

# 动力学光度法测定乙二胺四乙酸

刘海玲 马丽君

(桂林工学院材料工程系 541004)

**摘要** 基于在稀硫酸介质中,微量有机物乙二胺四乙酸(EDTA)对溴酸钾氧化偶氮氯膦Ⅱ褪色的新指标反应具有强烈的催化作用,提出了催化动力学光度法测定微量 EDTA 的方法。其灵敏度为  $6.11 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ , 线性范围为  $4.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , 催化反应的表现活化能为  $89.03 \text{ kJ/mol}$ 。

**关键词** 乙二胺四乙酸;偶氮氯膦Ⅲ;催化动力学光度法

**分类号** O657.32; O656.3

用灵敏、简便的催化动力学分析法测定无机离子的报道越来越多,而对有机物的分析报道较少<sup>[1~3]</sup>。乙二胺四乙酸(EDTA)是分析测试领域中广泛使用的一种络合剂,在催化动力学分析中,它通常可作为活化剂或抑制剂,以增强或抑制起催化作用的待测金属离子的催化活性<sup>[4]</sup>。常量 EDTA 的测定已有工业化方法,微量 EDTA 的测定方法很少<sup>[5~7]</sup>。作者在研究中发现,微量 EDTA 可以明显加速溴酸钾氧化双偶氮变色酸类试剂如偶氮氯膦Ⅱ的褪色反应,据此建立了动力学光度法测定微量 EDTA 的新方法。

## 1 实验

### 1.1 主要仪器与试剂

722 型光栅分光光度计; LB801 型超级恒温器; 自制沸水浴池。

EDTA 标准溶液: 用分析纯乙二胺四乙酸二钠盐按常法配制成  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  水溶液并标定其准确浓度。工作液浓度为  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ; 偶氮氯膦Ⅲ(简称 CPAⅢ)溶液:  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  水溶液; 溴酸钾溶液:  $0.005 \text{ mol/L}$ ; 硫酸溶液:  $4.0 \text{ mol/L}$ 。

所用试剂均为分析纯,实验用水为蒸馏水。

### 1.2 实验方法

取两支刻度一致的 10mL 具塞比色管,各加入 CPAⅢ溶液 0.6mL,硫酸溶液 1.1mL,向其中一支比色管中加入适量的 EDTA 标准工作液(催化反应,吸光度记为  $A$ ),另一支为试剂空白(非催化反应,吸光度记为  $A_0$ ),摇匀,再各入溴酸钾溶液 1.2mL,水稀释至刻度,摇匀后同时放入沸水浴池中,秒表计时,加热 9min,取出并立即用自来水流水冷却至室温。在分光光度计上,用 1cm 比色皿,以水为参比,于 560nm 处测量吸光度  $A$  和  $A_0$  值,并计算  $\Delta A = A_0 - A$  值。

1997 年 4 月 23 日收稿,7 月 21 日改回。

第一作者简介: 刘海玲,女,1963 年出生,硕士,副教授,分析化学专业。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收曲线和 EDTA 的催化作用

在硫酸和磷酸介质中, EDTA 均能催化溴酸钾与偶氮氯膦 II 的反应, 但在硫酸介质中 EDTA 的催化活性最强, 测定的灵敏度最高, 稳定性也最好, 故选择硫酸溶液为测定介质。在  $0.44\text{mol/L}$  硫酸中, 所得吸收曲线见图 1, 在该介质中, 即使在沸水浴中加热的情况下, 溴酸钾氧化 CPA II 的反应也十分缓慢 (曲线 2); 当存在少量 EDTA 时, 氧化褪色速度明显加快 (曲线 3); 无溴酸钾时, CPA II 与 EDTA 不发生化学作用 (曲线 4)。由此可见, EDTA 起了加速褪色反应进行的催化作用。4 条曲线的最大吸收波长均在  $560\text{nm}$ , 故选择  $560\text{nm}$  为测量波长。

### 2.2 反应温度和时间的确定

室温下催化反应在  $6\text{h}$  内几乎不发生, 随温度的升高, 催化反应速度逐渐加快 (图 2, 曲线 1), 实验中选择沸水浴进行加热。

在沸水浴中, 催化褪色反应的速度随加热时间的延长而线性增加 (图 2, 曲线 2), 且不同反应时间下测定的灵敏度和线性范围不同。权衡各种因素, 选择加热时间为  $9\text{min}$ , 用流水冷却以终止反应。

