

催化动力学光度分析法 及其应用

刘秀萍 李满秀 编著

兵器工业出版社

内 容 简 介

本书对催化动力学光度分析法作了较全面的介绍,重点阐述了催化动力学光度分析法的基本概念和原理,介绍了分析中所用催化反应的类型和测定的各种方法,详细探讨了影响催化分析法的灵敏度和选择性的各种因素,对最近几年催化动力学光度分析法的研究作了较全面的总结,并对实际样品中的痕量组分进行了单组分和多组分测定。

本书内容新颖,应用面广,既可供科研生产部门的有关分析工作人员参考,也可作为高等院校分析专业本科生、研究生的教材和参考用书。

图书在版编目 (C I P) 数据

催化动力学光度分析法及其应用 / 刘秀萍, 李满秀编著. —北京: 兵器工业出版社, 2004. 7
ISBN 7-80172-271-X

I. 催... II. ①刘... ②李... III. 催化—动力学分析一分光光度法 IV. O643. 31

中国版本图书馆CIP数据核字 (2004) 第064457号

出版发行: 兵器工业出版社

封面设计: 仇雨婷

责任编辑: 李翠兰

责任校对: 全 静

邮编社址: 100089 北京市海淀区车道沟10号

责任印制: 魏丽华

经 销: 各地新华书店

开 本: 850×1168 1/32

印 刷: 华北工学院印刷厂

印 张: 8.75

版 次: 2004年7月第1版第1次印刷

字 数: 225.7千字

印 数: 1-1000

定 价: 19.00元

(版权所有 翻印必究 印装有误 负责调换)

目 录

第一章 动力学分析法概述	(1)
第一节 动力学分析法的特点.....	(2)
第二节 动力学分析法的分类.....	(3)
第三节 动力学分析法中的一些基本概念.....	(4)
第四节 动力学分析法的准确度和精密度	(11)
参考文献	(14)
第二章 催化动力学分光光度法	(15)
第一节 催化动力学法的基础	(16)
第二节 催化动力学分光光度法的灵敏度和选择性 ...	(21)
第三节 测量方法	(29)
第四节 分析方法	(32)
参考文献	(35)
第三章 酶催化动力学分光光度法	(38)
第一节 基本原理	(39)
第二节 测量装置	(48)
第三节 在临床医学中的应用	(49)
参考文献	(54)
第四章 流动注射催化动力学光度分析	(56)
第一节 流动注射分析概述	(56)
第二节 流动注射分析的基本原理	(57)
第三节 实验设备	(62)

第四节 FIA 实验技术	(68)
第五节 FIA 催化动力学光度分析及其应用	(75)
参考文献	(77)
第五章 催化动力学分光光度法的研究现状和发展趋势	(81)
第一节 催化动力学光度分析法单一组分测定	(82)
第二节 催化光度法多组分同时测定	(101)
第三节 仪 器	(103)
参考文献	(104)
第六章 无机物及有机物的催化动力学光度分析法	(119)
第一节 铜、银、金催化动力学光度分析法	(119)
第二节 钙、镁、钡的催化动力学光度分析法	(122)
第三节 锌、镉、汞的催化动力学光度分析法	(123)
第四节 铝、铊的催化动力学光度分析法	(125)
第五节 碳、硅、锗、锡、铅的催化动力学光度分析法	(126)
第六节 钛、锆的催化动力学光度分析法	(127)
第七节 NO_2^- 的催化动力学光度分析法	(128)
第八节 磷、锑、铋的催化动力学光度分析法	(131)
第九节 钇、铌的催化动力学光度分析法	(132)
第十节 硫、硒、碲的催化动力学光度分析法	(136)
第十一节 铬、钼、钨的催化动力学光度分析法	(139)
第十二节 氟、氯、溴、碘的催化动力学光度分析法	(141)
第十三节 锰的催化动力学光度分析法	(143)
第十四节 铁、钴、镍的催化动力学光度分析法	(147)
第十五节 铂族元素催化动力学光度分析法	(153)
第十六节 有机物的催化动力学光度分析法	(158)
参考文献	(162)

