用微电极上的光谱电化学法测定 催化反应的速率常数

董绍俊* 谢远武 车广礼

(中国科学院长春应用化学研究所电分析化学开放研究实验室, 长春 130022)

首次采用微电极上的光谱电化学法测定了 $K_4Fe(CN)_6$ -抗坏血酸、 $K_4Fe(CN)_6$ -组氨酸体系的催化反应速率常数。实验发现, 当抗坏血酸或组氨酸的浓度同 $K_4Fe(CN)_6$ 的浓度相当甚至稍低时, 仍可按准一级化学反应来处理, 并提出了合理的解释。

关键词 催化反应 光谱电化学 微电极

微电极技术正在得到广泛的应用, 其主要特点是具有很低的电极电容和快速的响应时间。然而, 在微电极的光谱电化学方面的报导为数不多,^[1-3] 亦未有关于电极反应及动力学方面的研究。

本工作首次采用一束普通光源发出的光, 照射到一组彼此分开的微柱碳纤维电极上, 并从电极表面附近溶液层中通过的光谱电化学池设计, 及单电位跃-开路弛豫计时吸收技术测定了催化反应的速率常数。实验发现, 对于催化反应

当 Z 的浓度同 Red 的浓度相当, 甚至稍低于 Red 的浓度时, 仍可按准一级化学反应来处理, 其原因是由于 Z 向电极表面是收缩型扩散, 而电生的 Ox 由电极表面向溶液本体是发散型扩散所致。该定性解释可由与反应层有关的数学公式来表示。对于较慢的化学反应, 反应层的厚度远大于电极的直径, 产生的 Ox 在反应层中被高度稀释, 而使 Ox 的浓度远小于 Z 的浓度, 反应近似于准一级; 对于快速化学反应, 反应层厚度同电极的直径相当, Ox 被稀释的效果不太明显, 故该法适合于测定较小催化反应速率常数。

实 验 部 分

仪器与试剂 光谱仪为澳大利亚 Varian 公司生产的 DMS-90 型紫外-可见分光光度

计, 电化学仪为美国 PAR 公司的 370 电化学系统, 工作电极为碳纤维电极组, Pt 丝为对极, Ag/AgCl (饱和 KCl) 为参比电极。

所有试剂均为国产分析纯试剂, 用二次蒸馏水配制, 并用高纯氮除氧, 实验在室温下进行。

微电极的制作及池的安装 将直径 $9\mu\text{m}$ 的碳纤维在丙酮中浸泡几分钟后, 取出用二次水清洗, 烘干, 截取 1.5cm , 将 4 支这种碳纤维焊接到铜丝上, 并插入已拉制好的毛细管中, 用环氧树脂密封, 然后垂直放入烘箱, 在 70°C 下烘两小时左右, 于显微镜下, 将碳纤维切成约 0.5cm 长。

取 1cm 厚的比色皿, 塞上适当大小的橡皮盖, 在盖上开有三个小孔, 分别插入工作电极、参比电极和对极, 工作电极置于光路正中, 其它电极的放置以不挡光路为宜。

实验步骤 将上述碳纤维电极组在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 电位范围 $0.0\sim 1.5\text{V}$, 扫描 $200\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下, 循环电位扫描 5 周后, 吸出溶液并用二次水清洗三次, 注入所实验的试液, 将电解池置于光路中, 调节观测波长为 420nm , 阶跃电位 0.5V , 记录单电位跃-开路弛豫计时吸收曲线。

结果与讨论

当反应速率常数较小时, 催化反应的存在对微电极的电流影响不大, 加上微柱电极的电流理论公式较复杂, 故很难用通常的电流法求得催化反应的速率常数。本工作采用单电位跃-开路弛豫计时吸收法来测定。

图 1 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -抗坏血酸体系的单电位跃-开路弛豫计时吸收曲线
氨基乙酸- HNO_3 缓冲液 ($\text{pH}=3.32$)

Fig.1 Single potential step-open relaxation chronoabsorptometric curve of $3.00\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ and $2.00\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ascorbic acid

图 1 是在 pH 为 3.42 的氨基乙酸缓冲溶液中, 得到的 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -抗坏血酸体系的计时吸收曲线。开路时, 吸光度急剧减小, 转折点很明显, 一段时间后, 吸光度即达零值。对于准一级化学反应, 吸光度的衰减符合下式

$$\ln(A_0^{\text{max}}/A_0(t)) = \beta^2 t \quad (3)$$

式中, $\beta^2 = k[Z]$ 为准一级反应的速率常数, A_0^{max} 是开路瞬间的吸光度, $A_0(t)$ 为弛豫过程中的吸光度, t 为时间, 开路时, $t=0$ 。将图 1 按式 (3) 进行处理, 作 $\ln[A_0^{\text{max}}/A_0(t)] \sim t$ 图为一曲线, 线性关系良好, 根据直线的斜率即可求得 β^2 即 k 值。不同 pH 值下所得到的结果如表 1。

