



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115901744 A

(43) 申请公布日 2023.04.04

(21) 申请号 202310005344.0

(22) 申请日 2023.01.04

(71) 申请人 广东环凯生物技术有限公司
地址 512000 广东省韶关市武江区甘棠大道8号

(72) 发明人 秦惠 袁姚 邓金花 陈志勇
林昆仑 李俊恒

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202
专利代理师 侯柏龙

(51) Int. Cl.
G01N 21/78 (2006.01)
G01N 1/28 (2006.01)
G01N 1/40 (2006.01)

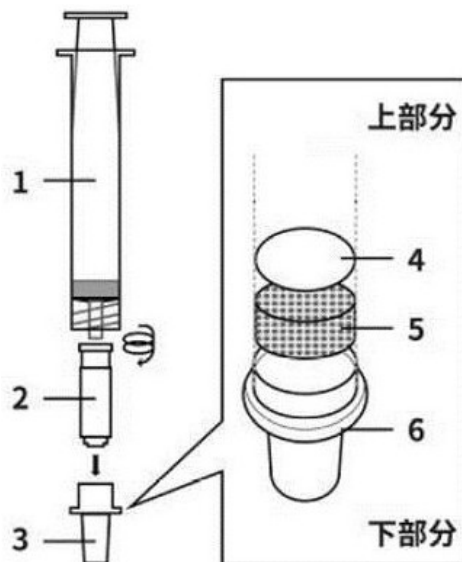
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种水中微量锰的快速测定方法及测定装置

(57) 摘要

本发明提供了一种水中微量锰的快速测定方法,包括步骤:(1)取待测水样,在待测水样中加入显色剂,将待测水样中的游离态低价锰离子氧化成红色的 MnO_4^- ,使待测水样显色;(2)在亲水性过滤膜上滴加功能活化剂,以使过滤膜具有捕集 MnO_4^- 的功能;(3)将步骤(1)显色后的水样通过过滤膜, MnO_4^- 被捕集在过滤膜上;(4)将过滤膜取出,通过目视比色法进行半定量测定水样中锰的含量,或通过折射仪定量测定水样中锰的含量。本发明的方法能够简便快速地测定水中微量锰的含量,且灵敏度高,且无需采用剧毒的氰化物作为掩蔽剂,还具有较高的选择性、显色快速、显色稳定、操作简便等优点。本发明还提供一种水中微量锰的快速测定装置。



1. 一种水中微量锰的快速测定方法,其特征在于,包括步骤:

(1) 低价锰的氧化

取待测水样,在所述待测水样中加入显色剂,将所述待测水样中的游离态低价锰离子氧化成红色的 MnO_4^- ,使所述待测水样显色;

(2) 过滤膜的功能化

在亲水性过滤膜上滴加功能活化剂,以使所述过滤膜具有捕集 MnO_4^- 的功能;

(3) MnO_4^- 的捕集

将步骤(1)显色后的水样通过所述过滤膜,所述 MnO_4^- 被捕集在所述过滤膜上;

(4) 锰的定量

将所述过滤膜取出,通过目视比色法进行半定量测定水样中锰的含量,或通过折射仪定量测定水样中锰的含量。

2. 如权利要求1所述的水中微量锰的快速测定方法,其特征在于,所述显色剂包括pH调节剂和氧化剂,所述pH调节剂用于将所述待测水样pH调节至中性,所述氧化剂用于将所述待测水样中的游离态低价锰离子氧化成所述 MnO_4^- 。

3. 如权利要求2所述的水中微量锰的快速测定方法,其特征在于,按重量百分数计,所述显色剂包括21-55%的pH调节剂、5-25%的氧化剂和20-74%的填充剂。

4. 如权利要求3所述的水中微量锰的快速测定方法,其特征在于,按重量百分数计,所述显色剂包括无水焦磷酸钾5-20%、磷酸氢二钠15-30%、柠檬酸1-5%、高碘酸钾5-25%、无水硫酸钠20-74%。

