

甲醛肟比色法测定土壤中 Mn^{2+} 时对干扰的消除*

徐仁扣 刘志光

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文介绍一种简单、安全、可靠的方法来消除甲醛肟比色法测 Mn^{2+} 时 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的干扰,在试液中铁的总浓度不超过20mg/L的情况下,可得到良好的结果。溶液中如存在有色的有机化合物时,可预先用浓硫酸和浓硝酸消煮除去。

Mn^{2+} 的常用比色测定方法是高碘酸钾比色法,但此方法灵敏度不高,而用甲醛肟比色法测 Mn^{2+} ,则灵敏度较高^[1-3],可比高碘酸钾比色法高4倍^[4],并且显色时不需加热。过去由于受 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的严重干扰,往往限制了它在土壤研究中的广泛应用。消除铁干扰的方法虽曾有所报道,但多不够简便、安全。为此,我们在方法上作了改进,使在测定土壤中 Mn^{2+} 时,可应用甲醛肟比色法。

一、材料和方法

(一)仪器和主要试剂

比色用的仪器为72型或721型分光光度计。

主要试剂:

1. 1 mol/L甲醛肟溶液:称取7.90g 38%的甲醛、7.00g盐酸羟胺,将两者溶于水并混合定容至100ml。

2. 100g/L羟胺:分别称取5.0g盐酸羟胺和2.88g氢氧化钠,溶于水并混合定容至50ml。

3. 1:3氨水:取25%—28%的浓氨水按1:3比率与水混合。

4. 0.1mol/L EDTA:称10.0g乙二胺四乙酸二钠盐溶于温热水中,并定容至250ml。

5. Mn^{2+} 标准液:称取0.769g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于含0.25ml浓 H_2SO_4 的水中,定容至250ml,即为1000mg/L Mn^{2+} 。然后再逐级进行稀释,可配成低至0.1mg/L Mn^{2+} 。

所有试剂均为分析纯,所有水均为去离子水。

(二)方 法

在碱性条件下,甲醛肟能与两价锰形成无色的络合物,经空气中氧的氧化该无色络合物变成四价锰的棕红色络合物,然后根据此溶液的吸收曲线特征,选择450nm波长进行测定。

*本工作得到孙含元同志的帮助和提出宝贵的建议,特此致谢。

为了消除有色的有机物和铁的干扰影响，我们改进的方法采用以下实验步骤。

取待测液1—10ml(视含 Mn^{2+} 多少而定)于50ml烧杯中，加入1ml 浓硫酸和 1ml浓硝酸，在电炉上加热煮沸至干。用水溶解残渣并转移至25ml容量瓶中，加入1mol/L 甲醛肟1ml和

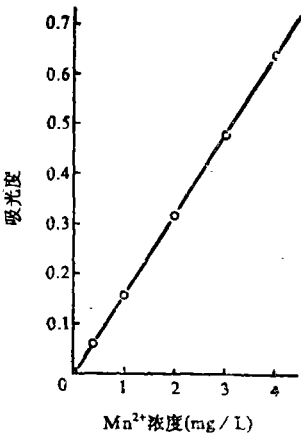


图 1 Mn^{2+} 的标准曲线

表1 加入掩蔽剂后消除干扰情况

处 理	吸 光 度
1.0mg/L Mn^{2+}	0.324 ± 0
1.0mg/L Mn^{2+} + 10mg/L Fe^{3+}	0.745 ± 0.005
1.0mg/L Mn^{2+} + 10mg/L Fe^{3+} 加入掩蔽剂	0.325 ± 0.001

加入，不可提前加入，否则锰的有色络合物也被破坏。显色时碱的浓度不宜太大，一般以pH 9—10为好。实验结果表明，当铁的浓度不超过 20mg/L时，用加入掩蔽剂的方法能有效地消除由其引起的干扰。由表 1 的结果看出，加入 EDTA 和羟胺作为掩蔽剂后， Fe^{3+} 引起的干扰得以消除。

1:3氨水1ml使pH保持在9—10之间，显色 5 分钟，再加0.1mol/L EDTA1ml和100g/L 羟胺 2ml，定容后充分摇匀并放置10分钟以上，然后用721分光光度计在 450nm 处测定吸光度，由 Mn^{2+} 的标准曲线（图 1）求出 Mn^{2+} 的浓度。如不存在有色的有机物干扰，则上述的消煮步骤可以省去。

