

# 用“Stopped—Flow”分光光度计 研究快速反应动力学和机理\*\*

吴金椿 朱 敏 金 强 金人海

(郑州工学院化工系)

**摘 要:** 本文介绍了 Stopped—Flow 分光光度计的原理、发展、仪器主要组成部分及应用范围, 并研究讨论了  $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}$  快速反应体系, 测出此快速反应为一级反应, 所测实验结果经与仪器相联的计算机系统以最小二乘法理论处理结果相一致。

**关键词:** 动力学、快速反应动力学、分光光度法

**中图分类号:** O643

多年来, 研究溶液中进行的化学反应是混合两个反应物, 在一定的时间间隔内, 用化学滴定法或测量反应过程中反应物或产物的物理性质和化学性质的变化等来观察化学反应速度的变化。用通常的物理或化学方法能够测量的最快的反应半衰期或以分计、或以秒计。而对许多快速反应, 如离子反应、酶反应、质子转移、氢键生成、构型研究、自由基反应、氧化还原反应、电子转移反应、配位化合物生成反应及催化反应等。其反应的半衰期在几个毫秒内或更小。这样, 用通常的方法无法研究快速反应动力学和机理。

由于液体有高粘度、低扩散能力的特点, 研究溶液中进行的快速反应时, 两反应物的混合是很重要的问题。为了监测化学反应速度的变化, 则要求反应物混合的时间应短于反应的半衰期, 所以研究溶液中快速反应动力学和机理, 混合速度是控制因素。

Hartridge 和 Roughton 1923 年设计出了连续流动混合装置与分光光度计相联, 使研究半衰期为几毫秒的化学反应速度成为可能, 使方法的灵敏度比通常的方法提高  $10^3$ — $10^4$  倍。后经许多作者多年研究改进了混合装置, 发展了“Stopped—Flow”技术研究快速反应动力学。

“Stopped—Flow”方法广泛采用由 Gibson 提出的止流装置, 由一个小活塞在观察管的另一端, 在活塞的末端有止流档极, 活塞在反应混合物推动下移动到一定的位置骤然停

\* 收稿日期: 1990-11-10

\*\* 河南省自然科学基金资助项目

止,使反应骤然停止。

本文主要介绍“Stopped—Flow”分光光度计研究快速反应动力学和机理<sup>(1-3)</sup>。

“Stopped—Flow”分光光度计能快速混合液相反应物,样品混合后,立即停止流动,这样消除了湍流和人为流动的影响,两组分可在2毫秒内完全混合。用分光光度计测量溶液透光率随时间的变化,观察反应进行一半所需的时间(半衰期)仅需5毫秒。

“Stopped—Flow”技术并不限于有颜色的反应,仅要求有一个迅速观察反应速度的方法,即要求监测器有一个适当短的响应时间,除采用“Stopped—Flow”装置与分光光度计相联外,还可用其它方法如电导的变化或溶液中其它一些物理性质的变化来监测溶液反应速度的变化。

本文用“Stopped—Flow”分光光度计讨论  $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$  反应动力学及机理和数据处理。

