

高增敏碘量法掩蔽连测微克量级锰和铬^①

张明浩 陈波 张荃茹

(长沙工业高等专科学校冶金系, 长沙 410012)

方正

(中南工业大学化学系, 长沙 410083)

摘 要 介绍了测定微克量级 Mn(II) 和 Cr(III) 的简单、快速、高增敏碘量法。在 pH= 3.0 的醋酸盐介质中, 没有焦磷酸钠存在时, Mn(II) 和 Cr(III) 同时被过量加入的高碘酸根氧化, 而有焦磷酸钠存在时, 只有 Mn(II) 被氧化; 过剩高碘酸根用钼酸根掩蔽后, 加入碘化钾, 滴定游离出的单质碘。Mn(VII) 和 Cr(VI) 混合物及 Mn(II), Mn(VII), Cr(III) 和 Cr(VI) 混合物, 可以用亚硫酸钠还原后再以本法测定。相对于常规滴定, 本法分别对锰和铬增敏 20 和 12 倍。此法成功地测定了几种样品。

关键词 增敏碘量法 掩蔽 连测 锰 铬

中图法分类号 O655.2

在 Mn 或 Cr 的测定中, 为消除共存阳离子的影响通常要利用 Mn(VII) 和 Cr(VI) 的氧化性^[1], 但 Mn(VII) 和 Cr(VI) 仍相互干扰。因此, 人们常用容量法或电化学法^[2, 3]同时测定 Mn 和 Cr; 然而, 前者仅适用于常量分析, 而后者准确度不太高^[3]。近 20 多年来, 增敏碘量反应被广泛地用于不同元素的测定^[4-13], 并且 El-Wakil^[12, 13]已将此反应用于测定 Mn 或 Cr, 但未考虑其相互干扰。迄今为止, 该增敏法尚未用于锰和铬的同时测定。本文的工作旨在建立一种利用掩蔽来迅速同时测定 Mn 和 Cr 的灵敏而准确的方法。

1 实验部分

1.1 试剂

0.1 g/L Mn(VII) 贮备液用 KMnO₄ 制备, 以 Na₂C₂O₄ 溶液标定, 用前以水稀释至需要浓度。0.1 g/L Mn(II) 贮备液用 MnSO₄ 制备, 常规法标定。0.100 0 g/L Cr(VI) 贮备液用基准 K₂Cr₂O₇ 制备。0.100 0 g/L Cr(III) 贮备液由 Na₂SO₃ 还原 K₂Cr₂O₇ 溶液制备, pH= 3.0。0.003 和 0.007 mol/L Na₂S₂O₃ 溶液以 KIO₃ 标

定。3.5 g/L KIO₄ 溶液由 3.5 g 重结晶 KIO₄ 溶于含 6 mL 饱和硼砂的 1 L 水溶液而制备。33 g/L KI 溶液, 临用前配制。Na₂SO₃ 溶液为饱和溶液。Na₄P₂O₇ 溶液由 55 g Na₄P₂O₇·10H₂O 溶于 1 L 水而制备。(NH₄)₆Mo₇O₂₄ 溶液由 430 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 溶于 1 L 水而制备。HAc-NaAc 缓冲液的 pH= 3.0。如无说明, 本实验所用水为蒸馏水, 试剂为分析纯。

1.2 分析步骤

1.2.1 Mn(II) 和 Cr(III) 混合液测定

移取一定体积(1~ 7 mL) 并含 1.0~ 540 μg Mn(II) 和 1.5~ 390 μg Cr(III) 的混合物溶液于 100 mL 锥形瓶中, 直接用 HAc-NaAc 缓冲液调 pH 为 3.0。加热试液, 刚沸腾时加入 10.0 mL KIO₄, 继续煮沸 5 min, 立即用流水冷却到室温。然后加 8.0 mL 醋酸缓冲液和 10.0 mL Na₄P₂O₇ 溶液, 再加 2.5 mL 钼酸铵溶液以掩蔽过剩的 IO₄⁻。摇匀后加 2.5 mL KI 溶液。暗处置 5 min 后, 用 Na₂S₂O₃ 溶液滴定游离碘, 并在同样条件下滴空白。Na₂S₂O₃ 消耗的净体积相当于 Mn(II) 和 Cr(III) 总量, 为 A mL。然后移取相同体积的混合物溶液于同样锥形瓶中, 并在该锥形瓶中加 10.0 mL Na₄P₂O₇。以下操作

