

流动注射催化光度法测定痕量锰 -PVA-Mn(II)-乙基紫-KIO₄体系

王文波, 郭丽华, 伊继水

(山东金岭铁矿中心化验室, 山东 淄博 255080)

摘要: 本文基于在pH4.50的邻苯二甲酸氢钾-氢氧化钠缓冲液体系中, 聚乙烯醇存在下, Mn(II)对KIO₄氧化乙基紫的褪色反应有显著的催化作用, 将这一新指示反应和流动注射技术相结合, 建立了流动注射催化光度法测定痕量锰的新方法。该法灵敏、快、操作简便, 线性范围:Mn(II)0~0.48μg/mL, 分析速度为24次/h。

关键词: 乙基紫; 锰; 流动注射; 催化光度法

中图分类号: 065

文献标识码: A

文章编号: 1004-4620(2000)01-0039-02

Determining of Trace Manganese (PVA-Mn(II)-Ethyl Violet KIO₄ System)

by Flowing-injection Catalytic Photometry

WANG Win-bo, GUO Li-hua, YI Ji-shui

(The Center Laboratory of Jinling Iron Mine, Zibo 255080, China)

Abstract: Mn(II) has obvious catalytic action to fading reaction of KIO₄ oxidation ethyl violet under the condition of polyvinyl alcohol existence in potassium o-benzene dicarbonate-sodium hydroxide buffer solution with pH 4.50. Through the combination between this new directing reaction technology and flowing injection technology a new method for determining trace manganese used of flowig injection catalytic photometry is established. This method has the characters of flexibility, quick speed, convenient operation, and the linear limit is Mn(II) 0~0.48μg/mL and the analyzing speed is 24 times/h.

Key words: ethyl violet; manganese; flowing injection; catalytic photometry

锰的测定方法, 作者研究发现, 在活性剂聚乙烯醇(PVA)存在下, Mn(II)对KIO₄氧化乙基紫褪色有显著的催化作用。为了克服常规动力学法加热和冷却时间及温度等因素的影响, 提高方法的精密度和分析速度, 建立了流动注射催化光度法测定痕量锰的新方法。该方法快速、简便灵敏, 应用于水、茶叶、粮食、土壤中痕量锰的测定, 均获得满意结果。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

FIA-21型流动注射分析仪; 锰标准液: 取MnSO₄·H₂O按常规方法配制成100μg/mL的储备液, 临用前再稀释成1μg/mL的工作液; KIO₄水溶液: 1.0×10⁻²mol/L; PVA水溶液: 1.0×10⁻²mol/L; 缓冲液: 邻苯二甲酸氢钾-氢氧化钠缓冲液, pH4.50; 乙基紫溶液: 3.5×10⁻²g/L; 试剂均为AR, 水为去离子二次蒸馏水。

1.2 试验方法

流路设计如图1所示。试验时,先将试剂和试样溶液接入流路系统,启动泵1、2,使之充满流路。然

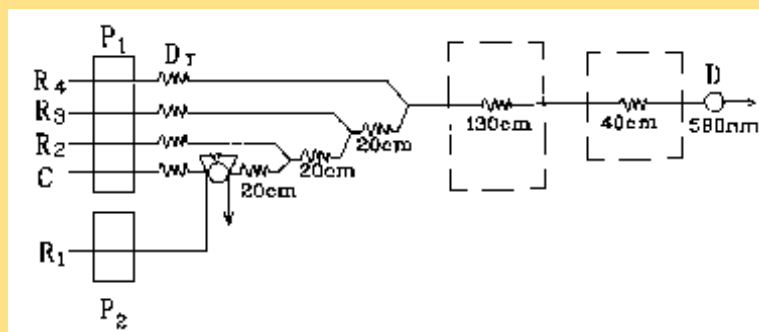


图1 流路系统及试验参数

R1 乙基紫溶液 R2 邻苯二甲酸氢钾-氢氧化钠缓冲液
 R3 PVA水溶液 R4 KIO_4 溶液 C Mn(II)标液
 D_T 阻尼管(15cm) D 检测器(580nm) P_1, P_2 蠕动泵1, 2
 泵速2.52m/min 采样体积 $100\mu\text{L}$ 载流管直径0.8mm

