 ( $\mu\text{g}/25\text{mL}$ ) 检出限/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间 /min	终止反应的 方法	应用	文献
氨水	$KIO_4$	靛红	610	0~1.0 $2.33 \times 10^{-11}$	60	7	冷水	人发、 生物样品	[16]
$Na_2B_4O_7 - HCl$	$H_2O_2$	苯酚红	560	0~0.5 $4.0 \times 10^{-10}$	80	12	流水	铝合金	[17]
$KH_2PO_4 - Na_2B_4O_7$	$H_2O_2$	胭脂红	518	0~0.6 $2.5 \times 10^{-11}$	100	10	流水	煤矸石	[18]
氨水	$KIO_4$	靛红	610	0~1.0 $3.68 \times 10^{-10}$	60	7	流水+VC	油品	[19]
$Na_2B_4O_7 - NaOH$	$H_2O_2$	桑色素	400	$5 \times 10^{-2} \sim 0.3$ $4.3 \times 10^{-10}$	90	15	流水	水	[20]
HAc - NaAc	$KClO_3$	还原形 若丹明 B	555	0~1.5 $4.3 \times 10^{-11}$	70~80	10	流水+VC	煤矸石	[21]
HAc - NaAc	$H_2O_2$	水杨醛肟 (SAO)	410	0~0.6 $1.6 \times 10^{-11}$	50	10	流水	粉煤灰	[22]

## 3 结 语

综上所述, 近年来分光光度法在测定微量镍的研究上取得了很大的进展. 其中新型显色剂的合成和应用无疑是提高镍显色反应灵敏度和选择性的有效途径, 但每一种方法都还存在不足之处, 较为普遍的问题是: 配合物水溶性差, 需要引入适当的表面活性剂增加灵敏度; 都存在一定程度的干扰因素, 需要加入适当的掩蔽剂或与其它分离方法联合使用; 目前的方法大多是针对特定的样品, 而缺乏普遍性. 故在新显色剂的合成方面, 应多考虑选用抗干扰能力强、适用范围广、无毒无害的绿色试剂. 另外, 开发新的更灵敏的分析仪器、分离手段、新的数据处理方法, 将化学计量法、微机技术与分析仪器、分析方法联用等, 都将大大促进分光光度法测定微量镍的发展.

### 参考文献:

- [1] 樊学忠, 朱春华, 刘恒椽, 等. 新 6-甲基苯并噻唑偶氮羧酸型试剂与镍显色反应的研究[J]. 冶金分析, 1998, 18(1): 10~13.

