

分析化学译丛

催化动力学 分析法

复旦大学出版社

催化动力学分析法

祝大昌 唐尚明 钱君贤 译

复旦大学出版社

一九八四年八月

催化动力学分析法

祝大昌 唐尚明 钱君贤 译

复旦大学出版社出版

本书由上海发行所发行 上海市印刷十二厂印刷

印数：1—4,000

一九八四年八月出版

价格：1.00 元

统一书号：13253·014

译 者 的 话

催化动力学分析法具有很高的灵敏度和较好的选择性，使用的仪器又十分简单，因此对痕量和超痕量分析的发展具有很大的现实意义。

本集包括由美国、民主德国、苏联、日本和西班牙的著名专家撰写的六篇文章，引用文献一千余篇，对该领域中的一些新进展作了评述，反映了当前催化动力学分析法的发展趋向。

米勒撰写的《催化分析法》阐明了分析中所用催化反应的类型和测定催化活性物质的各种方法，详细地探讨了影响催化分析法的灵敏度和选择性的各种因素，对最近几年中用催化动力学方法测定高纯物质、矿物岩石、生物材料和环境样品中的痕量金属和非金属杂质的情况作了全面的总结。

过去，催化动力学分析法主要用于测定金属离子，近年来它在非金属阴离子的测定方面，也取得了相当大的进展。为此，本集编入了《非金属的动力学测定法》和《利用催化反应作超微量阴离子的分光光度测定》两篇。

考虑到近年来催化动力学分析法的检测手段除比色法外，较多地采用荧光、电化学等其他方法，同时考虑到 Landolt 效应在催化分析法中的重要性，我们选择了《无机分析的荧光-反应速度法：综述》和《利用碘离子选择电极和 Landolt 型的过氧化氢-碘化物反应催化测定六价钼》两篇。

对催化动力学分析法感兴趣但还不太熟悉的读者，先读一下吉尔鲍特的《动力学和催化在分析中的应用》一文将是有益

的。作者由浅入深地介绍了催化分析法的基本原理，评述了测定无机离子和单组分、多组分有机混合物的动力学方法，尤其是对酶法分析的介绍对广大无机分析工作者更是颇多裨益。

译 者

1984年4月

目 录

动力学和催化在分析中的应用·····	1
催化分析法·····	57
非金属的动力学测定法·····	150
利用催化反应作超微量阴离子的分光光度测定·····	182
无机分析的荧光-反应速度法: 综述·····	197
利用碘离子选择电极和 Landolt 型的过氧化氢-碘化物反 应催化测定六价钼·····	209

动力学和催化在分析中的应用

G. G. 吉尔鲍特

一 引言

(一) 一般知识

1. 历史

虽然利用溶液的 pH 变化以研究诸如蔗糖的转化^[120]、酯类的皂化^[145]或者重氮基乙酸乙酯的分解^[44]等与 pH 有关的反应，也许是属于最早的动力学方法之列，但要追溯用于分析工作的第一个动力学方法是困难的。然而，只是在最近十年里，以反应速度方法为基础的化学分析才得到普及。由于化学反应的速度与反应物的浓度有关，或者在某些情况下与能加速反应的催化剂的浓度有关，因此，反应速度的测量可以用来作为一种分析方法，如同平衡状态的测量被广泛地用作分析方法一样。动力学分析法可用于高浓度或低浓度反应物的测定，而且极其灵敏，因为不少物质当它的量少至 10^{-12} 克/毫升时已能催化一个反应。在很多情况下，动力学分析法也是高选择性的、甚至是特效性的。这样，它就提供了大多数分析化学家在定量工作中所寻求的两种主要特性。