① 收稿日期: 1997- 01- 08; 修回日期: 1997- 03- 31 张明浩, 男, 41 岁, 副教授

与上述相同,只是不再加入 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 。消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液体积相当于 Mn(II) , 为 $B \text{ mL}$ 。相当于 Cr(III) 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体积为 $(A - B) \text{ mL}$ 。

1.2.2 Mn(VII) 和 Cr(VI) 混合液测定

移取一定体积 $(1 \sim 7 \text{ mL})$ 含 $1.0 \sim 540 \mu\text{g}$ Mn 和 $1.5 \sim 390 \mu\text{g}$ Cr 的混合液于两个 100 mL 的锥形瓶中,依次加 $1.0 \sim 2.0 \text{ mL}$ 饱和亚硫酸钠溶液和 $1 \text{ mL } 7 \text{ mol/L}$ H_2SO_4 于锥形瓶中,摇匀。静置约 1 min 后,将溶液煮沸 1 min 以排除过剩的 H_2SO_3 。用稀 NaOH 调试液 $\text{pH} \approx 3.0$, 再按上述方法测定生成的 Mn(II) 和 Cr(III) 。

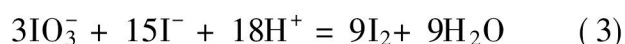
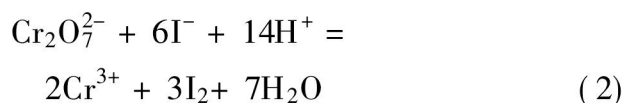
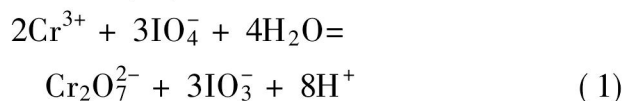
1.2.3 Mn(II) , Mn(VII) , Cr(III) 和 Cr(VI) 混合液测定

测定方法与 Mn(VII) 和 Cr(VI) 混合物测定一样。

2 增敏效果与讨论

2.1 碘量增敏反应的计量关系

滴定 Cr(III) 的主要反应如下:



反应表明,本法对 Cr(III) 滴定增敏 12 倍,这和 Et Wakil 实验获得的 9 倍增敏不一致^[13]。其原因是,在 Et Wakil 实验中反应(2)并不发生。而在本实验中,由于 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 的存在,该反应能迅速进行完全,因为 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 能和 Cr^{3+} 反应生成稳定的配合物,使反应体系中 Cr^{3+} 浓度显著降低。根据质量作用定律,逆反应速度会显著减慢,总反应速度显著加快,故反应(2)能迅速向正方向进行,同时由于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ 电对电位显著提高,足以使反应(2)定量进行。表 1 比较了本法和 Et Wakil 法测 Cr(III) 的增敏倍数。实验结果也表明,该碘

量法对 Mn(II) 增敏 20 倍,这和 Et Wakil 实验值完全一致^[12]。

2.2 影响碘量增敏反应的酸度选择

2.2.1 酸度对 KIO_4 氧化 Mn(II) 和氧化 Cr(III) 的影响

实验表明, $\text{pH} = 2.0 \sim 10.0$ 适合于 KIO_4 将 Mn(II) 氧化成 Mn(VII) 。酸度太高, Mn(II) 氧化不完全;太低,则 Mn(II) 发生水解。

在试液煮沸和 $\text{pH} = 2.5 \sim 6.0$ 时, KIO_4 能将 Cr(III) 完全氧化。

2.2.2 酸度对 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 掩蔽 Cr(III) 的影响

在选定的条件下检验了酸度对 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 掩蔽 Cr(III) 的影响,发现在 $\text{pH} = 2.7 \sim 3.3$ 时, Cr(III) 不干扰 Mn(II) 的测定。利用平衡常数计算可知,当 $\text{pH} \approx 3.0$ 时,焦磷酸主要以 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在。由此可见 Cr(III) 可被 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 定量掩蔽。

2.2.3 酸度对 IO_3^- 氧化 I^- 为 I_2 的影响

反应式(3)表明,较强酸性有利于该反应进行, Et Wakil ^[15] 也介绍, $\text{pH} \geq 4.0$ 时,该反应速度显著变慢。但应指出,若酸度太高,空气中的氧会氧化 I^- 使得空白值增大。 $\text{pH} \approx 3.0$ 时,该反应中 I_2 能定量析出。

