

# 一个新的测定镍的分光光度法

## —以2-(6-溴-2-苯并噻唑偶氮)-5-二乙胺基苯酚作试剂

周天泽\* 齐大勇 张朝平

(中国科学院环境化学研究所, 北京) (贵州大学化学系, 贵阳)

在 Tween-80 和十二烷基硫酸钠存在下, 当 pH 为 9.5 时, 镍(II)与 2-(6-溴-2-苯并噻唑偶氮)-5-二乙胺基苯酚反应, 形成红紫色配合物; 它在 540 nm 处有最大吸收, 其摩尔吸光系数( $\epsilon$ )为  $2.5 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。试剂 Br-BTAE 在此波长下亦存在最大吸收; 但于 40~50°C 加热 20 分钟, 可显著分解, 因而空白降低, 误差可忽略。在 1 mL 溶液中含 0.01~0.125  $\mu\text{g}$  镍时遵循比尔定律。配合物的组成为 Ni/Br-BTAE=1:2(连续变更浓度法)。此法可测定经丁二酮肟萃取后的电镀废水、铜合金、铝合金及几种钢样中的镍含量, 分析结果与原子吸收法及丁二酮肟法的符合。

2-(6-溴-2-苯并噻唑偶氮)-5-二乙胺基苯酚[2-(6-bromo-2-benzothiazolylazo)-5-diethylaminophenol, Br-BTAE]对  $\text{Cd}^{2+}$  的显色作用, 曾有报道<sup>[1]</sup>, 但未提供该试剂的合成及分析应用详情。我们合成了此试剂<sup>[2]</sup>, 在研究其反应性能时发现, 在 pH 9.5 有 Tween-80 及十二烷基硫酸钠 (NaLS) 存在下, Br-BTAE 与 Ni(II) 形成呈深紫红色的配合物,  $\lambda_{\text{max}}$  540 nm ( $\epsilon 2.5 \times 10^5$ )<sup>\*\*</sup>, 较近来报道的 5-Br-PADAP ( $\lambda_{\text{max}}$  560 nm,  $\epsilon 1.26 \times 10^5$ )<sup>[3]</sup>, PAN/Triton X-100 ( $\lambda_{\text{max}}$  570 nm,  $\epsilon 3.7 \times 10^4$ )<sup>[4]</sup>, 铬天菁 S/阳离子表面活性剂 ( $\lambda_{\text{max}}$  639 nm,  $\epsilon 1.75 \times 10^5$ )<sup>[5]</sup> 等其它表面活性剂体系的灵敏度高, 其线性范围为 0.01~0.125  $\mu\text{g}$  Ni/mL。已成功地应用于某些废水样品, 铜、铝合金和钢样中镍的测定(需先经丁二酮肟/氯仿萃取分离)。

## 实 验

### 一、仪器和试剂

仪器 SP-1800 B 分光光度计 (Pye Unicam 公司); 72 型分光光度计 (上海分析仪器厂); pH S-2 型酸度计 (上海第二分析仪器厂)。

试剂 镍标准液: 0.1000 g 纯金属镍溶于 10 mL 1:1  $\text{HNO}_3$ , 然后稀释至每 mL 溶液含镍 1.00  $\mu\text{g}$ 。Br-BTAE 溶液: 浓度为 1.00 mM (以 DMF 为溶剂)。Tween-80 溶液: 浓度为 2% (以 10% 乙醇为溶剂)。十二烷基硫酸钠 (重庆东方红化工厂) 水溶液: 浓度为  $1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ 。Triton X-100 水溶液: 浓度为 1%。硼酸盐缓冲液: 19.5 g 硼砂

1981 年 12 月 28 日收到。

\* 通讯联系人。

\*\*  $\epsilon$  为摩尔吸光系数, 其单位为  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 下同。

溶于 500 mL 水中, 用 4% NaOH 溶液调节 pH 至 9.5. 丁二酮肟溶液: 浓度为 1% (以 95% 乙醇为溶剂).

本文采用的试剂除特别注明者外均为北京化工厂产品, 分析纯级.

