

溴酸钾-碘离子体系催化动力学电位法测定痕量亚硝酸根^{*}

刘金霞, 程 伟, 孙炳耀
(郑州大学化学系, 河南 郑州450052)

摘要: 实验中发现 NO_2^- 对 KBrO_3 氧化 I^- 的反应有很强的催化作用。可用碘离子选择电极跟踪反应过程, 由此建立了测定痕量 NO_2^- 的新方法。在适宜条件下, 该指示反应为一级反应, 反应速度可用电位变化 ΔE 表示。当时间固定, ΔE 与 NO_2^- 浓度在 $0 \sim 1.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 范围内呈线性关系, 检出限为 $1.4 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ 。该方法已用于肉类、蔬菜、粮食和血清中 NO_2^- 的测定, 得到了可靠结果。

关键词: 催化动力学; 电位法; 碘离子选择电极; 亚硝酸根

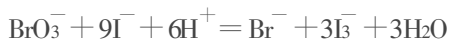
中图分类号: O657.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 05-0121-03

催化动力学分析法具有灵敏度高、仪器设备简单等特点, 发展迅速。用于监测反应速度的方法有光度法、电位法等; 光度法在测定时常需要先通过降低温度、调节酸度或加入阻化剂等手段中止反应; 电位法不需中止反应, 电极可以随时跟踪反应过程, 测定反应速度, 但过去的报导, 却是光度法很多, 电位法很少, 所以, 电位法的发展值得重视。

测定 NO_2^- 最常用的方法是 Griess 比色法^[1], 为了提高测定灵敏度, 催化动力学分析法也有报导, 但多为光度法^[2-3]。实验中发现 NO_2^- 对 KBrO_3 氧化 I^- 的反应有很强的催化作用, 可用碘离子选择电极跟踪反应过程, 于是建立了本方法。

1 原理

指示反应:



在适宜条件下为一级反应, 若用碘离子选择电极跟踪 I^- , 那么, 该指示反应的速度可用电位的变化 ΔE 表示为^[4]

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_0}{c_t} \quad (1)$$

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} kt \quad (2)$$

$$k = k_0 + k_c \quad (3)$$

$$\Delta E = a + bc \quad (4)$$

式(1)中, c_0 , c_t 分别表示 I^- 的起始浓度和反应至 t 时的浓度; 式(3)中, k 为催化反应的速度常数, k_0 为非催化反应的速度常数, k_c 是由催化

剂本性及温度决定的常数, c 为催化剂浓度; 式(4)中, a 代表非催化反应速度, b 是与催化剂本性有关的常数, c 为催化剂浓度。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂 Apple II HSE 智能离子计(郑州大学研制); PI-1 型碘离子选择电极(上海电光厂); 217 型双液接饱和甘汞电极(江苏电分析仪器厂), 外室充 $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液; CS501 型超级恒温水浴(重庆试验设备厂)及自制夹套烧杯。

0.100 0 mol/L NO_2^- 标准溶液: 用分析纯 NaNO_2 配制, 储于棕色瓶中, 用时按需稀释; H_2SO_4 : 优级纯; KBrO_3 、 KI 等试剂为分析纯; 用水为重蒸水。

2.2 实验方法 开动恒温器和循环水, 控制温度在 $(30 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, 分别移取 20 mL 氧化液(含有 $1.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的 KBrO_3 和 $2.8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的 H_2SO_4) 和 20 mL 还原液 ($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 KI) 置于 2 支 25 mL 比色管中, 放入恒温器中恒温 5 min 。先将还原液倒入有循环水恒温的夹套烧杯中, 启动搅拌器, 然后将氧化液倒入夹套烧杯中, 开始计时, 20 s 时插入电极。对于非催化反应, 2 min 时记下电位 E_0 , 以后每隔 2 min 记录一次电位, 15 min 时记下电位 E_t ; 对催化反应, $1 \text{ min } 50 \text{ s}$ 时用微量注射器快速注入一定量 NO_2^- 溶液, 再过 10 s 时记下电位 E_0 , 2 min 记录一次电位, 15 min 时记下电位 E_t 。求出 $\Delta E (E_t - E_0)$, 以 ΔE 对 NO_2^- 浓度作图即得标准曲线。

