

文章编号: 1000-5013(2012)02-0176-03

高碘酸钾分光光度法测定水中锰(Ⅱ)的改进

李孟迪, 薛秀玲

(华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 提出加入柠檬酸钠以掩蔽水体中 Ca^{2+} 对锰(Ⅱ)测定产生的干扰,改进国家标准 GB/T 11906—1989 中高碘酸钾分光光度法测定水中锰(Ⅱ)的方法. 结果表明:所建立方法的线性范围为 $0.20 \sim 20.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 相关系数 R^2 为 0.999 3,检出限为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,标准加入回收率为 $95.8\% \sim 101.4\%$,相对标准偏差(RSD)为 $0.15\% \sim 2.47\% (n=3)$.

关键词: 锰(Ⅱ); 高碘酸钾; 分光光度法; 柠檬酸钠; 钙离子

中图分类号: O 657.32; O 614.711

文献标志码: A

近几年来,我国发现几个大的地表水系不同程度地受到了锰的污染,如长江仪征段水质锰的污染指数为 0.77,江西乐安江水系每年锰的平均质量浓度为 $0.3 \sim 0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [1]. 锰是人体及动植物所必需的微量元素之一[2],适量的锰有利于身体健康,但含量过高或过低都会引起某些器官的病变或出现不适[3-4]. 据 2007—2008 年地下水水质取样分析表明,福建省泉州市的沿海地区大部分地段的地下水以Ⅲ类水为主,水质较差,主要超标项有 Mn^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- 等[5]. 测定水中锰(Ⅱ)的常用方法有原子吸收法、甲醛肟比色法、高碘酸钾分光光度法等. 甲醛肟比色法中试剂甲醛肟、氨水、盐酸羟胺和 EDTA 的加入量必须进行严格控制[6]. 高碘酸钾分光光度法(国家标准 GB/T 11906—1989《水质 锰的测定 高碘酸钾分光光度法》,以下简称“国标法”)[7],其焦磷酸钾-乙酸钠缓冲试剂能很好地掩盖水体中大部分的金属离子,但无法排除 Ca^{2+} 对锰(Ⅱ)测定产生的干扰[8]. 傅妍芳等[9]将缓冲试剂和氧化试剂做成粉包形式,延长了试剂的保质期,使测定简便快速,但其未考虑 Ca^{2+} 对测定的干扰. Ca^{2+} 是天然水体中常见的金属离子,各水体中 Ca^{2+} 质量浓度差别很大,国家标准 GB/T 14848—1993《地下水质量标准》分类中,Ⅱ,Ⅲ,Ⅳ类地下水体中的碳酸钙质量浓度分别小于 $300, 450, 550 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [7]. 基于此,本文采用加入柠檬酸钠以掩蔽水体中 Ca^{2+} ,改进了国标高碘酸钾分光光度法测定可溶性锰的方法.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-1800 PC 型紫外/可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司);锰标准液($5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),将 MnCl_2 溶于二次水中,配制成质量浓度为 $1.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液,使用时逐级稀释;焦磷酸钾-乙酸钠,2%高碘酸钾溶液[7];氯化锰、硝酸(分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司);三水合焦磷酸钾、无水乙酸钠、一水合硫酸锰、氯化锰、二水合柠檬酸三钠(分析纯,广东汕头市西陇化工厂有限公司);高碘酸钾(分析纯,天津市光复精细化工研究所).

1.2 实验方法

移取 $1.00, 2.00, 3.00 \text{ mL}$ 的锰标准液各 7 份,置于 50 mL 具塞比色管中,分别加入质量浓度为 $0 \sim 480 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ca^{2+} 溶液,用蒸馏水稀释至约 25 mL ;然后,加入 10 mL 的焦磷酸钾-乙酸钠缓冲溶液, 3 mL 的 2%高碘酸钾溶液,用蒸馏水定容至 50 mL ,摇匀. 放置 10 min 后以水作参比,用 1 cm 的比色皿

收稿日期: 2010-09-21

通信作者: 薛秀玲(1975-),女,副教授,主要从事环境分析化学及水处理工程的研究. E-mail: xiulingxue@163.com.

