

锰 $\text{O} \parallel p$ —氨三乙酸—高碘酸钾—维多利亚蓝 O 体系催化光度法测定环境样品中的微量锰

罗川南 魏 琴 李艳娇

$\circ$ 山东建材学院应用化学系, 济南 $yBaxxy\ p$

摘 要 研究了在 $\Phi\Xi\pi-\vartheta\xi\Xi\pi$ 缓冲溶液中, 用氨三乙酸作活化剂, 锰催化高碘酸钾氧化维多利亚蓝 O 褪色的新指示反应。在 $\Gamma\gamma w^2\ 1$ 处, 检出限达到 $xu\kappa w\times xw^{-\pi\gamma\upsilon\upsilon\ 1}\ \vartheta$, 线性范围为 $w\iota\omega w-w\iota\kappa B\mu\nu\upsilon\ yB\ 1\ \vartheta$ 。该法用于环境样品中微量锰的测定, 相对标准偏差小于 $z\ \iota\Delta\%$, 加标回收率在 $Z\omega\%-xxB\%$ 范围内。

关键词 锰 催化氧化 动力学光度法 维多利亚蓝 O

在农业环境保护中, 为了检测水质、土壤等样品中微量元素锰的含量, 建立一种灵敏度高、选择性好的光度分析方法是很有必要的。锰的测定方法有原子吸收法和分光光度法, 在分光光度法中常见的有高碘酸钾氧化法和过硫酸铵氧化法, 但其灵敏度较低。催化动力学光度法简单易行, 比其它的光度法的灵敏度高出 $x-z$ 个数量级 ^{$\theta x-\Delta\kappa$} , 而维多利亚蓝 O 为指示物质用高碘酸钾氧化褪色测定锰的文章未见报道。本文系统研究了锰 $\text{O} \parallel p$ —氨三乙酸—高碘酸钾—维多利亚蓝 O 体系的分析测试条件, 建立了一种测定水质、土壤等样品中微量锰的高灵敏测定法。该法对共存离子的允许量较宽, 可在不加任何掩蔽剂的情况下直接进行测定。

x 试验部分

$xu\omega$ 主要仪器和试剂

Δyx 型分光光度计; 日本岛津 $\beta\gamma-$
 $z\tau\alpha\omega\omega$ 型可见紫外分光光度计; $\Phi s-y$ 型酸
度计。锰标准溶液 H 用 $\epsilon^2\ s\ \phi_A\cdot\Phi_y\phi$ 按常规
方法配制成锰含量为 $xu\kappa w\ 1\ \nu\upsilon\ 1\ \vartheta$ 的储备
液, 稀释此溶液为 $w\iota\omega\ \mu\nu\upsilon\ 1\ \vartheta$ 的工作液;
 $\Phi\Xi\pi-\vartheta\xi\Xi\pi$ 缓冲溶液 $H\ \Phi\ KAuA\Theta$ 氨三乙酸

溶液 $H\Gamma\kappa w\times x\tau w^{-z\ 1\ 3\ 0\ \upsilon\ \vartheta}$; 高碘酸钾溶液 H
 $x\ \iota\kappa w\times xw^{-\gamma\ 1\ 3\ 0\ \upsilon\ \vartheta}\ \Theta$ 维多利亚蓝 O 溶液 H
 $w\iota\kappa\omega A\%$ 水溶液。

