

滤膜溶解分光光度法测定茶叶中微量锰^{*}

杨秀丽¹, 曹艳萍²

(1 济南大学 化工学院, 山东 济南 250022; 2 榆林高等专科学校 化学系, 陕西 榆林 719000)

[摘 要] 研究了一种快速富集测定微量锰的方法, 即将锰(II)与二溴羟基苯基荧光酮(DBHPF)和溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)形成的配合物, 通过微孔滤膜富集, 用二甲亚砜将滤膜及配合物溶解, 然后在分光光度计上测定其吸光度。配合物最大吸收波长为 592 nm, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{592} = 4.80 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 锰在 0~2.4 mg/L 时符合朗伯-比尔定律, 用于茶叶中微量锰的测定, 结果满意。

[关键词] 二溴羟基苯基荧光酮; 微孔滤膜; 分光光度法; 锰

[中图分类号] O 657.32

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-2782(2002)03-0115-04

锰是人体内不可缺少的微量元素之一, 可促进人体生长发育, 参与人体内许多生物酶的构成及代谢^[1]。人体内缺锰, 许多生理功能会受到影响^[2,3]。锰的测定方法很多^[4~6], 各有其特点及适用范围。

滤膜溶解法是将痕量成分收集在特定的滤膜上, 选用合适的溶剂溶解后进行测定的方法。此种分离富集方法是依据试样的体积与测定时有机溶剂的体积比达到富集目的。再利用分光光度法测定, 可大大提高灵敏度。该方法已成功地应用于铜、铁等金属元素的测定^[7,8]。笔者在研究中发现, Mn(II)-DBHPF-CTMAB 形成的三元配合物可经过微孔滤膜富集分离, 用二甲亚砜将滤膜及配合物溶解, 然后在分光光度计上测定其吸光度。体系的最大吸收波长(λ)为 592 nm, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{592} = 4.80 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 锰在 0~2.4 mg/L 内符合朗伯-比尔定律, 大多数金属离子不干扰测定, 方法灵敏, 选择性好, 体系稳定, 用于茶叶中微量锰的测定, 结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

722 型光栅分光光度计, PHS-3 型酸度计, 玻璃过滤器, 微孔滤膜(孔径 0.2 μm), 抽吸泵。

锰标准溶液: 取 MnSO_4 按常规法配制成溶液, 用 EDTA 标定, 储备液质量浓度 1.000 g/L, 用时稀释成 4.0 g/L 的工作液。

0.5 g/L 二溴羟基苯基荧光酮(DBHPF): 将

DBHPF 0.05 g 用少量乙醇(体积分数 95%)及硫酸(按体积比 1:1)溶解, 以乙醇稀释至 100 mL。

5.0 g/L 溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)溶液:

1.0 g CTMAB 用 20 mL 乙醇(体积分数 95%)溶解, 用水稀释至 200 mL。

硼酸-氢氧化钠缓冲溶液: pH = 9.0。

以上所用试剂均为分析纯。

1.2 试验方法

准确移取一定量的锰标准溶液于 25 mL 比色管内, 依次加入缓冲溶液 2.5 mL, CTMAB 溶液 2.0 mL, DBHPF 溶液 1.5 mL, 用水稀释至刻度, 摇匀, 用微孔滤膜过滤富集后, 将富集膜置于内盛 5 mL 二甲亚砜的比色管中, 振荡使其溶解, 然后在 592 nm 处, 以试剂空白为参比, 用 1 cm 比色皿测定其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

准确移取 6.0 μg 锰标准溶液, 按 1.2 方法, 分别测定富集前水相和富集后二甲亚砜溶液中的吸收曲线, 结果见图 1。试验结果(图 1)表明, 富集后二甲亚砜溶液中的最大吸收波长为 592 nm, 所以, 本试验选择 592 nm 为测定波长。

2.2 溶液酸度的选择

固定其他条件, 只改变溶液酸度, 按 1.2 方法富集、测定。结果(图 2)表明, pH = 8.0~9.5 时, 吸光度最大且恒定。因此, 本试验选用 pH = 9.0 的硼酸-

