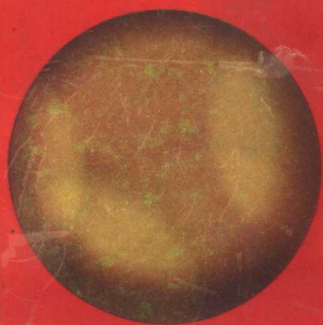




催化動力學 分析法及其應用



CUIHUA DONGLIXUE

FENXIFA JIQI YINGYONG



陳國樹 編著

江西高校出版社

催化動力學 分析法及其應用

内容简介

催化动力学分析法属于分析化学的分支学科,是一门近代发展起来的新的测试技术。它具有灵敏度高、选择性强、样品用量少、操作简便、不需要价格昂贵的仪器设备和分析费用低等特点。适用于测定高纯材料、矿物、岩石、土壤、大气飘尘、水体、动植物、食品、药物、人发、血液和脏器等生物样品中的痕量物质。本书全面系统地阐述了催化动力学分析法的基本原理和各种测量方法,介绍了测定数十种金属、非金属元素和部分化合物的几百种新方法。本书取材新颖,内容丰富,对于开展催化动力学分析方法的研究与痕量物质的测定,有一定的指导意义和实际应用价值。

本书可供高等院校师生、科研人员和工矿企业、医药卫生、环境保护等部门的分析测试工作者参考。

催化动力学分析法及其应用

陈国树编著

江西高校出版社出版发行

南昌市北京西路77号

南昌市印刷十一厂印刷

开本850×1168 1/32 印张14.375 插页2 字数360千字

1991年4月第1版 1991年4月第1次印刷 印数1—2500

ISBN 7—81033—040—3/O·3 定价:7.60元

前 言

在20世纪五十年代末,随着化学动力学的发展,国际上创立了催化动力学分析新法。它是分析化学中的分支学科,也是一门测定痕量或超痕量物质的新技术。催化动力学分析法的诞生,引起了国内外广大科学工作者的注目,并对此产生了浓厚的兴趣。

动力学分析法具有许多特点:(1)灵敏度高,一般为 $10^{-8} \sim 10^{-12}$ g数量级,外测的灵敏度可达到 10^{-11} g数量级,可与其他现代仪器分析方法的灵敏度相媲美;(2)操作简便快捷,测定一份试样溶液中的痕量物质,可在数分钟或数十分钟内完成;(3)选择性较好,有些方法还具有专属性;(4)不需要结构复杂、价格昂贵的仪器设备,在具有常用仪器设备的分析实验室内,即可开展研究工作和测定试样中的痕量物质;(5)分析费用低,所用的化学试剂,绝大多数都是常见易得的,价格也比较便宜。

近十年来,我国许多高等院校、科研单位、地质矿山、工厂企业、环境保护、医药卫生等部门的分析测试工作者,进行了大量的研究工作,建立了一系列的催化动力学分析新方法,并广泛地应用于测定矿物岩石、高纯材料、大气、水体、土壤、植物、动物、食品、药物、人发、血液、脏器等样品中的金属、非金属元素和部份化合物,形成了我国的特色。然而,在我国至今还没有催化动力学分析法的专著,而且国外有关的专著也较少。

为了满足教学、科研和测定痕量物质的需要,作者结合我国的具体情况,根据自身的科研与教学实践,以及国内外的文献资料,编著了《催化动力学分析法及其应用》一书。全书共分七章。第一章绪论,介绍了催化动力学分析法的产生、发展概况、方法分类、动力学光度法及应用范围;第二章基本原理,简明扼

要地阐述了催化动力学分析法的理论基础；第三章催化动力学分析中的指示反应，针对各种类型的指示反应，展开了较详细的讨论；第四章酶催化反应与酶法分析，介绍了酶的基本知识、酶催化反应机理、反应速率方程和酶法分析；第五章催化动力学测定方法，除了介绍各种不同测定方法外，对方法的选择性、灵敏度和准确度进行了讨论；第六章动力学分析法的发展趋势，在评述各种方法的基础上，对动力学分析法提出了新的展望；第七章实际应用，介绍了测定几十种金属、非金属元素和部分化合物的数百种新方法，以供读者参考或选用。本书既有基本原理介绍，又有实际应用示例，体现了理论与实际相结合的特点。同时，内容丰富，取材新颖，适合于高等学校师生、科研人员和广大实际分析测试工作者阅读和参考。

