

锰()- OP-5-Br-PADAP 极谱络合吸附波研究

杜芳艳, 邓保伟, 张 亚, 刘小艳
(榆林学院化学与化工学院, 陕西 榆林 719000)

摘 要: 建立简便、快速的锰的极谱分析法, 采用线性扫描极谱法对锰-2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚(5-Br-PADAP)-聚乙二醇辛基苯基醚(OP)体系进行研究。结果表明: 在 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ (pH11.0)缓冲溶液中, 锰-2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚(5-Br-PADAP)-聚乙二醇辛基苯基醚(OP)络合物在 -0.73V (vs. SCE)左右产生一灵敏的吸附波, 该波的二阶导数峰峰电流在 $0.10\sim 0.32\mu\text{g/mL}$ 范围内与锰质量浓度呈线性关系($r = 0.9989$, $n = 10$)。检出限为 $0.05\mu\text{g/mL}$ 。经多种电化学方法证明该波为络合物吸附波, 其电极过程为不可逆过程, 电子转移数为 2, 此外还验证了多种离子对峰电流 I_p 的影响。所拟方法用于大米中锰含量的测定, 回收率在 $94.1\%\sim 101.0\%$ 之间, 相对标准偏差为 1.9% 。

关键词: 锰; 吸附波; 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚(5-Br-PADAP); 聚乙二醇辛基苯基醚(OP)

Polarographic Adsorptive Wave Characteristics of Manganese-2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol-Octyl Polyethylene Glycol Phenyl Ether (5-Br-PADAP-OP) Complex

DU Fang-yan, DENG Bao-wei, ZHANG Ya, LIU Xiao-yan
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin College, Yulin 719000, China)

Abstract: In order to establish a simple and rapid method for the polarographic analysis of manganese, manganese-2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (5-Br-PADAP)-octyl polyethylene glycol phenyl ether (OP) system was studied by linear sweep polarography. The results showed that in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ (pH 11.0) buffer solution, manganese-2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol(5-Br-PADAP)-octyl polyethylene glycol phenyl ether (OP) complex at -0.73V (vs. SCE) could produce a sensitive adsorption wave. The second-order derivative peak current of the wave revealed a linear relationship with manganese over the concentration range of $0.10\sim 0.32\mu\text{g/mL}$ ($r = 0.9989$, $n = 10$). The detection limit was $0.05\mu\text{g/mL}$. Meanwhile, this adsorption wave was an irreversible electrode process, which could be verified by various electrochemical methods. The electron transfer number was 2 and the effects of ions on peak current were also validated. This proposed method was used for the determination of manganese content in rice with a recovery rate ranging from 94.1% to 101.0% and a relative standard deviation of 1.9% .

Key words: manganese; adsorption wave; 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (5-Br-PADAP); octyl polyethylene glycol phenyl ether (OP)

中图分类号: O657.14

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)16-0295-05

锰是人体维持正常生理机能的微量元素, 它与动物骨骼生长、正常生殖机能、类脂代谢、维生素 K 与凝血酶原的生成、糖代谢酶的活性等有密切关系。微量锰检测多采用光度法, 有原子吸收光谱法、化学发光法等^[1], 光度法中以催化动力学光度法测定痕量锰的方法较多^[2-6], 常需涉及有毒害性的有机萃取剂, 分离设

备和手续繁杂, 还给环境造成污染, 后者设备昂贵, 难以推广应用。因此, 研究简便、快速的分析锰的方法很必要。有关锰的极谱分析法的研究虽已有报道^[7-15], $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH-5-Br-PADAP-OP}$ 体系用于锰的极谱分析还未见报道。本实验组研究发现, 在 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ (pH11.0)缓冲溶液中, Mn(II) 与 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-

收稿日期: 2010-11-09

基金项目: 陕西省教育厅项目(2010JK925); 陕西省科技厅项目(2010JM2017); 榆林学院重点项目(10GK02)