第七章 分析结果的数据处理及质量保证	(173)
第一节 分析结果的数据处理	(173)
第二节 分析结果的质量保证和评价	(195)
第三节 分析方法的评价指标	(199)
参考文献	(204)
第八章 部分痕量元素的测定	(206)
第一节 NaBrO_3 -罗丹明B-柠檬酸-OP体系测定痕量钒	(206)
第二节 KIO_4 -罗丹明B-邻菲罗啉体系测定痕量铁	(212)
第三节 铁和锰双组分同时测定及三种计量学方法的比较	(217)
第四节 KBrO_3 -维多利亚天蓝B体系测定痕量铁	...	(227)
第五节 KBrO_3 -维多利亚天蓝B体系测定痕量钒	...	(232)
第六节 CPA 矩阵法同时测定铁和钒	(238)
参考文献	(244)
附录 A 反相流动注射催化光度法测定痕量锰的研究	(246)
附录 B 反相流动注射催化光度法测定痕量钒的研究	(253)
附录 C FLOW INJECTION CATALYTIC DETERMINATION OF VANADIUM USING THE INDICATOR REACTION BETWEEN VICTORIA BLUE B AND BROMATE AND A CITRIC ACID ACTIVATOR	(260)

第一章 动力学分析法概述

动力学分析法是以测量反应物浓度与反应速率之间的定量关系为基础的分析方法。它使用分光光度计、荧光分光光度计和化学发光仪作为检测手段。它与传统的热力学方法不同之处在于,因不等反应平衡便可进行测定,从而扩大了可利用的化学反应范围,克服了经典分光光度法的弱点,使分光光度法有了新的发展。它不仅是一种重要的定量分析方法,而且还是研究催化与动力学反应机理的重要工具之一。

动力学分析法最初用于生物化学、放射化学和气相扩散等研究,距今已有了 60 多年的历史。其早期发展较慢,直到 1951 年,李 (Lee) 和科尔索夫 (Kolthoff) 指出了动力学分析法的广阔前景及其与热力学分析法相比所具有的优点,才引起了分析化学界的重视,并开展了大量动力学分析法的理论和应用研究工作。近 20 多年来各国发表了不少动力学分析法的研究报告和综述,并出版了专著^[1-8],且在很多分析化学著作中都列有专章。以催化动力学分析法为例,美国《分析化学》(Analytical Chemistry)从 1964 年第 5 期开始,每两年有一篇关于动力学分析法的综述。全世界发表的动力学分析法论文(不包括酶催化法)逐年增加,20 世纪 60 年代大约是每两年 100 篇,70 年代是每两年 150~200 篇,80 年代是每两年约 300 篇。在 1989 年太平洋地区组织的国际化学会议上提交的 4500 篇论文中,有 27 个专题是关于“分析化学中的动力学”的,主要涉及以下四方面的内容:①动力学研究;②仪器;③新的测量和

数据分析技术；④动力学测定法。1983年在西班牙召开的第一届国际动力学分析会议，1985年在中国化学会的主持下召开的全国首届动力学分析法讨论会，表明这一方法在分析化学领域已逐渐成熟。

动力学分析法的发展与仪器的发展息息相关。因为动力学测量需要以时间为实验参数来观察反应物或生成物浓度随时间的变化情况，而在1970年以前，当时的商品仪器仅适用于平衡或稳态测量，如用于进行动力学测定则误差较大，因而曾一度限制了动力学分析方法的迅速发展。1970年后，由于仪器制造和电子线路技术的发展，微型计算机的广泛应用，加速了这一方法的发展。

第一节 动力学分析法的特点

与热力学分析方法相比，动力学分析方法具有下述优点：

① 反应选择性较好，适于混合物中性质十分相似组分的同时测定（如有机化合物中的异构体和同系物）。某些性质相近的化合物，按传统的热力学方法往往由于相应平衡状态的自由能差异不大，难于区分。由于通常要采用分离技术，则反应的活化能和速率常数在很大程度上取决于反应物形成的中间活性络合物的结构，因此结构上有微小差别的反应物将以明显不同的速度进行反应，因而可用动力学方法进行测定，尤其是酶催化反应的选择性更好，在某些情况下甚至是特效的。