反应速度法或动力学法比平衡法具有某些优点：(1)动力学

方法可以避免那些不希望发生而又经常发生的副反应；(2)与某些分析方法相比，动力学方法比较快速（例如，氯代醌亚胺与酚类作用生成靛酚的反应很慢，需要 30 分钟才能达到平衡^[50]，但利用同一反应，用动力学方法却可以在 2—3 分钟内测定酚^[67]）；(3)可以用来分析密切相关化合物(closely related compounds)的混合物，这些化合物能进行同样类型的反应但其速度不同；(4)催化反应的速度常常与催化剂的浓度成正比，因而可以用来测定催化剂的浓度——这样的方法选择性和灵敏度都很高，例如，用催化法可以测定 10^{-3} ppb(10^{-6} 微克/毫升)钴^[25]。以上所述的优点使动力学方法成为具有吸引力的分析技术。

一般地说，反应速度测量的重复性能达到 1—3% 左右，尤其在超微量浓度时这是完全可以接受的。许多平衡方法的精密度和准确度并不更好。

本章将讨论动力学和催化分析法的应用，评述测定各种无机物和有机物的方法。这些被测物质可能直接参与化学体系，也可能是体系中的催化剂。非酶方法和酶方法二者都将包括在内。

2. 能量条件和关系

位能曲线是表示反应过程中位能变化的常用方法。典型反应〔式(1)〕的位能曲线如图 11.1 所示。曲线的两端通常向上翘起，以表示核的振动。



(活化络合物)

活化碰撞理论认为：化学反应可以通过两个活化分子的碰撞而发生。但是，为使反应进行，这些分子的动能之和必须大于活化能(E_a)。

活化碰撞理论不详细考虑反应物分子与形成的新质点间的

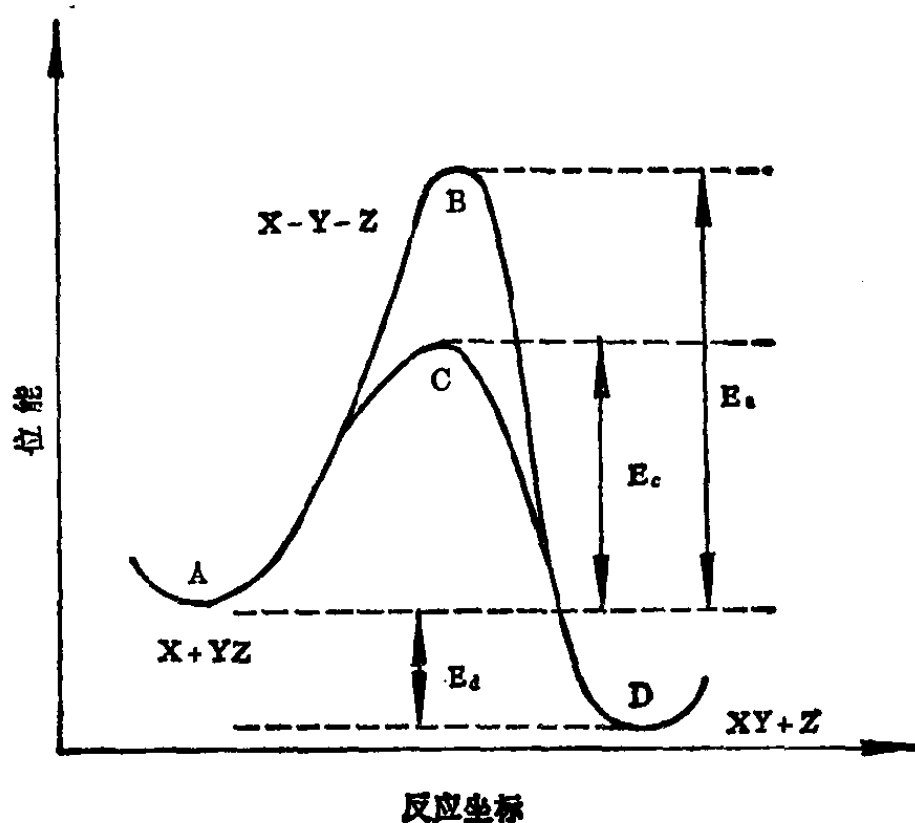


图11.1. 位能曲线。A: 起始状态; B: 非催化反应的活化状态; C: 催化反应的活化状态; D: 终态, E_a : 非催化反应的活化能; E_c : 催化反应的活化能; E_d : 总的能量变化。