作者简介: 杜芳艳(1960—), 女, 教授, 学士, 主要从事电化学分析研究。E-mail: duffy0160@163.com

二乙氨基苯酚(5-Br-PADAP)和10% OP(聚乙二醇辛基苯基醚)形成的络合物于 -0.73V (vs. SCE)左右处产生极谱波, 本实验据此建立线性扫描极谱法测定锰的极谱分析法, 考察最佳底液和共存离子的影响, 并对极谱波的性质进行研究, 该方法用于大米中锰含量的测定, 以期对方法进行验证。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

准确称取 3.0000g 普通大米样品, 用高纯水多次洗涤, 然后放入干燥箱中在 105°C 干燥。干燥之后在研钵中研磨, 储存备用。

锰(II)标准溶液 天津市光复精细化工研究所, $C(\text{Mn}^{2+})=20.0000\mu\text{g/mL}$, 用时用水稀释成所需质量浓度的工作溶液; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲溶液 $\text{pH}11.00$, 饱和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液用 0.6mol/L NaOH 溶液调节 pH 值至 11.0 ; $1.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 5-Br-PADAP 乙醇溶液; 10% OP 溶液; 所用试剂均为分析纯; 实验用水为二次去离子水。

1.2 仪器与设备

JP-303 型极谱分析仪, 三电极系统(以滴汞电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝电极为辅助电极) 成都仪器厂; PHSJ-4A 型 pH 计 上海精密科学仪器有限公司; ESJ60-4 电子天平 沈阳龙腾电子有限公司; DZKW-4 型电热恒温水浴锅 北京医疗器械公司。

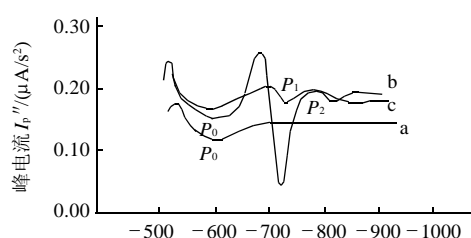
1.3 方法

准确量取一定量锰(II)工作溶液于 10mL 比色管中, 依次加入 1.4mL $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲溶液, $1.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 5-Br-PADAP 溶液 0.15mL , 10% OP 溶液 0.4mL , 用水稀释至刻度, 摇匀, 将溶液倒入电解池中, 在极谱分析仪上, 于电位区间 $-0.50 \sim -1.00\text{V}$ 进行线性扫描, 读取 -0.73V (vs. SCE) 左右的二次导数峰峰电流 I_p'' 。

2 结果与分析

2.1 底液条件实验

2.1.1 络合物极谱图形



a. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}(\text{pH}11.0)+10\%$ OP+ $0.20\mu\text{g/L Mn}^{2+}$; b. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}(\text{pH}11.0)+10\%$ OP+ $1.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 5-Br-PADAP; c. b + $0.20\mu\text{g/L Mn}^{2+}$; P_0 、 P_1 、 P_2 是 OP、络合物、5-Br-PADAP 的还原峰。

图1 锰络合物二次导数电流图

Fig.1 Second-order derivative polarography map of manganese complex

在 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ $\text{pH}11.0$ 缓冲溶液中, 锰(II)与 OP 在 -0.60V (vs. SCE)左右产生还原波 P_0 , 如图 1(a); 5-Br-PADAP 溶液与 OP 在 -0.60 、 -0.75V 和 -0.84V 处分别产生还原波 P_0 、 P_1 和 P_2 , 如图 1(b); Mn(II) 与 5-Br-PADAP 和 10% OP 共存时在 -0.73V (vs. SCE)左右产生良好的新波 P_1 , 随着锰(II)质量浓度的增加, P_2 逐渐消失, P_1 的波高逐渐增加, 极谱图形如图 1(c)所示。说明 P_1 是 Mn(II) -5-Br-PADAP-OP 形成的络合物产生的还原峰。

2.1.2 支持电解质的选择

分别考查了硼砂-氢氧化钠、氨-氯化铵、伯瑞坦-罗比森、克拉克-鲁布斯、乙酸-乙酸钠、磷酸二氢钾-氢氧化钠、碳酸钠-碳酸氢钠、六次甲基四胺-盐酸等多种电解质对 Mn(II) -5-Br-PADAP-OP 络合物吸附波的影响, 结果表明, 在 Mn(II) 、5-Br-PADAP、OP 的浓度不变的条件下, 以硼砂-氢氧化钠缓冲溶液为支持电解质峰形最好, 峰电流 I_p'' 最大, 分辨性好。

