

离子型-非离子型混合表面活性剂对 显色反应作用的研究及应用

IV. 用显色剂在胶束相的有效介电常数 及分配系数探讨反应机理

戚文彬* 王 耕

(杭州大学化学系, 杭州)

近年来, 将离子型和非离子型混合表面活性剂应用于痕量、微量金属分析已有一些报道^[1-5], 但对显色反应的机理研究还不多. 我们曾指出混合胶束的形成改变了反应微环境, 是产生协同增敏作用的机理之一. 本文以 PAR-混合表面活性剂相互作用为例, 用超过滤法^[6]、紫外-可见光度法^[7]研究了显色剂在混合胶束中分配系数和有效介电常数, 并讨论了这些常数与某些体系光度性质的相关性.

实 验

试剂 PAR(分析纯), OTMAB(化学纯)(以上试剂经适当提纯); Peregal O(杭州电化厂), Brij 35(英国), Triton X-100(英国进口分装); 甲醇、乙醇、正丙醇(均为分析纯).

仪器 UV-210A 型双光束分光光度计(日本岛津), 超过滤器(美国, Millipore), PSA-I 型超过滤膜(国家海洋局第二海洋研究所).

实验方法

分配系数测定 参照文献[6]方法, 用超过滤法测定了 PAR 在胶束-水相分配系数 K .

有效介电常数测定 参照文献[7]方法**, 并根据 PAR 特性作适当改进, 用正丁醇、正丙醇、乙醇、甲醇-水为溶剂, 测定 PAR 在不同表面活性剂溶液中的有效介电常数 \bar{D}_{eff} .

结 果 与 讨 论

不同类型表面活性剂显色体系光度性质 表 1 为我们已有工作中的两个例子^[1-5]. 由表可见, 混合表面活性剂对 Zn-PAR 或 Cd-PAR 体系协同增敏作用的大小均是 OTMAB-Peregal O > OTMAB-Brij 35 > OTMAB-Triton X-100, 并可看出阳离子和非离子表面活性剂能产生协同增敏作用的摩尔比范围. 从表 1 及其它工作^[4, 5]发现, 某些情况下, 混合表面活性剂能使显色反应的最适 pH 增宽.

PAR 在胶束相-水相中的分配系数 根据拟均相萃取模型, 定义显色剂 PAR 在胶束相和水相的分配系数 $K = \chi_m / \chi_w$. 其中 χ_m 为显色剂在胶束相的摩尔分数, χ_w 为在水相的摩尔分

1986 年 7 月 12 日收到. 第 III 报见化学学报, 1987, 45, 707.

** 详细报告见另文.

表1 不同表面活性剂中体系光度性质

显 色 体 系	pH	$\varepsilon \times 10^{-4}$	$\Delta \varepsilon \%$
Cd-PAR-CTMAB	9.7—10.7	7.8	1.3
Cd-PAR-Triton X-100	10.0*	8.0	3.6
Cd-PAR-CTMAB-Triton X-100	10.0*	8.2	5.1
Cd-PAR-Brij 35	10.0*	8.1	4.9
Cd-PAR-CTMAB-Brij 35 (1:1.2—3)**	10.0*	8.5	9.3
Cd-PAR-Peregal O	9.7—10.7	8.1	4.9
Cd-PAR-CTMAB-Peregal O (1:0.9—2)**	9.3—10.7	8.7	13
Cd-PAR	9.7—10.7	7.7	
Zn-PAR-CTMAC	10.5*	1.7	
Zn-PAR-CTMAC-Triton X-100	10.5*	1.7	
Zn-PAR-CTMAC-Brij 35	10.5*	2.0	19
Zn-PAR-CTMAC-Peregal O	10.5*	3.5	94
Zn-PAR		1.7	

* 为实验时选用条件。 ** 阳离子表面活性剂:非离子表面活性剂(摩尔比)。

表2 不同表面活性剂中 PAR 分配系数 K 及所处微环境有效介电常数 \bar{D}_{eff}

常 数	Sf pH	CTMAB	Peregal O	CTMAB- Peregal O	Brij 35	CTMAB- Brij 35	Triton X-100	CTMAB- TritonX-100	SDS	SDBS
$K \times 10^{-5}$	6.0	1.6	1.5	30	0.74	9.6	0.36	9.3		
	8.0	3.6	0.41	34	0.70	11	0.060	6.0		
	10.0	16	0.15	21	0.21	8.0	0.012	2.1	~0	~0
\bar{D}_{eff}	4.25	23	38	30	25	33	33	24	112	82

温度 20°C; 混合表面活性剂均为 1:1 摩尔比; SDBS、SDS 对体系无增敏作用, 其 \bar{D}_{eff} 由外推法得到。

数, 表2为 PAR 在不同表面活性剂体系中的分配系数及 PAR 在胶束中所处微环境的有效介电常数。

从表2中可看出, 各混合表面活性剂体系中 K 值均大于单独的阳离子表面活性剂或非离子表面活性剂体系中的 K 值, 而以 CTMAB-Peregal O 混合时对 PAR 有最大“萃取率”。混合表面活性剂体系对 PAR 的“萃取”受 pH 变化影响较小。

