

双指示物质动力学分析法研究

I. 锰(II)-乙二胺四乙酸二钠-铬(VI)催化体系

郑肇生* 吴和舟

(福州大学化学系, 福州, 350002)

本文报道了双指示物质测定痕量锰的新催化光度法. 探讨了该方法的理论基础, 确定了催化体系的适宜反应条件. 本法灵敏度比单指示物质法高 6.4 倍, 用于测定谷物样品中锰.

关键词: 动力学分析法, 催化光度法, 锰的测定, 双指示物质.

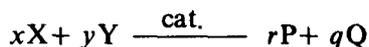
历来动力学分析法都是监测单指示物质浓度的变化而确定组分含量. 例如催化光度法, 可监测产物或反应物吸光度的变化, 都仅利用一种指示物质而已.

倘若在一定条件下, 将指示反应的反应物浓度变化信号和产物浓度变化信号叠加, 则检测灵敏度将成倍提高. 因此, 采用双指示物质开辟了提高动力学分析法灵敏度的一条新途径.

文献[1]报道了 Mn(II) 催化 EDTA 还原 Cr(VI) 为 Cr(III), 并与过量 EDTA 生成紫色配合物, 作为催化光度法测定锰的指示反应. 我们利用该反应, 以双指示物质监测, 即既监测产物 Cr(III)-EDTA 的生色吸光度变化, 也监测反应物 Cr(VI) 的褪色吸光度变化, 从而拟定了测定锰的双指示物质催化光度法. 本法灵敏度比单指示物质法高 6.4 倍, 用于测定谷物样品中锰, 结果满意.

理论部分

若指示反应通式为



式中 X、Y 为反应物, P、Q 为产物, cat 为催化剂. 则反应速率方程可表示为

$$-dc_x/dt = k_1 c_x^\alpha c_y^\beta + k_{\text{cat1}} c_x^{\alpha'} c_y^{\beta'} c_{\text{cat}} \quad (1)$$

或

$$dc_p/dt = k_2 c_x^\alpha c_y^\beta + k_{\text{cat2}} c_x^{\alpha'} c_y^{\beta'} c_{\text{cat}} \quad (2)$$

式中 k_1 、 k_2 为非催化反应速率常数, k_{cat1} 、 k_{cat2} 为催化反应速率常数.

动力学分析法所应用的反应体系, 一般都控制反应物(或反应物之一)过量, 而且通常是监测初始速率. 所以, 即使是复杂的指示反应, 也可转化为简单的假零级反应或假一级反应. 本催化体系, 在选定条件下, 转化为假零级反应. 于是式(1)、(2)可改写成

$$-dc_x/dt = k'_1 + k'_{\text{cat1}} c_{\text{cat}} \quad (3)$$

$$dc_P / dt = k'_2 + k'_{cat2} c_{cat} \quad (4)$$

式中 k'_1 、 k'_2 为非催化反应表观速率常数, k'_{cat1} 、 k'_{cat2} 为催化反应表观速率常数.

对于本催化体系, 式 (3) 相当于反应物 Cr(VI) 的褪色反应速率, 式 (4) 相当于产物 Cr(III)-EDTA 的生色反应速率.

式 (3) 积分得

$$c_x^0 - c_x^{催} = (k'_1 + k'_{cat1} c_{cat})t \quad (5)$$

式中 c_x^0 、 $c_x^{催}$ 分别为催化反应起始时刻 ($t=0$) 反应物 X 的原始浓度和 t 时刻反应物 X 的浓度.

对于非催化反应, $c_{cat}=0$, 由式 (3) 得

$$-dc_x / dt = k'_1 \quad (6)$$

式 (6) 积分得

$$c_x^0 - c_x^{非} = k'_1 t \quad (7)$$

式中 c_x^0 、 $c_x^{非}$ 分别为非催化反应起始时刻 ($t=0$) 反应物 X 的原始浓度和 t 时刻反应物 X 的浓度.

式 (5) 与式 (7) 相减得

$$c_x^{非} - c_x^{催} = k'_{cat1} c_{cat} t \quad (8)$$

式 (4) 依上述式 (3) 类似数学处理得

$$c_P^{催} - c_P^{非} = k'_{cat2} c_{cat} t \quad (9)$$

式中 $c_P^{催}$ 、 $c_P^{非}$ 分别为催化反应与非催化反应在 t 时刻产物 P 的浓度.