2.1.3 缓冲溶液 pH 值的影响

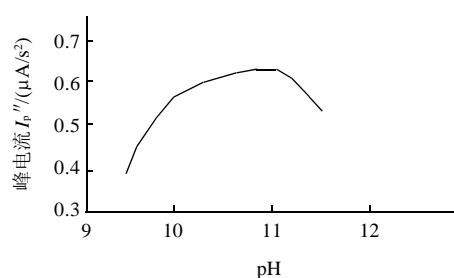


图2 缓冲溶液 pH 值对峰电流 I_p'' 的影响

Fig.2 Effect of buffer pH value on peak current I_p''

按照 1.3 节方法, 固定其他条件不变, 考查不同 pH 值的缓冲溶液对 Mn-5-Br-PADAP-OP 络合物吸附波二阶导数峰峰电流的影响, 结果如图 2 所示, pH 值在 $9.4 \sim 9.9$ 之间络合物吸附波 I_p'' 随 pH 值增大而逐渐增大, 且峰电位线性正移动; 当 pH 值在 $9.9 \sim 11.0$ 范围内时, I_p'' 随 pH 值增加变化不大, 且达到最大值, 同时峰电位线性负移动, pH 值大于 11.0 时, I_p'' 随 pH 值增大而逐渐降低。所以, 本实验采用 $\text{pH}11.0$ 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲溶液。

2.1.4 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 用量的影响

按照 1.3 节方法, 固定其他条件不变, 考察 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲溶液用量对 Mn-5-Br-PADAP-OP 络合物吸附波的影响, 结果如图 3 所示, 在 $0.4 \sim 1.4\text{mL}$ 时, 随着缓冲溶液用量的增加 I_p'' 增大, 且达到最大值; 当其用量在 $1.4 \sim 2.0\text{mL}$ 时, I_p'' 随着缓冲溶液用量的增加而减

小。因此,本实验采用 pH11.0 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲溶液 1.4mL。

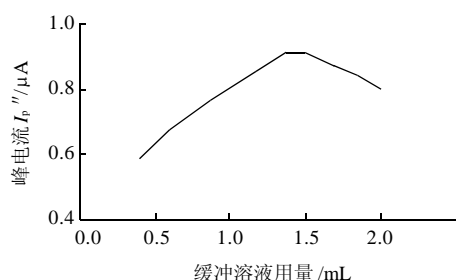


图3 缓冲溶液用量对峰电流 I_p'' 的影响
Fig.3 Effect of buffer amount on peak current I_p''

2.1.5 OP 用量的影响

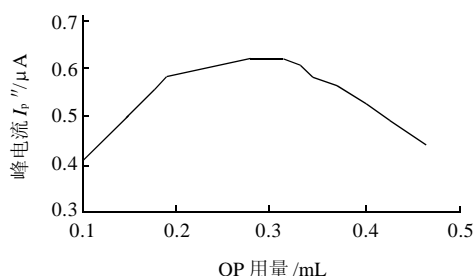


图4 OP 用量对峰电流 I_p'' 的影响
Fig.4 Effect of OP amount on peak current I_p''

按照 1.3 节方法,固定其他条件不变,考察 OP 用量对 $\text{Mn(II)-5-Br-PADAP-OP}$ 络合物吸附波 I_p'' 的影响,结果如图 4 所示,OP 的存在是获得 Mn(II)-5-Br-PADAP 络合物极谱波的前提,当 OP 用量在 0.2~0.4mL 时,随着 OP 用量的增加, I_p'' 明显增加,且达到最大值;当其用量在 0.4~0.6mL 时, I_p'' 随着 OP 用量的增加而减小。所以,本实验控制 10% OP 用量为 0.4mL。