基金项目: 福建省厦门市科技计划项目(3502Z20103034)

在 525 nm 处测量其光密度值 $D(525)$, 由此可得到干扰测试锰(Ⅱ)的 Ca^{2+} 质量浓度上限值。

将上述含上限质量浓度的 Ca^{2+} 加到 5 份质量浓度为 $2.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的锰标准液中, 配制成钙干扰的锰溶液; 然后, 依次加入 $0 \sim 12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸钠溶液, 测定其在 525 nm 处的光密度值 $D(525)$ 。最后, 将其与不含 Ca^{2+} 的同质量浓度的锰标准溶液进行对比, 确定柠檬酸钠的最佳用量。

2 结果与讨论

2.1 Ca^{2+} 对锰测定的干扰

考察不同 Ca^{2+} 质量浓度对锰(Ⅱ)测定的干扰, 结果如图 1 所示。由图 1 可知: 当水样中 Ca^{2+} 的质量浓度超过 $240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 会严重干扰锰(Ⅱ)的测定, 造成结果偏高。这可能是因为, 在 pH 为 0.6 左右的酸性测定体系中, 钙与焦磷酸钾反应生成白色的焦磷酸钙沉淀, 影响了锰(Ⅱ)的测定。

由于 Ca^{2+} 的质量浓度为 $240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时会对锰(Ⅱ)的测定产生干扰。文献[10]的研究发现: 柠檬酸钠离子浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 柠檬酸与 Ca^{2+} 能较好地络合, 其一级络合常数为 10.9。因此, 选择在 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的锰标准液基础上分别加入 $0, 320, 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ca^{2+} , 考察柠檬酸钠的最佳用量, 结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 当水体中柠檬酸钠的质量浓度为 $7.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对质量浓度为 $320, 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ca^{2+} 可以完全掩蔽, 故实验选择柠檬酸钠的最佳用量为 $7.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

Ⅳ类水体 Ca^{2+} 质量浓度过高, 通过对含混合干扰溶液(Ca^{2+} 的质量浓度为 $550 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的锰标准液进行测定, 结果发现, 当柠檬酸钠用量为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时也无法完全掩蔽 Ca^{2+} 。考虑到试剂成本, 对此类水样在进行锰(Ⅱ)测定前需进行相应的稀释或过滤。另外, 柠檬酸钠还具有优良的缓凝性能及稳定性^[11], 在缓冲试剂中加入柠檬酸钠可以改进试剂, 扩大测试水样的范围。

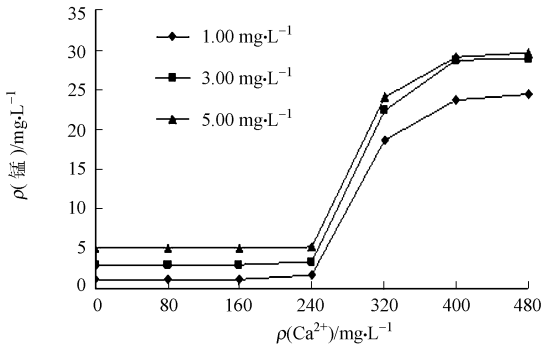


图 1 钙离子浓度对锰(Ⅱ)测定的影响

Fig. 1 Influence of calcium concentration on the manganese determination

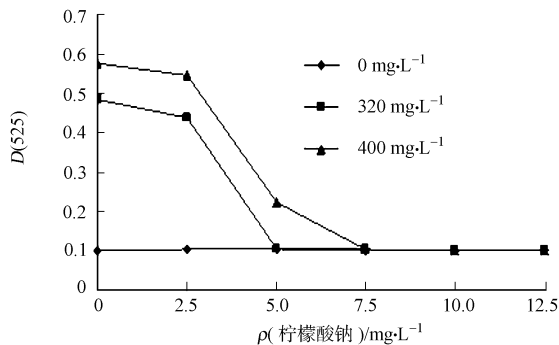


图 2 柠檬酸钠对测量的影响

Fig. 2 Effect of sodium citrate on the measurement

2.2 线性范围与检出限的测定

按照实验方法进行测试, 可得其线性方程为 $D=0.0398\rho$, 线性范围为 $0.20 \sim 20.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 相关系数 $R^2=0.9993$, 方法的检出限为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其中, D 为光密度值; ρ 为锰(Ⅱ)的质量浓度。

2.3 精密度与准确度的测定

为了考察柠檬酸钠的加入对改进方法的准确度和精密度的影响, 对含混合干扰溶液(Ca^{2+} 的质量浓度为 $320 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的锰标准液进行平行测定 5 次, 并与国标法(无柠檬酸钠掩蔽 Ca^{2+})作比较。其中, 锰(Ⅱ)的加标质量浓度为 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。结果表明: 在标准样品中含有混合干扰物与不含干扰物时, 按未经任何前处理国标法实测锰(Ⅱ)的平均质量浓度分别为 $4.99, 3.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; SD(标准偏差)值分别为 $0.06, 0.01$; RSD(相对标准偏差)值分别为 $1.20\%, 0.33\%$; 回收率分别为 $99.8\%, 100.3\%$, 说明混合干扰对锰离子测定有较大影响。究其原因可能是 Ca^{2+} 质量浓度过高, 生成的白色沉淀干扰了锰(Ⅱ)的测定。