若反应物浓度变化和产物浓度变化采用分光光度法监测, 并考虑一般情况下, 反应物 X 的吸收曲线与产物 P 的吸收曲线互相重叠, 根据朗伯-比耳定律以及吸光度加和性, 在反应物 X 的峰值波长 λ_1 处 (也可选用非峰值波长), 分别测定催化反应溶液与非催化反应溶液的吸光度得

$$A_{\lambda_1}^{催} = \varepsilon_{\lambda_1}^x b c_x^{催} + \varepsilon_{\lambda_1}^P b c_P^{催} \quad (10)$$

$$A_{\lambda_1}^{非} = \varepsilon_{\lambda_1}^x b c_x^{非} + \varepsilon_{\lambda_1}^P b c_P^{非} \quad (11)$$

式 (10) 与式 (11) 相减得

$$\Delta A_{\lambda_1} = A_{\lambda_1}^{非} - A_{\lambda_1}^{催} = \varepsilon_{\lambda_1}^x b (c_x^{非} - c_x^{催}) + \varepsilon_{\lambda_1}^P b (c_P^{非} - c_P^{催}) \quad (12)$$

另外, 在产物 P 的峰值波长 λ_2 处 (也可选用非峰值波长), 分别测定催化反应溶液与非催化反应溶液的吸光度并相减得

$$\Delta A_{\lambda_2} = A_{\lambda_2}^{催} - A_{\lambda_2}^{非} = \varepsilon_{\lambda_2}^P b (c_P^{催} - c_P^{非}) + \varepsilon_{\lambda_2}^x b (c_x^{催} - c_x^{非}) \quad (13)$$

式 (12) 与式 (13) 相加得

$$\Delta A = \Delta A_{\lambda_1} + \Delta A_{\lambda_2} = (\varepsilon_{\lambda_1}^x - \varepsilon_{\lambda_2}^x) b (c_x^{非} - c_x^{催}) + (\varepsilon_{\lambda_2}^P - \varepsilon_{\lambda_1}^P) b (c_P^{催} - c_P^{非}) \quad (14)$$

以式 (8) 式 (9) 代入式 (14) 得

$$\Delta A = [(\varepsilon_{\lambda_1}^x - \varepsilon_{\lambda_2}^x) k'_{cat,1} + (\varepsilon_{\lambda_2}^P - \varepsilon_{\lambda_1}^P) k'_{cat,2}] b c_{cat} t \quad (15)$$

当动力学分析方法采用固定时间法时, t 为常数, 则

$$\Delta A = \Delta A_{\lambda_1} + \Delta A_{\lambda_2} = Kc_{\text{cat}} \quad (16)$$

式中常数 $K = [(\varepsilon_{\lambda_1}^x - \varepsilon_{\lambda_2}^x)k'_{\text{cat1}} + (\varepsilon_{\lambda_2}^p - \varepsilon_{\lambda_1}^p)k'_{\text{cat2}}]bt$. 如果反应物 X 的吸收曲线与产物 P 的吸收曲线在 λ_1 、 λ_2 处互不重叠, 或仅一种波长重叠, 则 K 值关系式将简化.

式 (16) 表明, 反应物吸光度差值与产物吸光度差值之和与被测物 (催化剂) 浓度成正比关系. 这就是假零级反应双指示物质催化光度法定量分析的理论基础.

实 验

试剂与仪器 锰标准溶液: 取硫酸锰准确配成锰含量为 $1\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的贮备液. 工作液由贮备液逐级稀释而得; pH4.0 醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 用 $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 醋酸溶液和 $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 醋酸钠溶液配制; $8.0 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 重铬酸钾溶液; $0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 溶液. 721 型分光光度计, 系上海第三分析仪器厂生产, 石英亚沸水.

实验方法 于两支 10mL 比色管中, 分别加入 2.0mL pH4.0HOAc-NaOAc 缓冲溶液, 1.0mL $8.0 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液, 2.0mL $0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{EDTA}$ 溶液, 在其中一支比色管中加入一定量锰标准溶液 [条件实验加 $8\mu\text{g Mn(II)}$], 稀释至刻度, 摇匀. 在沸水浴中加热 30min, 取出, 流水冷却 5min, 补加水至刻度, 摇匀. 用 1cm 比色皿, 以水作参比, 分别于波长 360nm 和 540nm 测量溶液吸光度, 计算 $\Delta A = \Delta A_{360} + \Delta A_{540}$.

