

锰的催化动力学分析法概况^①

张振辉

江西大学化学系, 南昌, 330047

摘要 本文就催化动力学测定锰的概况作一介绍, 引用直接有关的原始文献60篇。

关键词: 锰, 催化动力学分析法, 综述。

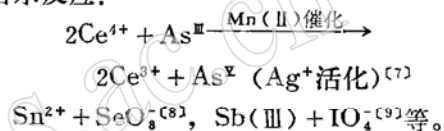
锰的光度分析法的综述已有报道, 其中也介绍了Mn(II)的催化光度法的少数体系。鉴于动力学分析法的发展和日趋成熟, 有关的综述也常见及^[1-4]。但就单个元素或元素族作专门介绍尚不多见, 已发表的仅限贵金属。本文欲就锰的催化动力学分析法概况作一归纳。

锰的动力学分析法基本上是利用Mn(II)对某些氧化还原反应的催化效应。反应中的氧化剂主要有高碘酸盐、过氧化氢、过硫酸盐和溶解氧, 少数文献报道用铈(IV)盐。还原剂除Mn(II)本身外, 尚有次亚磷酸盐(H_2PO_2^-)、As(III)、Sn(II)、Sb(III)等少数几种无机物。而绝大多数反应体系使用有机物, 其中多为有机染料。此外, 还有用草酸盐($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)、EDTA等。锰作为催化剂加入时, 毫无例外为Mn(II)。值得提及的是在许多指示反应中, 加入了活化剂, 例如邻菲罗啉(o-Phen)、2,2-联吡啶、氨三乙酸(NTA)等, 均可大幅度提高测定灵敏度。测量反应速度的方式主要是光度法(含流动注射分析光度法), 其次荧光法和化学发光法。

一、锰(II)催化无机物间的氧化还原反应

Nikolelis^[5]提出次亚磷酸盐与高碘酸盐的反应受Mn(II)催化而加速。我国分析工作者在该体系中引入NTA作活化剂, 并将

该方法付之应用^[6]。此外, 还有文献提出以下指示反应:



二、锰(II)催化有机物与高碘酸盐的指示反应

在Mn(II)的催化反应中, 高碘酸盐是使用得最多的氧化剂, 约占已报道文献的60%。使用最多有机染料是孔雀绿^[10]。若在该体系中加入活化剂NTA^[11]、o-Phen^[12], 可将检出限分别降低至 $2 \times 10^{-11} \text{g/ml}$ 和 $1.5 \times 10^{-10} \text{g/ml}$ 。对于Fe和Al的干扰, 多以氟化物消除。此方法已应用于单矿物、岩石、海洋沉积物、自来水、雨水、白酒和铝箔等样品中痕量Mn的测定。

这类指示反应所使用的其它有机化合物有: 二乙氨基苯^[13]、对乙氧基苯胺^[14]、联邻甲氧基苯胺^[15]、对甲氧基苯胺^[16]、o-Phen (KI存在)^[17]、百里酚蓝^[18]、乙酰丙酮^[19]、乙醇胺^[20]、对-品红无色母体^[21]及该体系加入NTA、对氨基苯磺酸^[22]、N,N-二乙基苯胺^[23]、次甲基绿^[24]、甲基紫^[25]、二甲苯蓝FF(o-Phen活化)^[26]、二甲酚橙(o-Phen活化)^[27]、溴酚蓝(o-Phen活化)^[28]、亮绿SF^[29]等。上述反应的灵敏度

① 国家自然科学基金资助课题内容之一。

一般均能达到 10^{-9} — 10^{-10} g/ml, 有的达到 10^{-11} g/ml^[22~25, 27, 29]。应用的测定对象也比较广泛, 包括工业品、化学试剂、水、饮料、食品、矿石等。