5. 如权利要求1所述的水中微量锰的快速测定方法,其特征在于,所述功能活化剂包括含苄基的大分子阳离子表面活性剂。

6. 如权利要求5所述的水中微量锰的快速测定方法,其特征在于,所述含苄基的大分子阳离子表面活性剂选自苄基二甲基十四烷基铵、十二烷基二甲基苄基氯化铵、氯化苄乙氧铵中的至少一种。

7. 如权利要求5所述的水中微量锰的快速测定方法,其特征在于,按重量百分数计,所述功能活化剂包括15-30%的含苄基的大分子阳离子表面活性剂、25-40%的渗透剂、10-20%的增稠剂和余量的水。

8. 如权利要求1所述的水中微量锰的快速测定方法,其特征在于,所述过滤膜选自尼龙膜或醋酸纤维素膜。

9. 一种实现如权利要求1-8任一项所述的水中微量锰的快速测定方法的测定装置,其特征在于,包括注射器、过滤装置及位于所述注射器和所述过滤装置之间的连接器,所述连接器呈中空结构以连通所述注射器和所述过滤装置,所述过滤装置内设有所述过滤膜。

10. 如权利要求9所述的测定装置,其特征在于,所述过滤装置还包括呈中空的壳体,所述壳体内从远离所述连接器的方向朝靠近所述连接器的方向依次设有承载部及所述过滤膜,所述承载部具有若干孔洞且可定位所述过滤膜。

一种水中微量锰的快速测定方法及测定装置

技术领域

[0001] 本发明涉及水质检测领域,尤其涉及一种水中微量锰的快速测定方法及测定装置。

背景技术

[0002] 锰是生物必需的微量元素之一。锰的化合物有多种形态,地下水中由于缺氧,锰以可溶态的二价锰形式存在,而在地表水中还有可溶性三价锰的络合物和四价锰的悬浮物存在。在环境水样中锰的含量在数微克/升至数百微克/升,很少有超过毫克/升的。锰盐毒性不大,但水中锰含量过高可使衣物、纺织品和纸张留下难看的斑痕,尤其是,自来水中存在的二价锰会因消毒而氧化成二氧化锰的沉淀物,吸附在水管上,使水管着色,不仅会影响水质的浊度和色度,而且会影响饮用水的口感,生活饮用水卫生标准中规定锰的含量不得超过0.1mg/L。大多数生产包装饮用水的企业为了使包装后的水在长时间存放过程中水的色度和口感不发生变化,需在生产的各个环节中抽样进行水质锰含量检验,一般要求最终的成品水中锰含量不超过10 μ g/L。

[0003] 锰的测定常用的实验室方法有高碘酸钾氧化法、甲醛肟显色法、PAN显色法、催化动力学光度法和石墨炉原子吸收法等。其中,石墨炉原子吸收法操作较为简便、灵敏度高,但是需要昂贵的仪器设备,不易在现场推广应用;基于氧化法或显色法制作的快速检测试剂具有价廉、操作简便、分析成本低、相对环保、便于推广应用等优点,是目前最具有发展前景的一种分析方法。催化动力学光度法具有灵敏度高,抗干扰能力强等优点,但显色时间长(测1个样品大约需要30分钟),且显色不稳定,反应条件苛刻,极易受温度和pH影响,对试剂的制作和现场测试人员的操作水平都有较高的要求,应用起来相对困难。甲醛肟显色法灵敏度偏低,且抗干扰能力差,不适于地表水或饮用水中微量锰的快速检测。PAN显色法具有显色快速(测1个样品只需要2分钟)、稳定、操作简便等优点,但该方法抗干扰能力差,需用到剧毒的氰化钾作为掩蔽剂,不利于产业化生产。高碘酸钾氧化法对锰离子具有高选择性,且具有显色快速(测1个样品只需要2分钟)、显色稳定、操作简便等优点,但该方法测试灵敏度偏低,市面上现有的试剂盒目视的最低检测下限为0.1mg/L。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有高锰酸盐氧化法灵敏度偏低的问题,在高碘酸盐氧化法的基础上进行改进,提供一种水中微量锰的快速测定方法及测定装置,能够简便快速地测定水中微量锰的含量,且灵敏度高,且无需采用剧毒的氰化物作为掩蔽剂,此外,本方法还具有较高的选择性,具有显色快速、显色稳定、操作简便等优点。