结果与讨论

条件试验

吸收曲线 分别绘制 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液和 Cr(III)-EDTA 溶液的吸收曲线. 从图 1 可见,

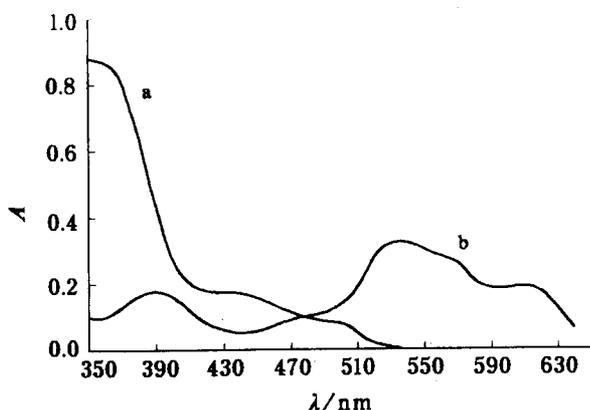


图 1 吸收曲线

- a. pH4.0HOAc-NaOAc, $8.0 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{Cr(VI)}$,
 $b = 0.5\text{cm}$;
 b. pH4.0HOAc-NaOAc, $8.0 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{Cr(III)}$ -
 EDTA, $b = 2\text{cm}$

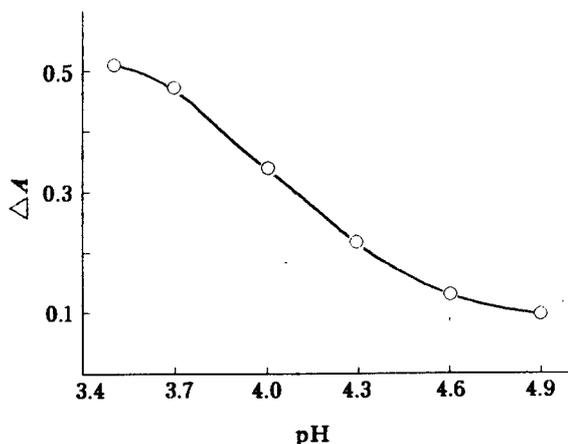


图 2 酸度影响

Cr(III)-EDTA 溶液峰值波长为 540nm, $K_2Cr_2O_7$ 溶液峰值波长为 350nm 左右. 由于受到光度计短波测量部分限制, 本法测定波长选 540nm 与 360nm.

酸度影响 用 HOAc-NaOAc 缓冲溶液控制体系酸度, 实验结果如图 2 所示. 可见, 随着 pH 值降低, ΔA 增大. 故加大酸度有利于提高测定灵敏度, 但考虑到缓冲溶液的缓冲容量以及酸度过大 EDTA 会析出, 本法反应酸度选 pH4.0.

EDTA 浓度影响 实验表明 (图 3), 随着 EDTA 浓度增大, ΔA 缓慢增大. EDTA 浓度选 $2.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

重铬酸钾浓度选择 根据所用光度计的可测范围以及允许读数测量误差 ($< \pm 10\%$), 本法选择 $K_2Cr_2O_7$ 浓度 $8.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

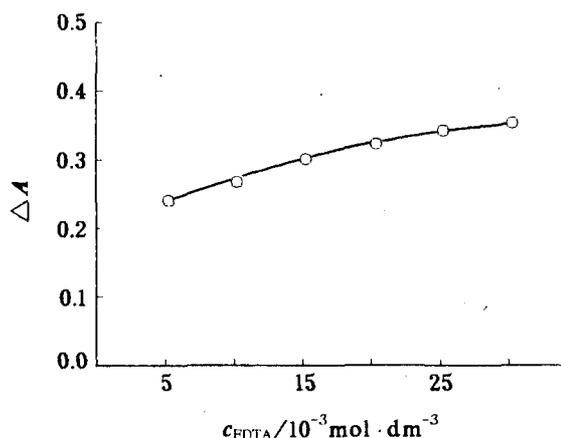


图3 EDTA 浓度影响

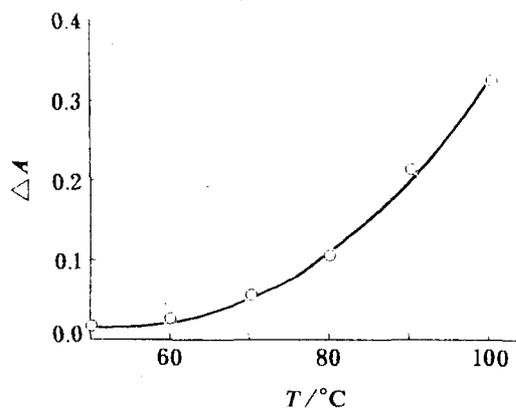


图4 反应温度影响

反应温度影响 实验表明 (图 4), 低温, 反应极为缓慢, 随着温度升高, 反应显著加快. 为了实验方便, 本法采用沸水浴加热, 流水冷却停止反应. 停止反应后溶液, 其吸光度长时间不变.

