

吸光光度间接法测定痕量锰

黄典文[●] 张朝亮

广东工业大学化工系 广州 510090

摘要 在酸性介质中,过量Fe(II)存在下,Mn(VII)被完全还原为Mn(II),余下的Fe(II)与邻二氮菲生成桔红色的络合物,溶液的颜色随Mn(VII)量的增加而呈线性降低,借此建立了吸光光度间接测定Mn的方法,提高了灵敏度。在510 nm处测量,其表观摩尔吸光系数为 $4.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,Mn(VII)的质量浓度在0~0.8 mg/L时服从比尔定律。方法用于测定一些岩石中的Mn时,获得了满意的结果。

关键词 锰 吸光光度法 岩石

吸光光度法测定Mn已有专著报道^[1]。常用于测定Mn的吸光光度法是高锰酸盐法,灵敏度较高的有PAN法^[2]、5-Br-PADAP法^[3]等。

本文研究了以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化Mn(II)至Mn(VII)后,用过量的Fe(II)还原Mn(VII),利用余下的Fe(II)与邻二氮菲生成有色络合物间接测定Mn。由于1摩尔 MnO_4^- 能与5摩尔的Fe(II)反应,较少量的 MnO_4^- 就能使络合物的颜色有明显的消退,因而获得了较高的灵敏度, ϵ 值达 $4.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,是高锰酸钾法的近20倍,而且也具有较好的选择性。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

721型分光光度计(上海第三分析仪器厂)。

邻二氮菲溶液 ρ 为1.5 g/L的水溶液;HAc-NaAc缓冲溶液(pH 4.6)。

Fe(II)溶液 用 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制100 mg/L Fe(II)的储备溶液,

0.1 mol/L H_2SO_4 介质,用时稀至20 mg/L Fe(II)。

KMnO_4 标准溶液 称取分析纯 KMnO_4 配制,用基准 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定。用时稀释成10 mg/L Mn的工作溶液。

1.2 实验方法

吸取含Mn量为20.00 μg 的 KMnO_4 标准溶液于25 mL容量瓶中,加入5.50 mL 20 mg/L Fe(II)溶液,摇匀。加入5.0 mL pH 4.6的HAc-NaAc缓冲溶液和3.0 mL 1.5 g/L的邻二氮菲溶液,用水稀至刻度,摇匀。同时做一试剂空白,然后均以水为参比,用1 cm比色皿,在721型分光光度计上于波长510 nm处测量吸光度。可得试剂空白与含Mn溶液的吸光度差值 ΔA 。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

按实验方法显色,在不同波长下测量吸光度并绘制吸收曲线如图1。可见,吸收曲线变化与Mn(VII)量相关。可在510 nm处测定吸光度确定Mn量。

2.2 显色条件的选择

● 黄典文 男,副教授,分析化学专业。

实验结果表明, 溶液中的 pH 值为 2.0~6.0 时测得的吸光度差值 ΔA 最大且不变。本文选择 pH 4.6 的 HAc-NaAc 缓冲溶液 5.0 mL 控制溶液的酸度。

按照实验方法, 改变质量浓度 ρ 为 20 mg/L 的 Fe(II) 溶液的加入量。结果表明, 当 Fe(II) 溶液的用量在 5.25~5.75 mL 时, 吸光度差值 ΔA 最大且基本保持不变。本文选用 5.50 mL。

改变 ρ 为 1.5 g/L 邻二氮菲溶液的用量, 按实验方法测定吸光度差值 ΔA 。当邻二氮菲用量大于 1.5 mL 时, 测得的吸光度差值 ΔA 最大且保持稳定, 本方法选用 3.0 mL。

在确定的实验条件下, 改变反应温度进行试验。结果表明, 在 10~60℃ 时测得的吸光度差值 ΔA 基本上保持稳定, 大于 60℃ 时吸光度差值略有下降, 本方法在室温下进行。

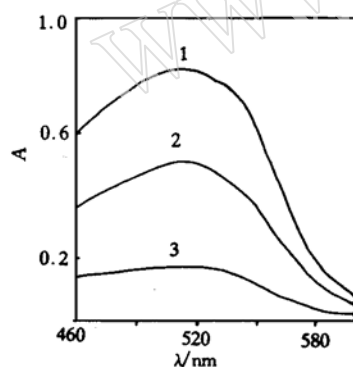


图1 吸收曲线

- 1—试剂空白, 以水为参比;
2—10 μg Mn(VII), 以水为参比;
3—20 μg Mn(VII), 以水为参比。

2.3 有色络合物的稳定性

按实验方法加入各种试剂并混匀后, 有色络合物的吸光度即达最大值, 并且至少在 24 h 内保持稳定。

2.4 比尔定律适用范围及方法灵敏度

按实验方法绘制工作曲线, 结果表明,

Mn(VII) 的质量浓度在 0~0.8 mg/L 时符合比尔定律。由工作曲线计算得表观摩尔吸光系数达 $4.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.5 共存离子的影响