* [收稿日期] 2001-12-11

[作者简介] 杨秀丽(1956-), 女, 江苏泰兴人, 副教授, 主要从事有机分析研究。

氢氧化钠缓冲溶液。

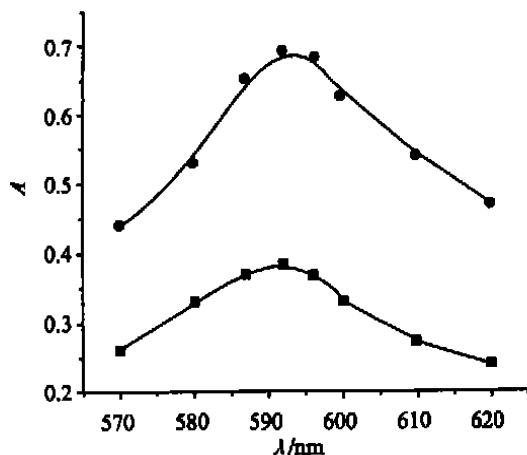


图 1 吸收光谱

- □ - 富集前水相; - ● - 富集后二甲亚砷溶液

Fig 1 Absorption spectra

- □ - Water solution before enrichment;

- ● - DM SO solution after enrichment

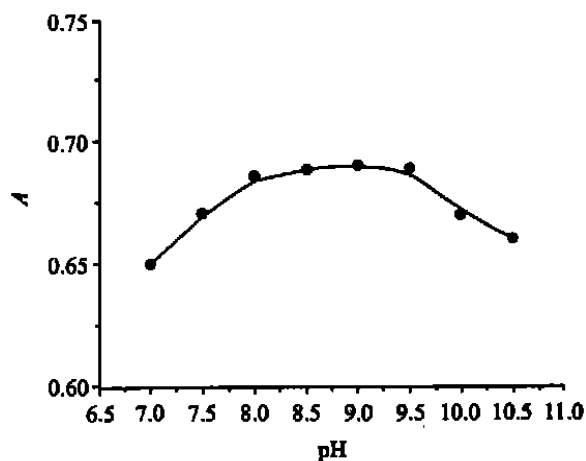


图 2 溶液酸度对吸光度的影响

Fig 2 The effect of pH on the absorbency

2.3 DBHPF 用量的确定

固定其他条件,只改变DBHPF 用量,按 1.2 方法富集、测定。结果(图 3)表明,DBHPF 加入量为

1.0~2.0 mL 时,吸光度最大且基本不变。因此,本试验选用DBHPF 加入量为 1.5 mL。

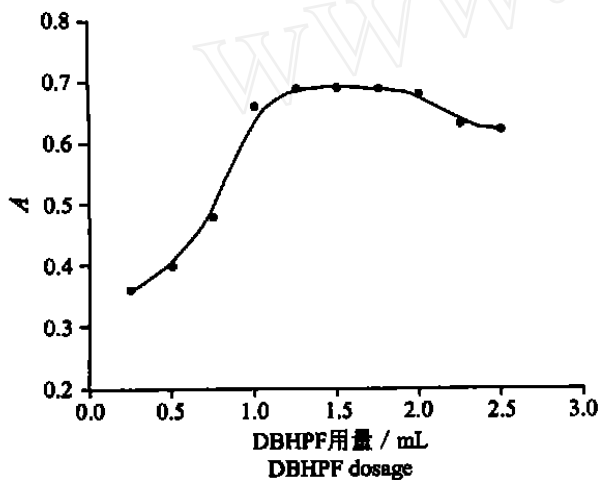


图 3 DBHPF 用量对吸光度的影响

Fig 3 The effect of DBHPF dosage on the absorbency

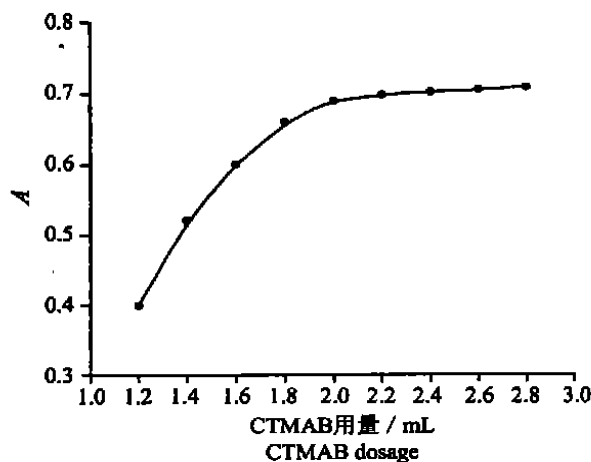


图 4 CTMAB 用量对吸光度的影响

Fig 4 The effect of CTMAB dosage on the absorbency

2.4 CTMAB 用量的确定

固定其他条件,只改变CTMAB 用量,按 1.2 方法富集、测定。结果(图 4)表明,CTMAB 加入量为 2.0 mL 以上时,吸光度最大。但若CTMAB 用量过多,则影响抽滤速度。因此,本试验选择加入 5.0 g/L CTMAB 用量为 2.0 mL。

2.5 有机溶剂的选择

对多种有机溶剂进行溶膜试验,发现二甲亚砷能同时迅速溶解滤膜和膜上的收集物,不干扰后续测定,且二甲亚砷溶解膜后得到的溶液颜色稳定,常温下至少可稳定 24 h。所以,本试验选择二甲亚砷为溶剂,溶剂用量则由试样中锰含量而定,一般有机

溶剂的用量为显色总体积的 1/5~ 1/20。

2 6 共存离子的影响

准确移取 6 0 μg 锰标准溶液于 25 mL 比色管内, 分别加入不同的共存离子, 按 1 2 方法进行测定。若相对误差小于 $\pm 5\%$, 则共存离子的最大允许量为: 氯化钠 15 mg; 盐酸羟胺 10 mg; SiO_3^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 4 mg; Cr(III) , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Ge(IV) 0 1 mg; Co^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Sn(IV) , As^{3+} , Pd^{2+} , Cr(VI) , Sb(III) 各 0 05 mg; W(VI) 0 003 mg; 在掩蔽剂氟化钠和盐酸羟胺存在下 Fe^{3+} , V(V) , Al^{3+} 0 2 mg; Mo(VI) 0 1 mg, 由此可见, 多数常见离子不干扰。