本书承蒙南开大学化学系史慧明教授作了逐章逐句的审阅，提出了很好的修改意见，又得到老一辈专家、教授的热情关怀、鼓励、支持和帮助，在此特向史慧明教授及其他专家、教授表示衷心感谢！另外，书内引用的文献资料较多，鉴于篇幅的限制，未能全部列出，敬请文献作者鉴谅！

由于编著者的水平有限，经验缺乏，成稿仓促，因而书中一定会有不少缺点和错误，热忱地希望广大读者批评指正！

陈国树于南昌

1990年8月1日

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 催化动力学分析法的产生	(1)
第二节 催化动力学分析法的发展概况	(3)
第三节 动力学分析法的分类	(4)
第四节 动力学光度法	(6)
第五节 催化动力学分析法的应用范围	(9)
参考文献	(11)
第三章 基本原理	(13)
第一节 化学动力学概述	(13)
第二节 化学反应速率表示方法	(14)
第三节 基元反应、反应分子数与反应级数	(15)
第四节 积分速率方程式	(18)
第五节 催化作用原理	(22)
第六节 影响反应速率的因素	(36)
参考文献	(40)
第三章 催化动力学分析中的指示反应	(42)
第一节 指示反应、指示物	(42)
第二节 指示反应的必要条件	(43)
第三节 指示反应的类型	(45)
第四节 催化反应	(47)
第五节 非催化反应	(88)
第六节 诱导反应	(89)
参考文献	(91)

第四章 酶催化反应及其动力学	(103)
第一节 酶法分析的特点	(103)
第二节 酶的基本知识	(104)
第三节 酶催化反应机理	(108)
第四节 酶催化反应速率方程式	(111)
第五节 酶法分析	(114)
参考文献	(118)
第五章 定量分析方法	(119)
第一节 概 述	(119)
第二节 固定时间法	(120)
第三节 固定吸光度法	(121)
第四节 斜率法	(122)
第五节 诱导法	(124)
第六节 标准加入法	(124)
第七节 差示速率法	(127)
第八节 测定方法的选择性	(130)
第九节 方法灵敏度与准确度	(133)
第十节 测量反应速率的方法与仪器简介	(137)
参考文献	(144)
第六章 催化动力学分析法的发展趋势	(145)
第一节 探索高灵敏度的新方法	(145)
第二节 寻求提高选择性的新途径	(148)
第三节 探讨终止催化反应的措施	(154)
第四节 加强反应机理的研究	(157)
第五节 研制新的监测仪器	(159)
参考文献	(162)
第七章 实际应用	(165)
第一节 银的测定	(165)

第二节	金的测定	(180)
第三节	砷的测定	(185)
第四节	硼酸盐的测定	(192)
第五节	铋的测定	(194)
第六节	溴化物的测定	(197)
第七节	碳酸根的测定	(201)
第八节	钙的测定	(202)
第九节	镉的测定	(208)
第十节	钴的测定	(210)
第十一节	铬的测定	(221)
第十二节	铜的测定	(228)
第十三节	氟的测定	(255)
第十四节	铁的测定	(256)
第十五节	锗的测定	(276)
第十六节	汞的测定	(279)
第十七节	碘的测定	(288)
第十八节	钼的测定	(292)
第十九节	铈的测定	(294)
第二十节	锰的测定	(301)
第二十一节	钨的测定	(317)
第二十二节	氯化物的测定	(330)
第二十三节	铌、钽的测定	(333)
第二十四节	镍的测定	(336)
第二十五节	钨的测定	(340)
第二十六节	铅的测定	(348)
第二十七节	钡的测定	(352)
第二十八节	磷的测定	(356)
第二十九节	铂的测定	(361)
第三十节	铈的测定	(364)
第三十一节	铈的测定	(365)

第三十二节	钇的测定.....	(368)
第三十三节	硫化物的测定.....	(376)
第三十四节	铋的测定.....	(381)
第三十五节	硒的测定.....	(385)
第三十六节	硅的测定.....	(393)
第三十七节	锡的测定.....	(395)
第三十八节	碲的测定.....	(398)
第三十九节	钍的测定.....	(400)
第四十节	钛的测定.....	(401)
第四十一节	钒的测定.....	(405)
第四十二节	钨的测定.....	(420)
第四十三节	锌的测定.....	(421)
第四十四节	稀土的测定.....	(424)
第四十五节	有机物的测定.....	(428)
参考文献		(435)

第一章 绪 论

第一节 催化动力学分析法的产生

20世纪初期到三十年代,物理化学提出了四大平衡(即沉淀、氧化还原、配位作用和酸碱中和),为分析化学的发展提供了理论基础,建立了一系列的常量分析方法,使分析化学发展成一门独立的科学。