加入柠檬酸钠后, 改进方法实测锰(Ⅱ)的质量浓度为 $3.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 与不含干扰物时锰的测定结果($3.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)相当, 其 SD(标准偏差)为 0.04 , RSD(相对标准偏差)为 1.30% , 回收率为 102.3% ,

说明柠檬酸钠很好地掩蔽了 Ca^{2+} 对锰(Ⅱ)测定的干扰,方法准确可靠,具有较好的准确度和精密度.

2.4 样品测试

为了考察不同基底对改进方法的影响,选择福建厦门市的筭筭湖水、坂头水库及某电镀水厂总排水口出水进行基底加标实验($n=3$),并与国标法进行比较.其中,锰(Ⅱ)的加标质量浓度为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 结果表明:3 种水样中锰(Ⅱ)的加标回收率为 $95.8\% \sim 101.4\%$,RSD 值为 $0.15\% \sim 2.47\%$ ($n=3$).

统计学检验结果表明:3 种水样的统计值(F)分别为 0.37,7.00,0.81,小于临界值($F_{0.025}(2,2)=39.00$)^[12],即测定结果与国标法均无统计学意义.说明该方法回收率高、重现性好,具有可行性.

3 结束语

通过对国标法的改进,解决了水体中 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下 Ca^{2+} 对测定锰(Ⅱ)的干扰,其检出限与国标法均为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,相关系数 $R^2=0.9993$,方法准确、可靠.此外,将混合试剂分别制成缓冲试剂包和氧化剂包,可方便使用与携带,尤其适合现场的快速检测.

参考文献:

- [1] 康建雄,马毅妹,杨建军.高锰酸钾氧化法地表水除锰工艺试验[J].中国农村水利水电,2003(7):41-42.
- [2] 肖子敬.锰的吡啶-2-磺酸配合物的合成和晶体结构[J].华侨大学学报:自然科学版,2007,28(2):170-173.
- [3] 荆俊杰,谢吉民.微量元素锰污染对人体的危害[J].广东微量元素科学,2008,15(2):6-9.
- [4] 付广云.催化动力学光度法测定水中痕量锰(Ⅱ)[J].临沂师范学院学报,2002,24(3):42-43.
- [5] 邹环,王金生,胡立堂,等.沿海大降雨地区地下水利用探讨:以泉州沿海地区为例[J].安徽农业科学,2011,39(1):509-511,524.
- [6] 王海侠,胡宗超,徐静.甲醛肟法测定配合物中锰的含量[J].贵州科学,2006,24(2):24-27.
- [7] 中国标准出版社第二编辑室.环境监测方法标准汇编:水环境[M].2 版.北京:中国标准出版社,2010.
- [8] 孟俊利,周长波,彭小成.钙离子干扰下锰(Ⅱ)测定分析方法探讨[J].中国锰业,2009,27(3):29-31.
- [9] 傅妍芳,邓金花,蔡淑珍,等.水中锰的快速检测方法的研究[J].广东化工,2010,37(5):200-206.
- [10] 武汉大学.分析化学[M].4 版.北京:高等教育出版社,2006:388-390.
- [11] 张英,周长民.柠檬酸钠的特性与应用[J].辽宁化工,2007,36(5):350-352.
- [12] 邵崇斌.概率论与数理统计[M].北京:中国林业出版社,2003:392-397.

Determination of Manganese (Ⅱ) in Water with an Improved Potassium Periodate Spectrophotometric Method

LI Meng-di, XUE Xiu-ling

(College of Chemical Engineering, Huaqiao Univeisity, Xiamen 361021, China)

Abstract: Determination of manganese in water was improved based on the potassium periodate oxidation spectrophotometric method (GB/T 11906—1989), in which the sodium citrate was added to mask Ca^{2+} in water. A linear range of $0.20 \sim 20.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with good correlation coefficient ($R^2=0.9993$) was obtained for manganese determination, and the detection limit of this method was $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The recoveries were in the range of $95.8\% \sim 101.4\%$ and the RSD was less than 2.47% ($n=3$).

Keywords: manganese (Ⅱ); potassium periodate; spectrophotometric method; sodium citrate; calcium ions

(责任编辑:钱筠 英文审校:刘源岗)