② 催化动力学分析法灵敏度高。普通分光光度法的灵敏度为 10^{-7} mol/L ，而从理论上推算催化动力学分光光度法能检测的最低浓度可达 10^{-16} mol/L ，实际上目前已能检测 10^{-12} mol/L 的痕量物质。

③ 扩大了利用的化学反应范围。很多反应由于达到平衡很慢，或者平衡常数太小，或者有副反应发生，而不能采用热力学分

析法,但可采用动力学分析法,因为后者并不要求反应完全,只需测定反应起始阶段的数据即可。

④ 由于动力学分析法是以时间为变量的,便于计算机与分析仪器的联机使用,容易实现流程控制、样品检测、数据采集和处理的自动化。

动力学分析法亦有一定的应用范围。它要求待测体系的反应速度必须与所用仪器或设备的应答时间相适应,所选用的测定方法必须尽量简单,且具有适当的灵敏度。

第二节 动力学分析法的分类

动力学分光光度法一般可分为非催化动力学方法(包括速率差动力学分析法)和催化动力学方法(包括酶催化动力学分析法)两大类。

一、催化动力学方法

1. 催化法

催化法是以催化反应为基础来测定物质含量的方法,可用于测定催化剂、活化剂和抑制剂的浓度或含量。该方法灵敏度极高,一般可达 μg 级。

2. 酶催化法

酶是生物化学催化剂。酶催化反应一般具有较高灵敏度和特异性。它不仅用来测量酶的活性,也能用来测定底物、活化剂和阻抑剂的浓度。

二、非催化动力学方法

1. 非催化法

它是通过测量非催化反应的速度来确定反应混合物中的单一组分或同时测定多种组分的方法。该方法的灵敏度低于催化法,但对于一些速度较慢的反应或者有副反应发生时,用该法比较适当,

如许多有机反应一般速度较慢,故常用于有机物的分析。

2. 速率法

它是非催化反应中的一种,可测试基于各种相似组分与同一试剂反应速度的差异,其选择性较高。

除上述四种类型外,在动力学分析中,诱导反应也可用于定量测定,灵敏度通常都很高。

如果A与B之间的反应在给定条件下完全不能发生或者进行得很慢,当存在能与A反应的物质C时,由于A-C反应而促使A-B反应的正常进行,这种现象称为诱导作用。A-C反应称为主反应,A-B反应则称为诱导反应。诱导反应其作用机理是通过A-C反应形成一种或几种中间产物与B起反应。此处,A称为作用体,C称为诱导体,B称为受导体。诱导反应与催化反应完全不同。在诱导反应中,诱导体参加了主反应,并且发生了永久性的变化;而在催化反应中,催化剂本身不参加反应。它与副反应也不同。副反应的速度不受主反应的影响,而诱导反应则受其影响。在一定低浓度范围内,诱导反应的诱导期与诱导体浓度呈简单线性关系,基于此可进行定量测定。

第三节 动力学分析法中的一些基本概念^[9,10]

一、反应速率

反应速率:表示单位时间、单位体积内反应物或生成物浓度的摩尔数变化,即

$$v = \frac{1}{v} \frac{dn}{dt} = \frac{dc}{dt}$$

对于反应: $aA + bB \rightarrow mM + nN$

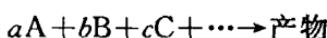
其反应速率可用下式表示

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_M}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

反应速率不可能是负值,所以用反应物浓度的变化率表示时,前面要加上一个负号,其单位是 $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{L})$ 。

浓度与反应速度的关系:化学动力学的基本定律是质量作用定律,它表明当温度一定时,化学反应的速率与作用物的浓度成正比,且每种作用物浓度具有一定的指数,最简单的情况下等于计量方程中该物质的计量系数。

在一般的化学反应中



其反应速度与具有适当指数的各反应物浓度乘积成正比,即

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \dots$$

α, β, γ 分别为 A, B, C 物质的级数,该化学反应的反应级数为 $\alpha + \beta + \gamma$ 。

1. 反应级数

当反应条件不同时,浓度对反应速度的影响不同,这一情况可用“反应级数”表示。反应级数是研究浓度对反应速度影响的关键。

(1) 一级反应

当反应物浓度的一次方与反应速度成正比时,该反应称为一级反应。其速率方程式为

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = K_1(c_A - c_C)$$

式中: K_1 ——一级反应的速率常数;

