

催化动力学光度法测定痕量锰^①

王晓玲^② 张萍 陈燕 尚永辉

(咸阳师范学院化学与化工学院 陕西省咸阳市文林路咸阳师范学院家属楼 10A-251 712000)

摘要 研究了在 pH 10 的氨缓冲溶液中, 痕量 Mn(II) 对高碘酸钠氧化靛蓝褪色反应具有显著的催化作用, 据此建立了催化动力学光度法测定 Mn(II) 的新方法。讨论了催化体系的反应条件, 动力学参数和共存离子的影响。该催化反应为一级反应, 检出限为 6.4×10^{-11} g/mL。表观反应速率常数 $K = 5.48 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 表观活化能 E_a 为 111.9 kJ/mol。方法的线性范围为 0—4 $\mu\text{g/L}$ ($r = 0.9999$), 方法的相对标准偏差为 3.3%, 加标回收率为 96%—104%。

关键词 锰; 催化动力学光度法; 靛蓝; 高碘酸钠

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2011)04-1808-04

1 引言

锰是人体必需的微量元素之一, 它是通过食物链进入人体的, 并在人体内发挥着重要的生理生化作用, 锰的缺乏或过量均可使人致病。因此对环境、食品中锰的测定有着重要的意义^[1]。催化动力学光度法是一种动力学分析方法与光度法联用的分析技术, 方法具有操作简单、灵敏度高、分析成本低等优点, 相关研究十分活跃^[2-6]。在对锰的分析研究中, 未见利用 Mn(II) 催化高碘酸钠氧化靛蓝褪色反应测定锰的报道, 实验研究发现, 在 pH 10 的氨缓冲溶液中, 痕量 Mn(II) 对高碘酸钠氧化靛蓝褪色反应具有显著的催化作用, 该催化反应体系的灵敏度高、选择性和重复性好、反应体系稳定, 据此建立了催化动力学光度法测定 Mn(II) 的新方法。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

722s 型可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司); 501 型超级恒温器(常州国华电器有限公司); MDS-6 型温压双控微波消解/萃取仪(上海新仪微波化学科技有限公司); UPK-II-40 型优普超纯水机(成都优普实验有限公司)。

锰标准储备液: 1mg/mL, 准确称取分析纯的硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0.7690g, 用水溶解后定容至 250mL, 用时稀释成 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 锰标准工作液; 高碘酸钠溶液: 0.01mol/L; 靛蓝溶液: 1.0×10^{-3} mol/L; 氨缓冲溶液(pH=10)。实验用水为超纯水。

2.2 实验方法

取两支刻度一致的 25mL 具塞比色管, 分别加入 1.0×10^{-3} mol/L 的靛蓝溶液 3.5mL, pH 10

① 咸阳师范学院科研基金(09XS YK203)

② 联系人, 手机: (0) 13892912592; E-mail: wxll-1964@163.com

作者简介: 王晓玲(1964—), 女, 陕西省咸阳市人, 高级工程师, 本科, 主要从事分析实验及科研工作。

收稿日期: 2010-10-20; 接受日期: 2010-11-19

的氨缓冲溶液 4.0mL, 向其中一支加入适量的 $0.1\mu\text{g}/\text{mL}$ 锰标准溶液, 另一支不加(非催化反应), 再各加入 $0.01\text{mol}/\text{L}$ 高碘酸钠溶液 1.5mL, 用水稀释至 25mL, 摇匀。半启玻塞, 置于 80°C 的恒温水浴中加热 12min(秒表计时)。迅速取出, 在冰水中冷却 5min 后, 以水为参比, 用 1cm 比色皿, 在分光光度计上于 606nm 处测定吸光度值 A_0 (非催化反应) 和 A (催化反应), 计算 $\lg(A_0/A)$ 。

3 结果与讨论

3.1 吸收曲线

按照 2.2 节实验方法, 绘制吸收曲线, 如图 1 所示, 3 条曲线在 606nm 波长处均有最大吸收峰, 选择 606nm 为测定波长。曲线 1 和曲线 2 表明, 高碘酸钠使靛蓝的褪色不明显, 曲线 2 和曲线 3 表明, 当有锰存在时, 痕量锰能显著催化高碘酸钠氧化靛蓝褪色, 说明锰(II)对该反应有很强的催化作用。