## 二、实验方法

在 10 mL 容量瓶中加入适量镍(不超过  $1.25 \mu\text{g}$ )溶液、0.20 mL Br-BTAE 溶液、2.0 mL pH 9.5 缓冲液, 加水至 5~7 mL, 摇荡 1 分钟后, 在  $40\sim 50^\circ\text{C}$  水浴上保温 20 分钟. 取出, 冷却至室温, 加 1.0 mL Tween-80 溶液, 摇匀. 20 min 后, 加 1.0 mL NaLS 溶液, 稀释至刻度, 在 1 cm 比色皿中, 于 540 nm 处测吸光值(以试剂空白作参比).

## 结 果 和 讨 论

### 一、吸收光谱

取  $1.00 \mu\text{g}$  镍按前述实验方法测吸收光谱(图 1 曲线 2, 3). 将  $\text{Ni}^{2+}$  与 Br-BTAE 形成的配合物(不加表面活性剂)用氯仿萃取, 萃取物之吸收光谱亦列于图 1(曲线 4, 5).

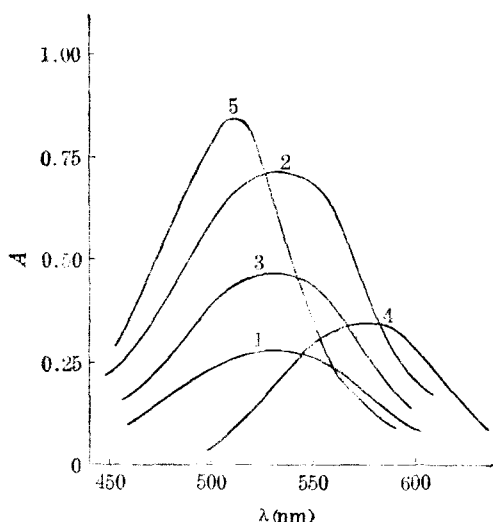


图 1 Ni/Br-BTAE 配合物的吸收光谱(pH 9.5)

(Absorption spectra of Ni/Br-BTAE complex)

- 1—试剂空白相对于水;
- 2— $1.00 \mu\text{g}$  Ni 水溶性配合物相对于水;
- 3— $1.00 \mu\text{g}$  Ni 配合物相对于试剂空白(试剂浓度为  $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ );
- 4— $4.00 \mu\text{g}$  Ni 配合物(经 5.0 mL 氯仿萃取)相对于试剂空白;
- 5— $4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$  试剂(5.0 mL 氯仿)相对于氯仿

由图 1 可知, 在表面活性剂存在下, 配合物吸收峰位于 540 nm ( $\epsilon 2.5 \times 10^5$ ), 在相同条件下试剂的吸收峰亦位于此 ( $\epsilon 1.3 \times 10^4$ ) (曲线 1). 由于测定时试剂约过量 10 倍, 引起的误差似可忽略. 在没有表面活性剂存在时,  $\text{Ni}^{2+}$  与 Br-BTAE 在 pH 9.5 时生成紫红色沉淀, 经氯仿萃取试剂及配合物的吸收峰分别位于 515 及 575 nm 处(曲线 4, 5).

### 二、表面活性剂选择

从表 1 可见, 非离子型表面活性剂作用较明显, 阳离子型的则几无作用. 加入某些表面活性剂后, 镍与 Br-BTAE 的配合物沉淀溶解. 除增溶作用外, Tween-80 在该体系中亦起增敏作用, 摩尔吸光系数显著提高. 表 1 还表明, 用 Tween-80 时, 测试灵敏度较高, 配合物也相当稳定.

### 三、pH 值的影响

在 pH 8.2~10.5 时, 吸光度最大且恒定(图 2). 此 pH 范围亦是不加表面活性剂能形成 Ni/Br-BTAE 配合物沉淀并进行萃取的适宜范围.