相互作用。过渡状态理论(活化络合物理论)认为: 当两个分子彼此接近时, X 与 YZ 反应的位能就增大, 从 A 点出发, 在活化状态(B)处位能达到最大值, 此时形成络合物 XYZ。反应所需的能量(E_a)称做活化能。反应后, 体系到达一个新的状态, 形成产物 XY + Z。此时, 体系处于一个新的位能 D, 总的能量变化为 E_d 。如图 11.1 所示, 该反应为放热反应, 释放出能量 E_d 。如果最终产物的位能高于初始状态 A 的位能, 反应就是吸热的。

催化剂可以降低反应的位能垒, 使反应所需的能量从 E_a 降低到 E_c 。中间状态 C 的位能越低, 催化剂就越有效。催化剂是通过使过渡络合物有较低的能量, 或者为反应提供另一条能量较低的途径而使 X 与 YZ 的反应变得更容易进行的。

定量地看,在溶液中发生的化学反应的速度常数 k 为:

$$k = X \left(e \frac{KT}{h} e^{\Delta S^*/R} \right) e^{-E/RT} \quad (2)$$

式中 $ek/h = 5.663 \times 10^{10} \text{ 秒}^{-1} \cdot \text{度}^{-1}$, T 为绝对温度, ΔS^* 为活化熵(从反应物形成活化络合物时的熵变), E 是活化能的实验值, X 是活化络合物(XYZ) 分解成产物 $XY + Z$ 的几率。如果 ΔS^* 的标准态的单位是摩尔/升, 则(3)式中的速度常数 k 的单位就是 $\text{升}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{秒}^{-1}$ 。

$$k = 5.663 \times 10^{10} X T e^{\Delta S^*/R} e^{-E/RT} \quad (3)$$

这样,随着体系的温度和熵变的增高、随着活化能的降低,反应速度将增大。

3. 速度公式

(1) 概述

化学动力学的基本定律是质量作用定律,它指出:化学反应的速度正比于反应物浓度的乘积再乘以反应速度常数。可以反应



为例说明。

反应速度 V 就是 A 减少或 C 形成的速度:

$$V = \frac{-d[A \text{ 或 } B]}{dt} = \frac{d[C \text{ 或 } D]}{dt} = k_1 [A]^x [B]^y \quad (5)$$

x 和 y 的值可以从观察反应速度对 $[A]$ 和 $[B]$ 的依赖关系由实验确定。例如,如果 $[A]$ 的线性增大会导致 V 也线性增大,而 $[B]$ 的改变对反应速度无影响,则 $x=1, y=0$ 。这种反应就称做一级反应:

$$V = k_1 [A]^1 [B]^0 = k' [A] \quad (6)$$

式中新的常数 k' 已包括 B 的浓度在内。

如果 B 的浓度增大同样也会引起反应速度的线性变化, 则该反应就称做二级反应; 对 A 是一级, 对 B 也是一级, 并有

$$V = k_1[A][B] \quad (7)$$

反应也常常可以是零级的(某些表面反应)或三级的(如果催化剂对反应速度也有线性影响)。我们将推导一些公式, 借以说明如何利用一级和二级反应。

(2) 一级反应

一级反应具有如下形式

$$V = \frac{dc}{dt} = k' [a - c] \quad (8)$$

式中 $[a - c]$ 是在任何瞬间 t 时 A 的真实浓度; a 为起始浓度。

将此式积分可得:

$$\ln \frac{a}{a - c} = k' t \quad (9)$$

或

$$\ln a - \ln(a - c) = k' t \quad (10)$$

在浓度的对数和时间之间存在着线性关系。

一级反应的一个很重要的特性是半衰期〔反应物的浓度降低一半, 即 $(a - c) = \frac{1}{2}a$ 时所需的时间〕。根据式(9)有:

$$t_1 = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{0.693}{k'}$$

由此可见半衰期与浓度无关而只依赖于速度常数 k' 。 k' 的量纲是时间的倒数(通常写作分⁻¹), 因为

$$k' = \frac{V}{(a - c)} = \frac{\text{摩尔/升} \cdot \text{分}}{\text{摩尔/升}}$$

这样,如果速度常数 $k' = 10^{-2} \text{分}^{-1}$, 则半衰期为

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{10^{-2} \text{分}^{-1}} = 69.3 \text{分}$$

要想使反应对分析工作有用,我们希望反应的半衰期在 1~60 分之间变动,因此 k 应该在 $1 \sim 10^{-2} \text{分}^{-1}$ 的范围内。

一级反应的经典示例是蔗糖转化成葡萄糖和果糖的反应:



因为水是过量的,它的浓度不影响反应速度,因此,反应速度对蔗糖仅为一级反应:

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

(3) 二级反应

二级反应的速度与两种反应物的浓度有关,可以用下式表示:

$$V = \frac{dc}{dt} = k[a-c][b-c] \quad (11)$$

将上式积分,得到

$$\frac{1}{b-a} \ln \frac{a(b-c)}{b(a-c)} = kt \quad (12)^*$$

二级反应速度常数的单位是升/摩尔·分,因为

$$k = \frac{V}{(a-c)(b-c)} = \frac{\text{摩尔/升} \cdot \text{分}}{\text{摩尔}^2/\text{升}^2} = \frac{\text{升}}{\text{摩尔} \cdot \text{分}}$$

二级反应的半衰期与浓度 a 有关,即

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak}, \text{假定 } a=b \text{ 时}$$

同样地,如果我们仍希望半衰期为 1~60 分钟,而且如果 $a=b=10^{-1} \text{M}$, 则 k 应该在 $0.1 \sim 10 \text{升/摩尔} \cdot \text{分}$ 范围内.**

* 原文式12有印刷错误——译注

** 原文有误——译注

受转化酶催化的蔗糖水解反应是二级反应的一个示例:



且有

$$\frac{d[\text{葡萄糖}]}{dt} = k[\text{蔗糖}][\text{转化酶}]$$

如果大大提高反应物之一 B 的浓度, 便可使二级反应变成假一级反应; 于是式(7)便可写成

$$\frac{dc}{dt} = k' [A] \quad (13)$$

其积分公式也成为

$$\ln \frac{a}{a-c} = k' t \quad (14)$$

式中 $k' = k[B]$ 。

在许多实际分析工作中都将反应变成假一级反应, 于是反应速度就仅与待分析物质 A 的浓度成正比。

4. 诱导反应

人们对诱导反应的认识已有一百多年了^[107, 132, 180], Kolthoff 和 Stenger^[113]以及 Medalia^[155]对诱导反应在分析化学中的应用进行过评述。由于这一论题将在诱导反应一章中单独讨论, 因此此处仅对它作一简单的说明。

如果 A 和 B 之间的反应在给定的条件下完全不能发生或者进行得很慢, 除非同时存在一种称做诱导体的物质 C 反应才能正常进行, 那么我们就称 A 和 B 之间的反应为诱导反应。A 和 C 通过主反应相互作用, 接着, 主反应诱导 A 和 B 之间的反应——可能是通过 A + C 反应的一种或几种产物与 B 起反应。

A 称做作用体; B 称做受诱体。

诱导反应与催化反应截然不同, 因为诱导体参加主反应并且会发生永久性的变化。这与催化剂是不同的。副反应和诱导反应也不同: 副反应的速度不受存在的主反应影响, 而诱导反应是受其影响的。

