

根据动力学-光谱数据解析高锰酸钾氧化草酸钠的反应过程

赵 怡* * 朱仲良* 李 勇 邓子峰

(同济大学化学系, 上海 200092)

摘 要 通过在线测量硫酸介质中高锰酸钾氧化草酸钠反应过程的光谱变化, 获得了动力学-光谱二维数据。借助主成分分析法, 确定了高锰酸钾的单信息区, 并确认反应过程中产生了一种有吸收的中间体。根据最小二乘回归等化学计量学方法, 结合相关组分间存在等吸收点这一光谱特征及质量平衡原理, 成功地解析出反应体系中相关组分的实际动力学谱及纯光谱。根据 Savitsky-Golay 求导法, 获得了各组分的速率曲线。对解析结果的进一步研究表明, 该反应符合自催化模式。

关键词 动力学-光谱二维数据, 主成分分析, 等吸收点, 中间体, 高锰酸钾氧化草酸钠

1 引 言

对化学反应过程各组分光谱发生变化的体系进行在线光谱测量, 可获得动力学-光谱二维数据矩阵。借助适当的化学计量学方法对该数据矩阵进行解析, 可以获得包括中间体在内的各组分的纯光谱及反应速率常数等动力学参数。当反应动力学模型已知时, 非线性曲线拟合法^[1,2]和时间位移-三线性模型法^[3]、秩消失因子分析法^[4]等方法可成功地用以求解速率常数。而目标试验结合优化方法^[5-8]可同时确定反应级数和速率常数。对于动力学过程更为复杂的反应, 其动力学模型很难用简单的函数关系式表达, 此类反应过程中各组分的实际动力学谱, 必须根据在线测量的数据矩阵本身的特点, 结合适当的化学计量学方法来解析^[9]。

高锰酸钾氧化草酸钠的反应在容量分析中有着十分重要的意义^[10]。该反应机理复杂, 动力学模型也很难用数学函数来描述。本文通过在线测量该反应过程的紫外-可见光谱变化, 借助主成分分析^[11]、最小二乘回归^[12]等化学计量学方法并结合等吸收点的原理, 确认了该反应过程中产生了一种有紫外吸收的中间体, 并解析出了相关组分的实际动力学谱及纯光谱。对解析结果的进一步研究表明, 该反应符合自催化模式。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Agilent8453 紫外-可见分光光度计(安捷伦科技有限公司)。草酸钠、高锰酸钾、硫酸均为分析纯, 配制溶液所用的溶剂为去离子水。草酸钠溶液: 浓度为 9.48×10^{-4} mol/L; 酸性高锰酸钾溶液: 高锰酸钾浓度为 6.32×10^{-4} mol/L; 硫酸浓度为 2.4 mol/L。

2.2 实验步骤

移取 1.00 mL 酸性高锰酸钾溶液于 1 cm 比色皿中, 用移液枪快速注入 2.00 mL 草酸钠溶液, 以同浓度的硫酸溶液为参比, 每隔 12 s 扫描一次吸收光谱。在反应开始前, 比色皿中高锰酸钾、草酸钠、硫酸的浓度依次为 2.11×10^{-4} mol/L、 6.32×10^{-4} mol/L、0.80 mol/L。

3 结果与讨论

3.1 主成分数的确定

在线测得高锰酸钾与草酸钠反应过程的光谱变化如图 1。测量的时间间隔为 12 s, 共测量 36 次, 时间范围为 0 ~ 420 s。在 500 ~ 600 nm 波长范围, 从上到下 36 条光谱分别对应时间 $t = 0, 12, 24, 36, \dots$,