$x\ \iota y$ 试验方法

于两支配对的 $yB\ 1\ \vartheta$ 的刻度比色管中,
一支加 $w\iota y\ \mu\nu\ (\epsilon^2\ o\ \parallel)$, 另一支不加 ϵ^2
 $o\ \parallel)$, 依次加入 ΦAuA 的 $\Phi\Xi\pi-\vartheta\xi\Xi\pi$ 缓冲
溶液 $y\ \iota B\ 1\ \vartheta$, $\Gamma\kappa w\times x\tau w^{-z\ 1\ 3\ 0\ \upsilon\ \vartheta}$ 的氨三乙酸
溶液 $y\ \iota B\ 1\ \vartheta\ s\ x\ \iota\kappa w\times xw^{-\gamma\ 1\ 3\ 0\ \upsilon\ \vartheta}$ 的高碘酸钾
溶液 $x\ \iota B\ 1\ \vartheta\ s\ w\iota\kappa\omega A\%$ 的维多利亚蓝 O 溶液
 $y\ \iota\upsilon\ 1\ \vartheta\ s$ 用水稀释至刻度, 摇匀。立即放入沸
水浴中迅速记时, 在反应 $x\tau w\ 1\ \chi^6$ 后, 流水冷
却至室温, 用 $w\iota B\pi\ 1$ 的比色皿, 以水作参比,
在 $\Gamma\gamma w^2\ 1$ 处测定非催化体系和催化体系的
溶液吸光度 Ξ_w 和 Ξ , 计算 $^0\upsilon\ o\ \Xi_w/\Xi$ 数值。

y 结果与讨论

$y\ \iota\omega$ 吸收光谱曲线

按照拟定的试验方法分别绘制了催化体
系和非催化体系的吸收光谱曲线, 结果如图
 x 所示。试验结果表明, 非催化体系和催化体

本课题得到山东大学胶体与界面化学国家教委开放实
验室基金资助。
收稿日期 $xZZ\Delta-\omega\Delta-x\Gamma$

图B 维多利亚蓝O 用量的影响

图Δ 反应温度的影响

图Γ 反应时间的影响

图E 工作曲线

图Γ 所示。在选定的条件下,反应速度随反应时间的增加不断加快,在 $z - xy \cdot \chi^2$ 内 ${}^0v o \Xi_w / \Xi$) 与时间成线性关系,经数据处理得线性回归方程为 H

$${}^0v o \Xi_w / \Xi) K w u \Delta \Gamma^s o \cdot \chi^2 p - w u \Delta \Gamma^z$$

$${}^6 K w u \Delta \Gamma^z$$

本文选加热时间为 $xw \cdot \chi^2$ 。

在试验条件下测得速率常数 H

$$\omega K x v s \times {}^0 2 o \Xi_w \Xi p K E u \Delta \times x w^{-y} (\cdot \chi^2 - x p$$

$$\text{半衰期} s K {}^0 2 y v \omega K \Delta u \Delta x o \cdot \chi^2 p$$

y u Δ 反应温度和表观活化能

温度对反应的影响如图Δ 所示。试验结果表明,在拟定的试验条件下,反应温度在 $\Delta B^\circ \text{C}$ 以上时,催化速度加快。为有效地控制温度且保证足够的反应灵敏度,本试验选用 $xw^\circ \text{C}$ 沸水浴,反应后采用流水冷却。按照文献^[Bk] 的方法,采用 $\Xi {}^6 \phi \sigma^2 \chi^7$ 公式,在反应温度 $\Delta B - xw^\circ \text{C}$ 的范围内,以 $-{}^0 v \theta {}^0 v o \Xi_w / \Xi p \kappa$ 对 $xv \alpha$ 作图,得到一线性回归方程 H

$$-{}^0 v \theta {}^0 v o \Xi_w / \Xi p \kappa K x u B w \times x v \alpha \times x w - z u \Gamma w$$

$${}^6 K w u \Delta \Gamma^z$$

由直线斜率求出反应的表观活化能为 $y E u \Delta \omega \Psi v \cdot {}^3 0$ 。

y u E 工作曲线和灵敏度

在拟定的试验条件下,于 $y B \cdot \partial$ 比色管中分别加入不同量的锰工作液,按照试验方法进行操作,测定吸光度,结果如图E 所示。结果表明, $\epsilon {}^2 o \cdot \Pi$) 含量在 $w u \alpha w - w u \kappa B$ $\mu v v y B \cdot \partial$ 范围内成良好的线性关系,曲线的线性回归方程为 H

$${}^0 v o \Xi_w / \Xi) K x u y \pi o \mu v v y B \cdot \partial p + w u \alpha B x$$