2.2.4 酸度对 MnO_4^- 氧化 I^- 为 I_2 的影响

与酸度对 IO_3^- 氧化 I^- 的影响相似,氧化应在酸度适当高的介质中进行。实验表明, $\text{pH} \approx 3.0$ 是氧化的合适酸度。

2.2.5 酸度对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 氧化 I^- 为 I_2 的影响

根据 Et Wakil 介绍,在 $\text{pH} \geq 2.0$ 时,反应(2)非常缓慢。而在本实验中, $\text{pH} \approx 3.0$ 时,由于 Cr(III) 和 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 的强配合作用,该反应仍能定量而迅速进行。实验表明,在选定的条件下, 1 mol Cr(III) 将消耗 $12 \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}$ (见表 1)。

此外,用钼酸根掩蔽未反应的高碘酸根,应在 $\text{pH} \geq 2.0$ 的酸度下进行^[13]。而用硫代硫酸钠滴定游离出来的碘几乎不受酸度的影响。

综合考虑上述因素,选择 $\text{pH} = 3.0$ 的 HAc-NaAc 缓冲液来控制试液的酸度。

表 1 本法和 Et Wakil 法对 Cr(III) 测定的增敏倍数比较

Table 1 Comparison of the amplification times of this method for Cr(III) with Et Wakil's one

Cr(III) taken, <i>m</i> / μg	This method*		Et Wakil's method	
	Volume of S ₂ O ₃ ²⁻ consumed ^{* *} , <i>V</i> / mL	Amplification times	Volume of S ₂ O ₃ ²⁻ consumed, <i>V</i> / mL	Amplification times
5. 0	0. 381	12	0. 287	9
20. 0	1. 530	12	1. 146	9
100. 0 ^{* * *}	7. 642	12	5. 730	9
200. 0	15. 30	12	11. 45	9
300. 0	22. 89	12	17. 19	9

* Added 10. 0ml of Na₄P₂O₇ solution after oxidizing Cr(III) into Cr(VI).
* * Na₂S₂O₃ concentration was 0. 003 021 mol•L⁻¹
* * * When the amount of Cr(III) < 130 μg, the titration was carried out with a microburette(4 determinations)

2. 3 用 KIO₄ 氧化 Mn(II) 和 Cr(III) 的时间和温度

pH ≈ 3. 0 时, 室温下 KIO₄ 氧化 Mn(II) 大约 15min 后完全, 氧化 Cr(III) 则长达 30min 以上。若煮沸, 则 4. 0min 后 Mn(II) 和 Cr(III) 的氧化均很完全。但加热时间太长, 氧化生成的 MnO₄⁻ 将稍有分解, 且测定 Mn(II) 分量时, 被 H₂P₂O₇²⁻ 掩蔽的 Cr(III) 也将稍被氧化, 这两者均引起测定误差。实验表明, 煮沸最合适的时间是 4. 0~ 6. 0min。因此, 氧化应在煮沸的温度下进行, 煮沸时间必须控制在约 5min, 煮沸的试液在停止加热后, 也必须立即用流水冷却到室温。

2. 4 试剂用量

实验条件下, 当 Na₄P₂O₇ 溶液用量为 4. 0 ~ 14. 0 mL 时, Cr(III) 的掩蔽和 Cr₂O₇²⁻ 与 I⁻ 形成 I₂ 的反应很完全。如果用量太多, Mn(II) 的测定结果将稍有偏低。其原因可能是过多的 H₂P₂O₇²⁻ 与 Mn(II) 的配合作用, 故选用 10. 0ml Na₄P₂O₇ 溶液。

在本实验中, 影响掩蔽、氧化和滴定反应的酸度必须控制在 pH ≈ 3. 0。调节影响掩蔽 Cr(III) 和氧化 Cr(III) 及 Mn(II) 的酸度之缓冲剂用量视实验情况而定。测 Mn(II) 时, 缓冲剂用量在 2. 0 mL 以上, 而测 Mn(II) 和 Cr(III) 总量时, 因临滴定前补加了 10. 0 mL 能消耗许多质子的 Na₄P₂O₇ 溶液, 故第二次用量应在