$(c_A - c_C)$ ——在任何瞬间 t 时 A 物质的真实浓度;

c_A ——起始浓度。

为了求出 t 时 A 物质的浓度,将上式积分

$$\ln \frac{c_A}{c_A - c_C} = K' t$$

$$\ln c_A - \ln(c_A - c_C) = K' t$$

即浓度的对数和时间呈线性关系。

一级反应的重要特征是半衰期(反应物的浓度降低一半时所需时间)与反应物质浓度无关,只与速率常数 K' 有关

$$\ln c_A - \ln \frac{1}{2} c_A = K' t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K'} = \frac{0.693}{K'}$$

当一个反应的速率常数 $K' = 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 该反应的半衰期为

$$t_{1/2} = \frac{0.639}{10^{-2}/\text{min}} = 69.3 \text{ min}$$

通常,要想使反应对分析工作有用,应控制反应的半衰期在 $1 \sim 60 \text{ min}$ 之间变动,故该反应速率常数 K 值应该在 $1 \sim 10^{-2}/\text{min}$ 的范围内变化。

在分析工作中一级反应应用广泛,因为只需要简单地观察反应速度,便能从速度—浓度校正曲线求得浓度。加入大量过量的第二种反应物便可将二级反应转变成假一级反应,从而使反应速度与第二种反应物浓度无关。类似地,也可以使更高级的反应(三级反应)变成假一级反应。

一级反应的经典示例是蔗糖转化成葡萄糖和果糖的反应



在此反应中水是过量的,它的浓度不影响反应速度,故为一级反应

$$\frac{d[\text{葡萄糖}]}{dt} = K' [\text{葡萄糖}]$$

同样,在许多显色反应中,显色剂是大大过量的,故大多数反应可看作是假一级反应。

(2) 零级反应

反应速度与反应物浓度的零次方成正比(即反应速度受其他因素影响,而与反应物浓度无关)的反应,称为零级反应,其速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt} = K_0$$

设在反应前($t=0$)反应物的浓度为 c_0 ,
积分得

$$c_0 - c = K_0 t$$

反应级数的测定通常是用作图的方法来观察,如果 $c-t$ 成直线关系,就是零级反应;如果 $\ln c$ 与 t 成直线关系就是一级反应;如果 c 的倒数与 t 成直线关系就是二级反应。

速率常数的测定则可从直线的斜率求出。

一级反应: $\ln c = -k_1 t$

直线斜率 $\tan \alpha = -k_1 = \frac{\Delta \ln c}{\Delta t}$

$$2.303 \lg c = -k_1 t$$

$$\tan \alpha' = \frac{\Delta \log c}{\Delta t} = \frac{K_1}{2.303}$$

$$K_1 = 2.303 \tan \alpha'$$

半衰期的测定:根据公式 $t_{1/2} = \frac{0.693}{K_1}$ 计算即可。

2. 动力学速率方程

为了定量地描述反应速度和影响反应速度的各自变量间的关系,必须建立动力学速度方程。反应速率方程是一个反应混合体系中所有各物质浓度的函数,公式为

$$R = f(c_1, c_2, \dots, c_i, T, \dots)$$

原则上速率方程应由实验确定,不能由化学计量方程写出;如果由化学计量方程来写出速率方程,则必须通过实验证。用于动力学分析法中的速率方程如表 1-1 所示。

表 1-1 动力学方程式

反 应	反 应 级 数	物 质		动力学方程式	$\tan \alpha$	备 注
		被测物	指示物			
$A + R \rightarrow X$	1	A	R	$2.303 \log \frac{c_{0R}}{c_R} = K t c_{0A}$	$K c_{0A}$	$c_{0A} \gg c_{0R}$
$A + R \rightarrow X$	1	A	X	$2.303 \log \frac{c_{0A}}{c_{0A}-x} K_1 t$	K_1	$c_{0R} \gg c_{0A}$
$A + R \xrightarrow{K} X$	1	K	A	$2.303 \log \frac{c_{0A}}{c_A} K' t c_{0K}$	$K' c_{0K}$	$c_{0R} \gg c_{0A}$
$A + R \rightarrow X$	0	A	X	$x = K_1 t c_{0A}$	$K_1 c_{0A}$	$c_{0R} \approx c_R$ $c_{0A} \approx c_A$
$A + R \xrightarrow{K} X$	0	K	X	$x = K_1' t c_{0K}$	$K_1' c_{0K}$	$c_{0R} \approx c_R$ $c_{0A} \approx c_A$

