

研究简报

1,5-二(2-羟基-5-氯苯基)-3-氰基甲腈 催化动力学光度法测定痕量锰(II)

俞汝勤* 曾 鸽 鸣 林 润 国
(湖南大学, 长沙)

对于水中低至 $10^{-7} \sim 10^{-8} M$ 的痕量 Mn 采用催化动力学光度分析法可获较佳灵敏度。本实验室合成的 1,5-二(2-羟基-5-氯苯基)-3-氰基甲腈(简称 HCPCF)^[1] 于氨性介质中在溶氧作用下为痕量 Mn(II) 催化褪色。这一反应可能应用于痕量 Mn(II) 的测定。文献中报道 Mn(II) 的催化光度测定方法颇多, 较近的工作已收入有关综述^[2] 及专著^[3], 但对有关反应动力学及反应历程研究仍较少。本文试以 Mn(II) 催化的 HCPCF 氧化反应为对象, 对此进行初步探讨。

实 验

试剂和仪器

Mn(II) 标准溶液: $0.05 M$ $MnSO_4$ 溶液, 用 EDTA 标定。其它浓度的溶液由此稀释。HCPCF 溶液: $2.0 \sim 3.0 \times 10^{-4} M$, 用本实验室合成的 HCPCF^[1] (m. p. $216 \sim 216.5^\circ C$) 配成乙醇溶液。其它氰基甲腈化合物亦均系本实验室合成^[1]。氨水: 用扩散气室法制备超纯氨水, 用酸碱滴定法标定其浓度。各试验溶液均贮于聚乙烯瓶中。实验用水: 去离子水经蒸馏(或蒸馏后再经离子交换)纯化。

72 型分光光度计(上海分析仪器厂)或 WFD-8A 紫外分光光度计(天津光学仪器厂)。pHS-3 型酸度计(上海第二分析仪器厂)。CS501 型超级恒温水浴。

实验方法

直接光度测量 在比色管中加入氨水 1.0 mL 及适量 Mn(II) 标准溶液或试样溶液, 用水稀释至 9.0 mL, 迅速加入 1.0 mL HCPCF 溶液, 混匀并开始计时。在 570 nm 对水记录吸光度(A)-时间(t)曲线。标准液及分析试液均在同一温度下测定。

中止反应测量 用自制三分枝试管^[4], 将 HCPCF 盛于其一支管中, 其余混合液盛于另一支管中, 恒温后混合并计时。向无溶液的一支管中加入 1.0 mL $0.1 M$ EDTA, 待反应至一定时间后, 将试液与 EDTA 迅速混合, 中止反应, 并对水测定其吸光度。

1982 年 8 月 5 日收到。

* 通讯联系人。

结 果 与 讨 论

反应条件的选择

在氨溶液中进行反应 ($C_{\text{HCPCF}}^0 = 2.4 \times 10^{-5} \text{ M}$, 25°C), 测定其吸光度, 波长在 570~580 nm 时吸光度最大, 故选用该波长测定吸光度变化。如加 EDTA 终止反应, 测定波长紫移约 30~40 nm, 此系 pH 变化所致。NH₄OH 浓度在 0.04~0.10 M 范围内反应速率较恒定(图 1)。本文中取 0.05 M NH₄OH 作为介质, 重现性似较佳。HCPCF 浓度取 $2.0 \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 。温度取 25~45°C。采用固定时间法试验, 反应时间 1~5 min。亦曾在氨-氯化铵缓冲溶液中反应, 灵敏度较高, 但增加了氯化物这样一个变量, 不便于动力学研究, 故未采用。

催化反应的速率方程及活化能的测定

催化褪色反应的速率方程的一般形式可写成(为简略起见用浓度代替活度):

$$-dC_A/dt = k C_A^\alpha C_{\text{Mn}}^\beta C_i^\gamma \quad (1)$$

式中 C_A , C_{Mn} 及 C_i 分别为有色物质(本例中为 HCPCF)、催化剂(本例中为 Mn^{2+})及参加反应的其它物质的浓度。如后者恒定, 则可写成:

$$-dC_{\text{HCPCF}}/dt = k' C_{\text{HCPCF}}^\alpha C_{\text{Mn}}^\beta \quad (2)$$