6. 0mL 以上, 选定第二次缓冲剂用量为 8. 0 mL。

实验发现, 4. 5~ 13. 0 mL KIO₄ 溶液适合于 1. 0~ 540 μg Mn(II) 和 1. 5~ 390 μg Cr(III) 完全氧化, 本实验选定 10. 0 mL。

在实验条件下, 未反应的 IO₄⁻ 可用 1. 5 mL 以上的钼酸铵溶液完全掩蔽。然而用量不可太多, 因过多的钼酸根离子能和 MnO₄⁻ 反应^[13], 以致于 Mn(II) 的测定值稍有降低。因此选用 2. 5 mL。

实验表明, KI 溶液的适当用量是 1. 5~ 3. 0 mL。用量太少, 滴定终点不太明显, 然而用量太多, 空气中的氧更易氧化 I⁻ 使空白值增加。推荐 2. 5 mL KI 溶液用量。

2. 5 检测限

当被滴定的试液体积等于或稍大于 34 mL 时, Mn 的检测下限为 1. 0 μg, 上限为 540 μg。如果锰含量太高, 由 Mn(II) 产生的 MnO₄⁻ 会和钼酸根相互作用。

实验表明, 铬的检测下限为 1. 5 μg, 上限为 390 μg。如果 Cr(III) 含量偏高, Mn(II) 的滴定结果将偏高, 其原因尚不清楚。

2. 6 预先还原 Mn(VII) 和 Cr(VI) 的试剂

除 Na₂SO₃ 能用作预先还原剂之外, H₂O₂ 也很适合作 Mn(VII) 和 Cr(VI) 的预先还原剂, 因过剩的 H₂O₂ 也容易通过煮沸溶液来排除。

2. 7 干扰

锰、铬滴定中共存离子的干扰大多来自离子本身的颜色,影响终点观察。但本法是微量滴定,干扰离子的浓度一般非常小,所以不干扰测定;在特殊情况下,可利用适当的互补色离子消除之。在常规滴定法测锰和铬时的干扰离子 W(VI) 和 Co(II) 对本法无干扰,当以 (NH₄)₂S₂O₈代替 KIO₄ 时, V(V) 也无干扰,此时测定 Mn, Cr 分别增敏 5 倍和 3 倍。常见还原性物质在用合适的氧化性酸处理后,一般

不产生干扰。Fe³⁺ 的干扰可通过转变成适当的络离子消除之。

3 测定结果与结论

本文提出的方法是一种同时测定 Mn 和 Cr 的快速、灵敏的碘量法,本法能排除 Mn 和 Cr 之相互干扰,选择性也较高,适用于测定 Mn(II) 和 Cr(III) (或 Mn(VII) 和 Cr(VI)) 混合

表 2 Mn(II) 和 Cr(III) 及 Mn(VII) 和 Cr(VI) 的混合溶液分析
Table 2 Analyses of the mixed solutions of Mn(II) and Cr(III)
as well as Mn(VII) and Cr(VI)

Amount taken, m / μg		Amount found* m / μg		Note
Mn	Cr	Mn	Cr	
1.00	390.0	1.02 ± 1.10	389.5 ± 0.5	Analysis of the mixed solution of various amounts of Mn(II) and Cr(III)
10.00	270.0	9.982 ± 0.57	270.3 ± 0.35	
100.0	100.0	100.2 ± 0.40	99.97 ± 0.42	
300.0	10.00	299.8 ± 0.37	9.973 ± 0.62	
500.0	1.50	500.2 ± 0.32	1.53 ± 1.09	
1.00	390.0	1.03 ± 1.28	389.3 ± 0.51	Analysis of the mixed solution of various amounts of Mn(VII) and Cr(VI)
5.00	330.0	5.03 ± 0.49	330.2 ± 0.32	
50.00	200.0	50.01 ± 0.44	199.7 ± 0.37	
200.0	50.00	199.8 ± 0.40	50.03 ± 0.54	
400.0	5.00	400.4 ± 0.33	5.02 ± 0.79	
540.0	1.50	539.1 ± 0.45	1.49 ± 1.10	

* Average+ RSD(%), n = 9

表 3 Cr(III), Cr(VI), Mn(II) 和 Mn(VII) 混合溶液中 Mn 和 Cr 的元素分析
Table 3 Elemental analyses of Mn and Cr in the mixed solution
of Cr(III), Cr(VI), Mn(II) and Mn(VII)

