

碳酸计法求得的结果也较好。实验仪器厂的标准碳酸计法得出的结果难以令人满意，偏高。

方法步骤

把干燥状况下的碳酸岩和土壤，在研钵中磨成细粉，通过0.25mm孔径的筛子，在分析天平上称4—5克样品，放置在150—200ml的锥形瓶中，在瓶中加入70—80ml蒸馏水。

把混浊物搅拌30秒钟，加入几滴酚酞指示剂，在呈碱性反应的情况下，用0.5或1N盐酸溶液中和至玫瑰红色消失。

在中性溶液中放4克化学纯的结晶的NaF。搅拌混浊物，并加热到沸腾，煮五分钟之后冷至20°—25°C，再补加几滴酚酞，把形成的碳酸钠溶液用0.5或1N的盐酸滴定到指示剂退色。

有时滴定延长达10—15分钟，在这种情况下，最好几个滴定管同时滴定几个试样。

消耗于中和土壤与岩样碱性上的酸不要计算，计算的是消耗于中和由NaF置换出来的碳酸钠上的酸量。在这种情况下—毫升的盐酸相当于44毫克CO₂或100mg CaCO₃。

新提出的方法对岩样和土壤中的碳酸盐是适用的。

在测定带有大量腐植质的土壤中的碳酸盐时，背景很黑，应当改用在搅拌下的电位滴定法。

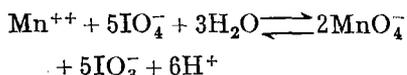
用本法测定碳酸盐，其操作时间不超过10—20分钟。

(李兴运译自苏联“化学分析杂志”
1964年第10期)

用甲醛脎光电比色法测定锰

(苏) A. Д. 戈洛洛波夫

土壤、天然水及植物中锰的现行测定方法是基于下列方程式氧化到MnO₄⁻的显色反应：



可以用(NH₄)₂S₂O₈、碘酸或KIO₄，铋酸钠或PbO₂作为氧化剂。Mn⁺⁺与KIO₄的反应具有最高的灵敏度，但由于试剂的供应比较困难，IO₄⁻法较少采用。其他方法则灵敏度不够。当样品中锰含量<20γ时，分析必须要求有大的称量，这使分析复杂化，并增大误差的可能性，我们试验了Mn⁺⁺与甲醛脎的反应，以及利用这一反应以光电比色测定Mn⁺⁺的可能性。

甲醛脎是有机化合物，含有=NOH(脎基)，属于脎类化合物，在分析化学中被广泛应用，而最常用的有试铜灵、联糠酰二脎，邱加亦夫试剂。脎能与金属形成特征化合物，其反应的选择是不等的，其中以Ni-邱加亦夫试

剂的反应最有选择性。

Mn⁺⁺与甲醛脎形成络合物，络合物的组成与试剂过量与否无关。它具有相应于[Mn(CH₂NO)₆]⁺的型式。在反应开始时，看来，形成无色化合物，然后在空气中氧的作用下，而具红褐色，这可用实验验证，如反应在油层下面的水相中进行，则不形成有色的甲醛脎络合物。

我们研究了Mn⁺⁺与甲醛脎反应的主要分析性质、灵敏度、准确度及选择性。在示范试验中，在加入了定量Mn⁺⁺的植物灰份溶液中测定了灵敏度。克分子消光系数等于11200。显色溶液在0.1γ—30γ/ml范围内服从别尔—郎伯定律。Mn⁺⁺与甲醛脎反应灵敏度=0.1γ/ml。在试样中可以准确测到2γ的锰(图1)。

图1中绘出了由甲醛脎法及过硫酸铵法所得的标准光电直线。甲醛脎法的灵敏度超过过

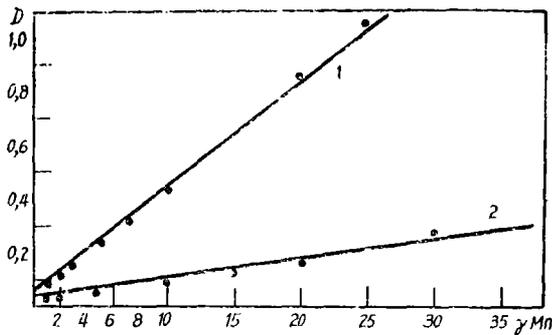


图1 锰与甲醛肼及过硫酸根的工作曲线

- 1. 甲醛肼 (ФЭК-Н 455 mμ)
- 2. 过硫酸铵法 (455 mμ)

