

Triton X-100 推动碱金属离子在液/液界面上转移的机制和伏安行为

孙志胜 汪尔康

(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)

本文用四电极循环伏安法研究了非离子型表面活性剂 Triton X-100 推动碱金属离子 K^+ , Na^+ 等在水/硝基苯, 水/1, 2-二氯乙烷界面上的转移过程, 根据实验结果提出 Triton X-100 推动金属离子转移的一种机制, 推导了转移半波电位方程式, 并用实验进行了验证.

在液/液(L/L)界面离子转移过程的研究中, 人们对中性载体推动金属离子在 L/L 界面上的转移过程进行了广泛的研究^[1-12]. 为了探寻新的载体推动金属离子转移过程, 我们提出研究链状聚醚类物质在 L/L 界面上推动金属离子转移作用^[12, 13].

Triton X-100 是一种典型的非离子型表面活性剂, 它由重复的 $-(OCH_2CH_2)-$ 聚醚链和烷基链 $p-C_6H_{11}-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$ 所组成, 可与金属离子形成配合物^[14]. 它已被广泛应用于分光光度测定, 离子选择电极以及极谱极大抑制, 它还是生物组织提取液的主要成分, 研究表明它可以改变生物膜对物质的穿透性和膜的界面电位^[15]. 最近 Yoshida 等^[16] 用电流扫描极谱法研究了它在水/1, 2-二氯乙烷界面上的转移过程, 并认为其转移机制为 Triton X-100 推动金属离子转移, 但 Triton X-100 不进入水相内. 本文用循环伏安法(OV)研究了 Triton X-100 推动碱金属离子 K^+ , Na^+ 在水/硝基苯(w/NB)和水/1, 2-二氯乙烷(w/1, 2-DCE)两种界面上的转移过程, 提出另外一种转移机制, 根据所提机制推导了理论方程式, 并用实验进行了验证.

实 验

Triton X-100(Rohm-Maes 进口分装), 硝基苯(NB), 1, 2-二氯乙烷(1, 2-DCE), 氯化四丁铵(TBACl), 四苯硼酸四丁铵(TBATPB, Fluka)均为分析纯. 水为二次蒸馏水. 测量仪器为 1286 电化学接口(Solartron, 英国), 电解池系统为四电极电解池, 测量方法同文献[12], 所测电位相对于 TBA⁺ 离子选择电极(TBA⁺ISE)电位^[12].

结果与讨论

Triton X-100 推动 K^+ , Na^+ 在 w/NB 界面上转移的 CV 特性 图 1 为在 Triton X-100 存在下, 分别加入 Na^+ , K^+ 离子后界面上转移的 CV 图. 由实验得 Triton X-100 促进 K^+ , Na^+ 等碱金属离子在 w/NB 界面上转移的 CV 曲线具有如下特征: 在所测条件下, 金属离子的浓度远大于 Triton X-100 的浓度(a)转移峰电位与扫速 ν 无关; (b)峰间距 50—70 mV;

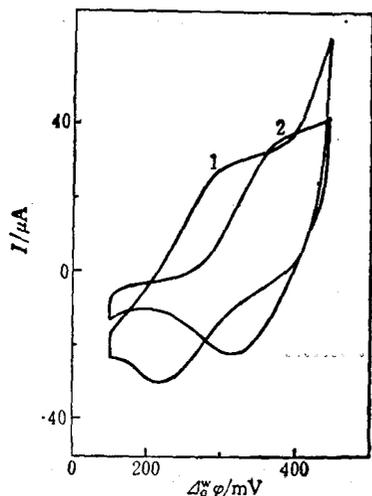


图1 Triton X-100 推动 Na⁺, K⁺ 在 w/NB 界面上转移的 CV 图
w: (1)10⁻³ M KCl; (2)10⁻³ M NaCl
NB: 0.01 M TBATPB
(1)0.34 mM Triton X-100
(2)0.43 mM Triton X-100 扫速 30 mV/s

