

# 胶束增溶分光光度法 原理与应用

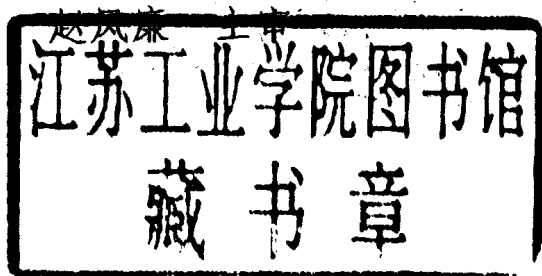
张秀媚 曹力 赵风廉 编著



哈尔滨工程大学出版社

# 胶束增溶分光光度法 原理与应用

张秀媚 曹 力 赵凤廉 编著



哈尔滨工程大学出版社

781128  
DU27/10  
(黑)新登字第9号

### 内 容 简 介

本书讨论了表面活性剂的物理化学性质,对胶束的形成进行了热力学分析,重点论述胶束增溶分光光度法原理与应用,指出提高胶束增溶分光光度法选择性的途径,介绍在胶束增溶分光光度法中常用的几类有机显色剂。

本书可作为分析化学、表面化学、配位化学、精细化工等专业师生及研究生的教学参考书,也可供工业分析、食品、医药、轻化工等方面的科技工作者参考。

表面活性剂增溶分光光度法原理与应用

张秀兰、方 超、赵凤康 编著

赵凤康 主编  
责任编辑 金 英

哈尔滨工程大学出版社出版发行

新华书店经销

哈尔滨工程大学印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 10.375 字数 224 千字

1995年3月第1版 1995年3月第1次印刷

印数:1~1000册

ISBN 7-81007-549-7

O·38 定价:8.00元

## 序

在我国,胶束增溶分光光度法的研究居世界领先水平。本书作者根据我国分析化学家们创造性的研究成果,结合她(他)们多年基础理论教学的体会及相关科研工作,编著了此书。据我所知,近十年来国内尚未见相近专著出版。本书对胶束增溶分光光度法的理论和实践进行了系统地总结,相信该书的问世能对这一领域的研究及该方法的应用起到积极作用。

本书内容涉及化学科学的各个分支及其它相关学科,反映了作者具有广博、坚实的理论基础,她(他)们在编著此书过程中态度严谨,付出了艰辛的劳动。

东北农业大学中心实验室主任 教授

都昌杰

1994年11月

## 前 言

表面活性剂应用于分析化学,始于1958年Chavanne等人用聚乙烯醇吡咯酮-镉试剂测定微量镉。三十多年来,该领域的发展颇为迅速,研究日渐深入。表面活性剂现已广泛地应用于分析化学的各个分支,包括吸光光度分析,发光分析,原子吸收光谱分析,核磁共振,电化学分析,色谱分析以及膜分离技术等。仅以International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 论文内容为例,1984年会议有关论文很少,时隔五年,1989年会议中,专门列了Analytical Chemistry Using Surfactants Symposium,可见表面活性剂在分析化学中的应用引起了国内外化学工作者的极大关注。

表面活性剂用于光度分析习称胶束增溶分光光度法,其研究尤为活跃。近年来,随着波谱技术、分子科学的发展与应用,促进了胶束增溶分光光度法机理的深入研究,取得了不少令人瞩目的研究成果,揭示了胶束溶液所具有的许多独特的性质:表面活性剂溶于水后,溶液的微环境发生了很大变化,增溶、聚集、区域化、有序化和定位反应物,可改变量子产率、降低激化能,改变离解常数,影响电子定向取代,改变化学反应途径和速度等。本书力求反映这一领域的前沿。

全书共十章,前七章为胶束增溶分光光度法的基础理论,论述表面活性剂分子结构特征及表面活性剂体系两种重要的基本性质,在此基础上,着力阐述胶束增溶分光光度法的机理。第八章试图将我国分析工作者在该领域所取得的前沿成

果反映出来,以不同形式共介绍 50 多种元素近 300 种最新方法,所引文献 90% 以上为近几年来国家自然科学基金资助项目的研究报告。最后两章就提高方法的选择性以及有机显色剂在胶束增溶分光光度法中的重要地位与应用进行了讨论。本书编撰融进了作者多年从事基础理论教学的知识积累和部分研究成果。书中列出了主要参考文献,可供读者进一步查阅,并对文献作者表示深切谢意。

