

水中微量锌和锰联合测定的 PAN-OP 分光光度法

吴绍祖 方文焕 蔡炯毅* 黄建成

(应用化学系)

摘 要

本文提出用PAN-OP分光光度法直接测定水中微量锌和锰。不需要分离和富集,加入掩蔽剂可消除干扰离子,方法简单方便。在本显色反应中表面活性剂OP的主要作用是增溶作用。增敏作用不明显,水中微量锌和锰的测定结果与阳极溶出伏安法的结果相吻合。

吴诚等^[1]和王心华^[2]用非离子表面活性剂存在下PAN与锌的反应测定合金和地质样品中的锌。水中微量锌的测定曾用双硫脲分光光度法^[3],虽该法灵敏度高些,但需用分离操作,步骤麻烦些。本文采用PAN-OP与锌和锰的显色反应联合测定饮用水微量锌和锰,用铜试剂-丁二酮肟-柠檬酸钠-六偏磷酸钠混合掩蔽剂掩蔽,以消除共存的干扰离子,不需要分离,可直接测定水样,方法简便,容易掌握。水中微量锌的测定结果与阳极溶出伏安法测定结果进行对照,结果令人满意,测定的波长均用552nm,摩尔消光系数均为 $5.07 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

实 验 部 分

一、主要仪器和试剂

1) 721型分光光度计(上海第三分析仪器厂)。2) PHS-2型酸度计(上海第二分析仪器厂)。3) 锌和锰标准溶液($5 \mu\text{g}/\text{ml}$):用盐酸溶解氧化锌或锰配制。4) 缓冲溶液 $\text{pH}9.7$:称硝酸铵44.8克,加65.0毫升浓氨水,用蒸馏水定容500毫升,即得 $\text{pH}9.7$ 氨性缓冲溶液。5) PAN(0.05%)乙醇溶液。6) OP(10%)水溶液。7) 铜试剂(2%)水溶液。8) 丁二酮肟(1%)乙醇溶液。9) 柠檬酸钠(5%)水溶液。10) 六偏磷酸钠(10%)水溶液。用作干扰试验的金属离子多为氯化物或硝酸盐,所用化学试剂均为分析纯。

本文1985年2月28日收到。

*蔡炯毅、黄建成是应用化学系84届毕业生。

二、试验方法

分别取锌或锰 $5\mu\text{g}$ 于 25ml 容量瓶中, 加水约至 10ml , 加入 $\text{pH}9.7$ 氨性缓冲溶液 2ml , OP(10%) 水溶液 2ml 及 PAN(0.05%) 乙醇溶液 2ml , 加蒸馏水稀至刻度, 摇匀。

以试剂空白溶液为参比溶液, 用 3cm 比色皿在 552nm 波长读测吸光度。

结果与讨论

一、显色体系和反应条件的选择

1. 增溶剂的选择:

取非离子表面活性剂 OP 和 tween-80、阳离子表面活性剂溴化十六烷基三甲铵 (CTAB), 阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠和油酸钠, 均按试验方法进行显色, 分别测量在各自的最大吸收波长下的吸光度, 并算出其摩尔消光系数列于表 1, 结果表明这些乳化剂均可把螯合

表 1 几种增溶剂的比较

增溶剂	OP (10%) 2ml	tween-80 (10%) 1ml	CTAB 饱和水溶液 2ml	十二烷基磺酸钠 (5%) 2ml	油酸钠 (10%) 1ml
最大吸收波长 nm	552	552	554	550	554
吸光度 A	0.465	0.450	0.355	0.288	0.276
摩尔吸光系数 ϵ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	5.07×10^4	4.90×10^4	3.87×10^4	3.14×10^4	3.01×10^4
比吸光度 a $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	0.775	0.729	0.592	0.480	0.460
Sendell 灵敏度 指数(s) $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	0.00129	0.00134	0.00170	0.00208	0.00217

物溶解于水, 而且它们的最大吸收波长极相近, 主要由显色剂与锌离子反应生成的螯合物决定的。同时可以看出采用 OP 作增溶剂灵敏度最高, tween-80 次之, 故选用 OP 作增溶剂。