2002-05-08 收稿; 2003-01-06 接受

本文系同济大学科技发展基金资助项目

· 华东理工大学金山校区

420 s。考虑到在较小波长处草酸钠等组分有干扰,而在较大波长处各组分吸收均很小,取 250 ~ 600 nm (间隔 1 nm) 的吸光度值构成矩阵 $Y(351 \times 36)$ 。对矩阵 Y 进行主成分分析获得结果如表 1。当主成分数 (n_{pc}) 取 2 时,提取相应主成分后残余矩阵的残余标准差 $RSD(2) = 0.0019$,达到实验噪声水平且相邻特征值的比值 (EV_j/EV_{j+1}) 达最大。基于以上判据,根据主成分分析的原理可知,在 250 ~ 600 nm 波长范围内反应体系中共有两种吸光组分。但如果取波长范围为 500 ~ 600 nm 的数据构成矩阵 $Y^*(101 \times 36)$ 。主成分分析的结果也列于表 1,当主成分数取 1 时,提取相应主成分后残余矩阵的残余标准差 $RSD(1) = 0.0017$,已达到实验噪声水平,相邻特征值的比值 (EV_j/EV_{j+1}) 也达最大。同理可以判断在 500 ~ 600 nm 波长范围内仅有一种吸光组分。实验表明高锰酸钾在 250 ~ 600 nm 波长范围内均有吸收,而草酸钠和反应产物在该波长范围内没有吸收,因此,可推测在反应过程中存在一种在 250 ~ 500 nm 波长范围内有吸收的中间体;而 500 ~ 600 nm 波长范围为高锰酸钾的选择性区域。

表 1 主成分分析法处理结果

Table 1 Result of principle component analysis

n_{pc}	矩阵 Y Matrix Y			矩阵 Y^* Matrix Y^*		
	EV	EV_j/EV_{j+1}	RSD	EV	EV_j/EV_{j+1}	RSD
1	20.6121	3.9	0.0482	14.598	133.3	0.0017
2	5.3338	25.9	0.0019	0.1095	6.7	0.0003
3	0.2061	4.3	0.0005	0.0163	5.7	0.0001
4	0.04773	6.0	0.0001	0.00289	2.6	0.0000
5	0.00791	2.0	0.0001	0.00110	1.1	0.0000

3.2 高锰酸钾氧化草酸钠反应动力学过程的解析

根据上节的讨论,高锰酸钾被还原的过程可简化为如下模型:



式中 A 、 B 和 C 分别表示 MnO_4^- 、中间体和最终产物 Mn^{2+} 。由于仅 A 、 B 两种组分在所测波长范围内有吸收,反应过程中在线测得的动力学-光谱二维数据矩阵可表示为:

$$Y = Y_A + Y_B = s_A q_A^T + s_B q_B^T = S Q^T \quad (2)$$

式中: Y_i 为第 i ($i = A, B$) 种组分的纯物种的双线性量测矩阵,它可分解成该物质的纯光谱 s_i (列向量) 及动力学谱 q_i^T (行向量); 黑体字母 S 和 Q^T 分别为由所有组分的纯光谱及动力学谱组成的矩阵。

由于高锰酸钾氧化草酸钠的动力学过程较为复杂,动力学方程很难用简单的函数关系表达。因此,该体系中有关组分的动力学谱必须根据测得的光谱数据矩阵本身的特点,结合适当的化学计量学方法来解析。

3.2.1 衰减动力学谱的确定

3.1 节中的研究表明反应物存在选择性吸收区,即有

$$Y_A^* = s_A^* q_A^{*T} \quad (3)$$

式中 $*$ 表示局部波长 (即子矩阵)。 Y 矩阵的第一列是在反应开始前测得的 (对应于 $t = 0$), 它就是 MnO_4^- 的纯光谱 S_A , Y_A^* 中的第一列即为 s_A^* 。根据最小二乘回归的原理, MnO_4^- 衰减动力学谱可根据下式计算:

$$q_A^{*T} = (s_A^{*T} S_A)^{-1} s_A^{*T} Y_A^* \quad (4)$$

根据上式计算出的动力学谱标准化后如图 2 中曲线 1。

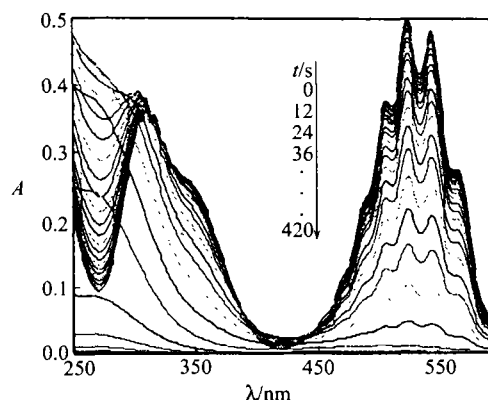


图 1 高锰酸钾与草酸钠反应光谱图

Fig.1 Spectra for reaction system of potassium permanganate and sodium oxalate

3.2.2 反应过程中相关组分动力学谱的解析 根据上节中解出的 q_A^T 及 MnO_4^- 的纯光谱 s_A , 可由式(2)求出中间体的双线性量测矩阵 Y_B , 即