$${}^6 K w u \Delta \Gamma^z$$

做一系列空白试验 $o {}^2 K x s p$,测得其标准偏差 $s o \pi K x u \Delta w \times x w^{-z}$ 。根据 $\Pi K z s o \pi v s$ 可算出本法的检出限为 $x u \Delta w \times x w^{-x w} v v \cdot \partial$ 。

y u Z 共存离子的影响

对于 $w u y \mu v v y B \cdot \partial \epsilon {}^2 o \cdot \Pi$),测定的相对误差小于 $\pm B\%$, $B \times x w^A$ 倍量的 $\partial \phi_z^-$ 、 $\Pi \phi_z^-$ 、 Π^- 、 $s \phi_A^-$ 、 $\Theta x \times x w^A$ 倍量的 $\phi o^{y+} \Theta$ $x w a w$ 倍量的 Ξ^{z+} 、 $\partial \chi^{y+}$ 、 $s o^{z+}$ 、 $\eta^{z y+}$ 、 $\phi \phi_A^{z-}$ 、

表 x 水样的分析结果及回收率

样品编号	$\Xi\Xi s$ 法值 $o_{\mu\nu} \text{ } ^\wedge \text{ } \partial p$	本法平均值 $o \text{ } ^\circ \text{ } K\Delta s_{\mu\nu} \text{ } ^\wedge \text{ } \partial p$	相对标准偏差 $o \text{ } \%p$	加入锰量 $o_{\mu\nu} \text{ } ^\wedge \text{ } \partial p$	回收锰量 $o_{\mu\nu} \text{ } ^\wedge \text{ } \partial p$	平均回收率 $o \text{ } ^\circ \text{ } KBs \%p$
x	$w\kappa\eta\Gamma$	$w\kappa\eta\Delta$	$z \text{ } w$	$w\kappa\eta\tau w$	$w\kappa\eta E$	$Zw\kappa v$
y	$w\kappa\eta E\kappa v$	$w\kappa\eta E\kappa v$	$z \text{ } u\Delta$	$w\kappa\eta\kappa v$	$w\kappa\eta\kappa v$	$\pi\pi\alpha v$
z	$w\kappa\eta y$	$w\kappa\eta B$	$y \text{ } uZ$	$w\kappa\eta\tau w$	$w\kappa\eta z$	xxB
A	$w\kappa\eta E$	$w\kappa\eta\Gamma$	$x \text{ } uB$	$w\kappa\eta\tau w$	$w\kappa\eta\tau w$	$\pi\pi\alpha v$
B	$w\kappa\eta Z$	$w\kappa\eta Z$	$z \text{ } \kappa$	$w\kappa\eta\tau w$	$w\kappa\eta x$	πuB

表 y 土壤样品的分析结果及回收率

样品编号	$\Xi\Xi s$ 法值 $o_{\mu\nu} \text{ } ^\wedge \text{ } \partial p$	本法平均值 $o \text{ } ^\circ \text{ } K\Delta s_{\mu\nu} \text{ } ^\wedge \text{ } \partial p$	相对标准偏差 $o \text{ } \%p$	加入锰量 $o_{\mu\nu} \text{ } ^\wedge \text{ } \partial p$	回收锰量 $o_{\mu\nu} \text{ } ^\wedge \text{ } \partial p$	平均回收率 $o \text{ } ^\circ \text{ } KBs \%p$
x	$y z \text{ } u y$	$y z \text{ } \kappa v$	$x \text{ } u\Gamma$	$y w\kappa v$	$xZuB$	$Z\Delta uB$
y	$ZE\kappa v$	$Z\Delta u\alpha$	$x \text{ } uZ$	$y w\kappa v$	$xZuB$	$Z\Delta uB$
z	$Ay z \text{ } \kappa v$	$Ay w\kappa v$	$z \text{ } uB$	$\pi\pi\alpha v$	$Z z \text{ } uA$	$Z z \text{ } uA$
A	$\Delta E z w\kappa v$	$\Delta E B\kappa v$	$x \text{ } uZ$	$\pi\pi\alpha v$	$ZA\kappa v$	$ZA\kappa v$
B	$x \text{ } B\alpha v$	$x \text{ } B uA$	$w\kappa\eta\Delta y$	$B\alpha v$	$\Delta Z\kappa v$	$ZE\kappa v$