硫酸铵法十倍。

锰与甲醛肼有色络合物在水溶液中的最适消光区是在 450—460 mμ 范围内。峰值为

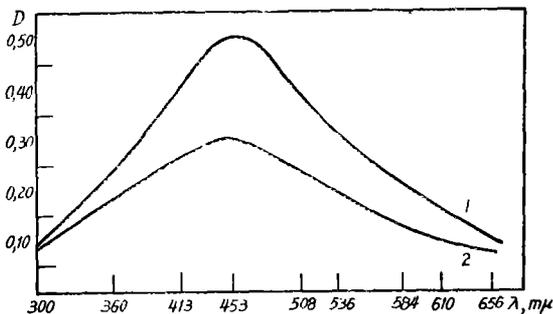


图2 吸收光谱特性曲线

- 1. 10γ Mn
- 2. 5γ Mn

455mμ。由于老化颜色逐步变深。颜色的变化是由于无色络合物在空气中被氧化。室温下至少 20 分钟才能氧化完全。

Mn⁺⁺与甲醛肼的反应约在弱碱性介质中，pH 7.2—7.8 下才能进行，预先加入超过显色完全所需要的过量的硷能破坏反应。如在 pH 7.2—7.8 下显色络合物能氧化完全，则过量的硷不发生干扰。当 pH < 7 时，甲醛肼不与 Mn⁺⁺ 形成内络物。所以应该注意到甲醛肼反应溶液加入后能很快地使溶液 pH 向酸性区域转移。

在醋酸溶液中，有机物不影响锰的测定。显色完全。这就大大地优于现行方法，因此允许不预先进行分离而测定少量 Mn⁺⁺。

表1 颜色深度随时间的变化

| 加入 Mn (γ) | 消 光 值 | | | | | |
|-----------|-------|------|------|------|------|-------|
| | 5 分 | 10 分 | 20 分 | 30 分 | 1 小时 | 24 小时 |
| 5 | 0.17 | 0.21 | 0.22 | 0.23 | 0.23 | 0.22 |
| 10 | 0.36 | 0.44 | 0.45 | 0.46 | 0.46 | 0.45 |

大部分的阴离子(表 2)对有色络合物的形成不起显著的影响。在醋酸或三氯乙酸下重见性很好。用以掩蔽干扰元素的络合剂也曾做过试验，看来他们显著地降低了锰的消光值。

表2 各种阴离子及络合剂对锰与甲醛肼反应的影响

| 加入 Mn (γ) | 阴 离 子 | 消 光 值 | 加入 Mn (γ) | 络 合 剂 | 消 光 值 |
|-----------|-----------------------------------|-------|-----------|-----------|-------|
| 10 | Cl ⁻ | 0.43 | 10 | 柠檬酸钠 | 0.41 |
| 10 | SO ₄ ²⁻ | 0.46 | 10 | EDTA | 0.40 |
| 10 | CH ₃ COO ⁻ | 0.44 | 10 | 二乙基二硫代乙酸钠 | 0.43 |
| 10 | CCl ₃ COO ⁻ | 0.45 | — | — | — |
| 10 | NO ₃ ⁻ | 0.46 | — | — | — |
| 10 | PO ₄ ³⁻ | 0.45 | — | — | — |