2. 显色反应条件:

①酸度对显色的影响: 我们在不同 pH 值的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 缓冲溶液中按上述的试验方法进行试验, 找出其反应的最佳酸度条件为锌 $\text{pH}7.8\sim 10.3$, 锰 $\text{pH}8.6\sim 10.2$ 。结果如图 1 所示。故在以后的实验中选用 $\text{pH}9.7$ 的缓冲溶液。发现缓冲溶液在显色反应前后, 其酸度改变 $\Delta\text{pH}\approx 0.1$ 左右。

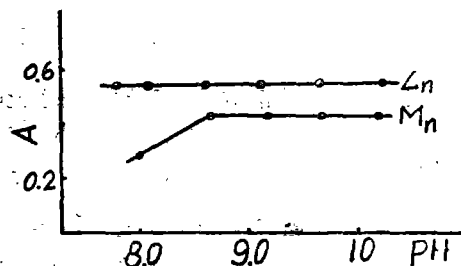


图 1 酸度的影响

(2)缓冲溶液的用量:结果表明对于锌 $\text{pH} 9.7$ 缓冲溶液加入量在 $1 \sim 4\text{ml}$ 内吸光度不变,但不能超过 4ml ,否则抑制锌的显色使吸光度下降。对于锰缓冲加入量在 $1 \sim 6\text{ml}$ 内吸光度不变,但不超过 6ml ,故本法选用 2ml 缓冲溶液,

(3)OP(10%)水溶液用量:OP的加入在 1ml 以上就可以达到增溶效果。OP加入量在 $1 \sim 4\text{ml}$ 内吸光度不变。故本法选用 2ml OP(10%)。

(4)显色剂 PAN(0.05%)乙醇溶液的用量:结果表明 PAN加入量在 $0.5 \sim 3\text{ml}$ 范围内其吸光度无变化。故采用 2ml 。PAN用量不宜过多,否则将使颜色加深,且相应需用较多量的乳化剂使之溶解。

(5)螯合物的稳定性实验:在本法所用的工作条件下,锌和锰与 PAN的反应可立即完成, Zn-PAN 在二小时内其吸光度不变。 Mn(II)-PAN 100 分钟内其吸收光度不变。

二、非离子表面活性剂 OP 的作用机理

为了探讨 OP 在本体系中的作用机理,我们特绘制了下列四种溶液的吸收曲线:

(I) PAN-乙醇水溶液; (II) PAN-OP-乙醇水溶液; (III) PAN-Zn-乙醇水溶液;
(IV) PAN-Zn-OP-乙醇水溶液。

由图 2 可看出曲线 I 和曲线 II 相类似,曲线 III 和曲线 IV 几乎相互重叠。鉴于这实验现象似乎可说明在本体系中 OP 的主要作用是增溶,即胶束增溶作用。

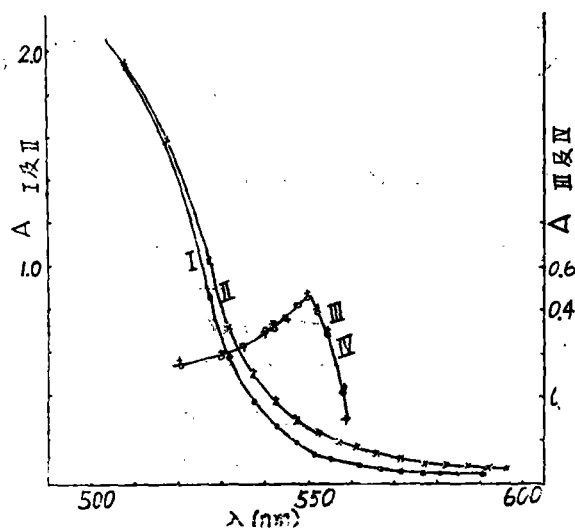


图 2 吸收曲线

I - PAN + 乙醇水溶液/乙醇水溶液参比; II - PAN + OP + 乙醇水溶液/OP + 乙醇水溶液参比;
III - Zn + PAN + 乙醇水溶液/PAN + 乙醇水溶液参比; IV - Zn + PAN + OP + 乙醇水溶液
/PAN + OP + 乙醇水溶液参比;