在 25 mL 的体积中, 对 20 μg Mn(VII) 进行测定, 相对误差不大于 5% 的前提下, 各种共存离子的允许量 (mg) 如下: Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ > 100, B(III) 22.5, Cd^{2+} 10.4, Ca^{2+} 7.4, Sr^{2+} 6.5, Al^{3+} 5.26, Mg^{2+} 4.50, Zn^{2+} 3.52, Bi^{3+} 2.50, As(V) 2.45, V(V) 2.00, Cu^{2+} 1.22, Ba^{2+} 0.89, Pb^{2+} 0.69, W(VI) 0.55, Co^{2+} 0.13, Ni^{2+} 0.12, Ag^{2+} 0.11, Mo(VI) 0.03。

Ce(IV) 和 Cr(VI) 对测定有干扰, 但一般矿样中 Ce 的存在可能性小, 而 Cr 可在预处理过程中通过生成易挥发的氯化铬酰除去。

表1 样品分析结果 $w(\text{Mn}) / 10^{-2}$

试样	原含量①	本法测定值		RSD(%)
		单次测定值	平均值	
石英斑岩 94#	0.02	0.0198	0.0192	1.66
		0.0190	0.0194	
		0.0198	0.0194	
花岗岩 97#	0.04	0.0394	0.0399	0.74
		0.0391	0.0393	
		0.0392	0.0392	
长斑岩 98#	0.21	0.2086	0.2077	0.47
		0.2077	0.2082	
		0.2090	0.2062	

① 广东省冶金地质研究所分析结果。

3 样品分析

准确称取 0.1000~0.9000 g 矿样于 100 mL 烧杯中, 用少量水润湿, 加入 4 mL 浓 HNO_3 , 5 mL 9 mol/L H_2SO_4 , 盖上表皿, 于电炉上加热至冒大量白烟。若溶液呈棕黑色, 再加入 HNO_3 , 并再加热至冒浓白烟, 直至残渣发白为止。取下冷却后, 用蒸馏水吹洗杯壁及表面皿, 然后加入 0.01 mol/L AgNO_3 溶液 1.0 mL, 150 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 5.0

mL, 加热至沸保持 5~6 min, 取下冷却后, 移入 50 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

吸取上述部分清液于 25 mL 容量瓶中, 加入 5.5 mL 20 mg/L Fe(II) 溶液, 以下按实验方法测定消褪的吸光度差值 ΔA 。

分析结果见表 1。

4 参考文献

- 1 张孙玮, 吴水生, 刘绍璞. 有机试剂在分析化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1983. 208.
- 2 Z. 马钦柯 著, 丘星初 译. 痕量元素的分光光度测定. 赣南: 江西省赣州地区农业科学研究所, 1983. 47.
- 3 艾有年, 阎立荣. 环境监测新方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 228.

(收稿日期: 1995-08-08, 修回日期: 1996-02-05)

Indirect Spectrophotometric Determination of Trace Manganese

Huang Dianwen, Zhang Chaoliang

(Department of Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510090)

In the presence of excess Fe(II) and in acid medium, Mn(VII) is reduced completely to Mn(II). The remaining Fe(II) reacts with 1-10-phenanthroline and forms an orange-red complex in HAc-NaAc (pH 4.6). The chromogenic reaction is inversely proportional to the amount of manganese. The maximum absorption is at 510 nm and apparent molar absorptivity is $4.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed in a range of 0~0.8 mg/L for manganese(VII). The method has been satisfactorily applied to the determination of trace manganese in rocks.

Key words: manganese, spectrophotometric method, rock

欢迎订阅《湿法冶金》

《湿法冶金》(季刊)为湿法冶金技术综合性刊物。主要刊登国内外有关有色、稀有、稀土和贵金属的选冶工艺、湿法冶金单元过程、设备、材料、萃取剂、离子交换树脂、絮凝剂、自动控制、仪器仪表、综合利用、三废治理、环境保护、分析方法等方面的新进展、科技成果和先进技术。此外,还报道有关科技简讯、文献综述等。

《湿法冶金》可供从事金属选矿、湿法冶金、化学化工、稀有、稀土和有色金属的综合回收、分析测试 and 环境保护等科研、设计、生产人员及大专院校有关专业师生参阅。

《湿法冶金》创刊于 1982 年,刊号 CN 11-3012/TF,由核工业北京化工冶金研究院《湿法冶金》编辑部出版、发行。本刊为季刊,每期 72~76 页,1997 年定价 3.00 元/期。凡欲订阅单位和个人请直接与编辑部联系索取订单。

地址:北京 234 信箱《湿法冶金》编辑部,邮政编码:101149,电话:(010) 65762996-4348。