### 四、温度的影响

由于试剂本身在放置过程中分解, 空白值明显降低. 温度较低时, 试剂色深, 不利于以水为参比进行测定; 温度过高, 试剂和配合物色均退去, 吸光度均降低. 试剂在  $40\sim$

表 1 表面活性剂对  $\text{Ni}^{2+}$ /Br-BTAE 配合物吸光性质的影响  
(Effect of surfactants on absorption properties of  $\text{Ni}^{2+}$ /Br-BTAE complex)

表面活性剂 (Surfactant)		$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon \times 10^{-4}$ ( $\text{L} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	备 注 (Remarks)
无 (nil)	0	575	6.1	经氯仿萃取
NaLS	$10^{-3} M$	540	18	
TritonX-100	0.1%	540	23	配合物不稳定
Tween-80	0.2%	540	25	
PVA	0.1%			色 浅
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$	0.1%	560	6.5	
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$	0.1%			空 白 较 深

50°C 放置 20 分钟便充分分解, 对试剂空白测定的结果是稳定的。

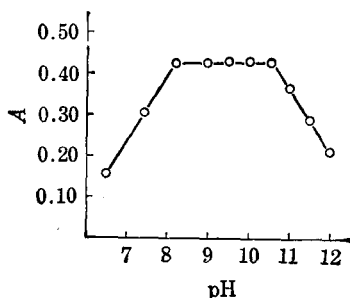


图 2 pH 值对吸光度的影响

(Effect of pH on absorbance)

1.00  $\mu\text{g Ni}$ , 1 cm 比色皿, 540 nm, 相对于试剂空白

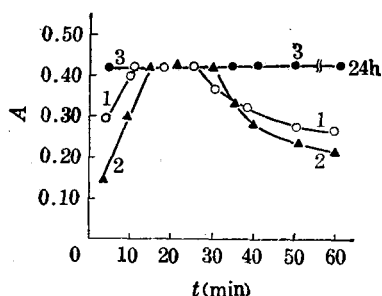


图 3 放置时间对配合物吸光度的影响

(Effect of standing time on absorbance of complex)

pH 9.5, 1.00  $\mu\text{g Ni}^{2+}$ , 1 cm 比色皿,  
540 nm, 相对于试剂空白

1—加入显色剂及缓冲液后, 于 40~50°C 放置;

2—加入 Tween-80 后, 在室温下放置;

3—充分发色后, 加 NaLS, 在室温下放置

### 五、放置时间的影响

加入显色剂及缓冲溶液后, 在一定温度下除放置时间对空白降低有很大影响外, 我们还观察到, 加入 Tween-80 后, 发色程度亦与时间有关。此外, 有色物充分形成后, 一般只能稳定半小时, 但如再加入 NaLS, 则可稳定 24 小时以上(图 3)。在无其它表面活性剂时, 单加入 NaLS 的增敏作用已有记述(表 1), 并可测得  $\text{Ni}/\text{LS}=1:2$ , 这表明 NaLS 已进入配合物组成。但当有 Tween-80 存在时, 由于其增敏性能较 NaLS 为佳, 故两者共存时, NaLS 的增敏作用显示不出来, 而只显示了某种增稳作用。

从图 3 可见, 考虑到发色充分和配合物的稳定性, 选用的实验条件宜为: 在 40~50°C 放置 10~20 分钟后, 加 Tween-80, 再在室温下放置 15~20 分钟后加 NaLS。在此实验条件下, 试剂的适宜用量范围为: Br-BTAE 0.15~0.30 mL; Tween-80 0.75~2.0 mL; NaLS 0.50~4.0 mL; pH 9.5 的缓冲液 1.0~3.0 mL。实际用量见实验方法一节。

### 六、配合物组成

用连续变化法测得,在表面活性剂存在下水溶性配合物组成为  $\text{Ni}/\text{Br-BTAE}=1:2$ ,此组成与用氯仿萃取得到的配合物组成相同。

### 七、外来成分的影响

对于  $1.00 \mu\text{g}$  镍,在 3% 误差范围内,外来成分的允许量(mg)如下:  $\text{Na}^+$  (50),  $\text{K}^+$  (50),  $\text{NH}_4^+$  (50),  $\text{Ag}^+$  (0.010);  $\text{Ca}^{2+}$  (5),  $\text{Mg}^{2+}$  (3),  $\text{Sr}^{2+}$  (1),  $\text{Ba}^{2+}$  (1),  $\text{Be}^{2+}$  (0.050),  $\text{Pb}^{2+}$  (0.050),  $\text{Mn}^{2+}$  (0.001);  $\text{Al}^{3+}$  (1.0),  $\text{Fe}^{3+}$  (1),  $\text{Cr}^{3+}$  (0.050),  $\text{Sc}^{3+}$  (0.050),  $\text{Ga}^{3+}$  (0.005),  $\text{In}^{3+}$  (0.005),  $\text{Tl}^{3+}$  (0.001);  $\text{Ti}^{4+}$  (0.005),  $\text{Sn}^{4+}$  (0.005);  $\text{BO}_3^-$  (50),  $\text{F}^-$  (50),  $\text{AcO}^-$  (50),  $\text{NO}_3^-$  (40),  $\text{Cl}^-$  (40),  $\text{SO}_4^{2-}$  (20),  $\text{PO}_3^-$  (1.0),  $\text{SiO}_3^{2-}$  (1.0).  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  可加  $\text{NaF}$  隐蔽。