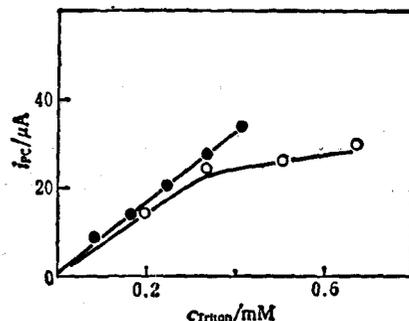


图2 从不同相加入 Triton X-100 后,推动 Na⁺ 在 w/NB 界面上转移峰电流与 Triton X-100 浓度的关系
w: (●)10⁻³ M NaCl; (○)10⁻³ M NaCl
NB: 0.01 M TBATPB: (●)从 NB 相加入 Triton X-100; (○)从水相加入 Triton X-100; 扫速 30 mV/s

(c)峰电流与加入 NB 相的 Triton X-100 浓度成正比,而当 Triton X-100 从水相加入时,峰电流与 Triton X-100 浓度关系出现转折点(图 2),这可能由于形成胶束之故,与文献[16]用电流扫描极谱法观察到的结果类似;(d)峰电位随 W 相金属离子浓度的减小而正移,峰电流随扫速的平方根成正比,图 3 为不同扫速时, Triton X-100 推动 Na⁺ 在 w/NB 界面上转移的 CV 图。由此可见, Triton X-100 推动 K⁺, Na⁺ 在 w/NB 界面上的转移是受扩散控制的过程。

转移机制 Yoshida 等^[16]根据电流扫描极谱法的结果提出 Triton X-100 推动金属离子的转移时亲油基团不进入水相。我们认为 Triton X-100 推动 K⁺, Na⁺ 等金属离子在 L/L 界面上转移的本质是 Triton X-100 与金属离子形成配合物,配合物离子与金属离子相比,显著地增加了亲油性,因而使本来亲水性强的金属离子增加了亲油性,转移电位负移,在电位窗范围内呈现转移峰。Triton X-100 含有亲水性的聚醚基团和亲油性的烷基基团,可通过氧原子上的偶极作用与金属离子配合。首先考虑未通电前,加入两相的各物种达到如下平衡:

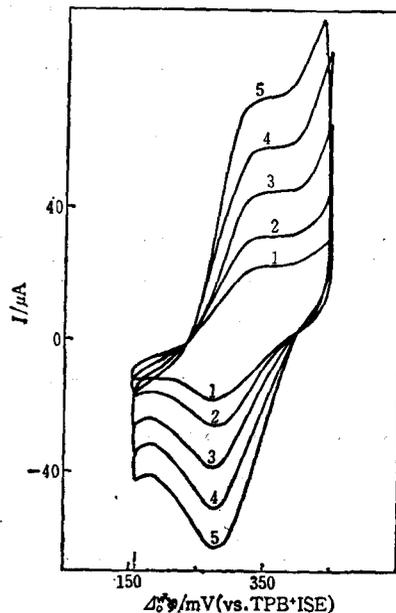
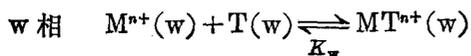


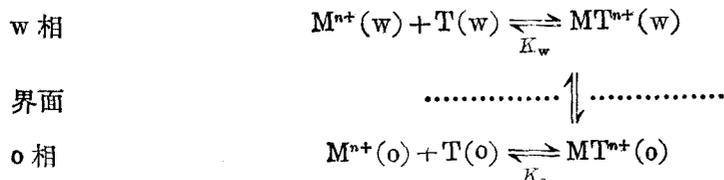
图3 不同扫速时, Triton X-100 推动 Na⁺ 在 w/NB 界面上转移的 CV 图
w: 0.01 M NaCl, NB: 0.01 M TBATPB, 0.34 mM Triton X-100, 扫速 (mV/s): (1)15; (2)20; (3)60; (4)100; (5)150