胶束中 PAR 所处微环境的有效介电常数 本工作所选用之参考溶剂其介电常数为正丁醇 17.5, 正丙醇 20.8, 乙醇 25.0, 甲醇 32.0, 50% 甲醇 64.0, 水 78.1, 由表2中可见, 表面活性剂溶液中 PAR 所处的微环境类似于在有机溶剂中的情况, 对显色体系无增敏作用的 SDS、SDBS, 其介电常数值很大, 为 112, 82, 而 CTMAB 为 23, CTMAB-Peregal O 为 30, 根据表2数据及参考极性增溶物在 CTMAB 等中的核磁共振谱数据^[8], 可以断定, 阳离子型和非离子型以及阳-非混合表面活性剂胶束中, PAR 被增溶在相应胶束的栅状层, 而从分配系数和 \bar{D}_{eff} 推断, SDBS、SDS 中 PAR 基本在水相, 并受胶束电场排斥。

混合胶束增溶增敏作用的探讨 前文指出^[9], 混合表面活性剂胶束对显色剂的富集作用大于单独离子型或非离子型胶束, 从而提高了配位体在胶束相的有效浓度。本文的结果进一步证实了这一点。从表2可以看出, 所有混合表面活性剂体系中, PAR 的分配系数均大于相应各单独组份中的分配系数, 而 PAR 在各混合胶束体系中分配系数的大小顺序与协同增敏

大小顺序一致(见表1),也与形成混合胶束的难易规律相符^[1,3,4,5]。

从表2还可看出,所有混合表面活性剂体系中,介质pH对PAR的 K 值影响,都比单独组份中小,这可能是某些显色体系在混合表面活性剂存在下反应最适pH变宽的内在因素。

试验还表明,分配系数与混合胶束两组份的摩尔配比有关,在CTMAB-Peregal O体系中,20°C时,当CTMAB:Peregal O分别为1:5, 1:2.5, 1:1, 2.5:1, 5:1时,分配系数 K 为 8.8×10^4 , 5.2×10^5 , 2.2×10^6 , 1.7×10^6 , 1.2×10^6 ,可见在1:1摩尔比附近, K 值最大。这也可说明我们工作中得出的相组合的表面活性剂碳链长相似时,在配比为1:1附近最易形成混合胶束而使显色体系有最大的灵敏度^[1,3,4,5]。

已如上述,PAR增溶于混合胶束的栅状层,要使一定量PAR全部增溶到栅状层,在宏观上表现出稳定 \bar{D}_{eff} ,实验表明:在最终体积相同时所需要的CTMAB和非离子表面活性剂浓度不同,CTMAB-Peregal O最早使PAR达全部“萃取”。此外,混合胶束也为显色配合物提供了一种“刚性不对称微环境”,使之电子云发生更大的离域,其结果,导致在不一定生成高次配合物的情况下显色体系 ϵ 值的增加。

本文系中国科学院科学基金资助的课题。

参 考 文 献

- [1] 戚文彬,朱利中,分析化学,1985, 13, 691.
- [2] 戚文彬,朱利中,Talanta, 1985, 32, 1013.
- [3] 戚文彬,朱有瑜,化学试剂,1982, 4, 16.
- [4] 戚文彬,朱利中,分析测试通报,1986, 5(5), 1.
- [5] 戚文彬,“表面活性剂与分析化学”(上册),计量出版社,北京,1986, p. 282.
- [6] Dougherty, S. J.; Berg, J. C., J. Colloid. Interface. Sci., 1974, 48, 110.
- [7] Cardinal, J. R.; Mukerjee, P., J. Phys. Chem., 1978, 82, 1614, 1620.
- [8] Fendler, J. H.; Fendler, E. J.; Infante, G. A.; Pong-sushih; Patterson, L. K., J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 89.
- [9] 戚文彬,朱利中,化学学报,1987, 45, 707.

Studies on the Effect of Ionic-Nonionic Surfactants on Color Reaction and Its Application

IV. Distribution Coefficients and Effective Dielectric Constants of Color Reagents in Micellar Solution

Qi Wen-Bin* Wang Geng

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou)

Abstract

The distribution coefficients of PAR and effective dielectric constants of PAR microenvironment in mixed ionic-nonionic surfactant solutions were determined by ultrafiltration and ultraviolet-visible spectrophotometric method. The relationship between the data and synergic sensitizing effect of mixed ionic-nonionic surfactants on color reaction were deduced. It was indicated that the main causes of synergic sensitizing effect of mixed ionic-nonionic surfactants on color reaction were the synergic enrichment effect of the micelle and the unsymmetrical microenvironment effect on the color complex.