3.2 实验条件的选择

3.2.1 溶液酸度的影响

实验了硫酸、硝酸、盐酸、磷酸、氨基乙酸-浓盐酸 ($\text{pH} = 0.63$)、硼砂-氢氧化钠 ($\text{pH} = 10.64$) 及氯化钾-氢氧化钠 ($\text{pH} = 13.05$) 等缓冲体系对反应的影响。结果表明, 在氨缓冲溶液 ($\text{pH} = 10$) 中催化作用最为明显, 本实验选用氨缓冲溶液 ($\text{pH} = 10$) 为反应介质。氨缓冲溶液用量在 3.0—4.5mL 时, $\lg(A_0/A)$ 值最大且稳定, 实验选用 4.0mL。

3.2.2 高碘酸钠用量的影响

按 2.2 节实验方法, 改变高碘酸钠 (NaIO_4) 的用量, 结果表明, 当 $0.01\text{mol}/\text{L}$ NaIO_4 用量在 1.3—1.5mL 时, $\lg(A_0/A)$ 值最大且稳定, 实验选用 1.5mL。

3.2.3 靛蓝用量的影响

按 2.2 节实验方法, 改变靛蓝溶液用量, 结果表明, 当 $1.0 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{L}$ 靛蓝溶液用量在 3.0—4.0mL 时, $\lg(A_0/A)$ 值最大且稳定, 实验选用 3.5mL。

3.2.4 表面活性剂及活化剂的影响

分别试验了聚乙烯醇、十六烷基三甲基溴化铵、吐温 20、司班 80、 β -环糊精、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、溴代十六烷基吡啶等表面活性剂, 0.2% 邻二氮菲、0.1% 的氨三乙酸、2,2'-联吡啶等各种活化剂对实验结果的影响。结果表明, 只有氨三乙酸对该催化反应有明显的活化作用, 其他的表面活性剂和活化剂对该反应几乎没有作用。加入活化剂氨三乙酸后 $\text{Mn}(\text{II})$ 的催化活性虽然增强, 但 $\text{Mn}(\text{II})$ 量在 $0.0\text{—}0.1\mu\text{g}/25\text{mL}$ 与 $\lg(A_0/A)$ 不呈直线关系, 故不加表面活性剂和活化剂。

3.2.5 反应温度的影响

实验发现该催化反应在 40°C 之前几乎不发生, 故可用骤冷法使反应终止, 40°C 以后, 反应速度加快, 催化和非催化反应越来越明显, 当温度在 $40\text{—}80^\circ\text{C}$ 之间时, $\lg(A_0/A)$ 与温度呈良好的线性关系, 大于 80°C 时, $\lg(A_0/A)$ 逐渐减小。实验选择反应温度为 80°C 。在 $40\text{—}80^\circ\text{C}$ 范围内, 以 $-\lg[\lg(A_0/A)]$ 对温度倒数 $1/T$ 作图得一直线, 一元回归方程为 $-\lg[\lg(A_0/A)] =$

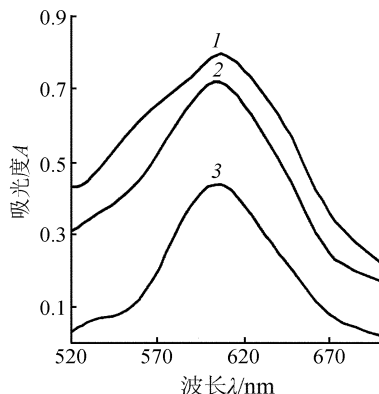


图 1 吸收曲线

1——靛蓝+ 氨缓冲溶液;
2——靛蓝+ 氨缓冲溶液+ 高碘酸钠;
3——靛蓝+ 氨缓冲溶液+ 高碘酸钠+ $0.05\mu\text{g Mn}^{2+}$ 。