二、影响反应速度的因素

化学反应的速率与反应物浓度、温度、催化剂(助催化剂、抑制剂)以及溶剂和离子强度等因素有关。

1. 反应物浓度

如前所述,除零级反应外,反应物的浓度对反应速度均有影响。在一级反应中,反应速度与一种反应物的浓度成正比关系,但与其它反应物的浓度无关。在二级反应中,反应速度随两种反应物中每一种浓度的变化而改变。

2. 温度

一般地说,化学反应的速度随着温度的升高而加快,如同 Arrhenius 公式所预示的那样,这种依赖关系可用下式定量地表示

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

取其积分形式

$$K = A e^{-E_a/RT}$$

对于大多数均相反应,温度每升高 10K,反应速度常数增加 2

~4 倍

$$K_{T+10}/K_T = 2 \text{ 或 } 4$$

温度对反应速度的影响可用活化能来解释。欲使反应物的分子发生反应,不仅要使它们碰撞到一起,还要克服分子间电子的斥力和原子核间的斥力,破坏或减弱某些化学键,这些都需要一定的能量。因此,不是任何反应物分子碰撞到一起都能发生反应,而是要具有较高能量的反应物分子碰撞到一起才可能发生反应。分子所具有的能量是不均匀的,少数分子具有较高的能量,其平均能量比一般分子的平均能量高出一定数值,即活化能。当温度升高时,反应物分子获得能量,活化分子在总分子数中所占的百分率增加,故反应速度加快。速度很快的反应,其活化能数值很小。活化能是决定化学反应的数据之一,其单位用 J/mol 表示。

3. 溶剂或离子强度

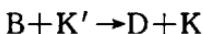
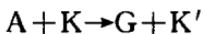
改变反应介质或加入外来盐均会引起反应速度的改变。因为溶剂的介电常数和溶液的离子强度对速率常数有较大影响,而且与反应物所带电荷种类有关。如果反应物是相同电荷的离子,则反应速率随溶剂介电常数和离子强度增大而增大。当反应物是带相异电荷的离子,则反应速率随介电常数和离子强度的增大而减小。当反应物都是分子,则反应速率与离子强度无关,仅随介电常数的增大而增大。反应物如果一种是分子而一种是离子,则反应速率与离子强度和介电常数关系不大。

三、催化剂和催化反应

催化剂是指那些通过降低反应的活化能或生成活性中间产物而加快反应速度的物质。催化剂本身在反应前后不发生化学变化。少量催化剂可以使大量物质反应,且按同一比例影响正反应和逆反应的速度,但不影响可逆反应的平衡位置。

当催化剂和反应中各物质处在同一相时,这种催化反应叫做均相催化反应;反之,不在同一相时,可称为多相催化反应。

对于一个氧化—还原反应过程，其催化反应过程可表示为：



总反应为： $A + B \rightarrow G + D$

如铈盐使亚砷酸根氧化的反应，当用碘化物作催化剂时，其反应过程表示为：



总反应为： $H_3A_sO_3 + 2Ce^{4+} + H_2O \rightarrow 2Ce^{3+} + H_3A_sO_4 + 2H^+$

可见，催化作用包含着一个循环机理，在每个循环之后，催化剂重新产生。

四、指示反应和指示物质

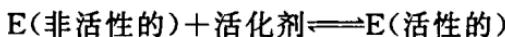
一个化学反应，其速率变化依赖于催化剂的浓度，并可用来测定催化剂的量（包括催化剂和抑制剂），这种化学反应称为指示反应。在铈盐使亚砷酸根氧化的反应中，碘离子能催化这一反应，并可根据这一反应用动力学方法测定碘离子的浓度，则 $Ce(IV) - As(II)$ 之间的反应就是碘离子的指示反应，参与反应的任何一种物质称为指示物质（如 $Ce(IV)$ 或 $As(II)$ ）。在多数情况下，只测定一种物质（指示物质）的变化即可求出反应速度。根据反应机理，指示反应可分为金属催化反应和测定非金属物质的反应。金属催化反应包括氧化—还原反应，与配位化合物的交换反应，与羰基化合物的反应和利用酶的反应（活化效应和抑制效应）。测定非金属物质的反应包括原级催化效应和次级催化效应（活化效应和抑制效应）。