2.1.6 5-Br-PADAP 用量的影响

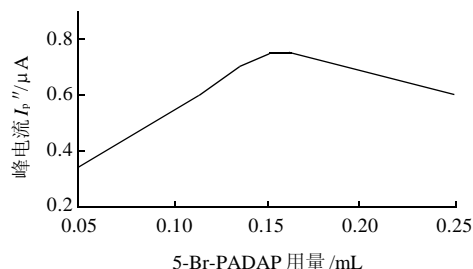


图5 5-Br-PADAP 用量对峰电流 I_p'' 的影响
Fig.5 Effect of 5-Br-PADAP amount on peak current I_p''

按照 1.3 节方法,在其他条件不变的情况下,考察 5-Br-PADAP 对络合物吸附波的影响,结果如图 5 所示,当 5-Br-PADAP 用量在 0.05~0.15mL 时,随着 5-Br-PADAP 用量的增加, I_p'' 不断增大,且达到最大值;当其用量在 0.15~0.25mL 时, I_p'' 随着 5-Br-PADAP 用量的增加反而不断减小,因此,本实验选用 5-Br-PADAP 用量为 0.15mL。

综合考虑,本实验选择的底液为:于 10mL 比色管中,加入 1.4mL pH11.0 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ -0.15mL $1.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 5-Br-PADAP-0.4mL 10% OP,然后,加入待测样品,加水稀释至刻度,进行测定。

2.2 线性范围与检出限

在选定的最佳条件下,峰电流 I_p'' 与 Mn(II) 的质量浓度 $\rho(\mu\text{g/L})$ 在 0.10~0.32 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈良好的线性关系,线性方程为: $I_p'' = 1.2441\rho + 0.4331$, $r=0.9989$, $n=10$, $3S/N$ 计算其检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 共存离子的影响

在上述实验条件下,测定 0.32 $\mu\text{g/L}$ 的 Mn(II) ,当相对误差 5% 时,下列离子的存在不干扰测定,见表 1。 Fe^{3+} 质量浓度太大时,干扰测定,可加 NH_4F 掩蔽或者预先分离除去。

2.4 极谱波性质的研究

2.4.1 循环伏安图

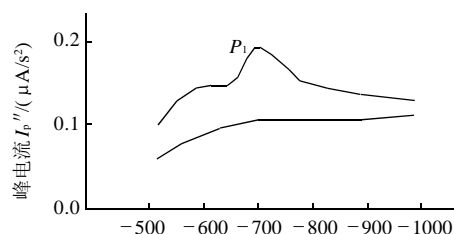


图6 循环伏安图
Fig.6 Cyclic voltammograms

在最佳实验条件下,对 $\text{Mn(II)-5-Br-PADAP-OP}$ 络合物在 -0.50~-1.00V 电位范围内进行循环伏安扫描,得循环伏安图图 6。可见, Mn(II) 的络合物在阴极扫描时有还原波 P_1 出现,但回扫时无对应的氧化波存在,说明络合物的电极反应为不可逆过程;峰后电流降至基线,且符合吸附波的波形,说明该极谱波为不可逆还原吸附波。

表1 共存离子的影响

Table 1 Maximum allowable limits of co-existing ions

离子	K^+	Na^+	Co^{2+}	Cr^{6+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Ca^{2+}	Mo^{2+}	Cd^{3+}	Bi^{2+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}
允许量/ $\mu\text{g}/10\text{mL}$	1.1	2.0	0.5	0.8	0.5	0.6	1.9	0.1	0.5	0.5	0.3	0.4

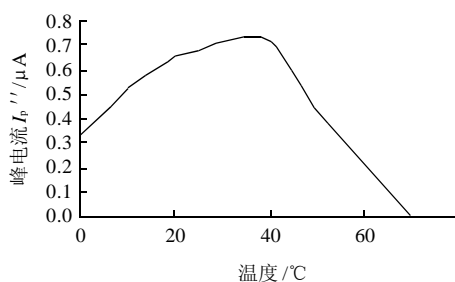


图7 温度对峰电流的影响

Fig.7 Effect of temperature on peak current I_p''