三、共存金属离子的干扰及其消除

把水中可能共存的、并能与 PAN 反应的几种金属离子分别加到含有锌的溶液中,按上述试验方法考察其干扰情况,见表 2。

表 2 共存离子对锌量测定的干扰情况

外加离子	外加离子加入量 (μg)	吸光度 A	测得锌量 (μg)	误差
	5	0.148*		
Fe^{3+}	50	0.148	5.00	0
Al^{3+}	100	0.149	5.00	0
Ca^{2+}	100	0.148	5.00	0
Mg^{2+}	100	0.148	5.00	0
Si (IV)	100	0.148	5.00	0
Ni^{2+}	10	0.375	12.4	+7.4
Co^{2+}	10	0.222	6.3	+1.3
Pb^{2+}	10	0.160	5.4	+0.4
Cu^{2+}	10	0.366	12.1	+7.1
Cd^{2+}	10	0.302	9.9	+4.9
Mn^{2+}	10	0.431	14.6	+9.6

* 取锌 5.00 μg /试剂空白为参比, 1cm 比色皿时的吸光度。

从表 2 可以看出, $\leq 50\mu\text{g Fe}^{3+}$ 、 $\leq 100\mu\text{g Al}^{3+}$ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Si(IV) 不干扰锌量的测定, 而 $10\mu\text{g Mn}^{2+}$ 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 均干扰锌量的测定。为了消除这些离子干扰, 本文采用加入掩蔽剂的办法予以消除。几种掩蔽剂与上述干扰离子及锌和锰的作用列于表 3

表 3 掩蔽剂的掩蔽情况

掩蔽剂及用量	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}
丁二酮肟 1%2ml	-	±	-	-	+	+	-
铜试剂 1%2ml	+	+	-	+	±	+	-
柠檬酸钠5%1ml 六偏磷酸钠10% 1ml		+	-				+

注: “+”表示完全掩蔽; “-”表示不掩蔽; “±”表示只能部分掩蔽。

表 3 表明各掩蔽剂对 25 毫升中含有 $10\mu\text{g}$ 干扰离子的掩蔽作用(锌和锰分别为 10 和 $4\mu\text{g}$)。实验结果表明, 我们采用丁二酮肟-铜试剂-柠檬酸钠-六偏磷酸钠组成混合掩蔽体系溶液协同掩蔽。表 3 中所列的七个离子, 只有锌离子不被掩蔽, 其他六个离子都被掩蔽。

因此采用这一混合掩蔽体系溶液可在这七个离子共存情况下, 单独测定锌量。

下面我们试图用回收率实验来进一步考察混合掩蔽体系溶液的掩蔽效果。实验结果列于表4和表5。结果表明, 不论是单个离子还是多种离子与锌共存时均能用这一掩蔽体系溶液完全掩蔽其干扰离子, 达到消除干扰之目的, 锌的回收率令人满意。

表 4 单个干扰离子与锌离子共存时锌的回收情况

干扰离子	加入量 (μg)	加入锌量 (μg)	测量锌量 (μg)	回收率 (%)	掩 蔽 剂
Cu^{2+}	10	5.00	5.05	101	铜试剂 1%2ml
Pb^{2+}	10	5.00	5.00	100	同 上
Cd^{2+}	10	5.00	5.00	100	同 上
Co^{2+}	10	5.00	5.05	101	同 上
Pb^{2+}	50	5.00	4.95	99	同 上
Co^{2+}	10	2.00	2.00	100	丁二酮肟 1%1ml
Ni^{2+}	10	2.00	2.00	100	同 上
Ni^{2+}	10	5.00	5.00	100	同 上
Ni^{2+}	25	5.00	5.00	100	同 上
Mn^{2+}	4	5.00	5.05	101	柠檬酸钠 5%1ml 六偏磷酸钠 10%1ml