其中 T 表示 Triton X-100, M^{n+} 为金属离子, K_w 和 K_o 分别为 MT^{n+} 在两相的解离常数:

$$K_w = \frac{[M^{n+}]_w [T]_w}{[MT^{n+}]_w}$$

$$K_o = \frac{[M^{n+}]_o [T]_o}{[MT^{n+}]_o}$$

K_{D1} , K_{D2} 和 K_{D3} 分别为 M^{n+} , Triton X-100 和配合物 MT^{n+} 在两相的分配系数. 当通电时, 考虑配合物离子 MT^{n+} 在界面上转移, 转移机制可表示为:



根据上述机制及各物种的平衡关系式, 可得 Triton X-100 推动 K^+ , Na^+ 在 L/L 界面上的转移半波电位方程式. 在 $c_M \gg c_T$ 条件下, 由式:

$$c_T(w) = [MT^{n+}]_w \left[1 + \frac{K_w}{[M^{n+}]_w} \right]$$

$$c_T(o) = [MT^{n+}]_o \left[1 + \frac{K_o}{[M^{n+}]_o} \right]$$

和能斯特公式:

$$\Delta^w \varphi = \Delta^w \varphi_{MT^{n+}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[MT^{n+}]_w}{[MT^{n+}]_o}$$

可推出转移半波电位方程式为:

$$\Delta^w \varphi_{1/2} = \Delta^w \varphi_{MT^{n+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{D_T(w)}{D_T(o)} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\left[1 + \frac{K_w}{[M^{n+}]_w} \right]}{\left[1 + \frac{K_o}{[M^{n+}]_o} \right]}$$

由于金属离子极大的亲水性, 因而由水相分配进入有机相的自由金属离子浓度很小, 即 $c_M(o) = [MT^{n+}]_o$, 有机相自由金属离子浓度主要由 MT^{n+} 在有机相的解离平衡控制, 因而可认为保持常数, 这样半波电位方程式可简化为:

$$\Delta^w \varphi_{1/2} = \Delta^w \varphi_{MT^{n+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{D_T(w)}{D_T(o)} + \frac{RT}{F} \ln \left[1 + \frac{K_w}{[M^{n+}]_w} \right]$$

当 $[M]_w \ll K_w$ 时, 可得:

$$\Delta^w \varphi_{1/2} = \Delta^w \varphi_{MT^{n+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{D_T(w)}{D_T(o)} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_w}{[M]_w} = \text{常数} + 0.059 \text{ pM}$$

即随水相中金属离子浓度的负对数增加, 半波电位成线性正移, 斜率为 59 mV/pM, 实验结果与此结论相符. 对 Triton X-100 推动 Na^+ 在 w/NB 界面上转移过程, 转移半波电位随 Na^+ 在水相浓度的增加而负移, $\Delta^w \varphi_{1/2}$ -pM 直线斜率为 59 mV/pNa.

由实验结果我们还得到, 在 w 相金属离子过量的情况下, 由不同相加入 Triton X-100 后, 转移峰电位无变化, 但峰电流有变化, 由实验可知, 无论从水相加入 Triton X-100, 还是从有机相加入 Triton X-100, $\Delta^w \varphi_{1/2}$ -pM 曲线均无明显差异. 但当 Triton X-100 从水相加入后, 界面不稳定, 随时间变长, 波形越来越不可逆, 且在界面处出现白色沉淀物, 当搅拌界面后, 白色沉淀消失, 波形又变好. 这可能由于水相中的 Triton X-100 与金属离子形成 MT^+ 阳离子后, 与有机相处于界面处的 TPB^- 阴离子形成不溶于水的沉淀, 在水相析出, 影响了离子在

界面上的转移. 当我们在含有 Triton X-100 的水溶液中, 加入 NaTPB 后, 立刻出现白色沉淀, 这表明上述解释是合理的.