Amount tanken, m / μg				Amount found* m / μg	
Mn(II)	Mn(VII)	Cr(III)	Cr(VI)	Mn	Cr
10.00	500.0	350.0	10.00	510.5 ± 0.43	359.6 ± 0.47
10.00	500.0	10.00	350.0	510.2 ± 0.40	360.3 ± 0.46
500.0	10.00	350.0	10.00	510.3 ± 0.43	360.4 ± 0.48
500.0	10.00	10.00	350.0	510.1 ± 0.40	359.7 ± 0.45
250.0	260.0	180.0	180.0	509.4 ± 0.43	360.1 ± 0.40
5.00	5.00	5.00	5.00	9.98 ± 0.46	9.98 ± 0.65
5.00	5.00	180.0	180.0	10.02 ± 0.45	359.9 ± 0.43
5.00	5.00	350.0	10.00	10.03 ± 0.47	360.2 ± 0.43
5.00	5.00	10.00	350.0	10.00 ± 0.45	360.0 ± 0.41
260.0	250.0	5.00	5.00	509.4 ± 0.43	10.01 ± 0.68
500.0	10.00	5.00	5.00	509.8 ± 0.43	10.02 ± 0.69
10.00	500.0	5.00	5.00	510.3 ± 0.42	10.03 ± 0.70

* Average+ RSD(%), n = 9

物及 Mn(II), Mn(VII), Cr(III) 和 Cr(VI) 共存时 Mn 和 Cr 的元素分析。结果见表 2, 3。

从表中数据可见, 作为微量组分滴定分析, 方法精度优于常用仪器分析法。方法用于微克量级 Mn, Cr 的同时测定, 结果很令人满意。

REFERENCES

- 1 Padrauskas A V and Kallauskiene L G. Talanta, 1993, 40(6): 827.
- 2 Li Z D and Shen Y. Fenxi Huaxue(分析化学), 1978, 6(5): 347.
- 3 Семёнов И А. Ж А Х, 1981, 36(6): 1104.
- 4 Tobia S K, Gawargious Y A and El-Shahat M F. Z Anal Chem, 1973, 265: 23.
- 5 Besada A. Z Anal Chem, 1974, 271: 368.
- 6 Gawargious Y A, Boulos L S and Faltaoos B N. Talanta, 1976, 23: 513.
- 7 El-Wakil A M and Farag A B. Z Anal Chem, 1981, 307: 207.
- 8 Gawargious Y A, Boulos L S and Besada A. Analyst, 1976, 101: 458.
- 9 Besada A, Gawargious Y A and Karreem S Y. Talanta, 1976, 23: 392.
- 10 Farag A B, El-Wakil A M, Hassan H N A and Abdel-Aziz A F. Indian J Chem, 1985, 24A: 896.
- 11 Farag A B, Hassan H N A, Khalil A M and Abdel-Aziz A F. Analyst, 1985, 110: 1265.
- 12 El-Wakil A M, Farag A B and El-Shahawi M S. Talanta, 1989, 36(7): 783.
- 13 El-Wakil A M, Farag A B and El-Nahas M S. Talanta, 1993, 40(6): 841.

HIGHLY SENSITIVE IODOMETRIC AMPLIFICATION METHOD FOR SIMULTANEOUS DETERMINATION OF MICROGRAM AMOUNTS OF Mn AND Cr

Zhang Minghao, Chen Bo and Zhang Quanru

Department of Metallurgy, Changsha Technical College, Changsha 410012, P. R. China

Fang Zheng

Department of Chemistry,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

ABSTRACT A simple, rapid and highly sensitive iodometric amplification method was developed for the determination of microgram amount of Mn(II) and Cr(III). The method is based on both oxidations of Mn(II) as well as Cr(III) in the absence of sodium pyrophosphate and only oxidation of Mn(II) in the presence of sodium pyrophosphate with excess of periodate in acetate buffer(pH= 3.0), removal of unreacted periodate by masking with molybdate, and subsequent titration of the liberated iodine after adding iodide. The developed method was found suitable for the analysis of the mixture of Mn(VII) and Cr(VI) and the elemental analyses of Mn and Cr in the mixture of Mn(II), Mn(VII), Cr(III) and Cr(VI) after the reduction with sodium sulphite, too. Various samples have been successfully analysed by this method with 20 times and 12 times amplification for Mn and Cr, respectively.

Key words iodometric amplification simultaneous determination masking Mn Cr

(编辑 吴家泉)