[0005] 为实现上述发明目的,一方面,本发明提供一种水中微量锰的快速测定方法,包括步骤:

(1) 低价锰的氧化

取待测水样,在所述待测水样中加入显色剂,将所述待测水样中的游离态低价锰

离子氧化成红色的 MnO_4^- ，使所述待测水样显色；

(2) 过滤膜的功能化

在亲水性过滤膜上滴加功能活化剂，以使所述过滤膜具有捕集 MnO_4^- 的功能；

(3) MnO_4^- 的捕集

将步骤(1)显色后的水样通过所述过滤膜，所述 MnO_4^- 被捕集在所述过滤膜上；

(4) 锰的定量

将所述过滤膜取出，通过目视比色法进行半定量测定水样中锰的含量，或通过折射仪定量测定水样中锰的含量。

[0006] 本方法的测试原理为：

采用显色剂先将水中游离态的离子低价锰氧化成红色的高锰酸根离子(MnO_4^-)，并在亲水性过滤膜上添加功能活化剂，使过滤膜功能化，以使过滤膜具有捕集 MnO_4^- 的功能，再将一定量氧化后的水样通过过滤膜， MnO_4^- 被捕集在过滤膜上，水样中所含的锰离子高度浓缩，通过肉眼观察过滤膜的颜色，可通过目视比色法进行半定量测定水样中锰的含量，或通过折射仪定量测定水样中锰的含量。

[0007] 一些实施例中，所述显色剂包括氧化剂，所述氧化剂用于将所述待测水样中的游离态低价锰离子氧化成所述 MnO_4^- 。作为示例地，氧化剂为高碘酸钾，但不限于此。

[0008] 一些实施例中，所述显色剂还包括pH调节剂，所述pH调节剂用于将所述待测水样pH调节至中性，作为示例地，pH调节剂可采用无水焦磷酸钾、磷酸氢二钠、柠檬酸中的至少一种。优选采用无水焦磷酸钾、磷酸氢二钠、柠檬酸的组合，采用三元缓冲体系缓冲能力强，可缓冲绝大多数水样至最佳显色pH；无水焦磷酸钾可使水样在室温下快速显色。

[0009] 一些实施例中，按重量百分数计，所述显色剂包括21-55%的pH调节剂、5-25%的氧化剂和20-74%的填充剂。作为示例地，填充剂为无水硫酸钠，但不限于此。

[0010] 一些实施例中，按重量百分数计，所述显色剂包括无水焦磷酸钾5-20%、磷酸氢二钠15-30%、柠檬酸1-5%、高碘酸钾5-25%、无水硫酸钠20-74%。在具体实施例中，各试剂干燥后至少过40目，混合均匀后采用铝箔袋定量包装，0.10-0.20g/包，但不以此为限。

[0011] 一些实施例中，所述显色剂包括无水焦磷酸钾10%、磷酸氢二钠20%、柠檬酸3%、高碘酸钾20%、无水硫酸钠47%。

[0012] 一些实施例中，所述功能活化剂包括含苄基的大分子阳离子表面活性剂。含苄基的大分子阳离子表面活性剂可通过氢键、 π 电子极化等作用力与亲水性过滤膜发生较强的吸附作用，与高锰酸根的缔合效果也较好，可最大限度的将高锰酸根离子在过滤膜上进行捕获。作为示例地，所述含苄基的大分子阳离子表面活性剂选自苄基二甲基十四烷基铵、十二烷基二甲基苄基氯化铵、氯化苄乙氧铵中的至少一种。