* 收稿日期: 2002-03-20

基金项目: 郑州大学优秀中青年骨干教师科研计划资助项目

作者简介: 刘金霞 (1962年生), 女, 副教授; E-mail: liujx@zzu.edu.cn

3 结果与讨论

3.1 适宜条件 为使比较大, 以提高方法灵敏度, 通过各因素的优化试验, 确定了本方法的适宜条件: KBiO_3 为 $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; KI 为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; H_2SO_4 为 $1.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; 温度为 30°C ; 据式 (2) 可知, 延长反应时间可以提高方法灵敏度, 但反应时间过长, 将会偏离原来的线性关系, 见图 1, 适宜的反应时间性是 15 min.

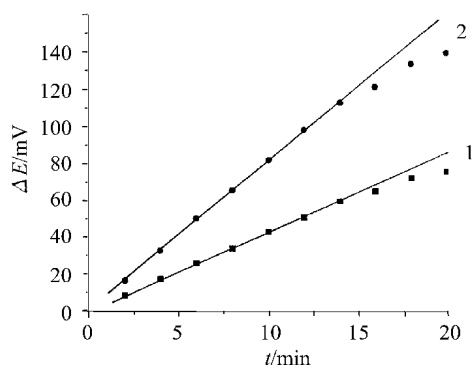


图 1 $\Delta E-t$ 曲线

Fig 1 $\Delta E-t$ curve

1. 非催化反应; 2. 催化反应

3.2 速度常数与催化剂浓度的关系 当温度和时间一定, 据式 (2) 可以求得, 图 2 是根据一组数据绘成的直线, 回归方程为

$$k = 0.1642 + 0.9087c$$

$$c = 10^{-7} \text{ mol/L}, r = 0.9995$$

说明速度常数和催化剂浓度有良好的线性关系, 这与式 (3) 吻合。

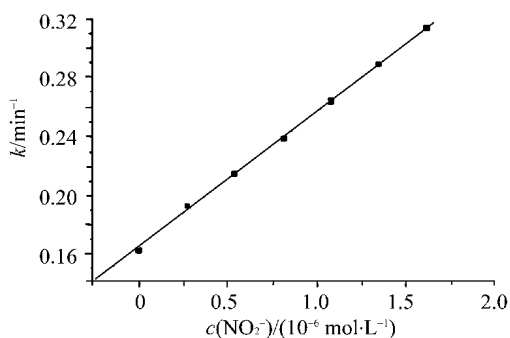


图 2 速度常数和催化剂浓度关系曲线

Fig 2 Relationship between rate constant and catalyst concentration

3.3 条件活化能的测定 固定其他条件, 测定不同温度下的 ΔE , 据式 (2) 求得, 由阿仑尼乌斯 (Arrhenius) 公式可知, 以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图或通过回归分析即可求得条件活化能 (因反应在设定的条件下进行, 故称为条件活化能)。改变催化剂浓度, 测定对应的条件活化能, 结果列于表 1。由表 1 可知, 催化反应的条件活化能比非催化反应小得多; 对于催化反应, 条件活化能随催化剂浓度的增大而减小。这一实验结果从本质上说明了为什么能加速反应; 为什么催化剂浓度越大, 反应越快。

表 1 条件活化能与催化剂浓度的关系¹⁾

Tab 1 The relationship between conditioned activation energy and catalyst concentration

$c(\text{NO}_2^-)$	0	0.27	0.54	0.82	1.09	1.36	1.63
E	132.37	15.18	12.46	9.44	6.42	3.91	1.64

1) $c/ (10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$; $E/ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