$$Y_B = Y - Y_A = Y - s_A q_A^T = s_B q_B^T \quad (5)$$

取 Y_B 的任意一行作为中间体动力学谱的初值 $q_B^{T(0)}$, 则根据最小二乘原理可按式(6)、(7)迭代出新的 q_B^T 。

$$s_B = Y_B q_B (q_B^T q_B)^{-1} \quad (6)$$

$$q_B^T = (s_B^T s_B)^{-1} s_B^T Y_B \quad (7)$$

当迭代至 $\|q_B^{T(j+1)} - q_B^{T(j)}\|$ 小于某一给定值 ξ (实际计算时, ξ 取 10^{-6}), 计算结束, 从而可以获得和 $s_{B, iter}$ 和 $q_{B, iter}^T$, 下标“iter”表示迭代结果。这样的迭代结果与中间体实际的光谱和动力学谱具有相同的形状, 但在数值上相差一个比例系数 α , 纯粹依靠化学计量学的方法很难确定这一比例系数^[13]。本文利用各组分吸收光谱具有等吸收点的原理, 确定该比例系数。设在 λ_{eq} 波长处 A、B 两组分存在等吸收点, 即 $s_{A(\lambda_{eq})} = s_{B(\lambda_{eq})}$, 则 $\alpha = s_{A(\lambda_{eq})} / s_{B, iter(\lambda_{eq})}$ 。仔细观察图 1, 便可发现 A、B 两组分在 378 nm 等处存在等吸收点, 因此求得 α 值。而实际的动力学谱可根据 $q_B^T = q_{B, iter}^T / \alpha$ 算出。

根据迭代原理并结合相关组分间存在等吸收点这一光谱特征, 标准化后中间体的动力学谱如图 2 中曲线 2。而产物 Mn^{2+} 的动力学谱可根据质量平衡原理算出, 如图 2 曲线 3。

3.3 反应过程中相关组分吸收光谱的解析

由于 Y 矩阵的第一列对应的时间点为 $t = 0$, 因此它就是 MnO_4^- 的纯光谱 s_A 。根据高锰酸钾的实际浓度 (2.11×10^{-4} mol/L) 将吸光度值转换为摩尔吸光系数, 即得高锰酸钾的纯光谱如图 3 中曲线 1 所示。按照 3.2.2 节的方法可求得 $s_{B, iter}$ 及 α , 根据 $s_B = \alpha s_{B, iter}$ 可求得中间体的纯光谱, 同样将吸光度值转换为摩尔吸光系数如图 3 曲线 2 所示。

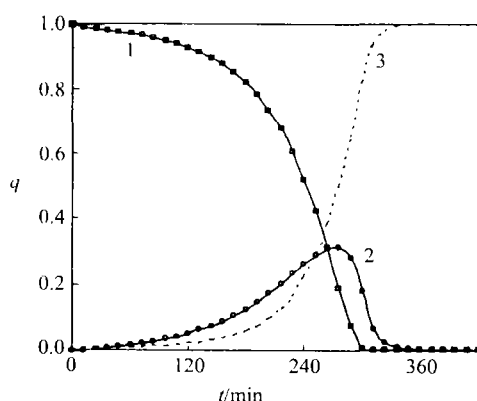


图2 各组分动力学谱

Fig.2 Kinetic spectrum of each component

1. 高锰酸钾 (potassium permanganate); 2. 中间体 (intermediate);
3. 产物 (product)。

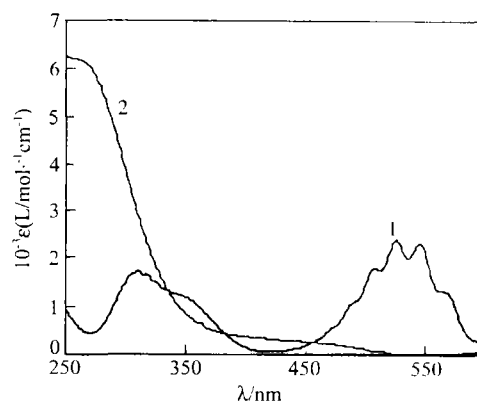


图3 各组分纯光谱

Fig.3 Pure spectrum of each component

1. 高锰酸钾 (potassium permanganate); 2. 中间体 (intermediate)。

3.4 反应速率曲线

确定了各组分动力学谱之后, 根据 Savitsky-Golay 求导法^[14], 其反应速率可按式(8)计算^[15]:

$$r_j = -dc/dt = -(\sum_{i=-m}^m \beta_i c_{i+j}) / (\Delta t \cdot N) \quad (8)$$