1. α 的确定 固定 Mn(II) 浓度及其它实验条件并考虑到吸光度 $A = \epsilon l C_{\text{HCPCF}}$, 可得:

$$-dA/dt = k_1 A^\alpha \quad (3)$$

取对数:

$$\log(-dA/dt) = \alpha \log A + \log k_1 \quad (4)$$

仅改变 HCPCF 的浓度进行试验, 以差分 $\Delta A/\Delta t$ 代替微分 dA/dt , 用直接光度法记录 $A-t$ 曲线, 测定时间 $t=0$ 至 0.5 min 区间的 $-\Delta A/\Delta t$ 值及此区间的平均吸光度 \bar{A} , 所得数据处理如表 1 所示。以 $\log(-\Delta A/\Delta t)$ 对 $\log \bar{A}$ 作图, 在 C_{HCPCF}^0 为 $1.1 \sim 2.9 \times 10^{-5} \text{ M}$ 范围内得一直线(图 2), 用最小二乘法回归求得该直线的斜率 $\alpha=1.02$ 。相关系数

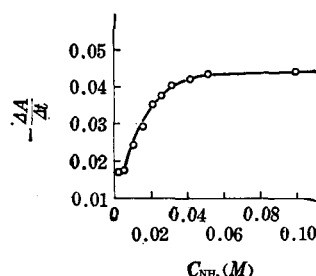


图 1 氨浓度对反应速率的影响
(Effect of NH₄OH concentration on the reaction rate)

$\Delta t = t_2 - t_1$; $t_1 = 2 \text{ min}$, $t_2 = 5 \text{ min}$;
 $\lambda = 570 \text{ nm}$; 25°C ; $C_{\text{HCPCF}}^0 = 2.4 \times 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{Mn}^{2+}} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$

表 1 α 的测定

(Determination of α)

NH₄OH 0.05 M; $\text{Mn}^{2+} 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$; 23°C ; $\lambda = 570 \text{ nm}$

$C_{\text{HCPCF}}^0 (\text{M})$	A_0	$A_{0.5}$	$-\Delta A/\Delta t$	$-\log(-\Delta A/\Delta t)$	\bar{A}	$-\log \bar{A}$
1.1×10^{-5}	0.256	0.225	0.062	1.208	0.2405	0.619
1.7×10^{-5}	0.393	0.343	0.100	1.000	0.368	0.434
2.4×10^{-5}	0.531	0.464	0.134	0.873	0.4975	0.303
2.9×10^{-5}	0.624	0.548	0.152	0.818	0.586	0.232

0.998. (系 T159 可编程序计算器计算结果,下同). 故本反应对 HCPCF 为一级反应.

式(3)积分得:

$$-\log A = k'_t t - \log A_0 \quad (5)$$

在几种不同的 C_{HCPCF}^0 条件下, $-\log A-t$ 均呈线性关系,进一步确证本反应对 HCPCF 为一级反应.

2. β 的确定 已求出 $\alpha=1$, 则得:

$$-dA/A = k' C_{\text{Mn}^{2+}}^\beta dt \quad (6)$$

设 $C_{\text{Mn}^{2+}}$ 在反应过程中不变化, 式(6)由 t_0 至 t 积分, 令 $t-t_0=\Delta t$, 得:

$$\log(A_0/A) = k'' C_{\text{Mn}^{2+}}^\beta \Delta t \quad (7)$$

取对数:

$$\log \frac{\log(A_0/A)}{\Delta t} = \beta \log C_{\text{Mn}^{2+}} + \log k'' \quad (8)$$

表 2 β 的测定

(Determination of β)

NH_4OH 0.05 M; HCPCF 2.4×10^{-5} M; 25°C ; $\lambda=570$ nm

$C_{\text{Mn}^{2+}} (M)$	$A_{1.0}$	$A_{1.5}$	$-\log \frac{\log(A_{1.0}/A_{1.5})}{1.5-1.0}$	$-\log C_{\text{Mn}^{2+}}$
3.0×10^{-8}	0.478	0.452	1.314	7.523
5.0×10^{-8}	0.452	0.411	1.083	7.301
1.0×10^{-7}	0.398	0.344	0.897	7.000
1.5×10^{-7}	0.343	0.277	0.731	6.824
2.0×10^{-7}	0.280	0.200	0.534	6.699
3.0×10^{-7}	0.168	0.097	0.321	6.523