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -抗坏血酸体系的催化反应速率常数已采用光透光谱电化学法^[4,5]和双微带电极电生-收集实验的模拟结果^[6]而测得。在 pH 为 2.0~2.7 范围内, 文献^[4,5]已给出速率常数与氢离子浓度具有下述关系

$$k = 6.69(\pm 0.45) + 0.0396(\pm 0.0014)/[\text{H}^+] \quad (4)$$

本实验结果与根据上式计算的三种不同 pH 值下的 k 值 ($\text{pH}=1.82, k=9.01(\pm 0.54)\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$; $\text{pH}=2.32, k=14.3(\pm 0.7)\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$; $\text{pH}=2.82, k=30.0(\pm 1.4)\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$)

表1 $K_4Fe(CN)_6$ -抗坏血酸体系催化反应速率常数的测定
($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨基乙酸- HNO_3 缓冲液)

Table 1 Rate constants of catalytical reaction of ferrocyanide-ascorbic acid

pH	$[R]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[Z]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$k/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	r	$[Z]/[\overline{\text{Ox}}]$
1.82	3.00	2.40	8.20	0.9981	17.0
	3.00	3.20	8.08	0.9990	19.9
	3.00	4.00	8.98	0.9986	21.2
2.32	3.00	1.60	11.4	0.9998	11.2
	3.00	2.40	13.7	0.9937	13.3
	3.00	3.20	13.5	0.9989	15.6
2.82	3.00	1.00	28.7	0.9979	5.6
	3.00	2.00	31.9	0.9981	7.6
	3.00	3.00	31.0	0.9998	10.3
3.32	3.00	2.00	56.5	0.9990	6.3
	3.00	3.00	60.4	0.9979	7.7
	3.00	3.00	57.2	0.9933	7.8

基本一致, pH=3.32时超出了式(4)所适用的范围,但按式(3)作图具有良好的线性关系,所得结果也具有较好的重现性。

由表1可以发现,抗坏血酸的浓度同亚铁氰化钾的浓度相近,甚至还要低时,其反应可当作是准一级的,这在常规电极上只能按二级反应来处理。

表2是 $K_4Fe(CN)_6$ -组氨酸体系的测定结果,当组氨酸的浓度改变3倍时,所得速率常数近似不变,并与由电化学法^[7]测得的结果($k=0.80\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)一致。

表3是对 $K_4Fe(CN)_6$ -氨基比林体系的测定结果,尽管 $\ln[A_0^{max}/A_0(t)]$ vs t 仍具有较好

表2 $K_4Fe(CN)_6$ -组氨酸体系的催化反应速率常数的测定($1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$)

Table 2 Rate constants of catalytical reaction of ferrocyanide-histidine

$[R]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[Z]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$k/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	r	$[Z]/[\overline{\text{Ox}}]$
4.00×10^{-3}	6.00×10^{-3}	0.98	0.9992	56.9
4.00×10^{-3}	8.00×10^{-3}	1.19	0.9932	60.1
4.00×10^{-3}	10.0×10^{-3}	0.98	0.9981	74.1
4.00×10^{-3}	20.0×10^{-3}	0.80	0.9999	117

表3 $K_4Fe(CN)_6$ -氨基比林体系的催化反应速率常数的测定($1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$)

Table 3 Rate constants of catalytical reaction of ferrocyanide-aminopyrine

$[R]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[Z]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$k/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	r	$[Z]/[\overline{\text{Ox}}]$
2.00×10^{-3}	0.60×10^{-3}	572	0.9973	1.75
2.00×10^{-3}	1.80×10^{-3}	370	0.9978	3.98
2.00×10^{-3}	1.20×10^{-3}	390	0.9948	3.09

的线性关系,但随着氨基比林浓度的改变,所测速率常数相差颇大,并与文献报道值^[6,7]不一致,表明不能按准一级反应来处理。

产生上述现象的原因主要是因为对于较慢的化学反应,反应层的厚度($D_0^{1/2}/\beta$)远大于

图2 电生物质在圆柱微电极反应层中扩散稀释的示意图

Fig.2 Sketch of diffusion-dilution of the electrogenerated species in the reaction layer of cylindrical microelectrode

电极的直径,产生的 $K_3Fe(CN)_6$ 在反应层中被高度稀释,使得抗坏血酸或组氨酸的浓度仍远大于 $K_3Fe(CN)_6$ 的浓度,而可认为是准一级反应;对于较快的化学反应,反应层的厚度同电极的直径相当, $K_3Fe(CN)_6$ 被稀释的效果就不太明显,则仍为二级反应。