诱导反应可分为两类: 诱导催化^[123]或诱导链反应^[134], 以及偶合反应^[124]。在诱导链反应中, 从一个主反应可以引发很大数量的诱导反应; 而在偶合反应中只产生小数量的诱导反应。这两类反应可以容易地根据诱导系数 F_i 来加以区别:

$$F_i = \frac{\text{诱导反应的当量数}}{\text{主反应的当量数}}$$

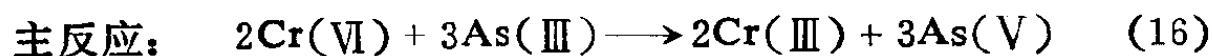
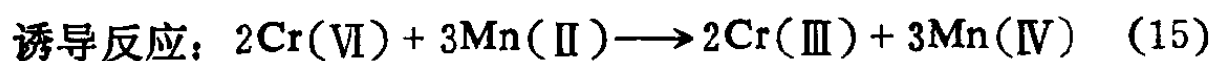
如果 F_i 的数值小, 例如 $\frac{1}{2}$, 1 或 2, 该反应就称作偶合反应; 如果 F_i 的数值大, 可以无限制地增大, 这种反应就是诱导链反应。

5. 偶合反应

如同前面所定义的那样, 偶合反应是指诱导系数接近某些限定的小数值的反应。Medalia^[155]建议把偶合反应称为总的诱导反应(主反应和诱导反应之和)。他^[155]引入了偶合系数一词, 用以表示总的偶合反应与主反应间的关系:

$$F_c = \frac{\text{偶合反应的当量数}}{\text{主反应的当量数}}$$

重铬酸盐和 Mn(II) 间的反应是偶合反应的一个良好示例。这个反应在热力学上是不利的, 但可被重铬酸盐与 As(III) 的反应诱导:



每有一当量 Cr(VI) 被 As(III) 还原, 就有 0.5 当量被 Mn(II)

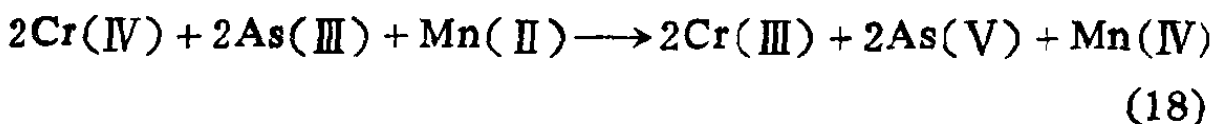
还原。在此偶合反应的历程中，在主反应(16)中会产生出不稳定的 Cr(IV) ，后者与 Mn(II) 反应产生 Mn(III) ：



Mn(III) 发生歧化反应，形成 Mn(II) 和 Mn(IV) ：



于是，主反应(16)与取 $\frac{1}{2}$ 比例的表观诱导反应(15)之和给出：

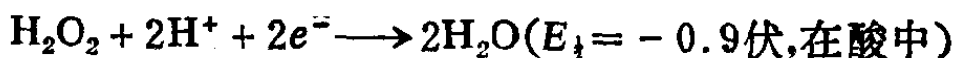


这类反应的其他例子将在诱导反应一章中讨论。

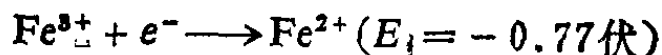
6. 催化电化反应

人们对产生催化电流的电化学反应的认识已有许多年了。非常少量的金属离子能显著地降低氢的过电位这一事实，是在1930年由 Heyrovsky 观察到的^[96]。浓度低至 20ppb 的铂化合物已有这种效应^[190]。Heyrovsky 最早利用催化电流测定很低浓度的铈^[95]。