固定其它实验条件, 改变 $\text{Mn}(\text{II})$ 的浓度进行试验, 用直接光度法记录吸光度. 取 $t_0=1.0$ min 及 $t=1.5$ min 时的吸光度 $A_{1.0}$ 及 $A_{1.5}$ 进行数据处理结果见表 2. 以

$-\log \frac{\log(A_{1.0}/A_{1.5})}{\Delta t}$ 对 $-\log C_{\text{Mn}^{2+}}$ 作图可得一直线(图

3). 在 $C_{\text{Mn}^{2+}}$ 为 $3.0 \times 10^{-8} \sim 3.0 \times 10^{-7}$ M 范围内用最小二乘法回归求得该直线的斜率 $\beta=0.95$. 相关系数 0.990. 故本反应对 Mn^{2+} 亦可看作一级反应.

在 $\beta=1$ 时, 取 $t_0=0$, 式(7)可写成:

$$-\ln A = k' C_{\text{Mn}^{2+}} t - \ln A_0 \quad (9)$$

其它实验条件固定, 在不同 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度下, $-\ln A-t$ 均呈线性关系, 另一方面, 时间 t 不变时, $-\ln A-C_{\text{Mn}^{2+}}$ 亦呈线性关系. 证明在相应浓度区间本反应对 Mn^{2+} 确为一级反应.

3. 反应机理的初步讨论 我们比较了与 HCPCF 结构接近的几种氰基甲膈化合物, 其中偶氮基邻位具有羟基的试剂 1, 5-二(2-羟基-5-磺基苯基)-3-氰基甲膈、1, 5-二(2-羟基苯基)-3-氰基甲膈具有相同的反应. 如将邻位羟基改为甲氧基[如 1, 5-二(2-甲

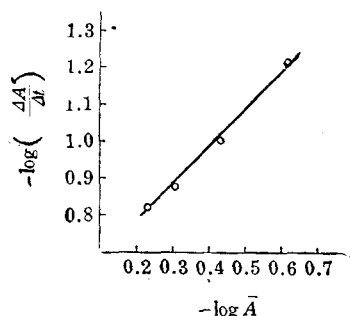


图 2 确定 α 的关系图

(Plot for calculation of α)

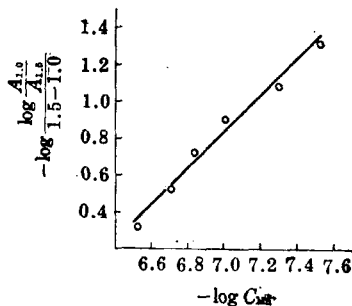
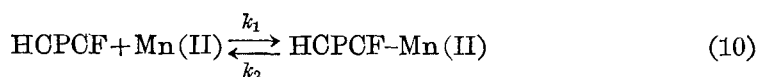


图 3 确定 β 的关系图

(Plot for calculation of β)

氧基苯基)-3-氰基甲腈], 则 Mn(II) 不能再催化其褪色反应。由此推测 Mn(II) 在催化氰基甲腈试剂氧化褪色时, 先与之螯合形成中间配合物。Perez-Bendito 等^[5] 认为 Mn(II) 催化溶氧氧化有机试剂时, 本身先被氧化为 Mn(III)。在本反应中溶氧分子可能攻击 HCPCF-Mn(II) 配合物使其中 Mn(II) 转化为 Mn(III), 继而发生配合物分子内电子转移而使氰基甲腈试剂氧化, Mn(II) 复再生:



反应(12)实际是瞬时反应。而由反应(10)、(11)可得:

$$dC_{\text{HCPCF}}/dt = k_2 C_{\text{HCPCF-Mn(II)}} - k_1 C_{\text{HCPCF}} C_{\text{Mn(II)}} \quad (13)$$

$$dC_{\text{HCPCF-Mn(II)}}/dt = k_1 C_{\text{HCPCF}} C_{\text{Mn(II)}} - k_2 C_{\text{HCPCF-Mn(II)}} - k_3 C_{\text{HCPCF-Mn(II)}} C_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (14)$$