- [2] 樊学忠,朱春华,吴斌才,等.新显色剂 6-Me-BTAEB 的酸碱平衡及其与镍(II)显色反应的研究[J].华东师范大学学报(自然科学版),1999,(1):57~60.
- [3] 孙家娟,白育伟,赵维,等.1-(5-硝基-2-吡啶偶氮)2,7-萘二酚与镍的显色反应及其分析应用[J].冶金分析,2001,21(3):7~9.
- [4] 刘彬,孙家娟.5-(5-氯-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯吸光光度法测定微量镍的研究[J].理化检验-化学分册,2001,37(10):456~458.
- [5] 蒋华江,韩德满,叶巧云.2-[2,3,5-三氮唑偶氮]-5-二甲氨基苯甲酸与镍的显色反应研究及应用[J].冶金分析,2000,20(6):13~15.
- [6] 蒋华江,叶巧云,韩德满.新显色剂 2-[3-羧基-2,4,5-三氮唑]-5-二甲氨基苯甲酸的合成及其与镍的显色反应研究[J].化学试剂,2001,23(1):34~35,56.
- [7] 赵华,陈加希,赵建为,等.5-(4-磺酸铈苯偶氮)-8-氨基喹啉与镍的显色反应研究[J].云南化工,1998,(2):70~72.
- [8] 赵书林,查丹明,蒋毅民.5-(2-苯并噻唑偶氮)-8-氨基喹啉作为镍的光度分析试剂及应用研究[J].理化检验-化学分册,2001,37(1):17~18,20.
- [9] 刘典梅,李舒婷,赵书林,等.新试剂 MBTAHQ 的合成及与镍的显色反应研究[J].广西师范大学学报(自然科学版),2002,20(4):71~74.
- [10] 金谷,江万权,朱玉瑞,等.新显色剂 1-(对偶氮苯)-3-(2-吡啶)-三氮烯与镍显色反应的研究[J].分析实验室,1998,17(1):23~26.
- [11] 刘彬,孙家娟.新显色剂 1-(对-偶氮苯)-3-(5-硝基-2-吡啶)-三氮烯与镍的显色反应研究及其应用[J].陕西师范大学学报(自然科学版),2001,29(3):76~78.
- [12] 樊月琴,刘永文,孟双明,等.新显色剂 2,2-二(3,3'-二磺酸基)重氮氨基偶氮苯基丙烷的合成及其应用[J].分析科学学报,2002,18(4):327~329.
- [13] 于彦珠,魏芳.镍-二溴羟基苯基荧光酮-阳离子表面活性剂体系显色反应的研究[J].内蒙古石油化工,2001,27:10~11.
- [14] 陈绍娥,李宏,孙嘉彦,等.邻硝基苯基荧光酮光度法测定镍的研究与应用[J].光谱实验室,2000,17(4):428~430.
- [15] 徐德良,巩卯英,李瑾,等.新试剂 1,4-双胍酞嗪与镍显色反应的研究及应用[J].冶金分析,1999,19(2):23~24,34.
- [16] 汪燕芳,周松茂,陈国树,等.催化动力学光度法测定痕量镍(II)的研究[J].分析实验室,1997,16(4):40~42.
- [17] 胡志强,吕明,孙德武,等.催化动力学光度法测定痕量镍的研究[J].松辽学刊(自然科学版),2001,(3):42~44.
- [18] 王丽球,李佳秋,邓云丽.催化光度法测定煤矸石中的微量镍[J].光谱学与光谱分析,2001,21(5):731~732.
- [19] 王知彩,崔平,李峰波.催化动力学光度法测定油品中的镍[J].石油化工,2002,31(1):42~44.
- [20] 赵雷洪,苏煜,马莉.桑色素-过氧化氢体系催化光度法测定痕量镍的研究[J].浙江师范大学学报(自然科学版),2002,25(4):372~373,402.
- [21] 夏畅斌,何湘柱.煤矸石中微量镍的催化发色光度法测定[J].化学通报,2001,(3):180~182.
- [22] 罗道成,易平贵,刘俊峰,等.催化-分光光度法测定粉煤灰中痕量镍(II)[J].分析化学研究简报,2002,30(8):987~989.
- [23] 夏畅斌,何湘柱,王红军,等.胶束光度法测定非晶态 FeNiCr 合金中的镍[J].材料保护,2002,35(10):34~35.
- [24] 胡秋芬,杨光宇,汤丹俞,等.2-(2-噻唑偶氮)-5-二甲氨基苯甲酸固相萃取光度法测定环境水样中的镍[J].分析化学研究简报,2002,30(6):699~701.
- [25] 孙晓东,史峰山,张贵彬,等.蜡相分光光度法研究(I)-镍的测定[J].分析实验室,1998,17(3):44~46.
- [26] 袁明华,温红丽,吕虎,等.微晶蜡相反射散射光度法测定镍的研究[J].冶金分析,2003,23(1):17~19.
- [27] 曲祥金,周杰,尹洪宗,等.流动注射分析光度法同时测定镍和铁[J].分析化学研究简报,1997,25(2):168~171.
- [28] 吴宏,王镇浦,陈国松,等.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.
- [29] 马继平,吴海平,王兴宇.多波长线性回归分光光度法同时测定油中的铁钴镍[J].光谱学与光谱分析,2000,20(1):122~124.
- [30] 李山河.双波长分光光度法同时测定铝合金中的铁和镍[J].材料开发与应用,2002,17(1):32~34.
- [31] 马林,袁双生,王壮志.导数-双波长分光光度法测定镍[J].化学世界,1998,(7):377~379.
- [32] 张金生,李丽华,尹学博,等.微波消解-零截距导数分光光度法同时测定催化剂中钴和镍[J].分析实验室,2000,19(5):59~61.