2.4.2 温度的影响

如图7所示,在0~40℃时,络合物峰电流 I_p'' 随着温度的升高逐渐增大,当温度达到40℃时, I_p'' 达到最大值,温度继续升高时, I_p'' 急剧降低,表明络合物具有吸附性,当温度达到70℃时,溶液由紫色变为黄色,络合物分解。

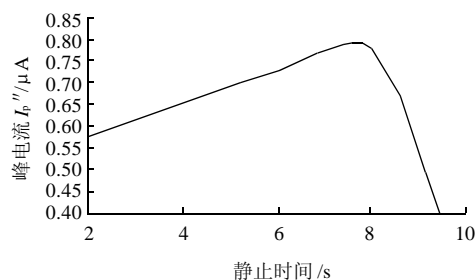


图8 静止时间对峰电流的影响

Fig.8 Effect of still time on peak current I_p''

2.4.3 静止时间的影响

络合物吸附波的吸附平衡通常需要一定的时间,这是因为络合物在电极-溶液界面上建立的吸附平衡不是瞬间完成的,特别是当络合物的质量浓度较小时,需要较长的时间才能达到平衡。如图8所示,峰电流随静止时间延长而上升,对0.20 μg/L Mn^{2+} 在8s后峰电流 I_p'' 达到最大,表明吸附已达到平衡。

2.4.4 扫描速率的影响

在选定实验条件下,当锰的质量浓度为0.32 μg/L时,在0.20~0.60V/s范围内改变扫描速率,络合物二阶导数峰电流 I_p'' 随扫描速率的增大而增大,成线性关系,线性方程为: $I_p''/(\mu A/s^2) = 0.009V + 0.3899$, $r=0.9986$,且峰电位 V_p 随 V 的增大而负移。

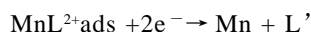
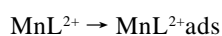
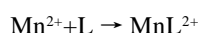
2.5 络合物组成的测定

采用摩尔比法和连续变化法测得络合物中锰(II)与5-Br-PADAP的组成比为1:1。

2.6 电极反应机理

络合物还原峰半峰宽 $W_{1/2} = 64.5mV$,根据半峰宽与

电子转移数之间的关系: $W_{1/2} = 2.44RT/(anF)^{[15]}$ (R 是气体常数, T 是热力学温度, a 是电子转移系数, F 是法拉第常数, n 是电子转移数),在25℃时,设电子转移系数 $a=0.5$,求得 $n \approx 2$ 。据此推测电极反应电子转移数为2。在极谱过程中,未在电极表面观察到氢气泡的产生,表明不是氢波。当锰与5-Br-PADAP-OP共存时,在-0.73V(vs. SCE)左右有一灵敏的极谱波,因此,可认为电活性物质是Mn-5-Br-PADAP-OP配合物吸附于电极表面,在pH11.0的 $Na_2B_4O_7$ -NaOH的缓冲溶液中于-0.73V(vs. SCE)左右产生的灵敏的络合吸附波。其电极反应过程可能为:



式中: L 为配体; L' 为配体的还原产物。

2.7 样品分析

准确称取1.0000g研磨好的大米样品于聚四氟乙烯坩埚中,加入10mL硝酸和2.5mL高氯酸,冷硝化过夜,次日用小火加热至溶液透明,转至电沙浴上加热至近干,取下冷却,分别加5.0mL 0.1mol/L盐酸驱酸2次,再用2.0mL蒸馏水驱酸2次,冷却后,加少量高纯水溶解,然后转入50mL容量瓶中,加高纯水定容,摇匀。准确量取一定量的上述溶液于10mL比色管中,按1.2节方法测其峰电流,由工作曲线求得锰含量,测定结果见表2。由表2可知,回收率在94.1%~101.0%,相对标准偏差1.90%,表明该测定方法可行。