在稳态条件下

$$dC_{\text{HCPCF-Mn(II)}}/dt = 0 \quad (15)$$

故

$$C_{\text{HCPCF-Mn(II)}} = \frac{k_1}{k_2 + k_3 C_{\text{O}_2}^{1/2}} C_{\text{HCPCF}} C_{\text{Mn(II)}} \quad (16)$$

代入式(13)

$$-dC_{\text{HCPCF}}/dt = \frac{k_1 k_3 C_{\text{O}_2}^{1/2}}{k_2 + k_3 C_{\text{O}_2}^{1/2}} C_{\text{HCPCF}} C_{\text{Mn(II)}} \quad (17)$$

在常压下反应, C_{O_2} 可认为恒定, 故有

$$-dC_{\text{HCPCF}}/dt = k' C_{\text{HCPCF}} C_{\text{Mn(II)}} \quad (18)$$

与 α 、 β 均为 1 时的式(2)相符。

表 3 表观活化能的测定

(Determination of apparent activation energy)

NH_4OH 0.05 M; HCPCF 2.4×10^{-5} M;

Mn^{2+} 1.0×10^{-7} M; $\lambda = 530$ nm

T (K)	$-\ln A$				k' ($\times 10^{-6}$)	$\ln k'$	$\frac{1}{T}$ (K $^{-1}$)
	1 min	2 min	3 min	4 min			
298.15	1.097	1.266	1.448	1.671	1.90	14.457	0.00335
303.15	1.121	1.366	1.720	1.931	2.78	14.838	0.00330
308.15	1.184	1.614	2.064	2.313	3.84	15.161	0.00325
313.15	1.238	1.796	2.172	2.551	4.32	15.279	0.00319
318.15	1.291	1.931	2.489	3.057	5.86	15.584	0.00314

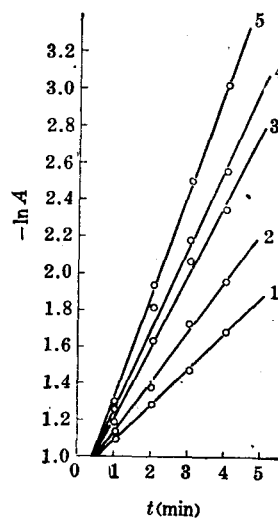


图 4 不同温度下 $-\ln A-t$ 关系图

($-\ln A-t$ plots at various temperatures)

1—25°C; 2—30°C; 3—35°C;
4—40°C; 5—45°C

4. 活化能的测定 采用中止反应测量法, 在 $25\sim 45^{\circ}\text{C}$ 范围内, 每隔 5°C 测定一组 $A-t$ 数据。根据式(9)以 $-\ln A$ 对时间 t 作图得直线(图 4), 用最小二乘法回归求得表观速度常数 k' , 所得数据见表 3。

按 Arrhenius 方程以 $-\ln k'$ 对 $1/T$ 作图可得直线, 用最小二乘法回归求得该直线的斜率 E_a/R , 计算出本反应的表观活化能约为 $42.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (相关系数 0.981)。

分 析 应 用

共存离子的影响

在相同反应条件下, 取 Mn(II) 浓度为 $1.0\times 10^{-7}\text{ M}$ 的试液, 测定不同离子共存时的反应速率, 证明下述离子的量与 Mn(II) 量的摩尔比在括弧内所示数字以下时, 对反应速率无显著影响: Na^+ (4×10^4)、 K^+ (4×10^4)、 Ca^{2+} (10)、 Mg^{2+} (10)、 Be^{2+} (2×10^3)、 Cd^{2+} (20)、 Co^{2+} (20)、 Cu^{2+} (20)、 Ni^{2+} (20)、 Fe^{3+} (10)、 Zn^{2+} (20)、 Pb^{2+} (12)、 Al^{3+} (20)、 Cr^{3+} (10)、 Br^- (4×10^4)、 I^- (4×10^4)、 CO_3^{2-} (4×10^4)、 SO_3^{2-} (4×10^4)、 F^- (5×10^4)、 SO_4^{2-} (4×10^4)、 NO_3^- (10^3)、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (2×10^3)、 PO_4^{3-} (10^3)。重金属离子含量稍高时可用氰化钾隐蔽。 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 浓度达到 10^{-4} M 数量级时, 对本反应有一定的激活或阻抑作用, 可在标准试液中加入与试样中相当量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以抵消误差, 或用加入法。