第二次世界大战以来,科学技术得到了较快较大的发展。高纯材料的生产、环境科学和生命科学的出现,为分析化学工作者提出了新的任务。五十年代初期,电子学中的半导体材料的崛起,观察到半导体材料电性能与杂质含量有密切关系,例如半导体材料单晶硅中的杂质降低了单晶中载流子寿命,要求杂质含量低于 1ng/g (10^{-9}g/g)。高分辨率辐射探测器,须用杂质含量低于 pg/g (10^{-12}g/g)的高纯单晶锗。原子能工业中使用的钐、钆等稀土材料具有很高的热中子俘获截面积,但必须用高纯度的稀土材料。原子能反应堆使用的石墨材料,要求所含杂质低于 0.1ng/g 。六十年代以后,环境污染所造成的危害引起了人们的关注。人类为了生存,一方面不断地向自然环境索取资源,另一方面又把各种污染物排放到环境中去,破坏了生态环境平衡,引起了大气、水体(海水、地表水、地下水、饮用水)、土壤、动植物及其他生物体的污染。这些污染物含量低微,但经过食物链的逐步富集,危害着人体的健康。这样一来,环境与环境保护已成为当代科学研究领域中的重要课题。七十年代生命科学的兴起,涉及到生物,特别是人体的生长、生殖、遗传、代谢、疾病、衰老及死亡等生命现象。在生命现象中,已查明人体组织内含有六

十多种微量元素（占人体总重量0.05%的元素），已知26种微量元素参与体内生化反应，起了一定的生理作用，且与人生的生、老、病、死密切相关。这样，需研究人体内微量元素的生理生化效应、病理病毒、临床诊断与治疗等问题。无论是高纯材料的杂质，还是环境中的污染物或生命元素，其含量都是极其微量的，一般均在 $\text{ppm} \sim \text{ppt}$ ($10^{-6} \sim 10^{-12} \text{g}$ 数量级)范围内。显然，用分析化学中的一般分析方法测定痕量物质，已无法满足科学研究、工农业生产和医学的需要，只好寻求灵敏度高、样品用量少、操作简便、快速、分析费用低的痕量分析方法，并把痕量分析方法作为分析化学的发展方向之一。

在痕量分析领域内，有两种主要的发展倾向：一种是物理方法；另一种是化学方法。偏向物理方法的学派，喜欢采用仪器分析技术，如x-射线荧光法、原子吸收光谱法、感耦等离子体发射光谱法、中子活化法等。这些方法操作简便、快速，灵敏度高，选择性强，几乎不涉及人为的误差等优点。然而，仪器分析法测定痕量物质，也存在着某些缺陷。例如，某些方法的分辨率不高，有时缺乏可用的标样或受样品的基体干扰，而且许多分析仪器价格昂贵，一时难以普及。偏向化学分析法的学派主要以化学反应为基础而建立了多种化学分析法。例如，以化学反应为基础的分光光度法在我国痕量分析中，发挥了重要作用，而且研究出导数分光光度法、双波长光度法等新技术。通过多元配合物、表面活性剂、胶束增溶体系的运用，提高了分光光度法的灵敏度和准确度。

随着化学动力学的深入研究，探明了化学反应速率大小不仅与反应物浓度、反应产物浓度、反应温度、反应时间和介质条件有着密切关系，而且与催化剂、活化剂、阻抑剂或解阻剂的浓度存在着定量关系。因此，通过测量化学反应速率大小来确定被测物的浓度或量，从而建立了动力学分析法（或称速率法）。如果

?

在反应速率较小的均相化学反应体系中，加入催化剂或活化剂（又称助催化剂）可提高反应速率；或者在某一均相催化反应体系中加入阻抑剂可降低反应速率。因此，通过测量化学反应速率的大小而确定催化剂、活化剂和阻抑剂（或解阻剂）的浓度或量，又建立了催化动力学分析法。广大分析化学工作者经过十年的艰苦努力，催化动力学分析法正日趋成熟，并得到了广泛的应用，成为痕量或超痕量物质分析的有力手段。

第二节 催化动力学分析法的发展概况

最早的动力学分析法是利用溶液的pH值变化，以研究蔗糖的转化^[1]、酯类的皂化^[2]和重氮基乙酸乙酯的分解^[3]等与pH有关的反应。到了1963年Bognar^[4]提出过一种测定催化剂浓度的方法，即是在相同条件下，采用目视法或光度法，将含有未知量催化剂的反应速率与含有已知量催化剂的一系列“标准反应”的速率进行比较，从而确定催化剂的浓度。到了20世纪五十年代，由于分析仪器的发展，促进了测量技术的进步，把非催化动力学分析法也包括进来，总称为动力学分析法或称速率法。在这时期内所发表的动力学分析方法，多数只有学术价值，用以测定实际样品的方法甚少。