[0013] 一些实施例中，按重量百分数计，所述功能活化剂包括15-30%的含苄基的大分子阳离子表面活性剂、25-40%的渗透剂、10-20%的增稠剂和余量的水。添加渗透剂可降低功能活化剂的表面张力，使得大分子阳离子表面活性剂能渗透至膜的内部；添加增稠剂可适当降低渗透速度，延长大分子阳离子表面活性剂与过滤膜的作用时间，使之充分吸附在过滤膜上。作为示例地，渗透剂可为但不限于乙醇；增稠剂可为但不限于蔗糖或羧甲基纤维素。此外，所采用的功能活化剂为瓶装的液体试剂形式，便于使用，但不以此为限。

[0014] 一些实施例中，所述功能活化剂包括十二烷基二甲基苄基氯化铵18%、乙醇30%、蔗

糖15%和水37%。

[0015] 一些实施例中,所述过滤膜选自尼龙膜或醋酸纤维素膜等亲水性膜,优选的,过滤膜材质为尼龙膜。进一步地,过滤膜的孔径为0.2-2.0 μm ,孔径太小,过滤太慢,影响测试速度,孔径太大,过滤太快,影响待测物质的捕获效率,优选的,过滤膜孔径为1.2 μm 。

[0016] 另一方面,本发明还提供一种实现上述水中微量锰的快速测定方法的测定装置,包括注射器、过滤装置及位于所述注射器和所述过滤装置之间的连接器,所述连接器呈中空结构以连通所述注射器和所述过滤装置,所述过滤装置内设有所述过滤膜,连接器与注射器和过滤装置均呈可拆卸装置。可以理解的是,连接器的上端口径与注射器的出液口外径相匹配,连接器的下端口径与过滤装置的进液口配合。示例地,注射器可为但不限于聚丙烯注射器,连接器可为但不限于聚乙烯中空连接器。

[0017] 有的实施例中,所述过滤装置包括呈中空的壳体,所述壳体内从远离所述连接器的方向朝靠近所述连接器的方向依次设有承载部及所述过滤膜,所述承载部具有若干孔洞且可定位所述过滤膜。可以理解的是,连接器的下端直接抵接过滤膜,能够提高测试灵敏度。承载部设有若干过滤滤液的孔洞,承载部的上端面可以是平面,用于放置过滤膜,也可以是设有放置过滤膜的定位槽,在此不做限定。

[0018] 本发明的有益效果有:

(1)本发明通过将过滤膜功能化处理后,结合高锰酸钾氧化法,将水中锰高度富集在过滤膜上,可达到较高的测试灵敏度。

[0019] (2)高碘酸根离子(IO_4^-)及水中常见的阴离子也有可能和阳离子表面活性剂形成离子缔合物而吸附在过滤膜上,但这些缔合物均没有颜色呈现,不干扰测定,因此,该方法对锰离子的测定有很好的选择性。

[0020] (3)三元缓冲体系缓冲能力强,可缓冲绝大多数水样至最佳显色pH;无水焦磷酸钾可使水样在室温下快速显色。

[0021] (4)功能活化剂中添加含苯基的大分子阳离子表面活性剂,可通过氢键、 π 电子极化等作用力与亲水性的尼龙膜或醋酸纤维素膜发生较强的吸附作用,其与高锰酸根的缔合效果也较好,可最大限度的将高锰酸根离子在过滤膜上进行捕获;添加了渗透剂可降低表面张力,使得大分子阳离子表面活性剂能渗透至膜的内部;添加了增稠剂可适当降低渗透速度,延长大分子阳离子表面活性剂与过滤膜的作用时间,使之充分吸附在过滤膜上。

[0022] (5)本发明的测定装置,连接器的下端与过滤装置连接,其中,连接器的下端口径设置为3-4mm,可保证测试灵敏度,也可方便于目视比色及折射仪的光度法测定。