2 7 工作曲线

于 25 mL 比色管中分别加入 2 0, 4 0, 6 0, 8 0, 10 0, 12 0 μg 锰标准溶液, 按 1 2 方法富集测定。所得数据经处理后得线性回归方程为 $A = 1.12 \times 10^{-2} c + 5.2 \times 10^{-4}$ (c 单位 g/L), 相关系数为

0 997 6, 表观摩尔吸光系数为 $4.80 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。试验表明, 锰含量在 0~ 2 4 mg/L 符合朗伯-比耳定律。

3 样品分析

3 1 茶叶中微量锰的测定

将茶叶放在温度为 80 的烘箱中烘干, 冷却后磨碎。准确称取样品 0 5~ 1 0 g 于瓷坩埚中, 加 10 mL HNO_3 , 1 mL H_2SO_4 , 缓慢加热至 90 , 得透明溶液, 继续加热至 600 , 待白烟冒尽, 冷却后加 1 mL 盐酸溶液(按体积比 1 1), 微热溶解后, 用 1 mol/L 氢氧化钠溶液调至 $\text{pH} = 9.0$, 定量转入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

移取适量试液于 25 mL 比色管中, 按 1 2 方法测定溶液的吸光度, 依据工作曲线计算样品中锰的含量, 结果见表 1。

表 1 样品中微量锰的测定结果

Table 1 Analytical results of trace manganese in sample

样品 Sample	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ Determination result			平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ Average value	相对标准 偏差/% RSD	原子吸收光度法 测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ Atomic absorption spectrometry	相对误差/% Relative error
毛尖茶 Maojian tea	6.43 6.60	6.46 6.67	6.70 6.50	6.56	1.72	6.67	- 1.65
普洱茶 Puer tea	7.39 7.55	7.47 7.65	7.42 7.58	7.51	1.33	7.39	1.62
绿银茶 Liuyin tea	8.26 7.92	8.13 7.90	7.79 7.88	7.98	2.22	8.03	- 0.62
龙井茶 Longjing tea	6.55 6.30	6.60 6.26	6.39 6.54	6.44	2.22	6.34	1.58
碧峰茶 Bifeng tea	11.39 11.33	11.20 11.04	11.02 10.98	11.16	1.55	11.10	0.54
花茶 Scented tea	6.10 6.26	6.01 6.35	6.40 6.26	6.23	2.39	6.16	1.14