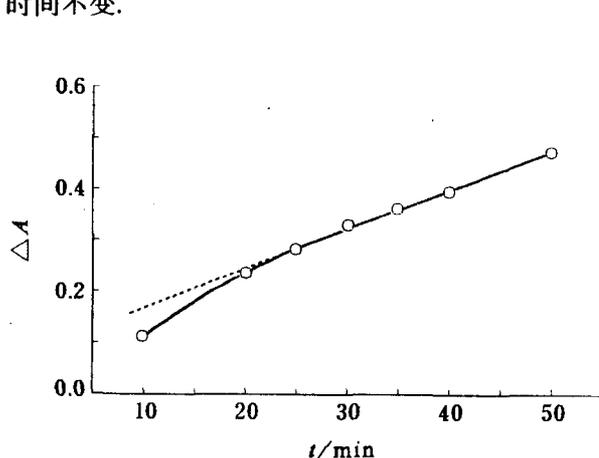


图5 反应时间影响

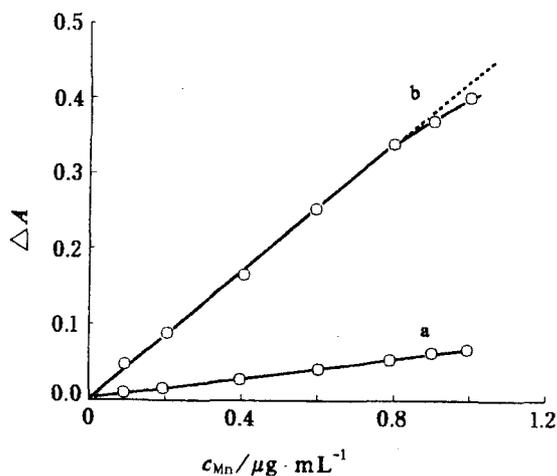


图6 标准曲线

a. $\Delta A = \Delta A_{540}$ b. $\Delta A = \Delta A_{540} + \Delta A_{360}$

反应时间影响 从图 5 可见, 反应时间在 25~50min, ΔA 与 t 呈线性关系. 在此时间范围, 本催化体系可视为假零级反应. 反应时间选 30min.

共存离子影响 实验结果表明[加入 $8\mu\text{g Mn(II)}$, 允许误差 $< \pm 10\%$], 10^4 倍量的 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} ; 10^3 倍量的 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- ; 10^2 倍量的 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 F^- 以及 50 倍量的 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 均不影响测定。

标准曲线 取不同量锰标准溶液, 按实验方法分别绘制单指示物质 ($\Delta A = \Delta A_{540}$) 与双指示物质 ($\Delta A = \Delta A_{540} + \Delta A_{360}$) 的标准曲线如图 6 所示, 其回归方程为

$$\Delta A_{540} = 1.2 \times 10^{-3} + 6.4 \times 10^{-3} c_{\text{Mn}}, \quad r = 0.999$$

$$\Delta A_{540+360} = 6.5 \times 10^{-4} + 4.1 \times 10^{-2} c_{\text{Mn}}, \quad r = 0.999$$

可见, 双指示物质法的灵敏度为单指示物质法的 6.4 倍 (标准曲线的斜率比)。

样品分析 准确称取 5g 样品于瓷蒸发皿中, 在电炉上炭化后, 移入 500°C 马弗炉中灰化。灰分用少量 1:1 HNO_3 溶解, 并调节溶液酸度至 pH4 左右, 移入 25mL 容量瓶定容。干过滤, 取适量滤液按实验方法测定, 同时用高锰酸钾比色法作对照实验, 结果见表 1。

表 1 谷物样品中锰的分析结果

试样	本法 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)			平均值 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对标准偏差 (%)	KMnO_4 法 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
糯米粉	15.3	15.4	15.4	15.3	0.5	14.5
	15.2	15.3	15.3			
面粉	11.0	12.0	11.5	11.6	5	12.6
	10.8	12.5	11.5			

参 考 文 献

- [1] Sanchez-Pedreno, C.; Arias, J. J., *Quim. Analit.*, 1974, 28, 184.

Studies on the New Kinetic Analysis by Two Indicating Substances

I. Manganese (II)-Ethylenediaminetetraacetic Acid Disodium Salt-Potassium Dichromate System

Zheng, Zhao-Sheng* Wu, He-Zhou

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou, 350002)

Abstract

A new catalytic spectrophotometric method by two indicating substances for the determination of trace Mn has been developed. The theory of method have been discussed. Optimum conditions for the determination of manganese have been established. The sensitivity of method is 6.4 times higher than conventional catalytic spectrophotometric method. This method has been applied to the determination of Mn in cereal samples.