附图说明

[0023] 图1是本发明的水中微量锰的快速测定装置的示意图。

[0024] 图2是本发明实施例4制得的标准比色卡。

具体实施方式

[0025] 请参考图1,展示一种水中微量锰的快速测定装置,包括注射器1、过滤装置3及位于注射器1和过滤装置3之间的连接器2,连接器2呈中空结构以连通注射器1和过滤装置3,过滤装置3内设有过滤膜4。连接器2与注射器1和过滤装置3均呈可拆卸结构,例如卡接、螺

纹接等。可以理解的是,连接器2的上端口径与注射器1的出液口外径相匹配,连接器2的下端口径与过滤装置3的进液口配合。示例地,注射器1可为但不限于聚丙烯注射器1,连接器2可为但不限于聚乙烯中空连接器。

[0026] 在该技术方案中,因亲水性过滤膜4采用功能活化剂使过滤膜4功能化,能够使得过滤膜4具有捕集 MnO_4^- 的功能,将一定量氧化后的水样通过过滤膜4, MnO_4^- 被捕集在过滤膜4上,水样中所含的锰离子高度浓缩,通过肉眼观察过滤膜4的颜色,可通过目视比色法进行半定量测定水样中锰的含量,或通过折射仪定量测定水样中锰的含量。

[0027] 作为示例地,连接器2的下端口径为3-4mm,长度约为1cm,过滤膜4的直径约为7mm,可提高测试灵敏度,也可方便于目视比色及折射仪的光度法测定。

[0028] 有的实施例中,过滤装置3包括呈中空的壳体6,壳体6内从远离连接器2的方向朝靠近连接器2的方向依次设有承载部5及过滤膜4,承载部5具有若干孔洞且可定位过滤膜4。可以理解的是,连接器2的下端直接抵接过滤膜4,能够提高测试灵敏度。承载部5设有若干过滤滤液的孔洞,承载部5的上端面可以是平面,用于放置过滤膜4,也可以是设有放置过滤膜4的定位槽,在此不做限定。

[0029] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0030] 实施例1

(1) 显色剂的制备:称取无水焦磷酸钾10g、磷酸氢二钠20g、柠檬酸3g、高碘酸钾5g、无水硫酸钠62g,将各试剂干燥后过40目,混合均匀后采用铝箔袋在自动包装机上定量密封包装,0.10g/包。

[0031] (2) 功能活化剂的配置:称取氯化苄乙氧铵18g,加入37g纯水和30g乙醇,超声溶解,最后加入15g蔗糖,完全溶解后用15mL滴瓶定量分装,10mL每瓶。

[0032] (3) 取2mL水样至洁净的玻璃管中,加入一包显色剂,摇匀,静置反应2分钟,在过滤装置中的尼龙过滤膜(孔径为 $0.45\mu m$)上滴加2滴功能活化剂,将显色后水样全部吸取至2mL规格注射器中,在注射器下端装上半径为4mm的中空连接器,然后将过滤装置连接至连接器的下端,通过注射器推杆将显色后的水样缓慢推过过滤膜,将过滤装置取下,直接目视比色法测定水样中锰的含量。

[0033] 实施例2

(1) 显色剂的制备:称取无水焦磷酸钾10g、磷酸氢二钠20g、柠檬酸3g、高碘酸钾10g、无水硫酸钠57g,将各试剂干燥后过40目,混合均匀后采用铝箔袋在自动包装机上定量密封包装,0.10g/包。

[0034] (2) 功能活化剂的配置:称取十二烷基二甲基苄基氯化铵18g,加入37g纯水和30g乙醇,超声溶解,最后加入15g蔗糖,完全溶解后用15mL滴瓶定量分装,10mL每瓶。

[0035] (3) 取4mL水样至洁净的玻璃管中,加入一包显色剂,摇匀,静置反应2分钟,在过滤装置中的尼龙过滤膜(孔径为 $1.2\mu m$)上滴加2滴功能活化剂,将显色后水样全部吸取至5mL规格注射器中,在注射器下端装上半径为4mm的中空连接器,然后将过滤装置连接至连接器的下端,通过注射器推杆将显色后的水样缓慢推过过滤膜,将过滤装置取下,直接目视比色