三、锰(II)催化有机物与过氧化氢的反应

过氧化氢是仅次于高碘酸盐使用较多的氧化剂。这类反应使用的有机化合物也很多, 已报道的有: 靛红(乙烯二胺存在^[30]、*o*-Phen存在^[31])、茜素 S^[32]、蒽醌^[33]、*o*-Phen^[34]、酸性蓝(C. I. 45)^[35]、H-酸^[36]、荧光试镁灵^[37]、水杨醛脲^[38]、靛蓝^[39]、偶氮玉红 S (二蓝光酸性红)^[40]、钛试剂^[41]、邻联茴香胺 (*o*-Phen 和钛试剂存在)^[42]、水杨脲基肼^[43]、邻苯三酚红 (2,2-联吡啶活化)^[44]、3-(2-羟基偶氮)吡啶-2,6-二醇^[45]、铬蓝黑 R^[46]、酸性铬蓝 K^[47]、钙红 [2-(2'-羟基-3'-羧基萘基偶氮)萘酚-4-磺酸钠盐]^[48]等。这类反应的灵敏度与高碘酸盐作氧化剂的反应相当, 应用范围也颇广。

四、锰(II)催化有机物与溶解氧的指示反应

利用溶解氧或自动氧化的指示反应相对较少。Grases等^[49]提出了琥珀酰亚胺二脲的自动氧化反应, 反应产物的最大吸收分别位于695和310 nm, 测定范围为0.2—12 μg/L,

已用于分析试剂中锰的测定。俞汝勤等^[50]以 Mn(II) 催化氨溶液中溶解氧氧化1,5-二(2-羟基-5-氯苯基)-3-氨基甲脒, 可测定 1×10^{-8} — 3×10^{-7} mol/L 的 Mn(II), 已用于天然水。Nakono 等^[51]提出了用溶解氧氧化 N,N'-二甲基苯胺和3-甲基-2-苯并噻唑啉-2-酮脲的偶合反应, 并以 *o*-Phen 作活化剂, 在590 nm 处测量吸光度。此外, 还有邻羟基苯基硫脲的自动氧化反应 (乙二胺可提高灵敏度)^[52], 在 pH 9.9 的碱性介质中, Mn(II) 催化铬黑 T 溶液由蓝色转为黄色, 在611 nm 处测量吸光度, 其降低程度与 0—10 ng/ml Mn(II) 成正比, 灵敏度为 1.07×10^{-11} g/ml^[53]。

五、锰(II)催化氧化还原反应的其它方法

除上述四种类型反应外, 还有一类较为简单的指示反应, 例如 Mn(II) 催化草酸盐与高锰酸根的反应^[54]和 EDTA 与重铬酸盐的反应^[55]等。它们同样被用来测定痕量锰。

六、锰(II)催化流动注射分析

自1975年 Ruzicka 等提出流动注射分析后, 已得到长足的发展, 国内外均有综述发表。此技术应用于锰的动力学分析亦见报道, 所利用的指示反应仍是氧化还原反应。例如光儿茶酸与过氧化氢反应^[56], 在480 nm 处

表 Mn(II) 的若干催化荧光法和催化化学发光法

体系或试剂	$\lambda_{\text{激发}}$ (nm)	$\lambda_{\text{测量}}$ (nm)	检测限或测定范围	应用范围	文献
水杨醛硫代缩氨基脲 + H ₂ O ₂ (碱性介质)	365	440	$(2-9) \times 10^{-9}$ g/ml		[59]
同上	390	450	10^{-10} g 级	葡萄酒、白兰地酒	[60]
吡哆醛, 2-吡啶脲 + H ₂ O ₂ (碱性介质)	355	425		乳制品、大麦糖	[61]
染料素空气氧化 (碱性介质)			7×10^{-8} g/ml		[62]
鲁米诺 + H ₂ O ₂ (pH 8.7)		425 nm 发光	10^{-9} g/ml		[63]
鲁米诺 + IO ₄ ⁻		425 nm 发光	10^{-9} — 10^{-6} g/ml 8×10^{-12} g/ml 10^{-11} — 10^{-7} g/ml	井水、人发	[64]

测定,检出限为 10^{-9} g/ml,测定范围为0—40ng/ml。又如,利用文献〔49〕的反应(在695nm)结合流动注射技术的方法已应用于化学品、咖啡、稻米中锰的测定〔57〕。再如,文献〔22〕的体系亦被引入流动注射分析,在475nm处可检测0.1—0.4 ng/ml的Mn(II)〔58〕。实际上,流动注射分析用于催化光度法将有利于测定的速度和精密度的提高。