在分析实际样品时,需用丁二酮肟萃取分离。在弱碱性介质中,于柠檬酸盐或酒石酸盐存在下,  $\text{Ni}^{2+}$  与丁二酮肟形成的配合物可用氯仿萃取而与  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  等分离。有机相用  $0.5 N$  氨水洗涤后,用  $0.5 N$  盐酸反萃,  $\text{Ni}^{2+}$  转入水相。500 mg  $\text{Fe}^{3+}$ , 100 mg  $\text{Mn}^{3+}$ , 10 mg  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , 1 mg  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  均不干扰萃取,可以达到良好的选择性。

在几种样品中测得的镍含量如表 2 所示。

表 2 几种样品中镍含量的测定结果

(Results for determination of nickel in some samples)

样品 (Sample)	Ni 测得量 (Ni found)			
	原子吸收法 (AAS) (ppm)	丁二酮肟法 (Dimethylglyoxime method) (%)	本 法 (Present method)	
			ppm	(%)
电镀废水 (Waste-water)				
1	0.30		0.30, 0.31, 0.29, 0.29	
2	5.2		5.2, 5.1, 5.1, 5.2	
3	62.0		62.0, 61.0, 63.0, 61.0	
铜合金 (Copper-alloy)				
1		0.40		0.40, 0.39, 0.39
2		0.64		0.64, 0.65, 0.64
铝合金 (Aluminium-alloy)		0.093		0.092, 0.093, 0.093
钢 (Steel)				
1		0.14		0.15, 0.14, 0.15
2		0.058		0.059, 0.060, 0.059

### 参 考 文 献

- [1] С. И. Гусев, М. В. Жвакина, И. А. Кожевникова, *Рез. Жур. хим.* **10**, 754 (1974).
- [2] Zhang Chao-ping, Qi Da-young, Zhou Tian-ze, *Talanta* **29**, 1119 (1982).
- [3] Wei Fu-sheng, Qu Pei-hua, Shen Nai-Kui, Ying Fang, *Talanta* **28**, 189 (1981).
- [4] 戚文彬, 高等学校化学学报 **2**, 385 (1981).
- [5] 四条好雄, 分析化学 (日) **17**, 1192 (1968).

## A NEW SPECTROPHOTOMETRIC METHOD OF DETERMINATION OF NICKEL (II)

### WITH 2-(6-BROMO-2-BENZOTHAZOLYLazo)- 5-DIETHYLAMINOPHENOL IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS

ZHOU TIAN-ZE\* QI DA-YONG

*(Institute of Environmental Chemistry, Academia Sinica, Beijing)*

ZHANG CHAO-PING

*(Department of Chemistry, Guizhou University, Guiyang)*

#### ABSTRACT

At pH 9.5 nickel reacts with 2-(6-bromo-2-benzothiazolylazo)-5-diethylamino-phenol (Br-BTAE) in the presence of Tween-80 and sodium lauryl sulfate to form a red-violet complex which has an absorption maximum at 540 nm ( $\epsilon 2.5 \times 10^5$ ). Though this is also the absorption maximum of the reagent, yet the reagent will readily decompose at 40~50°C within 20 min. The reagent blank is low and the error is negligible. Beer's law is obeyed for 0.01~0.125  $\mu\text{g}$  nickel in a 1 mL solution. The composition of the complex was found to be Ni/Br-BTAE=1:2 by the continuous-variation method.

This method can be applied to the determination of nickel in electroplating waste-water and in copper-aluminium alloy and steel samples after extraction with dimethylglyoxime. The results of the analysis agree with that from AAS and dimethylglyoxime method.