

催化动力学光度法测定粮食中微量锰

王 昕^①

(吉林农业工程职业技术学院 吉林省四平市 136000)

摘 要 在醋酸和醋酸钠介质中微量锰对高碘酸钾氧化亚甲蓝褪色反应具有明显的催化作用。据此建立了一种新的催化动力学测定微量锰的方法。方法线性范围为 $0.2\text{--}8.0\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出限为 $0.082\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对 $4.0\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 锰(II)测定的相对标准偏差为 1.8% ($n=5$)。应用于大米等 3 种粮食中微量锰的测定, 平均收率均大于 96% 。结果令人满意。

关键词 催化动力学; 亚甲蓝; 锰

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2009)05-1138-03

1 前言

锰是人体和动物必需的微量元素之一, 人体中的锰主要来自食物, 因此粮食中微量元素锰的测定对人体健康及环境保护具有重要现实意义。近年来用于测定锰的报道日益增多^[1-4], 但由于粮食中锰含量低, 一般光度法难以实现。经研究发现, 在醋酸和醋酸钠介质中, 微量锰对高碘酸钾氧化亚甲蓝反应具有明显的催化作用。据此建立了一种新的测定粮食中微量锰的催化动力学光度法。这种方法灵敏度高、简便实用, 测定结果令人满意。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

751G 型分光光度计(上海第三分析仪器厂); 501 型超级恒温槽(上海仕元科学器材有限公司)。锰(II)标准溶液: $1\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (贮备液)用时可稀至任意浓度; 亚甲蓝溶液: $1 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; NaF 溶液: $1\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}(\text{F}^{-})$; KIO_4 溶液: $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; HAc-NaAc 缓冲溶液: $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; KSCN 溶液: 10% 。

以上试剂为分析纯, MnSO_4 为光谱纯, 水为二次石英蒸馏水。

2.2 试验方法

取两支相同型号 25mL 的比色管, 一支加入锰(II)标准溶液(催化反应, 吸光度为 A), 另一支加入不含锰(II)标准溶液(非催化反应, 吸光度为 A_0), 依次加入 2mL HAc-NaAc、1mL NaF、2mL KIO_4 , 加适量蒸馏水, 在 80°C 水浴中加热 10min, 加入 1mL 亚甲蓝, 反应 10min; 加入 1mL KSCN, 冷却后, 加蒸馏水定容至刻度。在 625nm 波长处, 以水作参比, 用 1cm 比色皿分别测出吸光度 A 和

① 联系人, 手机: (0)13514346869; E-mail: wx6869@sohu.com; 联系地址: 吉林师范大学化学学院, 吉林省四平市铁西区海丰大路 1301 号, 邮编 136000, 收件人: 王庆伟(转王昕)

作者简介: 王昕(1964—), 女, 吉林省四平市人, 副教授, 主要从事食品分析教学科研工作。

收稿日期: 2009-03-19; 接受日期: 2009-04-13

A_0 值。并求出 $\ln(A_0/A)$ 。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

按实验方法,在 500—700nm 波长范围内扫描亚甲蓝(I)和被 KIO_4 氧化后亚甲蓝(II)吸光度。见图 1,图 1 中吸收光谱表明,亚甲蓝在 656nm 处有最大吸收,氧化物在此波长下吸收等于零,说明此方法灵敏度较高。

3.2 pH 值影响

用 HAc-NaAc 溶液调节 pH 值,按试验方法试验,结果表明:在 pH3.8—4.0 之间,锰(II)有最强催化剂效应, $\ln(A_0/A)$ 最大且稳定。所以本试验选用 pH=3.9。见图 2。

3.3 KIO_4 用量影响

选加不同量 KIO_4 按试验方法试验。结果表明当 KIO_4 浓度大于 $1.6 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,催化反应速度趋于稳定; KIO_4 用量多于 1mL 时, $\ln(A_0/A)$ 最大且平稳,所以本实验选加 KIO_4 2mL,浓度为 $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3.4 亚甲蓝用量影响

按试验方法选加不同量亚甲蓝,结果表明亚甲蓝用量大于等于 1mL 时, $\ln(A_0/A)$ 最大,所以本实验选加 1mL。

3.5 温度影响

选择不同温度按试验方法试验,结果表明:反应随温度升高而加快,温度大于等于 80°C 时, $\ln(A_0/A)$ 最大且平稳,所以本实验选择 80°C 水浴加热。

