

催化光度法测定痕量锰

郑肇生 黄国平
(化学系)

提 要

拟定了测定痕量锰的高灵敏方法,方法于基存在氨三乙酸作活化剂,以高碘酸钾催化氧化亮绿SF,锰的检出限 $3 \times 10^{-11} \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。测定面粉中锰获得满意结果。

关键词: 催化, 锰的测定

以高碘酸钾氧化三苯甲烷类染料为指示反应的动力学法测定锰中,以孔雀绿为指示物质的催化光度法测定锰,灵敏度高,选择性好,检出限为 $2 \times 10^{-10} \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ [1]。我们发现在适当活化剂存在下,以二甲酚橙[2]或亮绿SF为指示物质,锰(II)均具有更高的催化活性。本文报导的方法,检出限为 $3 \times 10^{-11} \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$,可测定的锰量范围为 $0.05 \sim 0.7 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。

实 验 部 分

1. 试剂与仪器

锰标准溶液:称取0.3077克 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于适量水,加少量3mol/L硫酸酸化,移入100ml容量瓶定容,此溶液1ml含1mg锰(准确浓度以络合滴定法测定)。更稀的锰标准溶液均由此溶液稀释而得。

醋酸—醋酸钠缓冲溶液: pH4.5。用1mol/L醋酸和1mol/L醋酸钠溶液配制。

高碘酸钾溶液: $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 。

亮绿SF溶液: $2.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 。

氨三乙酸溶液: $1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 。

501型超级恒温器, 721型分光光度计, 秒表。

2. 实验方法

于10ml容量瓶中,加入含5ng锰的标准溶液, 3.0ml pH4.5醋酸—醋酸钠缓冲溶液, 1.5ml $1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 氨三乙酸溶液, 1.0ml $2.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 亮绿SF溶液, 2.0ml $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 高碘酸钾溶液,以水稀至刻度,摇匀。将容量瓶置于水温为 80°C 的恒温器中加热,同时记时,加热20分钟后取出流水冷却6分钟。用1cm比色皿,在波长600nm处,以水为参比测量溶液的吸光度A,按上述步骤同时进行空白溶液实验,测量空白溶液的吸光度 A_0 ,并计算吸光度差值 $\Delta A = A_0 - A$ 。

本文1987年1月2日收到。

结果与讨论

1. 酸度的影响

以不同pH值的醋酸—醋酸钠缓冲溶液控制体系的酸度, 实验结果如图1所示。本法选用酸度为pH4.5。

2. 高碘酸钾浓度的影响

实验表明, 当高碘酸钾浓度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, 其吸光度差值 ΔA 最大, 本法即选用此浓度。

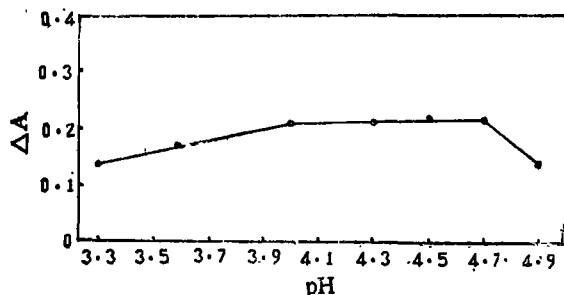


图1 酸度的影响

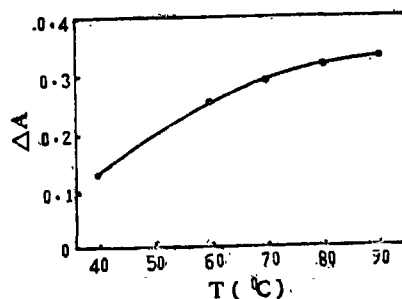


图2 温度的影响

3. 氨三乙酸浓度的影响

当氨三乙酸浓度大于 $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, ΔA 值基本不变。本法选用氨三乙酸浓度为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