### 2.3 各试剂用量对测定的影响

硫酸为  $1.1 \sim 1.5\text{mL}$ , 溴酸钾为  $0.9 \sim 1.5\text{mL}$ , CPA II 为  $0.3 \sim 0.8\text{mL}$  时, 测定的灵敏度高, 线性范围宽。实验中选择硫酸用量  $1.1\text{mL}$ , 溴酸钾用量  $1.2\text{mL}$ , CPA II 用量  $0.6\text{mL}$ 。

### 2.4 线性范围和灵敏度

在上述实验条件下, EDTA 浓度在  $4.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}\text{mol/L}$  范围内与  $\Delta A$  值呈良好线性关系, 曲线的回归方程为:  $\Delta A = 1.16 \times 10^4 C - 6.10 \times 10^{-3}$  ( $C$  的单位是  $\text{mol/L}$ ), 相关系数为  $0.9995$ 。当  $\Delta A = 0.001$ ,  $b = 1\text{cm}$  时, 计算方法的灵敏度为  $6.11 \times 10^{-7}\text{mol/L}$ 。

### 2.5 共存物质的影响及干扰消除

对于  $3.0 \times 10^{-5}\text{mol/L}$  EDTA 的测定, 当相对误差不超过  $\pm 5\%$  时, 各物质的允许存在量为:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  至少  $1000$  倍;  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$   $200$  倍;  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$   $150$  倍; 柠檬酸、酒石酸、乙醇  $70$  倍;  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ 、草酸、

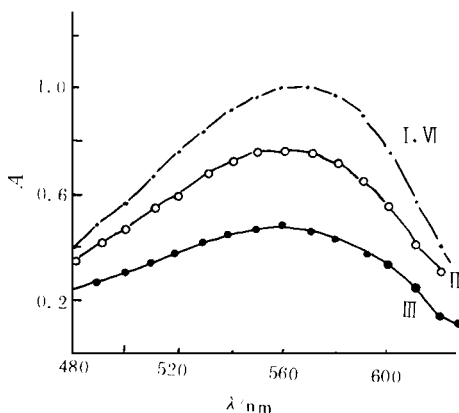


图 1 吸收曲线

Fig 1 Absorption spectra

I —  $6.0 \times 10^{-5}\text{mol/L}$  CPA II +  $0.44\text{mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; II — I +  $6.0 \times 10^{-4}\text{mol/L}$   $\text{KBrO}_3$ ; III — II +  $3.0 \times 10^{-5}\text{mol/L}$  EDTA; IV — I +  $3.0 \times 10^{-5}\text{mol/L}$  EDTA