在标准及各种样品中试验了锰与甲醛肼反应的选择性，发现 Fe, Cu, Ni, Co 干扰测定。当 Fe 与 Mn 之比例达 5:1 时，消光值增大。

铜即使与锰之比例达 1:2 时，亦使颜色变浅；Ni 与 Cu 一样，少量存在时，促使锰的颜色变浅，Ni 与 Mn 之比达 1:5 时，形成有色络合

物,大大地增高了锰的分析结果;当Co的浓度超过锰的浓度5倍时,Co可能干扰。但在生物

样品中,这样的比例是难得遇到的。在大部分样品中Co对Mn的测定不会带来显著的干扰。

表3 Fe, Cu, Ni, Co对Mn-甲醛肟反应的影响

| 加入 Mn(γ) | Fe | | Cu | | Ni | | Co | |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 加入的 Fe(γ) | 测出的 Mn(γ) | 加入的 Cu(γ) | 测出的 Mn(γ) | 加入的 Ni(γ) | 测出的 Mn(γ) | 加入的 Co(γ) | 测出的 Mn(γ) |
| 10 | — | 10.0 | — | 10.0 | — | 10.0 | — | 10.0 |
| 10 | 50 | 12.8 | 10 | 8.9 | 1 | 8.8 | 1 | 10.0 |
| 10 | 500 | 18.9 | 20 | 9.3 | 5 | 8.3 | 5 | 10.2 |
| 10 | 1000 | 33.7 | 40 | 5.5 | 10 | 5.3 | 10 | 10.5 |
| 10 | — | — | 100 | 8.1 | 20 | 4.4 | 20 | 10.5 |
| 10 | — | — | — | — | 50 | 18.5 | 50 | 11.0 |

我们研究了各种消除 Fe、Cu、Ni 干扰的方法。用铜铁灵能得到较好的结果,与许多元素首先是一价元素Al、Cu、Fe、Ti、Zr 等形成内络盐。在强酸性溶液中能沉淀 Fe,在中性或弱酸性溶液中与 Al, Cu, Ti, Zr 形成不溶化合物。我们利用铜铁灵的另一性质——可以在 HCl 溶液中被石油醚、CCl₄、CHCl₃ 等有机溶剂定量萃取。Fe、Cu、Sn、Ti、U、Mo

与铜铁灵络合物进入有机相。铜铁灵不干扰 Mn⁺⁺与甲醛肟的反应。

方法在标准物试验中、水溶液中、土壤及植物 HCl 提抽物层中进行了验证。表 4 中列出了土壤提取物中 Mn⁺⁺ 甲醛肟法的结果。其中一个系列数值是土壤抽提物中量,另一个系列是锰的数量。在所有系列的测定中,准确度在 96.5—100.3% 之间,平均接近 ±2%。

表4 在土壤盐酸抽提物中锰的测定 (10g 土壤用 100ml 2N HCl)

| 加入 Mn(γ) | 土壤抽提物 (Ml) | 消光值 (p-pa) | 测得 Mn(γ) | 相对于计算量之%误差 | 加入 Mn(γ) | 土壤抽提物 (Ml) | 消光值 (p-pa) | 测得 Mn(γ) | 相对于计算量之%误差 |
|----------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|------------|----------|------------|
| 0 | — | 0.07 | — | — | — | — | 0.10 | — | — |
| 10 | — | 0.47 | 10.0 | — | 10 | — | 0.49 | 10.0 | — |
| 10 | 0.5 | 0.54 | 11.4 | 100.0 | 1 | 1.0 | 0.40 | 7.8 | 97.5 |
| 10 | 1.0 | 0.60 | 12.8 | 100.0 | 2 | 1.0 | 0.44 | 8.8 | 97.7 |
| 10 | 1.5 | 0.67 | 14.1 | 99.3 | 5 | 1.0 | 0.57 | 12.0 | 100.0 |
| 10 | 2.0 | 0.73 | 15.5 | 99.3 | 10 | 1.0 | 0.76 | 16.9 | 99.1 |
| — | 1.0 | 0.13 | 2.8 | 100.0 | 20 | 1.0 | 1.15 | 26.9 | 99.6 |
| — | 2.0 | 0.25 | 5.4 | 96.5 | 30 | 1.0 | 1.45 | 37.1 | 100.3 |
| — | — | — | — | — | — | 1.0 | 0.38 | 7.0 | 100.0 |

分析步骤

分析试样的处理: 放置 2—3g 植物于磁皿中, 在馬弗炉 550—600℃ 下灰化, 残渣溶于少量浓 HCl 中, 加入 2ml 浓 CCl₃COOH, 用水稀释并过滤到 100 ml 容量瓶中, 从这一灰份溶

液中取一份测定锰。

在土壤中总锰量测定时, 铝硅酸锰必须藉硷熔或 HF 才能破坏, 土壤中活动性锰可按适当的方法自酸或盐抽提物中测出。在水中测定锰, 则取 100—200ml 液体(决定于锰的含量), 蒸干, 馬弗炉中灼烧, 灰份溶于 0.5—1 ml

HCl, 加入 2ml CCl_3COOH 并使体积达到 10ml.