法测定水样中锰的含量。

[0036] 实施例3

(1) 显色剂的制备:称取无水焦磷酸钾10g、磷酸氢二钠20g、柠檬酸3g、高碘酸钾20g、无水硫酸钠47g,将各试剂干燥后过40目,混合均匀后采用铝箔袋在自动包装机上定量密封包装,0.10g/包。

[0037] (2) 功能活化剂的配置:称取苜基二甲基十四烷基铵18g,加入42g纯水和35g乙醇,超声溶解,最后加入5g羧甲基纤维素,完全溶解后用15mL滴瓶定量分装,10mL每瓶。

[0038] (3) 取10mL水样至洁净的玻璃管中,加入一包显色剂,摇匀,静置反应2分钟,在过滤装置中的尼龙过滤膜(孔径为2.0 μ m)上滴加2滴功能活化剂,将显色后水样全部吸取至10mL规格注射器中,在注射器下端装上半径为4mm的中空连接器,然后将过滤装置连接至连接器的下端,通过注射器推杆将显色后的水样缓慢推过过滤膜,将过滤装置取下,将过滤膜取出,通过折射光度仪定量测定。

[0039] 实施例4

配置系列锰标准溶液:0.0 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50mg/L,按照实施例2的方法对水样进行显色及过滤处理,取出过滤装置,得到标准显色系列,将各色阶点的颜色通过电脑调色及打印对色制作出标准比色卡(如图2所示),通过标准色卡比对,可进行实际水样的现场快速测定。

[0040] 最后应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明,但是也并不仅限于实施例中所列,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

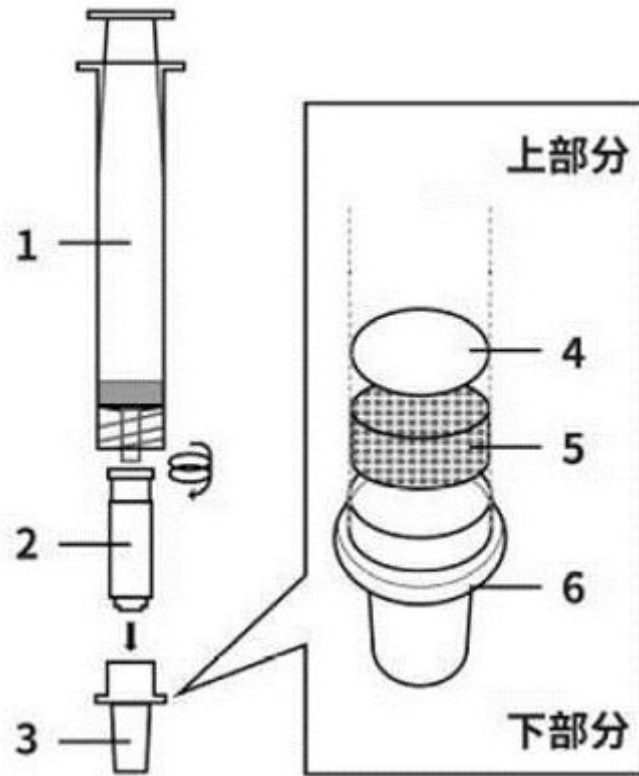


图1

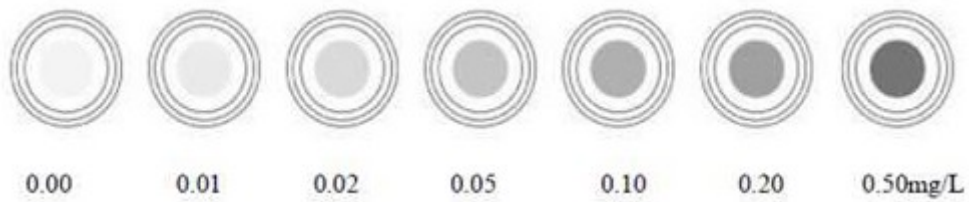


图2