

NO₂⁻对乳酸-丙酮-BrO₃⁻-Mn²⁺-H₂SO₄ 化学振荡反应的影响

杨波 安从俊* 郑丹 丁宗洲
(武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

研究 NO₂⁻对乳酸-丙酮-BrO₃⁻-Mn²⁺-H₂SO₄ 化学振荡反应的影响时发现, NO₂⁻对振荡反应的诱导期 t_{in} 、周期 t_p 有显著的影响。NO₂⁻ 的浓度 $c_{NO_2^-}$ 与诱导期倒数的对数 $\ln(1/t_{in})$ 、NO₂⁻ 浓度的对数 $\ln c_{NO_2^-}$ 与周期的对数 $\ln t_p$ 均有良好的线性关系, 线性范围为 $7.46 \times 10^{-5} \sim 2.99 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在此浓度范围内, NO₃⁻ 无影响, 是一重现性好, 灵敏度高, 操作简单的 NO₂⁻ 动力学分析测试体系。获得诱导期、周期的表观活化参数 E_m 、 E_p 分别为 $56.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $64.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。结合被动采样法, 测得室外大气中 NO₂ 日平均浓度值为 $1.59 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 最后对 NO₂⁻ 共存时的振荡反应诱导期机理进行了初步探讨。

关键词: 亚硝酸根 化学振荡反应 机理
分类号: O643.1

近年来, 大气和室内环境污染问题的研究引人注目^[1], 其中氮氧化物 NO_x (NO + NO₂) 是主要污染物质之一。NO_x 主要来源于机动车尾气的排气及燃料的高温燃烧等, 在降雨过程中, 以 NO₂⁻、NO₃⁻ 形式存在于雨水中, 从水源、土壤进入食物链而造成二次污染。另外 NO₂⁻ 也广泛存在于腌制肉食品中, 它能与仲胺、酰胺等物质反应, 生成致癌的亚硝胺化合物, 并对幼儿的致畸, 女性的生殖过程有明显的影响, 因而 NO₂⁻ 浓度的大小是衡量污染程度的重要指标之一, 在生态、环境、食品、卫生等方面具有重要研究意义。目前测定 NO₂⁻ 主要以光度分析为基础, 如紫外光度法、催化动力学光度法等; 另外还有电催化动力学电位法、间接分析法^[2,3]等。然而上述方法中, 有的 NO₃⁻ 会产生很大的干扰, 有的需要较高的反应温度, 有的则需要较长的反应时间, 或使用了对人体有害试剂。本文研究了 NO₂⁻ 对乳酸-丙酮-BrO₃⁻-Mn²⁺-H₂SO₄ 化学振荡反应体系诱导期及周期的影响, 实验结果表明, 不同浓度的 NO₂⁻ 与诱导期倒数的对数及周期的对数有良好的线性关系, 据此可为 NO₂⁻ 的定量分析测试开辟一条新的途径。

1 实验部分

1.1 试剂

收稿日期: 2002-03-20。收修改稿日期: 2002-06-06。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20077020)。

* 通讯联系人。E-mail: ancj129@sina.com

第一作者: 杨波, 男, 26岁, 硕士; 研究方向: 化学动力学。

所有试剂均为分析纯, 试剂均用含 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H₂SO₄ 的二次去离子水按实验要求配制。

1.2 仪器及方法

实验在 $308 \pm 0.20 \text{ K}$ 下进行, 反应液总体积为 20.1 mL 。将预先配好的不同浓度的乳酸、丙酮、MnSO₄ 各 5 mL 和 0.1 mL 不同浓度的 NaNO₂ 溶液混合于恒温夹套玻璃反应器中, 在电磁搅拌下恒温 $5 \sim 10 \text{ min}$ 后, 加入已恒温好的 KBrO₃ 溶液 5 mL , 通过光亮铂电极 (自制), 配以 222 型饱和甘汞电极, 监测体系混合电势 E 随时间 t 的变化, 并在 Type3056 垂直式划线记录仪 (四川仪表厂) 上记录 E 随时间 t 的振荡曲线。