如只考虑 $K_3Fe(CN)_6$ 在相当于反应层厚的溶液层中的扩散,而不考虑化学反应的影响,则可以得到 $[Z]$ 与 $K_3Fe(CN)_6$ 在反应层中的平均浓度 $[Ox]$ 比值的数学关系。对于直径为 ϕ 的微圆柱电极,从横截面上来看,产生的 $K_3Fe(CN)_6$ 向电极表面的法线方向扩散,反应层则是围绕圆盘电极的同心圆环,其宽度为 $D_0^{1/2}/\beta$,如图2。由于 $K_4Fe(CN)_6$ 向

电极表面是收缩型扩散,可近似认为达到稳态,如产生的 $K_3Fe(CN)_6$ 不发散扩散,在相当于反应层宽的带内,浓度恒为 $[Ox]^*$,与亚铁氰化钾的浓度相当,其总量为 $\pi\phi(D_0^{1/2}/\beta)[Ox]^*$;当发散型扩散时,反应层中 $K_4Fe(CN)_6$ 的总量保持不变,可以用其平均浓度的函数 $\pi[Ox]\{(\phi/2 + D_0^{1/2}/\beta)^2 - \phi^2/4\}$ 来表示,故

$$\pi\phi(D_0^{1/2}/\beta)[Ox]^* = \pi[Ox]\{(\phi/2 + D_0^{1/2}/\beta)^2 - \phi^2/4\} \quad (5)$$

$$[Z]/[Ox] = ([Z]/[Ox]^*)(\phi + D_0^{1/2}/\beta)/\phi \quad (6)$$

可见,如 $[Z] = [Ox]^*$,当化学反应速率较慢,反应层 $D_0^{1/2}/\beta \gg \phi$ 时,有 $[Z] \gg [Ox]$,反应可当作准一级来处理。根据式(6)可计算出上述实验条件下的 $[Z]/[Ox]$ 值,分别列于各表中。

在5%的实验误差范围内,准一级反应需近似满足^[6]

$$[Z]/[Ox] \geq \frac{1}{0.15} D_0/D_Z \quad (7)$$

$K_3Fe(CN)_6$ 的扩散系数 D_0 为 $6.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,而抗坏血酸的扩散系数 D_Z 为 $5.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,则该体系的准一级反应的条件为 $[Z]/[Ox] \geq 8$ 。由表1可见, $K_4Fe(CN)_6$ -抗坏血酸体系的 $[Z]/[Ox]$ 值大于或接近于8,表2中 $K_4Fe(CN)_6$ -组氨酸体系的 $[Z]/[Ox]$ 值均大于50,可见,上述测定结果是合理的,但 $K_4Fe(CN)_6$ -氨基比林体系的 $[Z]/[Ox]$ 均很小,故按准一级反应处理的结果与文献报道值不符。因此,该方法适合于较小催化反应速率常数的测定。

参 考 文 献

- [1] Brewster, J. D., Anderson, J. D., *Anal. Chem.*, 1982, 54, 2560
- [2] Robinson, R. S., McCreery, R. L., *Anal. Chem.*, 1981, 53, 997
- [3] Robinson, R. S., McCurdy, C. W., McCreery, R. L., *Anal. Chem.*, 1982, 54, 2356
- [4] Winograd, N., Blout, H. N., Kuwana, T., *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, 3456
- [5] Blout, H. N., Winograd, N., Kuwana, T., *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 3231
- [6] Shea, T. V., Bard, A. J., *Anal. Chem.*, 1987, 59, 2101
- [7] Rashid, A., Kalvada, R., *J. Electroanal. Chem.*, 1970, 28, 245
- [8] Saveant, J. M., Vianello, E., *Electrochim. Acta*, 1965, 10, 905

DETERMINATION OF RATE CONSTANTS OF CATALYTIC REACTION BY SPECTROELECTROCHEMISTRY WITH MICROELECTRODES

Dong Shaojun* Xie Yuanwu Che Guangii

(Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun

Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica Changchun, 130022)

ABSTRACT

The rate constants of catalytic reaction of ferrocyanide-ascorbic acid and ferrocyanide-histidine system were determined by transmitted spectroelectrochemistry using a group of cylindrical microelectrodes. It is the first time to find that the reaction can still be considered as the pseudo-first-order reaction when the concentration of ascorbic acid or histidine is close to and even slightly lower than the concentration of ferrocyanide. The determined rate constants are in agreement with the reported values. A reasonable explanation was given.

Keywords: Catalytic reaction, Spectroelectrochemistry, Microelectrode