“Stopped—Flow”分光光度计由一个混合器、流动启动器、电源、光学系统、温度控制系统和计算机程序控制系统组成,如图1所示。

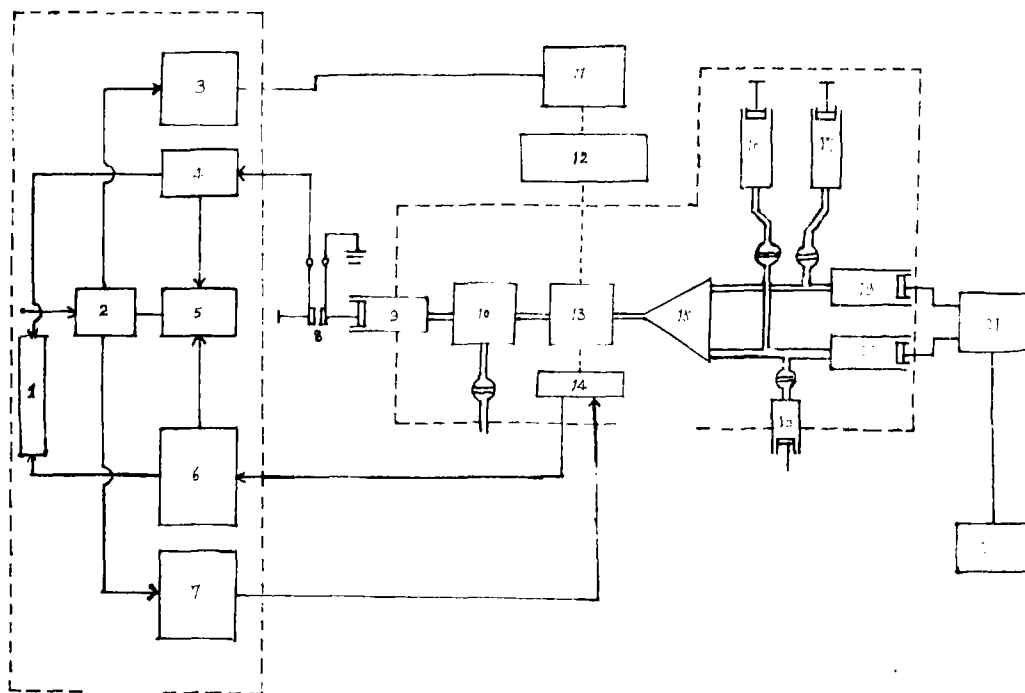


图1“Stopped—Flow”分光光度计系统流程示意图

图1说明:

1—计算机

2—配电盘

3—灯能供应装置

4—触发发生器

5—存储示波器

6—垂直零补偿及时间常数

7—高压电源

8—触发器开关

9—止流注射器

10—排液阀

11—光源

12—单色光器

13—玻璃管反应池

14—光电倍增管

15—混合喷嘴

16、17—贮液注射器

18—介质注射器

19、20—传动注射器

21—流动传动启动系统

22—流动传动装置



—阀门

.....—光路

= = = —样品流动途径

——→—电路

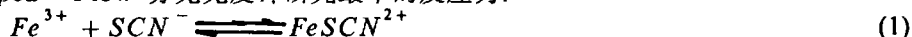
混合装置是“Stopped—Flow”分光光度计重要的组成部分, 它由两个贮液注射器[16、17]、传动注射器[19、20]、喷嘴[15]、混合池[13]、止流装置[9]及流动启动系统[21]和温度控制系统组成。流动启动系统[21、22]由氮气钢瓶与启动键组成。

实验时, 在两个贮液注射器[16、17]中分别装入反应物溶液, 打开两个贮液注射器的阀门将反应物分别注入传动注射器[19、20], 启动计算机程序控制系统[21], 开动流动启动键, 在强压力下(氮气: 30~40pounds / inch<sup>2</sup>), 两反应物溶液经喷嘴[15]迅速射入混合器[13], 在2毫秒内完全混合, 并骤然停止流动, 立即进行反应。混合池途长仅2毫米, 混合溶液体积为0.1~0.2毫升。由单色光源[12]发出的单色光经过反应池溶液吸收单色光, 余光进入光放大器[14]与阴极射线示波器[5]相联, 所产生的信号在荧光屏上显示出透光率随时间的变化, 每个反应可在其最佳吸收峰处研究(可事先在分光光度计上测量反应物的最大吸收峰波长)。

将所得数据输入计算机储存备用。

## 1.2 数据处理

用“Stopped—Flow”分光光度计研究最早的反应为:



设  $a_0$  表示  $\text{SCN}^-$  离子开始的浓度,  $b_0$  表示  $\text{Fe}^{3+}$  离子开始时的浓度, 反应中若某一离子浓度大大过量, 如  $b_0 \gg a_0$ , 则上述反应的准一级反应动力学方程为:

$$\frac{d[\text{FeSCN}^{2+}]}{dt} = k[\text{SCN}^-] \quad (2)$$

设  $C = [\text{FeSCN}^{2+}]$ , 则  $[\text{SCN}^-] = a_0 - C$ , 故(2)式可写成:

$$\frac{dC}{dt} = k(a_0 - C) \quad (3)$$

(3)式积分得:

$$\ln \frac{a_0}{a_0 - C} = kt \quad (4)$$

根据 Beer 光吸收定律:

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \epsilon LC \quad (5)$$

式中:

A—溶液的吸光率;

$I_0$ —入射光强度;

I—透射光强度;

$\epsilon$ —消光系数;