2 结果与讨论

2.1 NO₂⁻共存时的振荡现象

在所选的初始浓度范围内 (表 1) 及 $308 \pm 0.20 \text{ K}$ 恒温搅拌条件下, 加入 KBrO₃ 后, 溶液的颜色由无色变为棕黄色, 同时体系电势迅速上升, 经过一段诱导期后, 电势迅速下降到某一点, 然后缓慢下降, 并开始棕黄色、淡黄色之间交替周期性振荡, 后期颜色变浅, 在黄色与无色之间振荡, 和无 NO₂⁻ 相比, NO₂⁻ 共存时诱导期明显缩短, 周期增大, 且随时间的增长, 呈阻尼振荡趋势 (图 1)。

表1 振荡体系中各反应物的初始浓度范围

Table 1 Initial Concentration Ranges of Reactants ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

$[\text{LA}]_0$	$[\text{Act}]_0$	$[\text{BrO}_3^-]_0$	$[\text{Mn}^{2+}]_0$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$
0.0255 ~ 0.40	0.15	0.025	0.05	1.0
0.15	0.0075 ~ 0.25	0.017 ~ 0.042	0.05	1.0
0.15	0.15	0.025	0.05	1.0
0.15	0.15	0.025	0.05	0.95 ~ 1.05

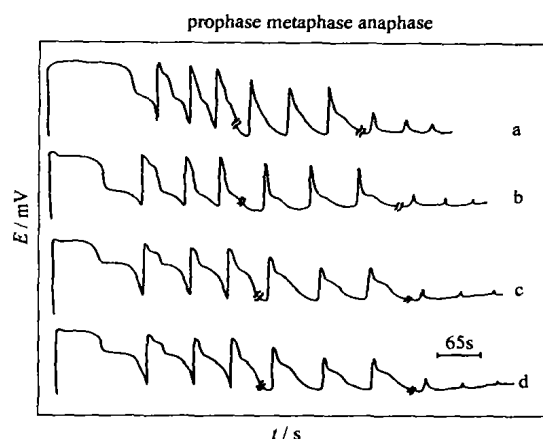


图1 典型的振荡曲线

Fig. 1 Typical curve of chemical oscillation reaction

$[\text{LA}]_0 = [\text{Act}]_0 = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{Mn}^{2+}]_0 = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{KBrO}_3] = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(a) NO_2^- does not exist

(b) $[\text{NO}_2^-] = 7.46 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(c) $[\text{NO}_2^-] = 2.15 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(d) NO_3^- and NO_2^- are coexistent

($[\text{NO}_2^-] = [\text{NO}_3^-] = 2.15 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.2 不同浓度的 NO_2^- 对振荡反应的影响

在 $[\text{LA}]_0 = [\text{Act}]_0 = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 初始浓度条件下, 分别加入不同浓度的 NaNO_2 溶液、在 $T = 308 \pm 0.20 \text{ K}$ 时, 恒温 5 ~ 10 min 后, 加入预先恒温好的 KBrO_3 ($[\text{BrO}_3^-] = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 此刻作为振荡反应的起点, 考察不同浓度的 NO_2^- 对振荡反应的影响, 实验结果表明, 如果加入的 NO_2^- 浓度上限超过 $2.99 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则诱导期 t_{in} 将变得很小, 周期 t_p 变得很大, 寿命变短。如果加入的 NO_2^- 浓度下限小于 $7.46 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 NO_2^- 对诱导期 t_{in} 、周期 t_p 的影响不明显, 以至难于测定。重复实验, 线性回归结果表明, NO_2^- 浓度在 $7.46 \times 10^{-5} \sim 2.99 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 不同的 $c_{\text{NO}_2^-}$ 及 $\ln c_{\text{NO}_2^-}$ 分别与 $\ln(1/t_{in})$ 及 $\ln t_p$ 均有良好的线性关系 (图 2,