后启动微机流动注射程序,键入条件参数,选择自动进样方式峰高测量方法。微机控制 P_1 先转动10s,自动进样1次,并驱动试剂和试样溶液混合,进入超级恒温停流反应120s,同时 P_2 先停转120s,自动进样阀切换至采样,然后 P_2 转动10s,进行采样,半衰期为75s。 P_1 停120s后随即转动,驱动试样带进入721分光光度计,检测波长固定580nm,微机采集数据后,打印机打印出信号值,自动完成1次分析过程。其中 A_0 为空白试样吸光光度,A为含有锰的试样吸光光度。

2 结果与讨论

2.1 测量波长

在pH4.50的邻苯二甲酸氢钾-氢氧化钠缓冲体系中, Mn(II) 对 KIO_4 氧化乙基紫有明显的化作用,其吸收光谱见图2。

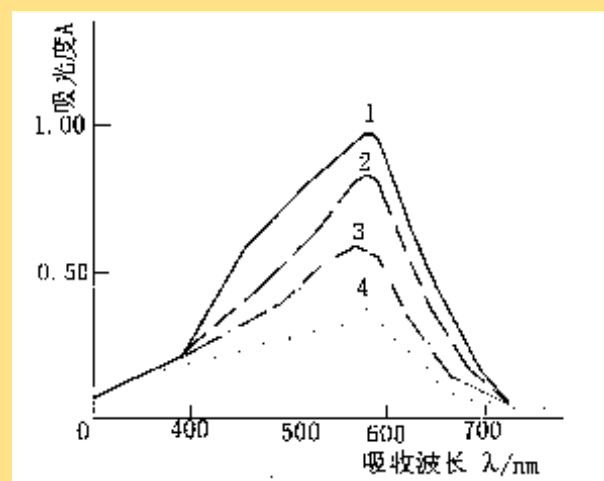


图2 吸收曲线

- 1 缓冲液+乙基紫 2 缓冲液+乙基紫+ KIO_4
 3 缓冲液+乙基紫+ KIO_4 +Mn(II)
 4 缓冲液+乙基紫+ KIO_4 +Mn(II)+PVA

由图可见加入活化剂PVA的吸收曲线4催化作用更明显,乙基紫在试验条件下最大吸收波长为580nm。

2.2 pH的影响

酸度对乙基紫及反应体系的颜色影响较大。经试验,使用pH4.50的邻苯二甲酸氢钾-氢氧化钠缓冲液较好, $\log A_0/A$ 随pH的变化见图3。由图3看出, pH4.5时 $\log A_0/A$ 最大。

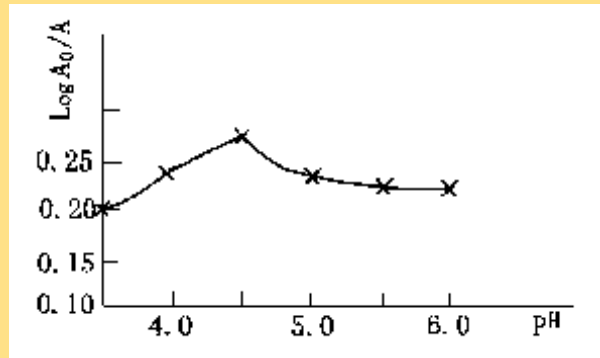


图3 pH的影响

2.3 KIO_4 、PVA的影响

KIO_4 浓度、PVA浓度对 $\log A_0/A$ 的影响分别见图4、5。由图4、5看出, 选定 KIO_4 浓度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$, PVA浓度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 。

2.4 温度的影响

温度在催化动力学测定中,是影响测定的重要因素。试验表明, $22 \sim 55^\circ\text{C}$ 褪色缓慢, 超过 55°C 褪色速度明显加快, 但当温度超过 82°C 时管道中有气泡产生。本实验选定 $75 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 可得到较好的精密度, 冷却器为流水冷却装置。