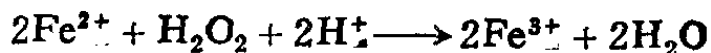
催化极谱电流的一个典型示例是受 Fe^{3+} 催化的过氧化物的还原反应：



铁在较低的电动势时即被还原：



生成的 Fe^{2+} 很快又被 H_2O_2 重新氧化成 Fe^{3+} ：



Fe^{3+} 再被还原成 Fe^{2+} ，后者再与 H_2O_2 反应，如此反复进行。在反应中 Fe^{3+} 并无消耗，但会产生出与其浓度成正比的巨大的电流变化^[112]。

也可用类似的方式测定钼，即利用钼对过氧化物的极谱还原的催化作用^[112]。过钼酸被还原成钼酸，后者又受到过氧化物的氧化，重新形成过钼酸，如此反复。可测定低至 10ppb 的钼。

钼(VI)也能催化高氯酸根在汞阴极上的还原^[108]，而过氧化氢在酸性中的还原除了被钼和铁(III)催化外，也能被钨(VI)和钒(V)化合物所催化^[112]。

Kolthoff 和 Harris 根据铀(VI)对硝酸根在汞阴极上还原的催化作用介绍了一个测定铀(VI)的步骤。测定了低至 20ppb 的铀^[92-94]。

在钼化合物存在下，亚硝酸根离子在 -0.70 伏处产生一个催化波，因而可以测定低至 40ppb 的 Mo(VI)^[102]。

这类反应的机理在关于氧化还原反应机理的一章中讨论。

7. 沉淀反应

许多沉淀反应都有十分特征的诱导期。诱导期的长短与反应物的浓度成反比^[14]。这类反应可用于分析目的^[168]。以后的一章将讨论沉淀的动力学现象(有关沉淀的章节：沉淀的形成、共沉淀和陈化)。

(二) 影响反应速度的参数

1. 反应物

正如在一，(一)，3 节所指出的，除零级反应外，反应物的浓度将会影响反应速度。在一级反应中，反应速度与一种反应物的浓度成正比关系，但与其他反应物的浓度无关。在二级反应中，反应速度随两种反应物中每一种的浓度变化而改变。

在分析工作中一级反应得到了广泛应用，只需简单地观测反应速度，便能从速度-浓度校准曲线或者利用将在一，(三)节中叙述的某种方法容易地求得浓度。加入大量过量的第二种反应物可以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的浓度无关：

$$\text{反应速度} = k' [A], \quad k' = k[B]$$

这样，又只需简单地观测反应速度，便能测得 A 的浓度。

类似地，也可以使更高级的反应(即三级反应)变成假一级反应，于是反应物便可直接测定。

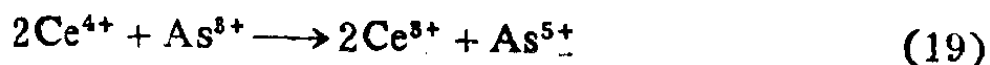
有关这种分析方法的评述在第二节中陈述。

2. 催化剂

催化剂，按照最广义的定义，是这样一种化学物质，它能改变一个化学反应的速度但不影响这一反应的平衡。催化剂在反应的关键性一步上参与了反应历程，但这种参与是以循环方式进行的，因此它并不发生永久性的变化。这样，催化剂就只影响反应速度但不改变平衡的位置^[47]。

催化剂是任何一种试剂，它为反应的进行提供了另一条途径，从而使反应速度加快，但不改变平衡点。要作到这一点，一种方式是降低活化能，如图 11.1 所示。这样，反应物分子就不会遇到象在非催化反应中那么大的阻碍反应的位能垒。反应就能更平坦、更容易地进行，形成产物。

对催化剂的作用的另一种解释是它降低了反应的动力学级数，以致于可以以双分子结合来代替原来必需的三分子碰撞。被 Mn^{2+} 催化的 Ce^{4+} - As^{3+} 反应就是这样的一个例子。反应：



进行得很慢，因为它涉及 2 个铈(IV)分子和一个砷(III)分子的