图 3), 相关系数分别为 $R = 0.998$ 和 $R = 0.989$ 。

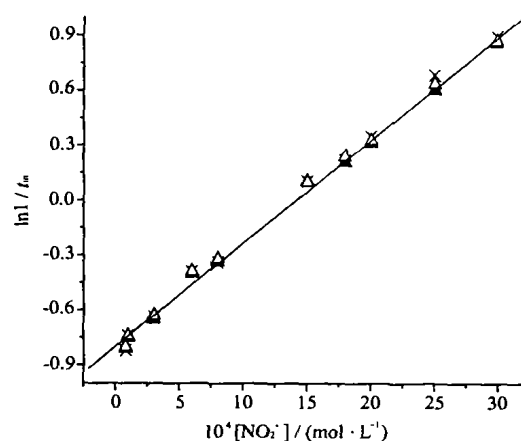


图2 $[\text{NO}_2^-]$ 对诱导期的影响

Fig. 2 Plot of $\ln(1/t_{in})$ vs $[\text{NO}_2^-]$

$[\text{LA}]_0 = [\text{Act}]_0 = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{Mn}^{2+}]_0 = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{KBrO}_3] = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

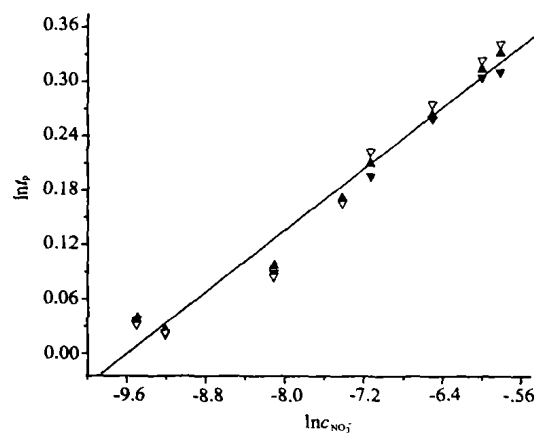


图3 $[\text{NO}_2^-]$ 对周期的影响

Fig. 3 Plot of $\ln t_p$ vs $\ln c_{\text{NO}_2^-}$

$[\text{LA}]_0 = [\text{Act}]_0 = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{Mn}^{2+}]_0 = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

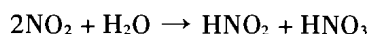
$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{KBrO}_3] = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.3 其他影响因素

2.3.1 NO_3^- 的影响

机动车尾气或燃料高温燃烧时排放到大气或室内环境中的氮氧化物 NO_x , 主要以 NO 和 NO_2 形式存在, 在光照和各种氧化剂的存在下, NO 会迅速被氧化成 NO_2 , 并在降雨过程中发生如下反应:



在 NO_2^- 的常规分析测定中, NO_3^- 是主要干扰物质。本文首先研究了 NO_3^- 对振荡反应的影响, 结果表明, 在 $7.26 \times 10^{-5} \sim 3.49 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内, NO_3^- 对振荡反应的诱导期、周期、振幅及寿命均无明显的影响。另外, 本文还研究了 $[\text{NO}_2^-]$ 和 $[\text{NO}_3^-]$ 在上述浓度范围内以 1:1 的比例混合共存时对振荡反应的影响, 结果表明, 对振荡反应的诱导期 t_{in} 、周期 t_p 均产生明显的影响。分析上述结果可知, 这主要是 NO_2^- 对振荡反应的影响所致, NO_3^- 共存时对 t_{in} 、 t_p 无明显影响(图 1d), 这为 NO_2^- 的定量分析测试提供了更为简便的方法。