式中, j 表示测量时间点, C 表示相应组分的浓度, Δt 为测量时间间隔, β_i 为卷积系数, N 为标准化因子。当用二次多项式求解(8)式时, $N = 2 \sum_{i=1}^m i^2$, $\beta_i = i$, ($i = -m, -m+1, \dots, 0, 1, \dots, m$), 平滑点数为 $2m+1$ 。

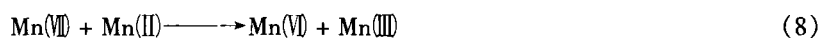
求得各组分的反应速率曲线如图 4。图 4 中曲线 1 表明, 在开始一段时间, 高锰酸钾衰减速率逐渐增加, 这是由于起初 $[Mn^{2+}]$ 较小, 随产物 Mn^{2+} 浓度的增加, 在其催化作用下, 其衰减的速率随之增大, 达

一定程度,虽然 Mn^{2+} 浓度越来越大,但由于反应物浓度越来越小,衰减速率开始逐渐减小,直到反应物耗尽,反应速率趋于零;曲线2表明,中间体的反应速率有正有负,264 s时速率为0。在前半程,反应速率为正,是中间体的积累过程,在264 s中间体的浓度达到最大值;在后半程,反应速率为负,是中间体的消失过程。

曲线3表明产物的生成速率经历了由小至大,达最大值后又逐渐减小的过程。

3.5 反应机理探索

在酸性条件下,高锰酸钾氧化草酸钠是一个自催化反应,其作用机理比较复杂。一般认为是产生了一系列不稳定的锰的中间氧化态离子,从而提高了高锰酸钾的氧化能力。 MnO_4^- 被还原的机理可能为^[9]:



显示该反应具有自催化的特点,因此反应物 MnO_4^- 衰减速率除与其本身的浓度有关外,还与产物 Mn^{2+} 浓度有关。根据反应式(8),设动力学方程为:

$$r = -d[\text{MnO}_4^-]/dt = k_0 + k[\text{MnO}_4^-][\text{Mn}^{2+}] \quad (9)$$

式中 k_0 为无需 Mn^{2+} 催化时衰减的速率常数,而 k 为按式(8)反应的速率常数。根据一组反应速率及相应组分的浓度,用最小二乘回归求得 $k_0 = 6.63 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k = 3.83 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。 $k_0 \ll k$ 表明 MnO_4^- 的还原过程主要是通过自催化反应模式进行的。