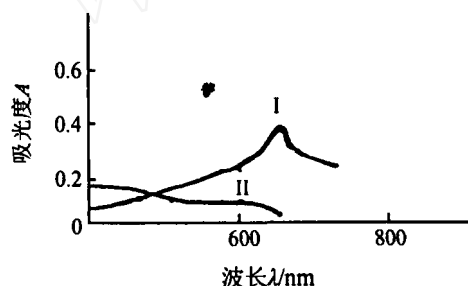


图 1 吸收光谱

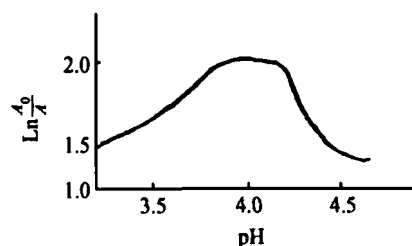


图 2 pH 值的影响

3.6 反应时间影响

按实验方法, 80°C 水浴中,反应不同时间,试验结果表明:反应速率随时间增加而增大。反应 10min 时, $\ln(A_0/A)$ 最大,所以本实验选择反应时间为 10min。

3.7 共存离子影响

按试验方法测定 $4.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 锰,以相对误差 $\leq \pm 5\%$ 为前提,下列离子不影响测定的允许量为:1mg 的 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 F^- 、 NO_3^- 、 Br^- ; 0.2mg 的 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-} 、 Cl^- 、 AsO_3^{3-} 、 Ba^{2+} ; $20 \mu\text{g}$ 的 Mg^{2+} 、 SiO_3^{2-} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 I^- ; $10 \mu\text{g}$ 的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} (Fe^{3+} 系加 NaF 掩蔽后测定结果)。可见,本法具有较好的选择性。

3.8 校准曲线

按实验方法,取不同浓度系列 Mn^{2+} ,试验测定 $\ln(A_0/A)$ 在 $0.2—8.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈良好线

性关系,检出限为 $0.082\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,线性回归方程为: $\ln(A_0/A) = 0.0532 + 1.914 \times 10^{-2}C(\text{Mn}^{2+})$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), $r=0.9991$ 。对 $4.0\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 锰(II)测定的相对标准偏差为 1.8% ($n=5$)。

3.9 粮食中微量锰测定

称取吉林省四平地区大米、小米、黄豆各 2.000g 于蒸发皿中,在 $(500-550^\circ\text{C})$ 下灰化 5h ,然后进行湿法消化处理成 100mL 溶液,按试验方法和国家标准法(原子吸收分光光度法)测定,结果于表 1。

3.10 回收实验

结果见表 2。

表 1 本法与国家标准法(原子吸收分光光度法)测定结果比较 ($n=5$)

试样	本法结果($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) (平均值)	相对标准偏差(%) (平均值)	国家标准法测定结果($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) (平均值)
大米	41.5	2.1	41.8
小米	28.3	1.3	28.5
黄豆	30.5	2.0	30.9

表 2 回收试验 ($n=5$)

样品	锰量($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	加入量(μg)	回收量($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率(%)	平均回收率(%)
大米	41.5	10.00	10.08	100.8	100.31
		20.00	20.12	100.6	
		30.00	29.86	99.53	
小米	28.3	10.00	9.82	98.2	
		20.00	19.20	96.0	
		30.00	29.24	97.46	
黄豆	30.5	10.00	10.26	100.26	100.80
		20.00	20.38	101.0	
		30.00	30.34	101.13	

参考文献

- [1] 赵宏樵. 催化光度法测定矿泉水和饮用水中痕量锰[J]. 环境化学, 1987, 6(3): 76—78.
- [2] 余煜棉. 近 90 种植物性中药中 20 种金属的测定, 现代微量元素研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987. 108.
- [3] 王春, 秦永惠. 催化动力学光度法测定水中微量锰[J]. 分析化学, 1998, 26(10): 1288.
- [4] 刘长增, 郭士城, 韩长秀. 铈试剂和高碘酸钾反应动力学测定超痕量锰[J]. 分析试验室, 2000, 19(5): 48—49.

Determination of Micro Manganese in Grain by Catalyzed Dynamics Spectrophotometry

WANG Xin

(Jilin Vocational Technology College in Agriculture Engineering, Siping, Jilin 136000, P. R. China)

Abstract A new catalytic spectrophotometry for the determination of micro manganese in foodstuff was developed based on the catalytic effect in the acetic acid and the sodium acetate medium to the high potassium iodate oxidation methylene blue discoloration. The determination range was $0.2-8.0\mu\text{g/L}$ and the detection limit is $0.082\mu\text{g/L}$ with the relative standard deviation of 1.8% ($n=5$). The method was used to determine trace manganese in foodstuff with satisfactory results.

Key words Catalyzed Dynamics; Methylene Blue; Manganese