2.3.2 温度的影响及表观活化参数 E_{in} 、 E_p

乳酸-丙酮- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 以及 NO_2^- 共存时的化学振荡体系对温度相当敏感, 当温度改变, 灵敏的动力学体系反馈出来的振荡曲线的特征(如诱导期、周期等)将随之有较大的变化。实验结果表明, 随着温度 T 的增大, 该振荡反应的诱导期 t_{in} 、周期 t_p 都相应地减小, 分别将 $\ln(1/t_{in})$ 和 $\ln(1/t_p)$ 对 $1/T$ 进行曲线拟合, 可得到很好的线性关系(图 4, 5), 相关系数分别为 0.994 和 0.990。

对照 Arrhenius 经验公式, $\ln(1/t_{in})$ 、 $\ln(1/t_p)$ 与 $1/T$ 的关系分别为:

$$\ln(1/t_{in}) = -\frac{E_{in}}{RT} + A_{in}$$

$$\ln(1/t_p) = -\frac{E_p}{RT} + A_p$$

式中 A_{in} 、 A_p 为常数, 根据直线斜率 E_{in}/R 、 E_p/R 求出表观活化参数 E_{in} 和 E_p 数值分别为 $56.82 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $64.51 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与前文^[4]的报道结果基本一致。

2.3.3 搅拌的影响

搅拌速度对振荡体系的特征曲线有显著影响。增大搅拌速度体系振荡几次后立即停止, 这主要是因为加速了空气中 O_2 的溶解, 而 O_2 是自由基抑制剂。另外, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 H_2O_2 等均为本振荡反应的有效抑

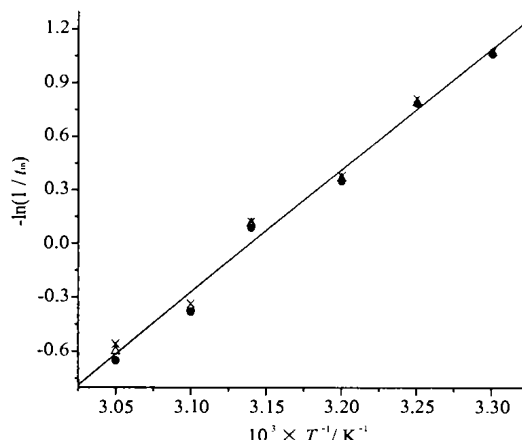


图 4 温度对诱导期的影响

Fig. 4 Plot of $-\ln(1/t_{in})$ vs $1/T$
 $[\text{LA}]_0 = [\text{Act}]_0 = 0.15 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 0.05 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{KBrO}_3] = 0.025 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

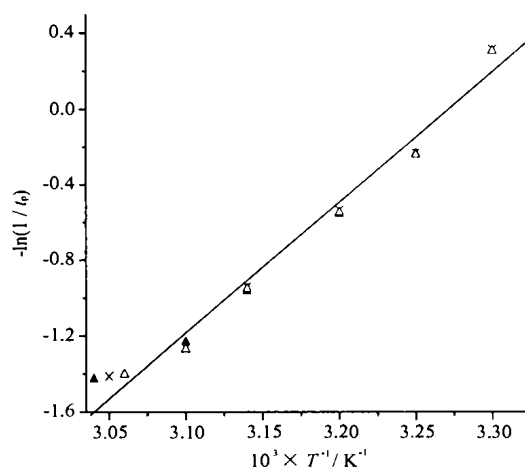


图 5 温度对周期的影响

Fig. 5 Plot of $-\ln(1/t_p)$ vs $1/T$
 $[\text{LA}]_0 = [\text{Act}]_0 = 0.15 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 0.05 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{KBrO}_3] = 0.025 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

制剂, 应避免上述抑制剂对体系的影响。

2.3.4 初始组分浓度的影响及测试条件的选择

初始组分浓度对 NO_2^- 共存时的振荡反应有显著的影响, 特别是酸度的影响, 增加 H_2SO_4 的浓度, 体系的诱导期 t_{in} 随着 H_2SO_4 浓度的增大而增大, 在出现一个极大值后变小, 实验结果表明, 最佳 H_2SO_4