水样分析

取 $\beta=1$, 按式(7)固定时间间隔 Δt , 以时间 t_0 及 t 的吸光度比的对数值对 $C_{\text{Mn}^{2+}}$ 作图, 可得直线。实验证明, Mn(II) 浓度在 $1.0\times 10^{-8}\sim 3.0\times 10^{-7}\text{ M}$ 区间 $\log(A_0/A_1)$ 与 $C_{\text{Mn}^{2+}}$ 之间有良好的线性关系, 检测下限为 $1.0\times 10^{-8}\text{ M}$ 。与 Perez-Bondito^[5] 等报道的借锰催化溶氧与 1, 4-二羟基邻苯二甲酰亚胺二硫代缩氨基脲的反应测定 Mn(II) 的线性范围 ($3.64\times 10^{-7}\sim 1.64\times 10^{-6}\text{ M}$) 比较, 本法似较佳。用加入法分析某些天然水样中 Mn(II) , 除自来水样本法结果较低外, 其余试样分析结果均与离子电极催化动力学方法基本一致(表 4)。

表 4 天然水中锰(II)的测定
(Determination of Mn (II) in natural water)

水 样 (Water sample)		井 水 (Well water)	泉 水 (Stream water)	塘 水 (Pond water)	自 来 水 (Tap water)
$C_{\text{Mn(II)}}$ (M)	本 法 (This method)	5.6×10^{-7}	3.6×10^{-7}	9.6×10^{-7}	3.6×10^{-8}
	离子电极法* (ISE method)	5.3×10^{-7}	3.8×10^{-7}	9.2×10^{-7}	4.5×10^{-8}

* 用高碘酸根电极跟踪 Mn(II) 催化 IO_4^- -甲醛反应测定。

参 考 文 献

- [1] 冯亚平, 俞汝勤, 化学试剂 **4**, 219 (1982).
 [2] H. Muller, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **13**, 313 (1982).
 [3] Б. И. Набиванец, П. Н. Линник, Л. В. Калабина, "Кинетические методы анализа природных вод", стр. 82, Киев, Наукова думка, 1981.
 [4] К. Б. Яцмирский, "Кинетические методы анализа", стр. 47, Москва, ГХИ, 1963.
 [5] D. Perez-Bendito, M. Valcaroel, *Anal. Chim. Acta* **94**, 405 (1977).

CATALYTIC-KINETIC SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TRACE MANGANESE (II) USING 1, 5-BIS (2-HYDROXY-5-CHLOROPHENYL) - 3-CYANOFORMAZAN

YU RU-QIN* ZENG GE-MING LIN RUN-GUO

(Hunan University, Changsha)

ABSTRACT

The aerial oxidation of 1, 5-bis (2-hydroxy-5-chlorophenyl)-3-cyanoformazan (HCPCF) in ammoniacal medium catalyzed by Mn(II) has been investigated and used for spectrophotometric determination of trace Mn(II) in water. The effect of various experimental factors was studied and the optimal conditions for Mn(II) determination were found. It has been shown that the reaction follows the rate expression:

$$-dC_{\text{HCPCF}}/dt = k C_{\text{HCPCF}}^{\alpha} C_{\text{Mn}^{2+}}^{\beta} \quad (1)$$

The values of α and β were determined spectrophotometrically and found to be 1.02 and 0.95, respectively. The reaction behaviors of some cyanoformazan derivatives were compared. Only those cyanoformazan derivatives which contain chelate-forming groups can be oxidized in the presence of Mn(II). It has been postulated that the complexation between Mn(II) and HCPCF is a necessary step in the catalytic oxidation of the reagent. From the Arrhenius plot, the apparent activation energy of the catalytic reaction was found to be $42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. A linear plot of $\log (A_1/A_2)$ vs. $C_{\text{Mn}^{2+}}$ can be obtained in the Mn(II) concentration range of $1.0 \times 10^{-8} \sim 3.0 \times 10^{-7} \text{ M}$. The effect of various ions was examined. Trace amount of Mn(II) in natural water samples can be determined by the standard addition method. The results were in good agreement with those obtained by ion-selective electrode measurements.