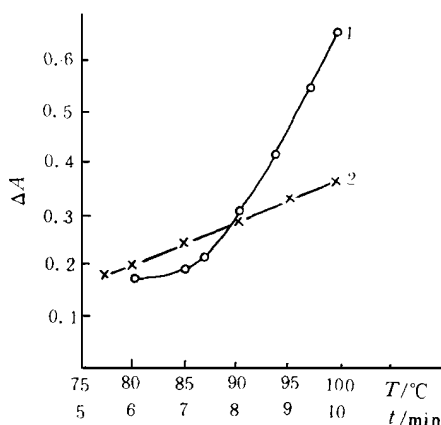


图 2 反应温度和时间的影响

Fig. 2 Effect of temperature and heating time  
1—温度; 2—时间

苯酚、苯胺、氨三乙酸、EGTA、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  1.5 倍以下。草酸、苯酚、苯胺和  $\text{NO}_2^-$  等具还原性的干扰物质，可在硫酸介质中预先加入过硫酸铵并加热煮沸溶液，将它们氧化，过量的过硫酸铵通过加热煮沸除去。实验表明，用此法可消除至少 80 倍于 EDTA 的草酸、苯酸、苯胺和  $\text{NO}_2^-$  的干扰； $\text{Cl}^-$ ， $\text{Br}^-$ ， $\text{I}^-$  的干扰采用银盐沉淀法消除，即将含待测物 EDTA 和干扰物  $\text{Cl}^-$ ， $\text{Br}^-$ ， $\text{I}^-$  的溶液用硫酸调至酸度为 2.0mol/L，加入硝酸银溶液，微热，冷却后离心分离，吸取上清液，调节酸度后按实验方法操作。结果表明，1.8mg 的  $\text{Ag}^+$  可消除 0.5mg 的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和 0.4mg 的  $\text{I}^-$  的干扰，使它们的允许量分别提高到 5 倍和 4 倍。此外，0.1g 的氟化钾使  $\text{Fe}^{3+}$  的允许量提高到 3 倍，0.1g 柠檬酸使  $\text{Cu}^{2+}$  的允许量提高到 5 倍。

2.6 方法的精密度和稳定性

对  $3.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$  的 EDTA 标准溶液平行测定 10 次的相对标准偏差为 2.86%；流水冷却后的溶液在室温下 4h 内测定时吸光度几乎不变。说明该方法有较高的精密度和较好的稳定性。

2.7 方法应用

2.7.1 标准合成样品分析 将不同离子的标准溶液混合制成人工合成样品，其中合成样 3 先按银盐沉淀分离法分离干扰后，取上清液，其余步骤及合成样 1、2 直接按实验方法操作，同时绘制工作曲线，结果见表 1。

表 1 合成样品分析结果			
Table 1 Analytic results of synthetic samples			$10^{-4} \text{mol/L}$
样品号	组 成	测得 EDTA 量	RSD/%
1	0.30EDTA+5.0 酒石酸+1.0 柠檬酸+12.8 $\text{NO}_3^-$ +20.0 $\text{PO}_4^{3-}$ +5.0 $\text{Ca}^{2+}$	0.294, 0.308, 0.292, 0.291, 0.298; $\bar{x}$ =0.297	2.33
2	0.30EDTA+17.0 $\text{Ni}^{2+}$ +5.0 $\text{Al}^{3+}$ +20.0 $\text{Ca}^{2+}$ +30.0 $\text{Pb}^{2+}$ +15.0 $\text{NO}_3^-$ +50.0 $\text{F}^-$	0.289, 0.291m0.284, 0.301, 0.306 $\bar{x}$ =0.294	3.25
3	0.30EDTA+5.0 酒石酸+5.0 柠檬酸+17 $\text{Ni}^{2+}$ +10.0 $\text{PO}_4^{3-}$ +30.0 $\text{Al}^{3+}$ +3.0 $\text{Cl}^-$ +3.0 $\text{Br}^-$ +2.0 $\text{I}^-$ +12.0 $\text{Ag}^+$ +2.0 $\text{Cu}^{2+}$	0.284, 0.289, 0.292, 0.296, 0.299; $\bar{x}$ =0.292	2.01

2.7.2 加标回收实验 在  $1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$  柠檬酸钠和硫酸铝溶液中加入不同量的 EDTA，按实验方法操作并计算回收率，结果见表 2。

表 2 回收实验结果			
Table 2 Experimental recovery results			$\mu\text{mol}$
样品	加入 EDTA	测得 EDTA	平均回收率/%
柠檬酸钠	0.10, 0.30, 0.60	0.098, 0.297, 0.596	98.8
硫酸铝	0.10, 0.30, 0.60	0.102, 0.304, 0.596	100.9

3 反应动力学问题初探

3.1 反应速度方程

用下式表示催化褪色反应：
$$\text{CPA III}_{\text{red}} + \text{KBrO}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{EDTA}} \text{Br}^- + \text{CPA III}_x$$
指示物质 CPA II 的褪色速度可表示为<sup>[8]</sup>：
$$-dC_R/dt = K' C_R^\alpha C_{\text{EDTA}}^\gamma$$
若以  $\Delta A$  表示实测的反应速度，实验发现，当  $\text{KBrO}_3$  和 EDTA 浓度固定时， $\Delta A$  值与 CPA III 的浓度无关；而当 CPA II 和 EDTA 量固定时， $\Delta A$  值与  $\text{KBrO}_3$  的浓度无关；当  $\text{KBrO}_3$  与 CPA II 的量固定时， $\Delta A$  与 EDTA 量呈良好的线性关系。据此可判断  $\alpha=0$ ， $\beta=0$ ， $\gamma=1$ ，即催化反应对偶氮膦 II 和溴酸钾均呈准零级反应，所以有：