在本世纪六十年代，动力学分析法得到了发展，每年大约有100余篇论文发表。Яцимирский^[5]、Mark等^[6]撰写了动力学分析专论。七十年代至八十年代之间，所发表的论文，有较大幅度增长，每两年大约有200~300篇的论文出现在各种不同的期刊上。1983年在西班牙召开了第一届动力学分析国际会议，来自17个国家150名代表，交流了动力学分析论文。标志着动力学分析法已经成熟，进入到分析化学领域。1984年Mottola^[7]对动力学分析作了全面述评。此后，在日本、苏联的期刊上也出现有关

动力学分析的综述论文。可见，动力学分析已引起了国外学者的重视。

在我国六十年代初，任镇章^[8]、张树成^[9]详细地介绍了催化动力学分析法及应用，是我国出现最早的动力学分析文献。在同一时间内一些重点大学开展了动力学分析方法的研究工作，此后处于停滞状态。到了1978年，动力学分析法的研究工作得到恢复。陈四箴^[10]在分析化学期刊上发表了题为“动力学分析概况”的评述，慈云祥^[11]、阮大文^[12]、田宝籍^[13]对动力学分析法的进展作了述评，阮大文^[14]还在《分析试验室》期刊上连续7期作了基础知识讲座。在分析化学教材或专著中也出了有关动力学分析法的专章或专节内容^[15~18]。祝大昌等^[19]编译并出版了有关催化动力学分析法译文专集。这些专家、教授的辛勤劳动，有力地推动了我国动力学分析法研究工作的开展。七十年代后期，在我国许多部门和单位进行了大量的研究工作，有关催化动力学分析的论文，正像雨后春笋，不断地在《分析化学》等20多种期刊上出现。虽然研究催化动力学分析方法的人数、所发表的论文数在分析化学领域内都较少，但正以惊人的速度向前发展。在短短的十年间，分别在庐山、合肥召开了两次全国性学术交流大会，并将在无锡举办全国第三次学术讨论会。这标志着我国动力学分析法的研究正在日趋成熟，而且形成了我国的特色，得到了科学界的公认，成为分析化学中的一个重要分支学科。它与其他化学分析方法相比较，其历史不长，算是年轻的新学科、新方法，但它具有广阔的发展前途。

第三节 动力学分析法的分类

一、动力学分析法中的化学反应

动力学分析法是以化学反应为基础的。应用于动力学分析中

的化学反应大体上有三种类型^[10]：

(一) 催化反应

1. 氧化还原反应 (包括催化反应、活化反应、阻抑反应和兰多尔特反应)

2. 非氧化还原反应 (包括取代反应、配位交换反应、分解反应和水解反应等)

3. 酶催化反应 (包括活化效应、抑制效应)

(二) 非催化反应

(三) 诱导反应

在动力学分析中, 所利用的化学反应种类繁多, 在第三章中再作详细介绍。

二、动力学分析法分类

根据化学反应中催化剂存在与否, 建立了四种不同类型的动力学分析法^[20]：

(一) 非催化法。用以测定反应物；

(二) 催化动力学分析法。测定催化剂、活化剂、阻抑剂或解阻剂；

(三) 酶法分析。测定酶、底物、活化剂或阻抑剂；

(四) 差示速率法。测定混合物中二种或多种性质相似而反应速率各不相同的痕量物质。

根据测量反应速率手段的不同, 动力学分析法又分为：

(一) 电位法

(二) 电导法

(三) 电流法

(四) 热量法 (适用于一些发热反应, 可测定反应过程中温度变化与时间的关系)

(五) 气压法或气体体积法 (适合于产生气体的反应)

(六) 催化滴定法 (即用催化剂或阻抑剂进行滴定, 特别适

用于阻抑剂的测定)

(七) 催化荧光法(荧光反应产物的生成或反应物荧光的熄灭)

(八) 动力学分光光度法

随着科学技术的发展,各种现代分析仪器与仪器分析的不断出现,又给动力学分析法带来了活力。例如,把动力学分析与现代气相色谱仪联用,建立了动力学—气相色谱法联用技术;与流动注射法联用,又建立了动力学—流动注射法;与萃取分离技术和光度法相结合,又建立了催化—萃取光度法等新的测量方法。这样,不仅提高了动力学分析法的灵敏度、选择性和准确度,而且减少了操作上的人为误差。同时也提高了分析速度,减轻了分析工作者的劳动强度,并为动力学分析法实现半自动化和自动化,开辟了广阔的前景。