5843.8X(1/T)−16.125, 相关系数为 0.9993, 据此求得反应表观活化能 $E_a=5843.8\times2.303\times8.314\text{J/mol}=111.9\text{kJ/mol}$ 。

3.2.6 加热时间的影响

固定其他反应条件, 改变加热时间进行实验, 结果表明, 当加热时间为8min时, $\lg(A_0/A)$ 最大, 且反应时间在4—8min内与 $\lg(A_0/A)$ 呈良好线性关系, 此时间范围内本催化反应可视为假一级反应, 其回归方程为: $\lg(A_0/A)=0.0325t+0.0011$, 相关系数 $r=0.9998$, 反应表观速率常数 $K=5.48\times10^{-4}\text{s}^{-1}$, 半衰期 $t_{1/2}=0.693/K=21.08\text{min}$ 。本实验选用加热反应时间为8min, 迅速取出用流水冷却5min终止反应后, 体系吸光度在1h内保持不变。

3.2.7 校准曲线及检出限

分别取不同量的0.1μg/mL 锰(II)标准溶液, 按2.2节实验方法测定吸光度值, 绘制校准曲线, 实验结果表明, 锰量在0—4μg/L范围内与 $\lg(A_0/A)$ 呈良好的线性关系, 其线性回归方程为 $\lg(A_0/A)=45.5C$, 其中C的单位为μg/mL, 相关系数为 $r=0.9999$ 。按2.2节实验方法对0.1μg/mL Mn(II)试液进行6次测定, 相对标准偏差为3.3%, 对空白进行11次测定, 标准偏差为 9.8×10^{-4} , 由空白溶液的3倍标准偏差除以校准曲线的斜率, 得出检出限为 $6.4\times10^{-11}\text{g/mL}$ 。

3.2.8 共存离子的影响

结果表明, 25mL 溶液中测定0.1μg Mn(II), 控制相对误差≤±5%时, 共存离子的允许量(μg): $\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{Ac}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NH}_4^+, \text{Ba}^{2+}, \text{F}^- (\geq 1000, \text{未做最高限}); \text{Ca}^{2+} (900); \text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+} (500); \text{Cd}^{2+} (200); \text{I}^- (200); \text{As}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ag}^+ (150); \text{Cr}^{3+} (100); \text{Sr}^{2+} (80); \text{Hg}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Bi}^{3+} (50); \text{Co}^{2+} (40)$ 。 $\text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+} (5)$ 有干扰, 加入0.3% NaF掩蔽。

3.3 样品分析

分别称取适量的各地产绞股蓝样品, 用水洗净晾干, 剪小片置烘箱中80℃烘干2h, 用粉碎机粉碎后过60目筛, 分别准确称取各种绞股蓝样品0.5g, 放入聚四氟乙烯消解罐中, 先分别加入5mL浓硝酸放置4h后, 再分别加入1mL 30%双氧水, 用微波消解仪消解, 冷却后分别转移到3个1000mL容量瓶中用水定容, 待用。取1mL该溶液, 按2.2节实验方法测定, 结果见表1。

表 1 样品中 Mn(II) 的测定结果和回收率 (n=6)

样品	样品含锰量 (μg/g)	测定值 (μg/mL)	标准 Mn ²⁺ 加入量 (μg/mL)	回收总量 (μg/mL)	回收率(%)	相对标准偏差 (%)
安康绞股蓝	46	0.023	0.05	0.072	98	2.8
广西绞股蓝	74	0.037	0.05	0.089	104	3.3
贵州绞股蓝	62	0.031	0.05	0.079	96	3.1

4 结论

在 pH=10 的氨缓冲溶液中, 痕量 Mn(II) 对高碘酸钠氧化靛蓝褪色反应具有显著的催化作用, 通过讨论最佳的反应条件, 建立了催化动力学光度法测定 Mn(II) 的新方法。用本法分别测定了我国陕西安康和广西、贵州的绞股蓝中锰的含量, 结果比较满意。

参考文献

[1] 郭岚. 环境中微量元素与人体健康[J]. 甘肃科技, 2005, (8): 12—18.
[2] 梁英. 催化动力学光度法测定茶叶中微量锰[J]. 理化检验(化学分册), 2001, 37(9): 28—30
[3] Zhou Z R. Catalytic Spectrophotometric Determination of Trace Vanadium Based on Oxidation of ArsenazoIII with Dichromate by

Using Triton X-100 to Enhance Its Effect[J]. *Food Science*, 2007, **28**(4): 256—262.