w/1, 2-DCE 界面上的转移行为 图 4 所示为 Triton X-100 推动 K^+ , Na^+ 在 w/1, 2-DCE 界面上转移的 CV 图, 与 w/NB 界面上类似, 转移行为也表现为峰电流与加入 1, 2-DCE 相的 Triton X-100 浓度成正比, 与扫速的平方根 $v^{1/2}$ 成正比, 峰电位与扫速无关, 与 Triton X-100 的加入方式无关, 但与 w/NB 界面相比, Na^+ , K^+ 离子转移电位均正移, 离子转移电位与金属离子浓度的关系 $\Delta\phi_{pc} - pM$ 直线斜率约为 54—60 mV/pM, 这完全与前述讨论的机制符合. 图 5 为 Triton X-100 推动 Na^+ , K^+ 离子在 w/1, 2-DCE 界面上转移的 $\Delta\phi_{pc} - pM$ 图.

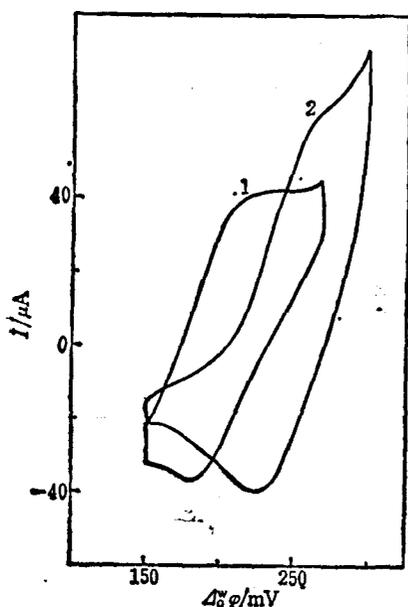


图 4 Triton X-100 推动 Na^+ , K^+ 在 w/1, 2-DCE 界面上转移的 CV 图
w: (1) 4×10^{-3} MKCl, (2) 4×10^{-3} M NaCl,
1, 2-DCE: 0.01 M TBATPB, 0.42 mM
Triton X-100 扫速 (mV/s): (1) 30; (2) 37.5

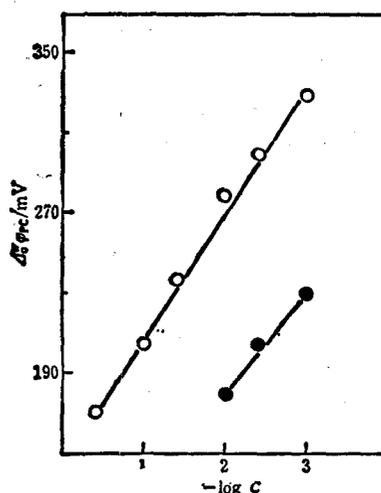
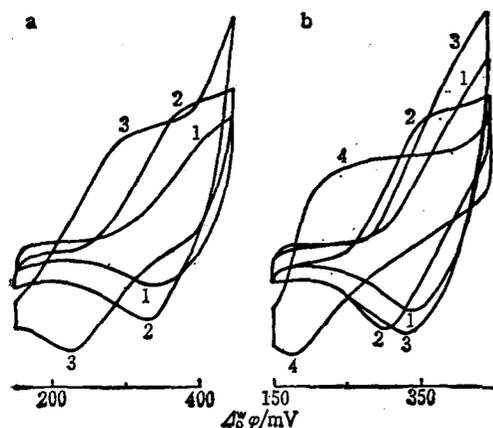


图 5 Triton X-100 推动 Na^+ , K^+ 在 w/1, 2-DCE 界面上转移的 $\Delta\phi_{pc} - pM$ 图
1, 2-DCE: 0.01 M TBATPB;
(○) Na^+ , (●) K^+