3 2 方法准确度及精密度验证

移取适量试液, 按 1 2 方法做标准加入回收试验, 结果见表 2。由表 2 可见, 本方法的相对标准偏差在 2 68% 以下, 回收率在 97. 8%~ 103 2%, 与

子吸收光度法测定值比较相对误差在 1. 65% 以下, 其准确度、精密度均较高, 体系简单, 操作方便, 用于茶叶中微量锰的测定, 结果满意。

表 2 回收率试验结果

Table 2 Analytical results of recovery test

样品 Sample	加入量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ Added amount	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ Determination result							平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ Average value	相对标准 偏差/% RSD	回收率/% Recovery
碧峰茶 Bifeng tea	0	113.9	112.0	110.2	113.3	110.4	109.8		111.6	1.55	
	30	138.3	139.6	144.2	143.1	141.8	140.2		141.2	1.58	98.7
	50	162.8	160.6	165.7	163.7	162.2	164.2		163.2	1.08	103.2
花茶 Scented tea	0		61.0	60.1	64.0	62.6	63.5	62.6	62.3	2.39	
	30		90.2	90.9	91.7	95.9	95.7	94.2	93.1	2.68	102.7
	50		113.4	110.3	109.1	111.9	112.5	110.0	111.2	1.49	97.8

[参考文献]

- [1] 王万春 微量元素锰的代谢[J]. 微量元素, 1989, (2): 5- 6
- [2] 何志谦 人类营养学[M]. 北京: 人民出版社, 1988 332- 337.
- [3] 顾公望 锰与恶性肿瘤[J]. 微量元素, 1988, (1): 5- 7.
- [4] 蒋治良 催化反应极谱法测定痕量锰[J]. 分析化学, 1999, 27(3): 339.
- [5] 朱展才, 朱国辉, 王佩珊 分光光度法测定痕量锰(Ⅱ)[J]. 分析化学, 2001, 29(9): 1021- 1023
- [6] 郑肇生, 景卫国 增效试剂在动力学分析法中的应用(Ⅰ)-锰(Ⅱ)-高碘酸钾-氨三乙酸-PAN-Triton X-100 催化体系[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(12): 1861- 1864
- [7] Kasahara I, Ogawa T, Hata N, et al Selective and sensitive spectrophotometric determination of copper in water after collection of its bathocuproine complex on an organic solvent soluble membrane filter[J]. Water Res, 1989, 23(7): 933- 936
- [8] 杨 勇, 杨秀利, 罗川南, 等 滤膜溶解分光光度法测定微量铁[J]. 化学世界, 2000, 41(2): 107- 110

Spectrophotometric determination of trace manganese in tea through dissolving the filter membranes

YANG Xiu-li¹, CAO Yan-ping²

(1 College of Chemical Technology, Jinan University, Jinan, Shandong 250002, China;

2 Department of Chemistry, Yulin College, Yulin, Shaanxi 719000, China)

Abstract: A new preconcentration and determination method of trace manganese was studied. The complex of Mn-DBHPPF-CTMAB and the microfilter membrane were dissolved in DM SO. The manganese was determined. The maximum absorption wavelength was observed at 592 nm with molar absorptivity $4.80 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. For manganese content within 0- 2.4 mg/L, Beer's Law is conformed. This method has high sensitivity. Satisfactory results were obtained for the determination of trace manganese in tea.

Key words: 2, 6, 7-trihydroxy-9-(3, 5-dibromo-4-hydroxy) phenyl-fluorone-3; microfilter membrane; spectrophotometric method; manganese (Mn)