$I\mathbb{K}^{y+} \oplus B\alpha v$ 倍量的 $\delta o \text{ } \vee p$ 、 Φv^{y+} 、 $O\mathbb{K}^{y+}$ 、 $\epsilon v^{y+} \oplus x y w$ 倍量的 $\Pi\rho^{y+}$ 、 $I\mathbb{b} o \text{ } \vee p$ 、 $\epsilon \text{ } ^\circ o \text{ } \vee p$ 、 $\alpha\chi\rho \text{ } \vee p$ 、 $T\sigma^{z+}$ 、 $\Pi\mathfrak{b}^{y+}$ 、 $O\chi^{z+}$ 不干扰。由此可见,常见的金属离子基本在允许范围之内,可在不加任何掩蔽剂的情况下,进行水质、土壤等样品的分析测定,该法选择性良好。

z 样品分析

z $u\alpha$ 水样的分析

准确移取适量水样于 $x\pi\alpha v$ 、 ∂ 的小烧杯中,加入 B 、 ∂ 的 $\Phi\vartheta\phi_z$ 和 y 、 ∂ 的 $\Phi_{y s}\phi_A$, 加热消解直至冒白烟,蒸发至近干。取下稍冷后加 B 、 ∂ 水,温热溶解,转入 yB 、 ∂ 的比色管中,调整溶液 ΦA 左右,以下按试验方法进行测定,结果如表 x 所示。

z $u y$ 土壤样品的分析

准确称取 $w\kappa\eta y-w\kappa\eta B v$ 的土壤样品,置于铂坩埚中,加入 $\Phi T-\Phi_{y s}\phi_A$ 溶解样品,蒸发除去 ΦT 和 $\Phi_{y s}\phi_A$ 后,取下、冷却。加适量水温热溶解可溶性盐,加水稀释至约 $B v$ 、 ∂ , 用稀氢氧化钠溶液调整溶液 Φ 约为 A , 转入 $x\pi\alpha v$ 、 ∂ 的容量瓶中,水定容并摇匀。移取适量试液于 yB 、 ∂ 的比色管中,以下按试验方

法操作,结果见表 y 所示。

由表 x 、 y 可以看出,本法的相对标准偏差在 $z u\Delta\%$ 以下,标准加入回收率在 $Z\kappa\% - xxB\%$ 之间,并且其平均测定值与公认的原子吸收法结果相接近,由此可以说明本法的精密度和准确度均令人满意。

参 考 文 献

x 章旭坤,田彤颜 u 利用新的指示反应催化光度法测定痕量锰 u 分析化学, $xZZx \text{ } xZ\partial \Delta p \text{ } I\mathbb{N}EZ-\Delta Zx$
 y 林清赞,钟勇,许金钧 u 催化褪色光度法测定微量锰 $o \text{ } \parallel p$ 的研究 u 分析化学, $xZZB \text{ } yz\circ z p \text{ } H\mathbb{A}v-zAy$
 z 刘长久,吴琦 u 催化动力学光度法测定痕量锰 u 分析化学, $xZZB \text{ } yz\circ Ep \text{ } I\mathbb{Z}u\Delta-Z\tau w$
 A 刘京平 u 锰 $\parallel p$ -苯酚红-高碘酸钾-邻菲罗啉催化光度法测定痕量锰的研究 u 分析测试学报, $xZZB$;
 $x\mathbb{A}oAp \text{ } I\mathbb{B}A-B\Gamma$
 B 魏 琴等 u 动力学光度法测定痕量汞 u 分析化学, $xZZT \text{ } y\mathbb{A}oBp \text{ } I\mathbb{B}\Delta y-B\Delta B$

作者简介

罗川南,女, $\approx z$ 岁,讲师。长期从事分析化学教学及科研工作,参加过多项科研项目的研究工作,在各类期刊上发表学术论文 $y w$ 多篇。