二、消除干扰试验

(一)去除有机物 1—10ml 土壤浸提液可加入浓硫酸和浓硝酸各 1ml（如有机物量太多可适当增加酸的用量），在电炉上小心加热，使黄色很快褪去，继续蒸煮至不冒白烟为止。

(二)去除 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在碱性条件下 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 均能与甲醛肟形成有色络合物，但在显色后加入EDTA和羟胺可以破坏铁的有色络合物，而锰的有色络合物不受影响。EDTA和羟胺必须在显色完全后

三、试样分析结果

我们用此方法测定了邻苯二酚与红壤、赤红壤以及第四纪红色粘土发育的水稻土作用后滤液中的 Mn^{2+} 的量。具体做法是：称50g风干土于80ml塑料瓶中，加入30ml pH为4.5，浓度

表2 3 种土壤与邻苯二酚作用后提取液中 Mn^{2+} 的回收结果

土 样	实测 Mn^{2+} 量* (mg/L) $\bar{X} \pm S$	加 标 回 收 率			C.V.(%)
		加入量(mg/L)	回收量(mg/L)	回收率(%)	
红 壤	0.910 ± 0.008	1.00	0.94	94	0.88
赤 红 壤	1.20 ± 0.01	1.00	0.96	96	0.83
红壤性水稻土	0.490 ± 0.007	0.50	0.49	98	1.43

* 5次测定的平均值。

为 $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的NaAc缓冲液,加入一定量的邻苯二酚,作用一定时间后过滤,滤液按上述方法测定 Mn^{2+} 。结果(表2)表明,测出的 Mn^{2+} 量重现性较好,且回收率在94%以上,所以用此方法测定土壤提取液中的微量 Mn^{2+} 是可行的。

参 考 文 献

- [1] Sipderis, C. P., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 9: 445-446, 1937.
- [2] Goto, K., Komatsu, T. and Furuka, T., Anal. Chem. Acta, 27: 331, 1962.
- [3] 莫予彬、李伏秋, 分析化学, 5: 395-396, 1974.
- [4] 张孙玮、吴水生、刘绍璞, 有机试剂在分析化学中的应用, 207-209页, 科学出版社, 1981.

(上接第320页)

的数学函数和基线的数学函数,这样可以较精确地得出每个衍射峰与基线之间的面积,其后的计算方法同上。

六、高岭石耐火粘土和埃洛石的区分

把前述的Ca饱和粘粒样品先放置于30—40℃的烘箱里,烘至糊状,加入DMSO[(CH_3)₂SO, Dimethyloxide],加盖再在70℃的烘箱中烘2天,在此期间每天打开盖子几次,然后象上述那样每个样品制成一张薄片,在室温阴处放置1天后,在X射线衍射仪上进行衍射。余下的样品用去离子水离心洗涤8次,每个样品再制一张薄片,在室温下风干,然后在X射线衍射仪上进行衍射。根据以下方法进行鉴定。

(一)根据Ca饱和加DMSO X射线的样品衍射图谱

耐火粘土 同Ca饱和样品的X射线衍射图谱一样一级衍射峰在0.72nm。

高岭石 由Ca饱和样品的X射线衍射峰从0.72nm移到1.11nm。

埃洛石 由Ca饱和样品的X射线衍射峰从0.72nm移到1.11nm。

(二)根据Ca饱和加DMSO然后再用去离子水洗涤8次的样品X射线衍射图谱进行鉴定

高岭石 由Ca饱和加DMSO然后用去离子水洗涤8次的样品X射线衍射峰从1.11nm再回到0.72nm。

埃洛石 由Ca饱和加DMSO然后用去离子水洗涤8次的样品X射线衍射峰从1.11nm只回到1.02nm。

参 考 文 献

- [1] 唐涌六、熊毅, X射线衍射仪鉴定开展式粘土矿物的甘油处理法。土壤学报, 第12卷4期, 461页, 1964.
- [2] Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung der JLU Giemen, Arbeitsanleitung (unveröffentlicht).
- [3] Tributh, H., G. A. Lagaly: Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen I. Aufbereitung der Proben im Labor, GIT Fachzeitschrift Labor 30, 524-529, 1986.
- [4] Scheffer, F. und P. Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde. 11. Auflage, Enke-Verlag, Stuttgart. 1982.
- [5] Stanjek, H.: Kurvenfitten von Lorenz- und Polarisationskorrigierten Röntgendiagrammen. Mitteilungen der DBG. 43. 937-941. 1985.