表2 样品测定结果及其加标回收试验

Table 2 Contents and spike recoveries of manganese in rice samples

样品	样品本底值/(μg/L)	加入量/(μg/L)	测定总量/(μg/L)	回收率/%	相对偏差/%	相对标准偏差/%
1	1.2303	3.0000	4.1734	98.1	1.24	
2	1.2682	3.0000	4.1106	96.3	1.80	
3	1.2325	3.0000	4.2625	101.0	1.07	1.90
4	1.2601	3.0000	4.0802	94.1	1.15	
5	1.2224	3.0000	4.1535	97.7	1.88	
6	1.2612	3.0000	4.2822	100.7	1.24	

3 结论

锰-5-Br-PADAP-OP络合物,在 $Na_2B_4O_7$ -NaOH(pH11.0)缓冲溶液中,有良好的极谱波,峰电位 $V_p = -0.73v$ (vs. SCE),波形尖锐,峰电流与Mn的质量浓度 ρ (μg/L)在0.10~0.32 μg/L范围内呈线性关系,检出限为0.05 μg/L,底液的最佳组成为:pH11.0 1.4mL的 $Na_2B_4O_7$ -NaOH缓冲溶液、0.15mL 1.0×10^{-3} mol/L 5-Br-PADAP溶液、10% OP溶液0.4mL。方法用于测

定大米中的锰含量,回收率在94.1%~101.0%之间,相对标准偏差为1.9%。

参考文献:

- [1] 黄卫平. 微量元素锰的分析方法研究进展[J]. 广东微量元素科学, 1999, 6 (10) : 18-22.
- [2] QIN Wei, YAN Liangguo, CHANG Guohua, et al. Kinetic spectrophotometric determination of trace manganese (II) with dahlia violet in nonionic microemulsion medium[J]. Talanta, 2003, 59: 253-259.
- [3] MUTAFTCHIEV K. Determination of free state manganese (II) in decoctions of some medical plants by a kinetic spectrophotometric method [J]. Anal Lett, 2001, 34(8): 1401-1411.
- [4] MUTAFTCHIEV K L. Determination of manganese in some medical plants and their infusions by a kinetic spectrophotometric method[J]. Chemical Speciation and Bioavailability, 2001, 13(2): 57-60.
- [5] MUTAFTCHIEV K L. Catalytic spectrophotometric determination of manganese in some medicinal plants and their infusions[J]. Turk J Chem, 2003, 27: 619-626.
- [6] MUTAFTCHIEV K L. Kinetic determination of nanogram levels of manganese (II) by naphthol blue black2potassium periodate21, 102phenanthroline system[J]. Mikrochimica Acta, 2001, 136(1/2): 79-82.
- [7] 张淑敏, 赫春香, 姜佳一, 等. 诺氟沙星-锰络合体系的单扫描极谱法研究[J]. 分析化学, 2004, 32(3): 332-334.
- [8] 宗水珍, 钱小英, 陈俊. 示波极谱法连续测定太湖流域大米中锌、铁、锰、铜、铅、镉含量[J]. 常熟理工学院学报: 自然科学版, 2008, 22(8): 52-57.
- [9] 么淑珍, 何莉萍. 半微分极谱法连续测定食物中锌铁锰和铜[J]. 理化检验 - 化学分册, 2000, 36(6): 271-272.
- [10] 赵成, 郭皓, 崔吉茂, 等. 扫描极谱法测定茶叶中锰的研究[J]. 预防医学情报杂志, 2003, 19(5): 471-472.
- [11] 秦汉明. 单扫描极谱法测定环境水样中微量锰[J]. 江汉大学学报, 2002, 19(2): 42-43.
- [12] 刘家欣, 田方团, 杨兵. 锰-邻菲口罗啉配合物极谱吸附波及其应用[J]. 分析科学学报, 1996, 12(2): 125-127.
- [13] 张新卫. 微机极谱法同时测定人头发中锌铁锰3种微量元素[J]. 微量元素与健康研究, 2003, 20(5): 52-53.
- [14] 张海民, 任守信. 吸附溶出伏安法同时测定水中痕量Zn和Mn[J]. 内蒙古大学学报, 2002, 33(2): 161-166.
- [15] BARD A J, FAULKNER L R. 电化学方法 - 原理和应用[M]. 林瑛, 译. 北京: 化学工业出版社, 1986: 598.