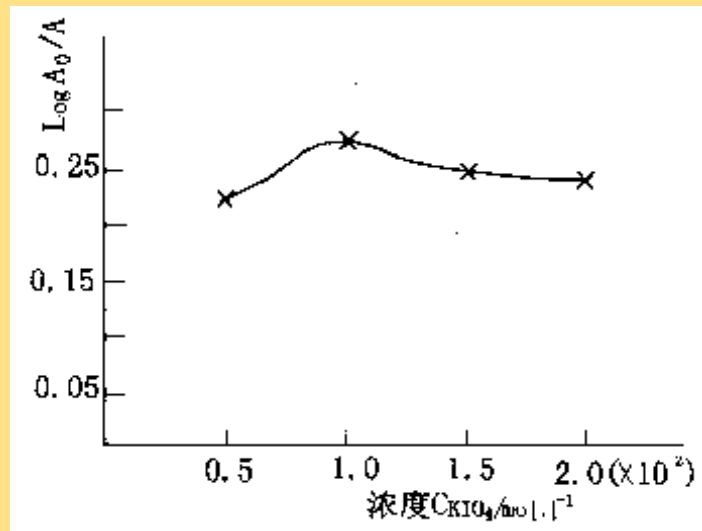


图4 KIO_4 的影响

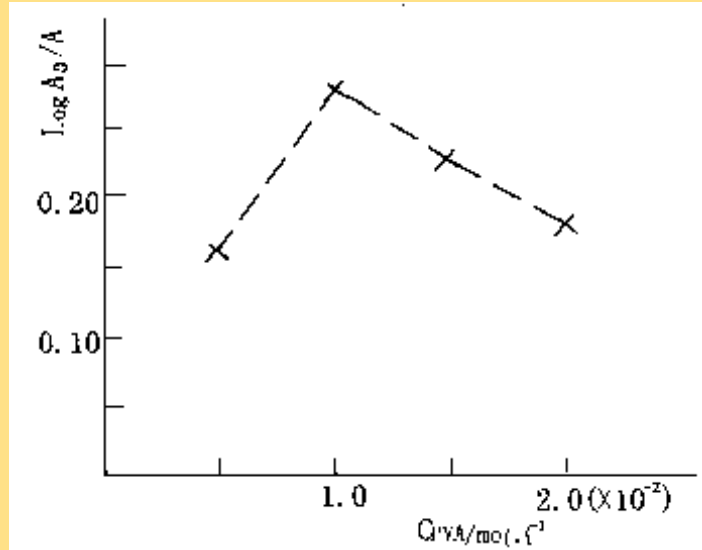


图5 PVA的影响

2.5 共存离子的影响

在测定Mn(II) 20 μ g/100mL相对误差不超过 $\pm 5\%$ 时,以下离子(以倍数计) F^- 、 Cl^- 、 OAc^- 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 、 NH_4^+ 、 Na^+ (2×10^5), Ag^+ 、 CO_3^{2-} (2×10^4), Cr^{3+} 、 Ni^{2+} (300), Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} (25), Fe^{3+} (15), Co^{2+} (6), Pb^{2+} (3) 不干扰测定。

2.6 工作曲线与检出限

在选定试验条件下, Mn(II) 浓度在0~48 μ g/100mL范围内成良好线性。由线性回归方程:

$$\log A_0/A = 2.59 \times 10^4 + 2.798 \times C_{Mn(II)} \quad (R=0.999)$$

知: Mn(II) 的检出限为 2.7×10^{-10} g/mL。

3 样品分析

称取烘干均匀的茶叶0.2g, 在高温炉中加热2h灰化。冷却至室温后用pH为3.0的盐酸浸泡过后, 处理成250mL溶液备用。按试验方法进行测定, 同时做空白试验, 分析结果见表。

样品分析结果

样品	单次测定	平均值	加 Mn (II) μ g	回收 Mn (II) μ g	回收率 %	相对标准偏差 %
湖南	570			98		
茉莉	580			102		
花茶	565	572	100	105	96~105	1.2
	570			97		
	575			96		