浓度范围为 $0.95 \sim 1.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。另外,当底物 LA 的浓度小于 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时振荡反应不会发生,增加 LA 的浓度可使诱导期 t_{in} 变短,周期 t_p 增大;而增加丙酮 (Act) 的浓度则使诱导期 t_{in} 变长,周期 t_p 变短,当 Act 浓度增至 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 经过长达 24.76s 的诱导期后方可起振。此外,增加 KBrO_3 和 MnSO_4 的浓度均可使诱导期变短,周期增长,寿命增长。

根据本文研究结果, NO_2^- 的最佳分析测试条件是:不同浓度的 NaNO_2 加入量均为 0.1mL, 温度控制在 $308 \pm 0.20 \text{ K}$, 初始组分浓度分别为 $[\text{LA}]_0 = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Act}]_0 = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{BrO}_3^-] = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.5 共存离子的影响

振荡反应在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 介质中进行,实验表明 SO_4^{2-} 对 NO_2^- 测定无影响;在 NO_2^- 加入量为 $6.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,表 2 中列出的金属离子及阴离子在确定浓度范围内与 NO_2^- 共存时,不干扰 NO_2^- 测定。

另外两倍量的 VitB_2 、 VitB_6 不干扰测定, Hg^{2+} 可与振荡体系中的 Br^- 生成 $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ 配离子, Ag^+ 与振荡体系中的 Br^- 生成 AgBr 沉淀,故二者均干扰测定,微量的 Cl^- 、 I^- 、 SO_3^{2-} 可使振荡反应受到抑制,故也可干扰测定。

2.6 用振荡反应体系分析测试大气中的 NO_2

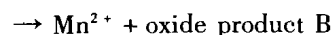
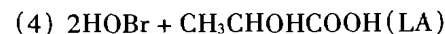
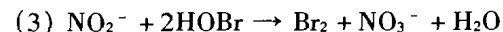
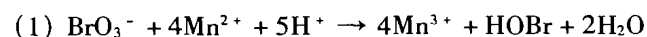
用基于气体分子扩散理论自制的被动采样器(该部分内容另文发表),对室外马路旁大气中的 NO_2 进行连续采样 48h(平行三次实验),样品经高纯水萃取浓缩处理后加入本振荡反应体系,结果发现,振荡反应的 t_{in} 、 t_p 均有明显的改变。根据本文所

获得的 $\ln(1/t_{in}) \sim c_{\text{NO}_2^-}$ 工作曲线,分析测试样品中的 NO_2^- , 初步测得室外的 NO_2 日平均浓度为 $1.59 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 与 Saltzman 法^[5]测定的结果大体一致。

2.7 NO_2^- 对振荡反应诱导期的影响及其可能的机理

诱导期的机理往往与振荡反应过程的机理不同,诱导期的存在表明本振荡体系仍然存在着 HBrO_2 的积累,在酸性介质中, NO_2^- 能被 BrO_3^- 和 HOBr 氧化成 NO_3^- , 同时生成 Br_2 。由前文研究结果^[4]可知,在 Mn^{2+} 催化条件下, BrO_3^- 与 LA 进行氧化还原反应也生成 Br_2 , Br_2 起动力学控制作用,大量 Br_2 的存在阻碍 HBrO_2 的积累,而一定量的烯醇化后的丙酮可以从体系中除去 Br_2 而产生 Br^- , 这是一个振荡开关, Br^- 可进一步争夺 HBrO_2 , 致使其浓度积累速率逐渐减慢。推测有 NO_2^- 存在时,诱导期的大致反应历程如下(其中每一过程都可能包含若干基元反应)

过程 A:



过程 B:



实验发现,当加入 KBrO_3 后,溶液颜色立即由无色变为黄色,电势迅速上升,同时有刺激性的 Br_2 放

表 2 共存离子对 $[\text{NO}_2^-]$ 测定的影响

Table 2 Influence of Coexistent Ion on the Determination of $[\text{NO}_2^-]$ ($[\text{NO}_2^-]_0 = 6.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

coexistent Ion	additive	Ion concentration / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$[\text{NO}_2^-] / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	percentage / %
NO_3^-	KNO_3	3.49×10^{-3}	6.00×10^{-4}	100
SCN^-	KSCN	2×10^{-5}	6.00×10^{-4}	100
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	5.0×10^{-3}	5.88×10^{-4}	98
MnO_4^-	KMnO_4	1.1×10^{-5}	5.82×10^{-4}	97
Pb^{2+}	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	1×10^{-5}	6.10×10^{-4}	102
Mn^{2+}	MnSO_4	1×10^{-3}	5.76×10^{-4}	96
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	2×10^{-3}	6.00×10^{-4}	100
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	2×10^{-3}	5.70×10^{-4}	95
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	3×10^{-5}	6.18×10^{-4}	103
NH_4^+	NH_4NO_3	3×10^{-5}	5.76×10^{-4}	96

出,表明过程 A 中(1)、(2)、(3)反应进行得很快,达到高电势后,便进入振荡反应诱导期,在诱导期时体系中的 Mn^{3+} 迟迟不被 LA 还原成 Mn^{2+} , 即过程 A 中反应(5)的速率很慢,致使振荡曲线初期出现一个“平台”。 NO_2^- 的共存使反应(3)加速了 HOBr 的消耗速度,致使反应(1)中产生的 HOBr 大部分被反应(3)消耗掉,导致反应(4)几乎可以忽略,而使反应(5)失去了竞争 LA 的对手,即 Mn^{3+} 被还原的过程不再受到抑制而得以迅速进行,结合过程 B 中产生的 Br^- 与 BrO_3^- 进一步反应,开始了与上述诱导期历程不同的自催化振荡反应,由此说明了 NO_2^- 共存时诱导期显著缩短的原因。

参 考 文 献

- [1] Palmes E. D., Gunnison A. F., Dimattio J., Tomczyk C. *Am. Ind. Hyg. Ass. J.*, **1976**, **37**(10), 570.
- [2] LI Xin(李欣), HU Xiao-Cong(胡笑丛) *Fenxi Shiyanshi* (Chinese Journal of Analysis Laboratory), **1999**, **18**(1), 64.
- [3] YAN Feng(阎锋), LI Ming-Wei(李明伟), ZHANG Xiu-Hua(张秀华), LI Chun-Yan(李春燕) *Huaxue Chuanganqi* (Chemical Sensors), **1995**, **15**(1), 54.
- [4] AN Cong-Jun(安从俊), ZHUANG Lin(庄林), LIU Yi(刘义) *Huaxue Xuebao* (Acta Chimica Sinica), **1997**, **55**, 259.
- [5] CHEN Le-Tian(陈乐恬), TONG Yu-Qin(佟玉芹) *Huan-jing Huaxue* (Environmental Chemistry), **1994**, **13**(5), 460.

Influence of NO_2^- on Lactic Acid-Actone- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 Chemical Oscillation Reaction

YANG Bo AN Cong-Jun* ZHENG Dan DING Zong-Zhou

(College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072)

The influence of NO_2^- on $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ - CH_3COCH_3 - BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 chemical oscillation reaction has been studied. $\ln(1/t_{in})$ has good linear relationship with $c_{\text{NO}_2^-}$, so does $\ln t_p$ with $\ln c_{\text{NO}_2^-}$, the linear range is $7.46 \times 10^{-5} \sim 2.99 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Within the range, NO_3^- has no influence. Therefore it's a dynamic analytic measure system with good reappearance, high sensitivity and simple operating condition. The apparent activation parameter of inductive phase(E_{in}) and oscillatory period(E_p) are obtained, $E_{in} = 56.82 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_p = 64.51 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. By the passive sampling method, the average concentration of NO_2 outdoor is measured($\bar{c}_{\text{NO}_2} = 1.59 \times 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Also the possible mechanism of the oscillatory reaction with existing NO_2^- has been discussed.

Keywords: nitrite chemical oscillation reaction mechanism