七、锰(II)催化荧光法和催化化学发光法

荧光法已有许多专著和评论,发光法也有评论发表。本节仅就有关锰的催化荧光法和催化化学发光法作一简介。见上表。

参 考 文 献

- 〔1〕 Greinke, R. A., Mark, H. B., Jr., *Anal. Chem.*, 48, 87R, 1976. 50, 70R, 1978.
- 〔2〕 陈四箴,《分析化学》, 6(1), 42, 1978.
- 〔3〕 Mottola, H. A., Mark, H. B., Jr., *Anal. Chem.*, 52, 31R, 1980. 54, 62R, 1982. 56, 96R, 1984. 58, 264R, 1986. 60, 131R, 1988.
- 〔4〕 阮大文,《化学通报》, 4(9), 67, 1986.
- 〔5〕 Nikolelis, D. P., *Analyst (London)*, 102, 591, 1977.
- 〔6〕 王尊本, 郑朱梓,《分析化学》, 14(5), 467, 1986.
- 〔7〕 Guillaud, G. G., McCurdy, W. H., Jr., *Anal. Chem.*, 32, 647, 1960.
- 〔8〕 Лазарев, А. И., *ЖАХ.*, 22, 1836, 1967.
- 〔9〕 Nikolelis, D. P., Podjiioannou, T. P., *Anal. Chem.*, 50, 205, 1978.
- 〔10〕 Mottola, H. A., Harrison, C. R., *Talanta*, 18, 683, 1971.
- 〔11〕 王尊本, 郑朱梓, 胡晓蕾,《分析化学》, 15(2), 145, 1987.
- 〔12〕 贺光楣, 邓慧姑, 沈清,《安徽大学学报(自然科学版)》, (1), 67, 1989.
- 〔13〕 Hadjiioannou, T. P., et al., *Mikrochim. Acta*, 1215, 1969.
- 〔14〕 Долманова, И. Ф., *ИДр., ЖАХ.*, 25, 2146, 1970.
- 〔15〕 Алексеева, И. И., *ИДр., ЖАХ.*, 26, 1786, 1971.
- 〔16〕 Долманова, И. Ф., *ИДр., ЖАХ.*, 28, 112, 1973.
- 〔17〕 Гигиняну, Я. Д., *ИДр., ЖАХ.*, 28, 2206, 1973.
- 〔18〕 Bartkus, P., et al., *A. A.*, 31, 4B185, 1976.
- 〔19〕 Efstathiou, C. E., Hadjiioannou, T. P., *Talanta*, 24, 270, 1977.
- 〔20〕 Efstathiou, C. E., Hadjiioannou, T. P., *Anal. Chim. Acta*, 49, 414, 1977.
- 〔21〕 Kreingol'd, S. U., Sosenkov, L. I., Nelen, I., *C. A.*, 93, 17886b, 1980.
- 〔22〕 Alexiev, A. A., Mutaftchiev, K. L., *Mikrochim. Acta*, 115, 1985.
- 〔23〕 Hirayama, K., Unochara, N., *Bunseki Kagaku*, 33, E517, 1984.
- 〔24〕 Hernandez-Cordoba, M., Vinas, P., Sanchez-Padreno, C. *Talanta*, 33, 135, 1986.
- 〔25〕 张振辉, 刘京平,《地质实验室》, 3(2), 88, 1987.
- 〔26〕 杨志斌, 黄岚, 邵野牧,《高等学校化学学报》, 9(1), 82, 1988.
- 〔27〕 郑肇生, 郑庆美,《化学试剂》, 10(2), 75, 1988.
- 〔28〕 张志琪, 李百禄,《分析化学》, 16(4), 334, 1988.
- 〔29〕 郑肇生, 黄国平,《福州大学学报(自然科学版)》, 16(2), 116, 1988.
- 〔30〕 Ясинскене, Э. И., *ИДр., ЖАХ.*, 23, 1622, 1968.
- 〔31〕 Сычев, А. Я., *ИДр., ЖАХ.*, 24, 1842, 1967.
- 〔32〕 Janjic, T. J., Milovanovic, G., Celap, M., *Anal. Chem.*, 42, 27, 1970.
- 〔33〕 Abe, S., et al., *Bunseki Kagaku*, 23, 1326, 1974.
- 〔34〕 Панталер, Р. П., *ИДр., ЖАХ.*, 30, 1584, 1975.
- 〔35〕 Abe, S., et al., *Anal. Chim. Acta*, 80, 135, 1975.
- 〔36〕 Martsocha, V. I., Kreingol'd, S., Soina, I. L., *Metody Anal. Lyumin. Mater. Vesh-*