$$-dC_R/dt = K' C_{\text{EDTA}}$$
$$C_R - C_R_0 = K' C_{\text{EDTA}} t$$

根据比耳定律, 上式转变为:

$$\Delta A = A_0 - A_t = K' C_{\text{EDTA}} t$$

当用固定时间法定量时,  $\Delta A$  与催化剂 EDTA 浓度呈线性关系。

### 3.2 动力学参数的测定

在  $\Delta A$  与反应时间呈线性关系的范围内回归方程为  $\Delta A = 0.0458 t (\text{min}) - 0.0747$ , 相关系数  $\gamma = 0.9995$ , 据此计算得反应速度常数  $K = 3.95 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 半衰期  $t_{1/2}$  为 10.5 min。

由于指示反应在无 EDTA 时仍能以一定速度进行, 所以非催化反应的反应速度不可忽略。为了准确求得反应的活化能, 按文献 [9] 测出非催化反应的反应速度  $\Delta A'$  和反应温度的关系曲线及催化反应的速度  $\Delta A$  与反应温度的关系曲线, 用  $\ln \Delta A$  对  $1/T$  作图得一直线, 其回归方程分别为: 催化反应  $\ln \Delta A = 28.27 - 10.71 \times 10^3 \times 1/T$  ( $\gamma = 0.9990$ ); 非催化反应  $\ln \Delta A' = 30.09 - 11.68 \times 10^3 \times 1/T$  ( $\gamma = 0.9995$ ), 由此推算出催化反应的表现活化能  $E = 89.0 \text{ kJ/mol}$ , 非催化反应的表现活化能力  $E' = 97.1 \text{ kJ/mol}$ , 可见, EDTA 的加入使本指示反应的活化能降低了 8.1 kJ/mol。反应机理有待进一步探讨。

### 参 考 文 献

- 1 陈国树, 文昱, 陈岚. 催化动力学直接光度法测定  $\alpha$ - $\alpha$ -联吡啶. 分析化学, 1991, 19 (3): 327
- 2 刘文涵, 鲁汝庆. 催化动力学光度法测定葡萄糖氧化酶活性研究. 分析化学, 1993, 21 (1): 66
- 3 张志琪, 董辉, 张焕侠. 催化动力学光度法测定抗坏血酸. 分析化学, 1991, 19 (4): 501
- 4 吴淑琪, 陈四箴. 实用动力学分析法. 北京: 地质出版社, 1989, 12
- 5 Hammen Joop, Vanden Toom, Antoni J. Chromatog., 1982, 249 (2): 379
- 6 Hamano T, Mitsuhashi Y, Kojima N. Sensitive spectrophotometric Method for the Determination of Ethylene diamine-tetraacetic Acid in foods. Analyst, 1993, 118 (7): 909
- 7 Alexander P W, Koopetngarm J. Anal chim Acta, 1987, 197: 353
- 8 陈国树. 催化动力学分析法及其应用. 南昌: 江西高校出版社, 1991, 18
- 9 陈恕华. 催化光度分析中两个问题的讨论. 理化检验 (化学分册), 1991, 27 (1): 60

## CATALYTIC KINETIC SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ETHYLENE DIAMINE TETRA ACETIC ACID

Liu Hailing Ma Lijun

(Department of Materials Engineering, Guilin Institute of Technology)

**Abstract** It is found that the oxidation process taking place between chlorophosphonazo III and potassium bromate is catalysed by trace Ethylene Diamine Tetra Acetic acid (EDTA) in dilute sulfuric acid. Based on this fact, a new kinetic method for determining microamounts of EDTA is proposed. The factors affecting the speed of indication reaction have been investigated. Under the optimum conditions, the range of the determination of EDTA is  $4.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , the sensitivity of the method is  $6.11 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ . The kinetics of the reaction was explored too.

**Key words** Ethylene Diamine Tetra Acetic acid; chlorophosphonazo III; catalytic kinetic spectrophotometry