五、活化剂

催化反应的速度常常可以通过加入极少量称作活化剂或助催

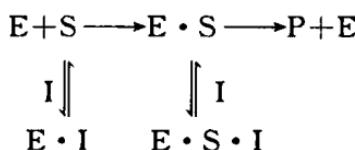
化剂的物质而明显地加快。酶活化剂就是一例。为了使酶成为活性催化剂，在反应混合物中存在酶活化剂这样一种物质是必要的^[11]。另一个例子是钒催化的氯酸根氧化对一氨基苯乙醚反应能被酒石酸氢钾加速^[12]。无酒石酸盐存在时只能测定1μg 钒；而当有酒石酸盐存在时就能测定低至10⁻⁴μg 的钒。同样地，痕量银能增强Mn²⁺对氧化还原反应的催化作用^[13,14]。

为了解释活化剂的活性而普遍建议的机理，是形成一种活化剂—催化剂络合物，虽然在早期反应的某些阶段中活化剂也可能起着催化剂的作用



六、抑制剂

抑制剂的定义是：能减慢某一催化反应速度的任何物质^[15]。例如，抑制剂可以通过与游离酶—底物中间络合物生成非活性络合物而降低酶反应的速度



抑制剂I降低了能催化反应的酶或络合物的量。反应的起始速度随着抑制剂浓度的增大而降低。

抑制剂也能以类似的方式影响非酶反应的速度。加入极少量Ag⁺可以显著地抑制受碘化物催化的，铈化合物氧化亚砷酸的反应。

第四节 动力学分析法的准确度和精密度

一、测定方法对准确度的影响

动力学方法的准确度与所选用反应的专一性有关，同时也受

到测定方法本身准确度和实验条件的影响。

定时法和变时法的选择主要根据反应时间、欲测组分的性质和所用的监测技术而定。当分析信号与浓度成直线关系时，定时法较为优越（如酶反应中底物的测定）；当分析信号随浓度呈非线性关系改变时，变时法则比较合适，两种方法是相互补充的。

英格莱等^[9]评价了各种方法的准确度并进行了比较。在速差动力学分析中，比例方程法和单点法的准确度最高，其决定因素是 t_2 ，对数外推法的准确度低于线形图解法，单点法的准确度与比例方程法相似。

二、仪器因素对精密度的影响

反应速度测量中其精密度与下列因素有关：①检测信号的噪音和漂移；②反应条件的恒定性；③在时间测量体系中所得数据引起的误差大小。其精密度决定于所用监测方法能达到的重现性，通常在 $\pm 2\% \sim \pm 10\%$ 的范围内波动。

在许多动力学分析方法中，当反应程度变化很小时，信号和浓度之间才成正比关系，这就要求发展高精密度和高稳定性的测量仪器。英格莱等讨论了仪器的噪音对速率测量精密度的影响。在停留法中，光电流的噪音使速率测量的精密度大约达到 1%。分析的精密度依赖于与信号相关的噪音强度和特征，通常采用重复测量和信号平均来达到较高的精密度。

鲍西和马格力^[10]讨论了测量点的数目对精密度的影响。在特定体系中，如采用二个数据点，其误差可达到 500%，而改用 30 个数据点可使误差缩小到 5%。在回归分析中，则可利用 200 个数据点，其精密度更好。

三、本底对动力学分析法的影响

除了反应物浓度、温度、催化剂及溶剂和离子浓度强度等因素对化学反应速率有影响外，化学反应的速度还强烈依赖于：①体系中存在的杂质；②容器的表面积和存在的吸附物质；③待测试液与