(a) w: (1) 10^{-2} M LiCl; (2) 10^{-3} M NaCl; (3) 10^{-3} M KCl;
NB: 0.01 M TBATPB, Triton X-100 浓度 (mM):
(1) 0.34; (2) 0.43; (3) 0.34; 扫速 30 mV/s
(b) w: (1) 0.01 M $MgSO_4$; (2) 0.01 M $CaCl_2$; (3) 0.01 M
 $ZnCl_2$; (4) 0.01 M $BaSO_4$;
NB: 0.01 M TBATPB; Triton X-100 浓度 (mM):
(1) 0.43; (2) 0.17; (3) 0.17; (4) 0.34; 扫速 30 mV/s

图 6 Triton X-100 推动碱金属离子和二价金属离子在 w/NB 界面上转移的 CV 图

Triton X-100 对各种金属离子在 L/L 界面上转移的 CV 行为 为了考察 Triton X-100 对各种金属离子推动转移过程的选择性, 我们测定了它在 w/NB 界面上对碱金属离子 Li^+ , Na^+ , K^+ , 二价金属离子 Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Zn^{++} 等的转移伏安行为. 它对所测金属离子均有不同程度的推动转移作用, 图 6 为 Triton X-100 推动各种离子转移的 CV 图. 转移峰电位次序由负向正对碱金属离子依次为 K^+ , Na^+ , Li^+ ; 对二价金属离子, 依次为 Ba^{++} , Ca^{++} , Zn^{++} , Mg^{++} . Triton X-100 对多种离子均有推动作用, 因而选择性不佳, 选择新的具有选择性的载体, 对于这类转移过程的研究和应用具有意义, 有关方面的工作正在进行中.

参 考 文 献

- [1] Koryta, J., *Electrochim. Acta*, **1979**, *24*, 293; **1984**, *29*, 445; **1988**, *33*, 189.
- [2] Koryta, J., *Ion-Selective Electrode Rev.*, **1983**, *5*, 131.
- [3] Vanysek, P.; Buck, R. P., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1984**, *163*, 1.
- [4] Vanysek, P.; Ruth, W.; Koryta, J., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1983**, *148*, 117.
- [5] Hofmanova, A.; Hung, L. Q.; Khalil, M.W., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1982**, *135*, 257
- [6] Wang, E. -K.; Sun, Z. -S., *Tr. Anal. Chem.*, **1988**, *7*, 99.
- [7] Yoshida, Z.; Freiser, H., *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *179*, 31.
- [8] Yoshida, Z.; Freiser, H.; *Inorganic Chem.*, Interfacial Electrochem., **1984**, *23*, 3931.
- [9] Homolka, D.; Wendt, H.; *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 1075.
- [10] Lin, S. -R.; Zhao, Z. -F.; Freiser, H., *J. Electroanal. Chem.*, Interfacial Electrochem., **1986**, *210*, 137.
- [11] Wang, E. -K.; Liu, Y. -Q., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1987**, *83*, 2993.
- [12] Sun, Z. -S.; Wang, E. -K., *Talanta*, **1988**, *35*, 673.
- [13] 汪尔康, 刘玉清, 孙志胜, 庞志成, 郭渡, 滕秀娟, 电分析化学, **1987**, *1*, 2.
- [14] Khan, A. S.; Chow, A., *Talanta*, **1983**, *30*, 173.
- [15] Herzyk, E.; Mine, S., *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, **1986**, *15*, 7.
- [16] Yoshida, Z.; Kihara, S., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1987**, *227*, 171.

Cyclic Voltammetric Study on the Transfer Mechanism of Alkali Metal Ions Across Liquid-Liquid Interface Facilitated by Triton X-100

Sun, Zhi-Sheng Wang, Er-Kang*

(Laboratory of Electroanalytical Chemistry Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

Abstract

The transfer behavior of alkali metal ions K^+ and Na^+ across the interfaces of water/nitrobenzene and water/1, 2-dichloroethane facilitated by Triton X-100 is investigated by cyclic voltammetry with four electrodes. The equations of interfacial half-wave potential derived in terms of the mechanism proposed is verified by the experimental data and consistent with the practical $\Delta\phi_p$ -pM curves.