

苯酚的敞开体系化学振荡反应动力学法测定

刘秀辉, 任 杰, 杨 华, 高锦章

(西北师范大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730070)

摘 要: 利用 KBrO_3 - $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ - $\text{CH}_3(\text{COOH})_2$ - H_2SO_4 敞开体系研究测定黄河水中苯酚污染物的新方法, 在连续搅拌反应器 (CSTR) 中, 当 $[\text{KBrO}_3] = 0.0625 \text{ mol/L}$, $[\text{CH}_3(\text{COOH})_2] = 0.187 \text{ mol/L}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 0.002 \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.8 \text{ mol/L}$, 蠕动泵单路流速为 1.2 mL/min 时, 苯酚的质量浓度在 $0.10 \sim 25 \text{ mg/L}$ 范围内与振幅的改变、周期的改变呈线性关系, 检出限为 0.05 mg/L ; 苯酚的加标回收率为 $95\% \sim 102\%$ 。

关键词: 化学振荡反应; 敞开体系; 苯酚; 河水; 动力学分析

中图分类号: 0625.312; X520.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2001)06-0009-03

随着对化学振荡反应本质认识的加深, 其应用范围越来越广泛^[1], 尤其是利用敞开体系分析物脉冲微扰技术, 使其在分析化学中的应用发展迅速^[2]。在连续搅拌反应器 (CSTR) 中振荡体系的反应物不断流入, 产物不断流出, 使体系始终处于远离平衡的定态, 具有固定的振幅和周期。在某一时刻对体系施加一种微量物质, 可能对振荡体系产生干扰, 引起振幅、周期的改变。这种改变可以提供多种化学信息, 作为分析检测的基础。Dolores 等^[3]在 NaSCN - CuSO_4 - H_2O - NaOH 敞开体系中检测了药物、食品中香草醛 (vanillin)、乙酰氨基酚 (paracetamol)、抗坏血酸 (ascorbic acid) 等物质的含量。但未见报道在敞开体系 CSTR 中用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ - KBrO_3 - $\text{CH}_3(\text{COOH})_2$ - H_2SO_4 (BZ) 振荡体系作分析检测。苯酚是污染环境水的有毒物质, 国家环保局已将其列为环境监测的重要项目。我们基于在敞开体系中苯酚对 BZ 振荡反应的干扰, 建立了测定苯酚的新方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

除 $\text{CH}_3(\text{COOH})_2$ 为化学纯外, 其余试剂均为分析纯。 $\text{CH}_3(\text{COOH})_2$ 、 KBrO_3 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液用 0.8 mol/L H_2SO_4 配制。苯酚标准溶液: 准确称取一定量的苯酚配成 50 mg/L 的储备液, 避光保存, 用时稀释到所需的含量。

PHS-10A 数字离子计 (萧山市科学仪器厂); ML-902 型恒温磁力搅拌器 (上海浦江分析仪器厂); CS501 型超级恒温水浴 (重庆实验设备厂); DDB 型多通道、多功能、数显全自动电子蠕动泵 (浙江省象山县石浦海天电子仪器厂); R-112 型自动平衡记录仪 (日本岛津); 213 型铂电极; K_2SO_4 -1 型参比电极; 带恒温夹套的全玻璃反应器 CSTR ($d \ 4.5 \text{ cm} \times 6.5 \text{ cm}$, 自制); 微量注射器 (上海医用激光仪器厂)。

1.2 实验装置及步骤

如图 1 所示, 反应温度控制在 $(303.2 \pm 0.2) \text{ K}$, 反应试剂 KBrO_3 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{COOH})_2$ (MA) 分别经 3 条流路以 1.2 mL/min 的流速流入 CSTR 反应器。反应物混合后经过诱导期出现振荡, 控制流出物的流速为 3.6 mL/min , 保持 CSTR 中反应液为 20 mL 。振荡反应的电极电位变化由铂电极和甘汞电极指示。当振荡反应的振幅和周期稳定之后, 记录加入苯酚前后的周期和振幅, 两者的差值 $T_P - T_0 = \Delta T_P$ 、 $H - H_0 = \Delta H$ 即为周期、振幅的改变值。

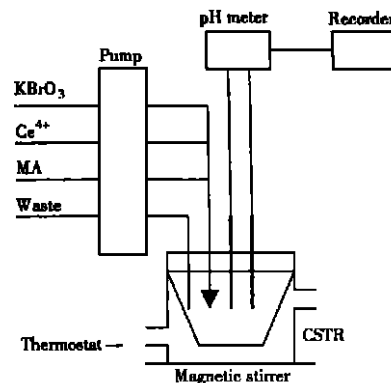


图 1 敞开体系振荡反应流程图

Fig. 1 Schematic diagram of an open system for studying BZ oscillating reaction

收稿日期: 2000-12-08; 修回日期: 2001-05-15

基金项目: 教育部骨干教师资助项目; 西北师范大学科技创新工程资助项目 (KJCX-01)