锰的测定: 灰份溶液一份或抽提液放入 15 ml 具磨口塞的试管中, 向试管中加入 1 ml 6% 铜铁灵溶液, 混和, 加入 5 ml 石油醚, 摇动 2 分钟直到下层无色为止。上面有色的石油醚层吸出并弃去。一次抽提通常已足够除净干扰物质。

向剩留溶液中加入 2ml 新鲜配制的甲醛肟并慢慢地逐滴地用 10% NaOH 溶液中和到呈明显的硷性(用石蕊试纸)。溶液逐渐呈现红褐色, 在静置下逐步变深。20 分钟后溶液过滤, 使体积一致, 在 435m/m 下光电比色。用空白样品, 以及用含 10 或 15 γ Mn 的标准溶液按标准系列的消光值及试液消光值之比例求出锰量, 也可按在分析条件下获得的工作曲线计算。

試 剂

1. HCl c.p.: 不含锰

2. 三氯乙酸 c.p.: 浓

3. 铜铁灵: 6% 水溶液 (为防止分解, 2—3 天内配制)

4. 石油醚: 重蒸馏除锰

5. NaOH c.p.: 10% 水溶液

6. 甲醛肟: 3.0 盐酸羟胺, 溶于 50ml 水, 自溶液中加入 0.5ml 40% 甲醛液。溶液在测定前直接配制, 因为它很容易分解。

7. 锰标准液: 1ml 含 10 γ 锰溶液, 藉溶解 0.053 g $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 于 1 升水中而配制成。

結 语

这一方法的优点: 1) 灵敏度为高碘酸盐法的 5 倍, 为过硫酸盐法的 10 倍。2) 生产效率提高近 2 倍。3) 不需要灰化, 在有机物存在下也能测定锰。

(陈丕济译自苏联“土壤学”1965年第3期)

内标法在火焰光度计上的运用

(日) 細川 巖等

干涉滤光片型的火焰光度计, 因为经济上便宜而且使用简便, 所以为大部分研究室所采用。可是因为滤光片种类现在还较少, 而又缺乏适用的内标法, 所以在干扰物质多的样品中, 简单的定量就有困难。这种火焰光度计原来只附有测定钠钾和钙用的滤光片, 后来作者另外加上了测定铯和铷用的滤光片。已经证明这些元素的定量测定是可行的。本文介绍加了测铷用的滤光片后内标法的运用和根据这一方法分析海水和硅酸盐中钠和钾的结果。

一、装置和试剂

用日立制作所 FPF-2 型火焰光度计。发光系统氧气是: 1.1 kg/cm², 丙烷是 0.16 kg/cm²。这一火焰光度计, 附有钾钠用的干涉滤光片及作者本人从日立制作所私自添置的铷用

干涉滤光片, 波长特性如表 1。

表 1 干涉滤光片的特性

| 元素 | 最大透过率波长 (m μ) | 处于最大辉度 $\frac{1}{2}$ 处的波长宽度 (m μ) |
|----|--------------------|--|
| Na | 592 | 4 |
| K | 778 | 4 |
| Li | 675 | 5 |

二、内标法的操作

配置含有 100PPM 的样品溶液: 在事先预热 30 分钟的火焰光度计上, 放入铷用滤光片, 调节透过率到 100%, 调好后, 保持窄缝的宽度, 放入钾或钠的滤光片代替铷用滤光片, 读取那时的辉度。通过这样操作得到的测定值 (表 2 和表 3) 可定出各个元素的检出范围。