[4] 赵丽杰, 赵丽萍. 催化动力学测定痕量锰[J]. 分析试验室, 2007, **26**(5): 67—70.

[5] 宋桂兰, 任晔, 李国保. 催化动力学光度法测定锰[J]. 分析试验室, 2006, **25**(4): 54—57.

[6] 徐紫君, 周坚勇. 催化动力学光度法测定水中痕量锰[J]. 理化检验(化学分册), 2004, **40**(1): 43—44.

Determination of Trace Manganese by Catalytic Kinetic Spectrophotometry

WANG Xiao-Ling ZHANG Ping CHEN Yan SHANG Yong-Hui

(School of Chemistry & Chemical Engineering Xianyang Normal University, Xianyang, Shaanxi 712000, P.R. China)

Abstract A new method for the determination of trace manganese was developed by catalytic kinetic spectrophotometry, that was based on the catalytic action of Mn(II) on the oxidation fading reaction between indigo and NaIO₄ in NH₃-NH₄Cl buffer at pH of 10. The reaction conditions of catalytic system, kinetic parameters and effects of the coexistent ions were investigated. The catalytic reaction was pseudo first-order reaction with apparent reaction rate constant (*K*) of $5.48 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and apparent activation energy (*E_a*) of 111.9 kJ/mol. The linear was 0—4 μg/L (*r*= 0.9999), and the detection limit was $6.4 \times 10^{-11} \text{ g/mL}$ with the RSD of 3.3%, and the recoveries were in the range of 96%—104%.

Key words Manganese; Catalytic Kinetic Spectrophotometry; Indigo; Sodium Periodate

2011 年《光谱实验室》
征订启事

《光谱实验室》, 双月刊, 16 开, 每册 596 页, 发表论文约 140 篇, 单月 25 日出版。单价: 60 元/册; 年价: 360 元/卷。单篇论文平均售价(单价与发表论文篇数之比)的排序, 在 17 种科技期刊中为 7(右表), 居中。

欲订阅的读者请到当地国家邮电局(所)办理订阅手续, 邮发代号为 82-863。错过时间者, 可通过电子邮件(发到 gpsys@periodicals.net.cn)与本编辑部联系直接订阅。

《光谱实验室》编辑部

17 种科技期刊单篇论文的平均售价							
刊 名	刊期	开本	每期 页码	单价 (元)	论文 篇数	单篇论文 平均售价 (元)	单 篇 论 文 平均售价的 排 序 ^①
福建分析测试	双月	大 16	64	5	18	0.27	1
理化检验(化学分册)	月	大 16	144	15	48	0.31	2
分析科学学报	双月	大 16	124	10	30	0.33	3
分析化学	月	大 16	160	15	40	0.38	4
岩矿测试	双月	大 16	100	10	25	0.40	5
分析测试学报	月	大 16	124	12	28	0.42	6
光谱实验室	双月	16	596	60	140	0.43	7
分析试验室	月	大 16	124	18	30	0.60	8
中国激光	月	大 16	320	35	58	0.60	8
高等学校化学学报	月	大 16	188	30	40	0.75	9
冶金分析	月	大 16	80	15	19	0.79	10
质谱学报	双月	大 16	64	15	17	0.88	11
光学学报	月	大 16	216	40	40	1.00	12
化学通报	月	大 16	96	20	18	1.11	13
化学学报	半月	大 16	120	20	18	1.11	13
量子电子学报	双月	大 16	128	30	25	1.20	14
钢铁研究学报	月	大 16	64	20	15	1.33	15

① 排序越前者, 售价越低。