作者简介: 刘秀辉 (1963-), 女, 山东临邑人, 副教授; 高锦章, 联系人。

2 结果与讨论

2.1 反应条件的确定

2.1.1 BZ 振荡体系各组分浓度的确定

实验表明振荡反应各组分对振荡体系的振幅、周期、诱导期有很大的影响。通过 4 因素 5 水平的正交实验, 得到稳定性好、振幅大、周期适中的振荡体系: $[KBrO_3] = 0.06 \text{ mol/L}$, $[CH_2(COOH)_2] = 0.167 \text{ mol/L}$, $[Ce(SO_4)_2] = 0.0015 \text{ mol/L}$, $[H_2SO_4] = 0.8 \text{ mol/L}$ 。当苯酚加入 BZ 振荡反应体系, 使振荡振幅增加 ($\Delta H > 0$), 周期增长 ($\Delta T_P > 0$)。为有较高的灵敏度, 以上述振荡体系为基础, 分别改变 BZ 体系某一组分的浓度, 观察苯酚干扰引起 ΔH 、 ΔT_P 的变化(见图 2)。当 $[KBrO_3] = 0.0625 \text{ mol/L}$, $[CH_2(COOH)_2] = 0.187 \text{ mol/L}$, $[Ce(SO_4)_2] = 0.002 \text{ mol/L}$, $[H_2SO_4] = 0.8 \text{ mol/L}$ 时 ΔH 最大, 考虑到振荡体系的稳定性和 ΔT_P , 故以此为振荡体系的反应浓度。

2.1.2 流速的确定 蠕动泵的转速决定了各流路反应物流入 CSTR 的速度。研究发现, 反应物流速对振荡体系检测苯酚影响很大, 振荡周期随流速的增加而减小。流速太快不利于分析检测, 它会使苯酚在尚未干扰振荡体系时就离开 CSTR, 导致分析结果偏低; 流速太慢使周期增长, 由苯酚引起的周期变化易被忽略。因此, 对于本实验 20 mL 反应溶液, 流速控制在 1.2~ 2.0 mL/min 为宜。

2.1.3 反应温度的确定 由于 BZ 振荡反应有周期性的放热现象^[4], 升高温度可缩短振荡周期, 因此控制温度恒定在分析检测中至关重要。实验发现在 293.2~ 318.2 K 范围内振荡周期的对数与温度的倒数之间呈线性关系, 其线性回归方程为:

$$\ln T_P = 7.583/T - 21.303 \quad (n = 5, \quad r = 0.9966)$$

温度升高, 苯酚干扰引起的周期变化明显, 灵敏度提高。但考虑到振荡体系的稳定性, 我们选择反应温度为 303.2 K。

2.2 苯酚的浓度与振幅、周期变化的关系

取 50 mg/L 苯酚分别稀释成 25、20、15、12、10、5、0、1、0、0.5、0.2、0.1、0.08、0.05 mg/L 溶液, 取 0.1 mL 在振荡曲线的最低点加入。图 3 是加入不同质量浓度苯酚引起振荡体系参数的变化。在 0.10~ 25 mg/L 范围内, 干扰物苯酚的质量浓度 $\rho(\text{mg/L})$ 与振幅的改变、周期的改变呈线性关系, 线性回归方程见表 1。

表 1 苯酚测定的线性范围、线性方程、相关系数、精密度

Table 1 Linear range, regression equation, correlation coefficient, precision for determination of phenol

Linear range $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Regression equation ^a	Correlation coefficient	RSD($n = 6$) $s_r/\%$
0.10~ 10	$\Delta H = 6.981 + 0.5472\rho$	0.9959	2.4
10~ 25	$\Delta T_P = 5.136 + 0.3537\rho$	0.9991	3.5
10~ 25	$\Delta H = 6.199 + 0.3769\rho$	0.9889	6.6

^a 方程中 ΔH 单位为 mV, ΔT_P 为 s(ΔH unit is mV, ΔT_P is s in the equations)

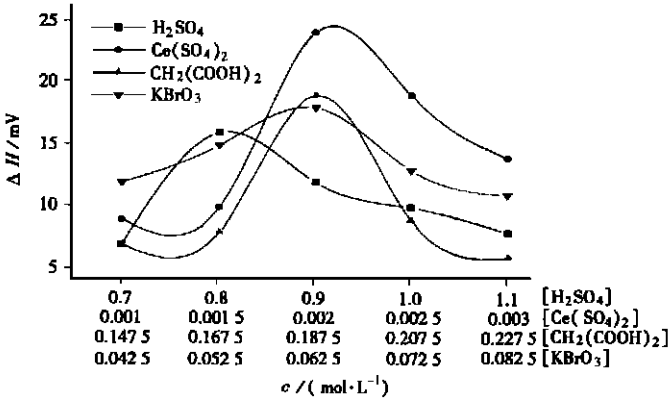


图 2 BZ 振荡反应各组分浓度变化对 5 mg/L 苯酚干扰振荡体系振幅变化的影响

Fig. 2 Effects of component concentration of BZ reaction on amplitude changes in the perturbed system with 5 mg/L phenol