第四节 动力学光度法

一、动力学光度法的概念与分类

在动力学分析方法中,国内外报导最多,应用最广的是动力学光度法。本书重点介绍催化动力学光度法、差示速率光度法。

动力学分析法是利用化学反应速率和反应物浓度、催化剂之间的关系而进行定量分析的方法。在许多化学反应中,当加入催化剂,活化剂或阻抑剂时,反应速率增大或减小了,这种反应速率的变化与催化剂(包括酶)、活化剂或阻抑剂的量有一定的比例关系,从而可测定它们的含量。人们把这种动力学分析法,称之为催化动力学分析法。

动力学分析法或催化动力学分析法,均有各种不同的检测手段,但用得最多的是光度法。即是说,利用光度法测量反应速率的大小,从而确定反应物、反应产物、催化剂、活化剂、阻抑剂

或解阻剂的浓度或量的方法，称为动力学光度法。

根据反应体系中催化剂存在与否，动力学光度法又分为三种类型：

（一）非催化动力学光度法

利用光度法测量非催化反应速率，从而确定反应混合物中单一组份或多种组份的含量。适用于一些反应速率较慢的化学反应（包括有机反应）或者伴有副反应发生的化学反应。当几种性质相似的组份与同一试剂发生反应时，则利用它们的反应速率差异，进而测定相关混合物中各种相似组份含量，建立了差示速率法（有人也称速差动力学光度法）。

（二）催化动力学光度法

用以测定催化剂、活化剂、阻抑剂或解阻剂的含量。

（三）酶催化光度法

用以测定活化剂、阻抑剂和底物的含量。

二、动力学光度法的特点

一般分光光度法是在溶液中发生的化学反应达到平衡之后，测量溶液的吸光度，然后根据光吸收定律计算出待测物质含量的分析法。所利用的化学反应，一般是快反应而且要求反应进行完全。动力学分光光度法是以反应速率与反应物、反应产物、催化剂、活化剂或阻抑剂浓度之间的定量关系为基础的。它一般适用于慢反应，它的定量测定是在反应进行中，反应体系达到平衡之前进行的。动力学分光光度法具有如下特点^[17]：

（一）具有低的检出限和高的灵敏度。

动力学光度法的灵敏度一般均能达到 $\mu\text{g} \sim \text{ng}$ 级（ $\text{ppm} \sim \text{ppb}$ ， $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{g}$ ），多数方法可达 ng 级，不少方法可达 $\text{ng} \sim \text{pg}$ 级（ $\text{ppb} \sim \text{ppt}$ ， $10^{-9} \sim 10^{-12} \text{g}$ ），个别的方法灵敏度还可达到 10^{-13}g 数量级，超过多数仪器分析法的灵敏度，也是化学分析法中灵敏度最高的方法。

（二）有较高的选择性，有时是特效的。

动力学光度法的主要特点是灵敏度和选择性的理想结合。催化剂的催化作用是有选择性的，不是对所有的化学反应都有催化作用。对某一个化学反应来说，只有一种或数种物质能起催化作用，相对地说明动力学分光光度法有较高的选择性。利用酶作催化剂时，动力学光度法还具有特效性。

（三）应用范围广。

1.对化学反应来说，不仅可利用慢反应，也可利用快反应，甚至还可利用副反应，避免那些不希望发生而经常发生的副反应。

2.对测定的物质来说，它不仅可测定反应物、反应产物、催化剂、活化剂和阻抑剂，而且利用差示速率法还可以测定混合物中性质十分相似的多种物质。另外，还应用于测定配合物的配位比。

3.对测定物的浓度来说，不仅可测定高浓度的物质，也可测定极低浓度物质。

（四）操作简便，分析速度快。

与某些化学分析方法相比较，它的分析速度较快，只要在数分钟或数十分钟内就可完成测定任务。

（五）不需要价格昂贵，结构复杂的仪器设备，只利用普通的分光光度计即可完成测试任务，便于推广使用。另外，所用试剂，多数是易得的，价格较便宜，分析费用较低。

（六）比较容易实现分析数据的记录和数据处理自动化和计算机化。

（七）在超痕量浓度时反应速率测量的重现性能达到1~3%左右，许多其他的分析法，如平衡方法的精密度和准确度并不比它更好。

由于动力学光度法具有以上特点，因而得到广泛的应用，而