

HZ-HJ-SZ-0120

水质—锰的测定—甲醛 光度法

1 范围

本法适用于饮用水及未受严重污染的地面水总锰的测定。不适宜于高度污染的工业废水的测定。

方法的最低检出浓度为 0.01mg/L。测定浓度范围为 0.05~4.0mg/L。校准曲线范围为 2~40μg/50mL。

铁、铜、钴、镍、钒、铈均与甲醛肟形成络合物，干扰锰的测定。加入盐酸羟胺和 EDTA 可减少其干扰。在本工作条件下，测定 20μg 锰时，铁 200μg；铜、钴、镍、铈、钒、铬、钼、钨各 50μg；钙 20mg；镁 10mg；铝 1mg；氯根、硝酸根、硫酸根、磷酸根、碳酸根各 50mg；氟 2mg 均不干扰测定。10μg 钒产生 7.5% 正干扰；20μg 铈产生 4.0% 负干扰。

2 原理

在 pH9.0~10.0 的碱性溶液中，锰(II)被溶解氧氧化为锰(IV)，与甲醛肟生成棕色络合物。反应式为：



该络合物的最大吸收波长为 450nm，其摩尔吸光系数为 1.1×10^4 。锰浓度在 4.0mg/L 以内，浓度和吸光度之间呈线性关系。

3 试剂

3.1 氢氧化钠溶液，160g/L。

3.2 1mol/L Na₂-EDTA 溶液：称取 37.2g 二水合 EDTA 于烧杯中，加入试剂(3.1)约 50mL，边加边搅，至完全溶解，以水稀释至 100mL，贮聚乙稀瓶中。

3.3 甲醛 溶液：称取 10g 盐酸羟胺溶解在约 50mL 水中，加 35% (m/V) 甲醛溶液 $n_{20} = 1.08\text{g/mL}$ 5mL，用水稀释至 100mL。将此溶液贮存于冰箱中。贮存期至少为 1 个月。

3.4 4.7mol/L 氨溶液：取 70mL 氨水($n_{20} = 0.91\text{g/mL}$)，用水稀释至 200mL。

3.5 6mol/L 盐酸羟胺溶液：将 41.7g 盐酸羟胺溶于水中并稀释至 100mL。

3.6 氨—盐酸羟胺混合溶液：将试剂(3.4)、(3.5)等体积混合。

3.7 过硫酸钾。

3.8 硝酸($n_{20} = 1.42\text{g/mL}$)。

3.9 1+1 盐酸溶液。

3.10 硝酸溶液，4g/L。

3.11 锰标准贮备液：称取 0.1702g 一级硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于水中，加入 5mL 硫酸，转移此溶液于 500mL 容量瓶中，用水稀释至标线。溶液每毫升含锰 100μg。

3.12 锰标准溶液：移取锰标准贮备液 10.00mL 置 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含锰 10.0μg。

4 仪器

4.1 分光光度计。

4.2 pH 计。

5 试样制备

5.1 经酸化至 pH 约为 1 的清洁水，一般可直接用于测定。

5.2 含有悬浮二氧化锰和有机锰的水样，需进行预处理。取一定量水样置锥形瓶中，每 100mL 水样加硝酸 1mL，过硫酸钾 0.5g 及数粒玻璃珠，加热煮沸约 30min，稍冷后，以快速定性滤纸过滤，用硝酸(3.10)洗涤数次，然后用硝酸(3.10)稀释到一定体积。

6 操作步骤

6.1 样品测定

6.1.1 显色：视锰含量分取一定体积水样置 100mL 烧杯中，用氢氧化钠溶液（3.1）在 pH 计上调节水样 pH 至 7 左右。然后转移至 50mL 容量瓶中。用水稀释至约 40mL，加入 1mol/L $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液 0.5mL，甲醛肟溶液 0.5mL，氢氧化钠溶液（3.1）1.8mL。摇匀，放置 5~10min，加入氨-盐酸羟胺混合溶液 3mL。加水至刻度，摇匀，放置 20min。

6.1.2 测量：将显色液倒入 50mm 比色皿中，在分光光度计上，于 450nm 波长处，以水作参比测量吸光度，并作空白校正。

6.2 校准曲线

于一系列 50mL 容量瓶中，分别加入 0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00mL 锰标准溶液，用水稀释至约 40mL。以下按样品测定步骤进行显色和测量。

以锰含量为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

7 结果计算

$$c_{\text{锰}} (\text{Mn, mg/L}) = m/V$$

式中， m ——由校准曲线查得锰量(μg)；

V ——水样体积(mL)。

8 精密度和准确度

试样含锰为 0.085mg/L 时，六次测定的相对标准偏差为 6.8%，含锰为 0.204 mg/L 时，为 4.9%；方法加标回收率为 95~105%。

注意事项：

(1) 所有玻璃器皿使用前均需用 1+10 盐酸浸泡，再用水冲洗干净。

(2) 显色完毕后，插动时有大量气体产生，要慢慢将容量瓶盖打开，防止溶液溅出。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 187~188，中国环境科学出版社，北京，1997。