实验条件 (conditions): ■ $[KBrO_3] = 0.06 \text{ mol/L}$, $[CH_2(COOH)_2] = 0.167 \text{ mol/L}$, $[Ce(SO_4)_2] = 0.0015 \text{ mol/L}$; ● $[KBrO_3] = 0.06 \text{ mol/L}$, $[CH_2(COOH)_2] = 0.167 \text{ mol/L}$, $[H_2SO_4] = 0.8 \text{ mol/L}$; ▲ $[KBrO_3] = 0.06 \text{ mol/L}$, $[Ce(SO_4)_2] = 0.0015 \text{ mol/L}$, $[H_2SO_4] = 0.8 \text{ mol/L}$; ▲ $[CH_2(COOH)_2] = 0.167 \text{ mol/L}$, $[Ce(SO_4)_2] = 0.0015 \text{ mol/L}$, $[H_2SO_4] = 0.8 \text{ mol/L}$; 温度 (temperature): 303.2 K

2.3 共存物质的干扰

苯酚的质量浓度为 0.5 mg/L，相对误差控制在±5% 时，允许共存物质为 1 000 倍的 K⁺，200 倍的 Mg²⁺，50 倍的 Co²⁺、Ni²⁺ 和 1 000 倍的乙烷、石油醚，10 倍的甲苯，5 倍的甲醛、羟基苯甲酸，阴离子 Cl⁻、I⁻ 有干扰，这些干扰可通过预蒸馏方法排除。

2.4 水样分析

取一定量的兰州段黄河水(除去悬浮物) 250 mL 于全玻璃蒸馏器中，按常规方法进行蒸馏^[5]。取蒸馏液 5 份作平行实验，测得苯酚平均质量浓度为 0.218 mg/L，RSD 为 3.2%。另外 5 份分别作加标回收实验，结果见表 2，样品回收率在 95%~102%。

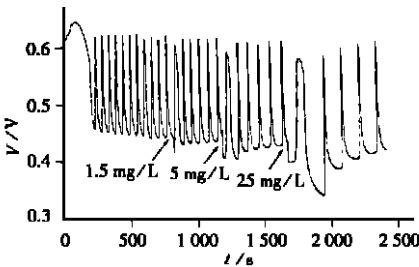


图 3 苯酚对 BZ 振荡反应的影响
Fig. 3 Effect of phenol on BZ oscillating chemical reaction

表 2 黄河水样苯酚的测定结果
Table 2 Determination results of phenol in Yellow River water

Sample	Original $\rho_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Added $\rho_a / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Found $\rho_F / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Recovery R/%
1	0.22	2.50	2.69	99
2	0.24	2.50	2.79	102
3	0.21	2.50	2.63	97
4	0.22	5.00	4.98	95
5	0.24	5.00	5.30	101

2.5 结 语

应用分析物干扰振荡反应进行分析检测是一项新型技术。苯酚的检测是基于它与 BZ 振荡体系中的 Ce⁴⁺ 和 BrO₃⁻ 发生氧化反应改变振荡参数而建立的。与常规苯酚检测方法相比，该法选择性好，反应迅速，操作简便，具有一定的应用价值。敞开体系化学振荡反应动力学法分析检测有机物不仅开辟了化学振荡应用的新领域，更有助于认识非线性非平衡问题的复杂性。

参考文献:

[1] 21 世纪初科学发展趋势课题组. 21 世纪初科学发展趋势[M]. 北京: 科学出版社, 1996. 204- 210.
[2] JIMÉNEZ_PRIETO R, SILVA M, PÉREZ_BENDITO D. Approaching the use of oscillating reactions for analytical monitoring[J]. Analyst, 1998, 123(2): 1R- 8R.
[3] JIMÉNEZ_PRIETO R, SILVA M, PÉREZ_BENDITO D. Applications of oscillating reaction_based determinations to the analysis of real samples[J]. Analyst, 1997, 122(3): 287- 292.
[4] 刘欲文, 汪存信, 王志勇, 等. BZ 反应的滴定量热研究[J]. 武汉大学学报: 自然科学版, 1999, 45(6): 799- 802.
[5] 魏复盛. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 407- 412.

Kinetic Determination of Phenol by Oscillating Chemical
Reaction in Open System

LIU Xiu_hui, REN Jie, YANG Hua, GAO Jin_zhang

(Chemistry and Chemical Engineering College, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: A method for the determination of phenol in river water was developed by oscillating chemical reaction kinetics in open system of KBrO₃- Ce(SO₄)₂- CH₃(COOH)- H₂SO₄. The mass concentration of phenol was linear with the change of oscillating amplitude and period in the range of 0.10~ 25 mg/L under the conditions of [KBrO₃] = 0.062 5 mol/L, [CH₃(COOH)] = 0.187 mol/L, [Ce(SO₄)₂] = 0.002 mol/L, [H₂SO₄] = 0.8 mol/L and 1.2 mL/min of pump rate in the continuously stirred tank reactor. A detection limit of 0.05 mg/L and a recovery of 95%~102% were obtained.

Key words: Oscillating chemical reaction; Open system; Phenol; River water; Kinetic analysis