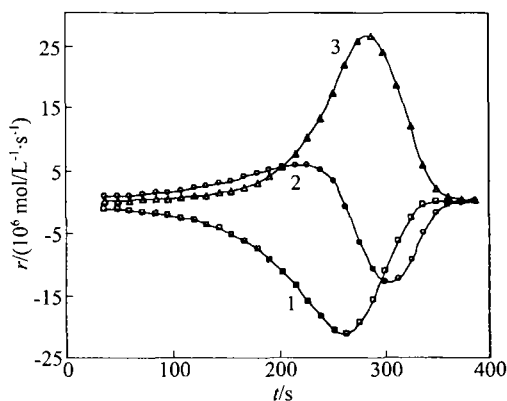


图4 各组分反应速率曲线

Fig.4 Rate curve of each component

1. 高锰酸钾 (potassium permanganate);
2. 中间体 (intermediate);
3. 产物 (product)。

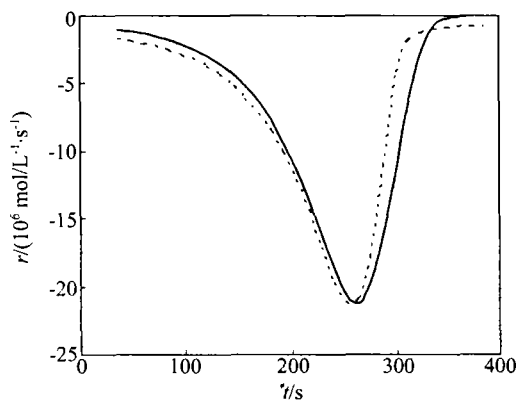


图5 高锰酸钾衰减速率曲线

Fig.5 Rate curve of potassium permanganate

实线 (solid line): 实验值 (experiment value); 虚线 (dotted line): 拟合值 (fitted value)。

基于动力学-光谱二维数据结合化学计量学方法所解析出的组分,必须是在所测波长范围内有吸收的物质。本文所检测到的中间体是反应过程所产生的一系列锰的不稳定中间氧化态离子之一。实际反应所产生的中间体可能不止一种,但由于其无吸收或者其产生信号仅与噪声相当而无法解析出。根据式(9)拟合高锰酸钾衰减速率曲线(图5中虚线)时也仅考虑了所观察到的一种中间体,导致图5中实验值与拟合值存在一定偏差。但两条曲线的趋势基本相符,这证实了高锰酸钾氧化草酸钠反应是一个被产物 Mn^{2+} 所催化的自催化反应。

References

- 1 Zhang Ke(张 珂), Cai Ruxiu(蔡汝秀). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **1998**, 26(11): 1397 ~ 1402
- 2 Cai R X, Wu X G, Liu Z H, Ma W H. *Analyst*, **1999**, 124: 751 ~ 754
- 3 Bijlsma S, Louwerse D J, Smiled A K. *J. Chemometrics*, **1999**, 13: 311 ~ 329
- 4 Zhu Z L, Xia J, Zhang J, Li T H. *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 454: 21 ~ 30
- 5 Zhu Zhongliang(朱仲良), Cheng Wenzhi(程文治), Zhao Yi(赵 怡), Xia Jun(夏 骏). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), in Press(待发表)

- 6 Furusjo E, Danielelsson L G. *Anal. Chim. Acta*, **1998**, 373: 83 ~ 94
- 7 Furusjo E, Danielelsson L G. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **2000**, 50: 63 ~ 73
- 8 Zhu Zhongliang(朱仲良), Xia Jun(夏 骏), Mi Shougang(宓守刚), Li Tonghua(李通化). *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2002**, 23(4): 546 ~ 551
- 9 Zhu Z L, Cheng W Z, Zhao Y. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **2002**, 64: 157 ~ 167
- 10 Wuhan University(武汉大学). *Analytical Chemistry*(分析化学). Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), **1995**: 250 ~ 273
- 11 Malinowski E R, Howery D G. *Factor Analysis in Chemistry*. New York: Wiley Interscience, **1980**: 72 ~ 86
- 12 Liang Yizeng(梁逸曾). *White, Gray and Black Multicomponent Systems and Their Chemometric Algorithms*(白灰黑复杂多组份分析体系及其化学计量学算法). Changsha(长沙): Hunan Publishing House of Science and Technology(湖南科学技术出版社), **1996**: 13 ~ 29
- 13 Wang Yayun(王亚云), Zhao Guohua(赵国华), Li Tonghua(李通化), Zhu Zhongliang(朱仲良). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2000**, 28(2): 142 ~ 146
- 14 Savitzky A, Golay M J E. *Anal. Chem.*, **1964**, 36: 1627 ~ 1639
- 15 Zhu Zhongliang, Gu Zhicheng, Wang Xiande. *Talanta*, **1993**, 40(7): 1013 ~ 1017

Resolution of the Kinetic Process of Potassium Permanganate Oxidizing Sodium Oxalate Based on Two-way Kinetic-spectra Data

Zhao Yi, Zhu Zhongliang*, Li Yong, Deng Zifeng

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract Two-way kinetic-spectral data can be obtained, as monitor on-line the changes of the absorption spectra in the reaction of potassium permanganate and sodium oxalate in the medium of sulfuric acid. Principle component analysis (PCA) allows the selective wavelength region of the potassium permanganate to be determined and what is more, the produce of an absorbing intermediate to be deduced. According to chemometric methods e. g. least squares regression, in combination with the isoabsorptive points between components and the mass equilibrium principle, both the real kinetic and absorption spectra of individual components can then be resolved. Consequently, the shortcoming of the common methods, that the results are limited to the relative values, can thus be overcome. Based upon Savitsky-Golay method, the rate curves responsible for individual components are smoothly done. It's proved by further studies that the process stated above is an instance of the autocatalysis model.

Keywords Two-way kinetic spectral data, principle component analysis, iso-absorptive point, intermediate, potassium permanganate sodium oxalate

(Received 8 May 2002; accepted 6 January 2003)