- chesty Osoboi Chist., 32, 29, 1976.
- [37] Sychev, A. Ya., Isak, V. G., Zh. Anal. Chim., 33, 1351, 1978.
- [38] 张振辉, 刘宇峰, 吴洪喜, 《分析化学》, 7(3), 165, 1979.
- [39] Sychev, A. Ya., Isak, V. G., C. A., 92, 68967a, 1980.
- [40] Milovanovic, G. A., Trifkovic, L., Janjic, T., J. Buit. Soc. Chim. Beograd. 46, 285, 1981.
- [41] Otto, M., Wemer, G., Anal. Chim. Acta, 147, 255, 1983.
- [42] Ushakova, N. M., Dolmanova, I. F., 《分析化学文摘》, 5B 162, 1989.
- [43] Salinas, F., Berzas-Nevado, J. J., Valiente, P., Talanta, 34, 321, 1987.
- [44] 陈国树, 《分析化学》, 15(10), 920, 1987.
- [45] Tarin, P., Blanco, M., Analyst (London), 113, 433, 1988.
- [46] 张振辉, 《化学试剂》, 11(1), 4, 1989.
- [47] 张振辉, 张改兰, 《岩矿测试》, 8(1), 13, 1989.
- [48] 张振辉, 刘锦云, 熊琍琍, 《化学学报》, 47(8), 808, 1989.
- [49] Grases, F., Forteza, R., March, J. G., Cerda, V., Anal. Chim. Acta, 155, 299, 1983.
- [50] 俞汝勤, 曾鸽鸣, 林润国, 《化学学报》, 41(10), 960, 1983.
- [51] Nakano, S., Ohta, A., Kawashima, T., Mikrochim. Acta, II, 273, 1985.
- [52] Rao, S. J., Raddy, Y. K., Proc. Indian. Acad. Sci (Chem. Sci.), 95, 557, 1985.
- [53] 李长华, 李镇, 《分析化学》, 14(9), 682, 1986.
- [54] Бабкин, М. П., ЖАХ., 17, 256, 1962.
- [55] Arias, J. J., Quim. Anal., 28, 184, 1974.
- [56] 山根兵, 野沢保彦, 分析化学(日), 33, 652, 1984.
- [57] MasPOCH, S., Blanco, M., Cerda, V., Analyst (London), 111, 69, 1986.
- [58] Kolotyrkina, I. Ya., et al., 《分析化学文摘》, 10H57, 1989.
- [59] Moreno, A., Silva, M., Perez-Bendito, D., Valcarcel, M., Talanta, 30, 107, 1983.
- [60] Perez-Bendito, D., Peinado, J., Valcarcel, M., Analyst (London), 109, 1297, 1984.
- [61] Rubio, S., Gomez-Hens, A., Valcarcel, M., Analyst (London), 109, 717, 1984.
- [62] Lopez-Benet, F. J., Hernandez-Hernandez, F., Medina-Escriche, J., Merin Saez, R., Analyst (London), 111, 1325, 1986.
- [63] 郑朱梓, 王尊本, 《分析化学》, 13(7), 510, 1985.
- [64] 耿征, 张志琪, 边六交, 《高等学校化学学报》, 9(11), 1114, 1988.

〈收稿日期: 1990年4月2日〉

Catalytic Kinetic Analytical Methods for Manganese Determination

Zhang Zhenhui

(Department of Chemistry, Jiangxi University, Nanchang, 330047)

A review is presented for the determination of manganese by catalytic kinetic methods, with 60 references.

Key words: manganese determination, catalytic kinetic analysis, review