4. 温度的影响

如图2所示, 随着温度升高, ΔA 值增大, 故提高反应温度可提高灵敏度。本法选用反应温度为 80°C 。

5. 反应时间的影响

反应时间在 $10 \sim 30$ 分钟内, ΔA 与 t 成线性关系(图3)。在此时间范围, 本催化体系可视为假零级反应。本法选用20分钟。

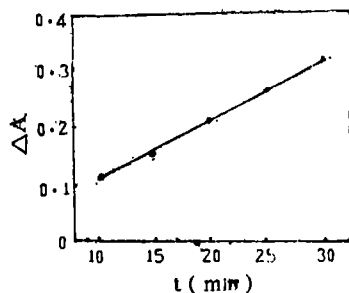


图3 反应时间的影响

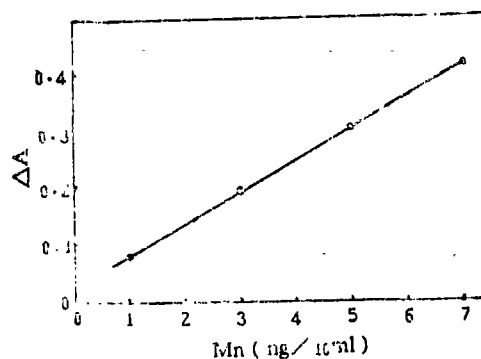


图4 分析校正曲线

6. 分析校正曲线

分别取含锰量为0.5, 1.0, 3.0...7.0ng的锰标准溶液于10ml容量瓶中, 按实验方法进行

行测定, 以吸光度差值 ΔA 对锰量作图即得分析校正曲线如图4所示, 可测定的锰量线性范围为 $0.5\sim 7\text{ng}/10\text{ml}$ 。根据计算所得间接摩尔吸光系数为 $3\times 10^7\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

7. 共存离子的影响

实验表明, 10^4 倍量的 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 $\text{Mo}(\text{VI})$ 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} ; 5×10^3 倍量的 Pb^{2+} ; 10^3 倍量的 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 $\text{Cr}(\text{VI})$; 10^2 倍量的 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 $\text{V}(\text{V})$ 、 I^- ; 10倍量的 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 不干扰测定。 Ag^+ 有干扰。

8. 检出限

按实验方法进行11次空白实验, 可求得其标准偏差为 $S_{\bar{x}} = \left[\sum_{i=1}^n (A_{0i} - \bar{A}_0)^2 / (n-1) \right]^{\frac{1}{2}}$

$= 6\times 10^{-3}$ 。从分析校正曲线的实验数据, 可求得吸光度差值 ΔA 与锰含量 C_{Mn} 的回归方程为 $\Delta A = 0.55C_{Mn} - 2.6\times 10^{-2}$, 其斜率值 $K = 0.55\text{ml}\cdot\text{ng}^{-1}$, 故本法测定锰的检出限为 $C_L = 3S_{\bar{x}}/K = 3\times 10^{-1}\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ 。

9. 面粉中锰的测定*

试液制备: 准确称取 0.2g 已烘干(60°C)的面粉于瓷蒸发皿中, 先在电热板上加热进行炭化, 后移入高温电炉逐渐升温到 500°C 灰化, 灰化完成后(灰分应当是灰白色, 若残存有炭分, 可于冷却后加几滴 $1:1\text{HNO}_3$, 蒸发至干, 再送进高温电炉灰化), 取出冷却, 用少量水润湿灰分, 加少量 $1:1\text{HNO}_3$ 溶解, 移入 50ml 容量瓶定容。测定前再稀释100倍。

测定步骤: 准确吸取稀试液 1ml 于 10ml 容量瓶中, 加 0.5ml $1.3\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 氟化氢铵溶液, 以下步骤同实验方法。

工作曲线绘制: 分别取含锰量为 $1.0, 2.0, 3.0, \dots, 7.0\text{ng}$ 的锰标准溶液于 10ml 容量瓶中, 加 0.5ml $1.3\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 氟化氢铵溶液, 以下步骤同实验方法, 以吸光度差值对锰量作图即得工作曲线。

面粉中锰的分析结果见表1, 以高锰酸比色法作对照实验, 两种方法测定结果颇为接近。

表1 面粉中锰的分析结果

本法单次测定值 ($\mu\text{g/g}$)	本法平均值 ($\mu\text{g/g}$)	高锰酸比色法测定值 ($\mu\text{g/g}$)
0.17 0.12	0.155	0.15
0.15 0.17		

参 考 文 献

- [1] 深沢力, 山根兵, 分析化学(日), 22(2), 168(1973)。
[2] 郑肇生, 郑庆美, 化学试剂, 待发表。

*闽江大学工业化学分析专业学生黄林杰、董健参加部分实验工作。

Catalytic Spectrophotometric Determination of Trace Manganese

Zheng Zhaosheng Huang Guoping
(Department of Chemistry)

Abstract

A high-sensitive method for determining the trace amounts of manganese has been developed. The method is based on the catalytic oxidation of light green SF by potassium periodate in the presence of nitrilo triacetic acid as an activator. The detection limit for manganese is $3 \cdot 10^{-11} \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$. The results are satisfactory for the determination of manganese in wheat flour.

Keywords: catalytic, determination of manganese