$c$ —溶液摩尔浓度;

$L$ —吸收池长度。

从监测器中测量溶液透光率随时间的变化, 透光率  $T$  与吸收率之间的关系如下:

$$A = \ln T \quad (6)$$

式中  $T$  为透光率, 为了使透光率信号转变为吸收率, 监测器需有对数换算, 这样从阴极射线示波器屏幕上直接显示出溶液吸光率随时间的变化。

根据溶液的光吸收率与溶液浓度的关系, 应有:

$$t = t \text{ 时} \quad c = k(A_0 - A)$$

$$t = \infty \text{ 时} \quad a_0 = k(A_0 - A_\infty)$$

将以上二式代入式(4)得:

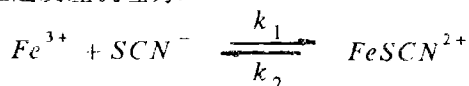
$$\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A - A_\infty} = kt \quad (7)$$

式(7)表明  $\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A - A_\infty}$  与时间  $t$  成直线关系, 由直线斜率可求出反应速度常数  $k$ 。

实际处理可用计算机最小二乘法曲线拟合。

## 2 反应机理研究

若假定上述反应机理为:



其平衡常数为

$$K_c = \frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} \quad (8)$$

其动力学方程为:

$$\frac{d[FeSCN^{2+}]}{dt} = k_1[Fe^{3+}][SCN^-] - k_2[FeSCN^{2+}] \quad (9)$$

设  $[Fe^{3+}] > [SCN^-]$ , 且  $t$  时刻  $[FeSCN^{2+}] = C$ , 则相应的  $[SCN^-] = a_0 - C$  ( $a_0$  为反应前  $SCN^-$  的浓度), 将以上关系代入式(9)得:

$$\frac{dc}{dt} = k'_1(a_0 - c) - k_2c = k'_1a_0 - (k'_1 + k_2)c \quad (10)$$

式中  $k'_1 = k_1[Fe^{3+}]$ , 令  $y_1 = k'_1a_0$ ,  $y_2 = k'_1 + k_2$ , 则:

$$\frac{dc}{dt} = y_1 - y_2c \quad (11)$$

积分式(11)得:

$$\ln \frac{y_1}{y_1 - y_2c} = y_2t \quad (12)$$

二  
反

将  $y_1 = k'_1 a_o$ ,  $y_2 = k'_1 + k_2$  及  $c = k(A_o - A)$ ,  $a_o = k(A_o - A_\infty)$  代入式(12)得:

$$\ln \frac{k'_1(A_o - A_\infty)}{k'_1(A - A_\infty) + k_2(A - A_o)} = (k'_1 + k_2)t \quad (13)$$

设上述逆向反应速度很小, 即  $k_2(A - A_o) \approx 0$ ,  $k'_1 + k_2 = k'_1$  则式(13)为

$$\ln \frac{A_o - A_\infty}{A - A_\infty} = k'_1 t \quad (14)$$

若上述假定正确, 则  $\ln \frac{A_o - A_\infty}{A - A_\infty}$  与  $t$  应成直线关系, 从直线斜率即可求出准一级反应的速度常数, 实验结果与理论一致, 所以, 原假设机理合理。

### 参 考 文 献

- (1) Keith M. Davis and Joseph E. Earley, Inorganic Chemistry, Vol. 15, No.5, 1074. 1976.
- (2) R. Marcus, J.Chem. Phys., 43, 679. 1965.
- (3) Min Zhu(朱敏). A. Olayinka Oyedunjiis Kejian Lu and Joseph E. Earley, Polydron, Vol. 8, No5, 577-580. 1989.

## Using Stopped-Flow Spectrometer to research the kinetics of fast Chemical reaction and mechanism

Wu Jinchun    Zhu Min    Jin Qian    Jin Renhai  
(Zhengzhou Institute of Technology)

**Abstract:** This paper discussed the principle, the major constitute, and the method and scope of using the Stopped-Flow Spectrometer. Simultaneously, we researched and discussed the  $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow \text{FeSCN}^{2+}$  fast reaction are one order reaction.

The results of measurement with the theory value by the Stopped-Flow Spectrometer connected to the computer system, using the least square method to handle the practice data are identified.

**Keywords:** Kinetics, Kinetics of fast reaction, Spectrometer.