3.4 线性范围与检出限 ΔE 与 NO_2^- 浓度在 $0 \sim 1.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 范围内有良好的线性关系, 根据一组数据 (同 3.2) 得到的回归方程为:

$$\Delta E = 64.31 + 355.9c$$

$$c = 10^{-7} \text{ mol/L}, r = 0.9995$$

这与式 (4) 吻合。如果以 0.5 mV 作为电极的检出限, 那么本方法的检出限为 $1.4 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ 。这里作两点说明: 首先, 由于如上回归方程与 3.2 中的回归方程源于同一组数据, 故回归直线相同, 由 ΔE 与 k 的关系 (见式 (2)), 其区别仅在于对应的坐标不同; 由于催化剂浓度为零点也在线上 (见图 2), 故线性范围有如上表示。

3.5 共存离子影响 当 NO_2^- 浓度为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 2 000 倍的 Na^+ 、 K^+ 、 F^- 、 Cl^- ; 1 000 倍的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 NO_3^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; 500 倍的 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mo(VI) ; 250 倍的 Ni^{2+} ; 100 倍的 Li^+ 、 Cd^{2+} 、 Cr(III) 、 Cr(VI) ; 50 倍的 Bi^{3+} , 10 倍的 Fe^{3+} 等不干扰测定。在常见的离子中 Cu^{2+} 影响严重; Fe^{3+} 也有影响, 可加入 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 掩蔽。

3.6 试样测定 将本方法用于肉类、蔬菜、粮食和血清等样品中 NO_2^- 的测定 (样品处理方法略去), 结果与 Griess 法一致, 见表 2。

表 2 试样测定结果¹⁾

Tab 2 Determination results of samples

试样	本方法 ²⁾	Guess 法
鲜猪肉	4.74±0.064	4.94
香肠	12.93±0.091	13.62
鲫鱼	9.86±0.117	10.23
番茄	2.13±0.012	2.07
土豆	1.28±0.017	1.23
黄瓜	1.43±0.006	1.38
上海青	1.21±0.006	1.17
快餐面	1.09±0.010	1.04
血清 1	6.71±0.323	6.52
血清 2	5.97±0.323	6.08

1) $c(\text{NO}_2^-)$ 单位: 血清 $\mu\text{mol/L}$, 其他 10mg/kg ;

2) $n=3$, $\bar{x} \pm SD$

参考文献:

- [1] 威廉斯 W J. 阴离子测定手册[M]. 曲长菱, 齐大勇, 陈乐恬译. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 191.
- [2] 张政兰, 张振辉. 亚硝酸根的催化动力学分析法 V. 甲基红-溴酸钾体系[J]. 分析实验室, 1990, 9(6): 24.
- [3] 郑肇生, 吴和舟, 曾文忠. 溴酸钾氧化茜素绿催化光度法测定痕量亚硝酸根[J]. 分析化学, 1993, 21(6): 669.
- [4] 刘京平. 亚硝酸根的催化光度法测定[J]. 分析测试学报, 1995, 14(6): 72.
- [5] 柳仁民, 刘桂华, 刘道杰, 等. 停流流动注射分析同时测定碘离子和亚硝酸根的研究[J]. 分析化学, 1995, 23(4): 407.
- [6] 孙炳耀, 张欣欣, 刘金霞. 溴酸钾-碘离子体系催化动力学电位法测定痕量铜[J]. 分析化学, 1997, 25(6): 696.

Catalytic Kinetic Potentiometry for the Determination of Trace Nitrite by the Potassium Bromate-Iodide System

LIU Jin xia, CHENG Wei, SUN Bing yao

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: A new catalytic Kinetic method was described for the determination of trace nitrite, based on its intensely catalytic effect on the oxidation of iodide by potassium bromate. The reaction process was followed potentiometrically by measuring the rate of variation of potential using a iodide ion selective electrode. At the suitable conditions, the indicator reaction is a first order reaction and the reaction rate can be expressed as the variation of potential (ΔE) which is linear with the concentration of nitrite in the range of $0 \sim 1.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ at fixed time procedure. The detection limit of nitrite is $1.4 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$. This method has been applied to determine the nitrite in meat, vegetable, grain and serum with satisfactory results.

Key words: catalytic kinetics; potentiometry; iodide ion selective electrode; nitrite