表 5 混合干扰离子与锌离子共存时锌的回收情况

干扰离子加入量 (μg)	加入锌量 (μg)	测得锌量 (μg)	回收率 (%)	掩 蔽 剂
Cu 10 Pb 10 Cd 10 Co 10	5.00	5.00	100	铜 试 剂 1%2ml
Co 10 Ni 10	5.00	4.95	99	丁二酮肟 1%1ml
Cu 10 Pb 10 Cd 10 Co 10 Ni 10 Mn 4	5.00	5.10	102	铜 试 剂 1%2ml 丁 二 酮 肟 1%1ml 柠 檬 酸 钠 5%1ml 六 偏 磷 酸 钠 10%1ml

四、样品分析

1. 分析方法:

(1) 检量线的绘制:

于七只 25 毫升容量瓶中分别加入锌标准溶液 $[1\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}-\text{Zn}]$ 0.00、1.00、2.00、3.00、5.00、7.00 及 10.00ml, 各加水补足体积约为 10.00ml、分别依次加入缓冲溶液 2ml, OP(10%)

水溶液 2ml 及 PAN 0.05%) 2ml, 加水至刻度、摇匀。用 3cm 和 5cm 比色皿, 以试剂空白溶液为参比溶液, 在 552nm 波长处读测各试液的吸光度 A 。以吸光度 A 为纵坐标, 锌浓度为横坐标(25 毫升溶液中锌量)绘制锌的检量线如图 3 所示。

锰的检量线绘制方法与锌相同。其检量线如图 4 所示。

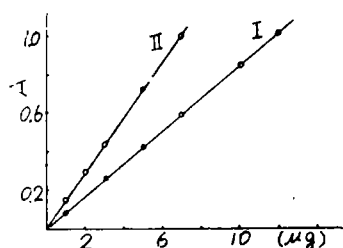


图 3 Zn 的检量线
I - 比色皿为 3cm;
II - 比色皿为 5cm

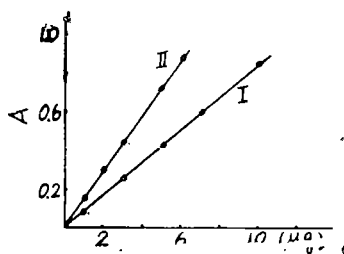


图 4 Mn 的检量线
I - 比色皿为 3cm;
II - 比色皿为 5cm

(2) 锌和锰联合测定的操作方法: 取水样 10.00ml 于 25 毫升容量瓶中, 加入混合掩蔽剂: 铜试剂(1%) 2ml、丁二酮肟(1%) 1ml、柠檬酸钠(5%) 1ml、六偏磷酸钠(10%) 1ml、以下的操作同检量线的绘制。由此测得锌的吸光度 $A_{(Zn)}$, 求算锌的含量。

另取一份水样 10.00ml 于 25 毫升容量瓶中, 加入如下掩蔽剂: 铜试剂(1%) 2ml、丁二酮肟(1%) 1ml, 以下操作同检量线绘制。测其锌和锰的吸光度之和 $A_{(Mn+Zn)}$, 则锰的吸光度为: $A_{Mn} = A_{(Mn+Zn)} - A_{Zn}$, 再从锰的检量线上查得锰量, 求算锰的含量。

2. 人工合成水样品的分析(其结果列于表 6, 7)。

表 6 人工合成水样分析结果—Zn 的回收率

序号	待测元素 加入量 (μg)	干扰离子加入量 (μg)	掩蔽剂	测得锌 吸光度 $A_{(Zn)}$	求得 锌量 (μg)	回收 率 (%)
1	Mn4 Zn5	Al 10 Fe 10	铜试剂(1%) 2ml	0.430	5.00	100
		Ca 10 Co 10	丁二酮肟(1%) 1ml			
		Ni 10 Cd 10	柠檬酸钠 5% 1ml			
		Cu 10 Pb 10	六偏磷酸钠 10% 1ml			
2	同上	同上	同上	0.438	5.05	101

注: 25ml 试液中的量。

表 6 及 表 7 实验结果表明锌和锰的回收率令人满意。

3. 水库饮用水的分析:

(1) 直接测定: 取经过滤后的水库饮用水水样 10.00ml, 按作检量线的方法进行操作测

表 7 人工合成水样分析结果—Mn的回收率

序 号	待测离子 加入量 (μg)	干扰离子加入量 (μg)	掩蔽剂	测得锌和 锰的吸光 度之和 $A_{(\text{Zn}+\text{Mn})}$	锰的吸 光度 $A_{(\text{Mn})}$	求得锰量 (μg)	回 收 率 (%)
1	Mn4 Zn5	Al 10 Fe 10 Ca 20 Co 10 Ni 10 Cd 10 Cu 10 Pb 10	铜试剂 (1%) 2ml 丁二酮肟 (1%) 1ml	0.780	0.346	3.97	99.3
2	同 上	同 上	同 上	0.785	0.351	4.00	100

定。用5cm比色皿在721型分光光度计上读测吸光度。结果见表8。

(2)浓缩10倍后的水样测定：取水样饮用水500ml加热至近沸，过滤滤去固体粒子，滤液继续加热蒸发浓缩，每蒸发到约50ml时就用10%硝酸溶液吹洗烧杯内壁一次，免得损失。不断蒸发至样品体积小于50毫升时滴入三滴对硝基苯酚(0.01%)，以浓氨水中和至溶液变成淡黄色再多加2滴氨水，便有白色絮状物析出，然后过滤于50毫升容量瓶中，用蒸馏水洗涤沉淀，其洗涤滤水都并入50毫升容量瓶中，以蒸馏水稀释至刻度，摇匀。取这一滤液5⁰⁰.ml，按制作检量线操作方法进行显色并测定之。其结果列于表9。

表 8 水库饮用水直接测定结果

待测离子 ppb 待测离子	次 数						平 均
	1	2	3	4	5	6	
Zn ²⁺	43	42	46	45	44	43	44
Mn ²⁺	32	30	32	30	30	32	31

表 9 水库饮用水经浓缩测定结果及标准加入法计算回收情况

测定 次数	Zn ²⁺ ppb			Mn ²⁺ ppb		
	测 得 值	标 准 加 入	含 量	测 得 值	标 准 加 入	含 量
1	56	10	46	40	8	32
2	55	10	45	39	8	31
3	55	10	45	39	8	31
4	45	0	45	34	0	34
5	46	0	46	30	0	30
6	44	0	44	31	0	31
平均			45			31

表 10 水库饮用水锌量测定结果对照

测 定 方 法	本 法	阳极溶出伏安法 *
锌含量 ppb (微克·升 ⁻¹)	44	45
注*采用 75—3A 汞膜电极快速极谱仪 (厦门二分厂)		

由表 8 和表 9 可以看出, 直接和经浓缩 10 倍后再测定, 两者测定结果相符。这说明倘若某一水样其中所含待测元素锌和锰分别在 40ppb 和 30ppb 时, 其吸光度为 0.065 左右, 便可不经浓缩就能应用本法直接测定。即省去费时的浓缩操作过程, 又提高了分析速度。同时从表 10 可知本法测定结果与阳极溶出伏安法测定结果相吻合, 进一步说明本法是可靠可行的。

参 考 文 献

- 〔1〕 吴诚、华咏苒、诸杏君. 微量锌的无氰分析. 理化检验 (化学). 2(1978), 6.
- 〔2〕 王心华, 地质试样中微量锌的测定—Triton X-100-PAN 吸光光度法, 理化检验 (化学), 20, 1 (1984), 37.
- 〔3〕 环境监测标准分析方法编写组 (试行), 双硫脲比色法, (1980), 59.

Spectrophotometric Determination of Micro Amounts of Zinc and Manganese in the Waters With PAN in the Presence of Non-ionic Surfactant OP

Wu Shaozu Fang Wenhuan Cai Jiongf Huang Jiancheng

Abstract

A method for direct determination of zinc and manganese in the water by 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol(PAN)-OP spectrophotometry has been developed. It is not necessary to separate and preconcentrate. Interference ion can be eliminated by adding masking agent. This method is simple and quick. The surfactant OP is used for solubilization in the colour reaction, not for sensitization. The analytical results of zinc are coincident with those obtained by anodic stripping voltammetry.