东北农业大学都昌杰教授在百忙之中审阅了本书初稿,提出许多建设性意见,对本书编写给予了热情的鼓励,并对本书的学术水平和学术价值以及作者所付出的艰辛给予充分肯定。哈尔滨工程大学出版社和图书馆的领导和同志们对本书的出版和编撰给予了大力支持和帮助。对他(她)们以及对本书的问世给予过帮助的所有人表示最真挚的谢意。

张秀媚任本书主编,并撰写了本书第一章至第五章、第九章,曹力撰写了第七章、第八章的第三节及第四节、第十章,赵凤廉担任本书主审,同时撰写了第六章、第八章除第三、四节以外的各节及附录,并以专题文摘形式为各章提供了五百多篇参考文献。

由于本书内容涉及基础化学的各个学科,以及波谱学、量子化学、分子科学、化学计量学等理论,加之我们的水平和时间所限,书中错误或不足之处难免,恳请读者批评指正。

编著者

1994 年 10 月

# 目 录

|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| 第一章 表面活性剂的基本概念.....              | (1)  |
| 第一节 表面活性剂.....                   | (1)  |
| 第二节 表面活性剂分子结构特征.....             | (2)  |
| 第三节 表面活性剂的分类.....                | (4)  |
| 第二章 表面活性剂在溶液界面上的吸附 .....         | (19) |
| 第一节 表面活性剂在溶液界面上的吸附 .....         | (19) |
| 第二节 表面活性剂分子在两相界面上的<br>定向排列 ..... | (22) |
| 第三章 胶束 .....                     | (27) |
| 第一节 胶束形成及热力学分析 .....             | (27) |
| 第二节 胶束的结构 .....                  | (34) |
| 第三节 临界胶束浓度 .....                 | (41) |
| 第四章 胶束增溶分光光度法原理 .....            | (50) |
| 第一节 胶束增溶作用 .....                 | (50) |
| 第二节 增溶作用机理 .....                 | (52) |
| 第三节 影响增溶作用的因素 .....              | (56) |
| 第五章 离子表面活性剂增溶机理 .....            | (61) |
| 第一节 萃取模型 .....                   | (61) |
| 第二节 电荷胶束模型 .....                 | (72) |
| 第三节 电子跃迁理论 .....                 | (80) |
| 第四节 配位体-配位体相互作用理论.....           | (87) |

|     |                             |       |
|-----|-----------------------------|-------|
| 第五节 | 各种理论的评价 .....               | (91)  |
| 第六章 | 非离子表面活性剂增溶机理 .....          | (93)  |
| 第一节 | 非离子表面活性剂优异性能 .....          | (94)  |
| 第二节 | 非离子表面活性剂胶束增溶模型 .....        | (95)  |
| 第三节 | 非离子表面活性剂增敏作用 .....          | (103) |
| 第七章 | 混合表面活性剂增溶机理 .....           | (113) |
| 第一节 | 混合显色体系分析特性 .....            | (113) |
| 第二节 | 选择混配体系的原则 .....             | (114) |
| 第三节 | 混合表面活性剂协同增敏作用 .....         | (117) |
| 第四节 | 水溶性大分子化合物在光度法中<br>的应用 ..... | (122) |
| 第八章 | 元素胶束增溶分光光度法 .....           | (129) |
| 第一节 | 铜副族和锌副族 .....               | (130) |
| 第二节 | 铁系元素 .....                  | (148) |
| 第三节 | 铂系元素 .....                  | (158) |
| 第四节 | 铬副族 .....                   | (165) |
| 第五节 | 钒副族和钛副族 .....               | (173) |
| 第六节 | 硼族元素 .....                  | (185) |
| 第七节 | 碳族元素 .....                  | (193) |
| 第八节 | 氮族元素 .....                  | (203) |
| 第九节 | 稀土元素 .....                  | (212) |
| 第十节 | 其它元素 .....                  | (216) |
| 第九章 | 提高胶束增溶光度法选择性的途径 .....       | (234) |
| 第一节 | 化学方法 .....                  | (234) |
| 第二节 | 化学计量学的应用 .....              | (239) |
| 第十章 | 胶束增溶光度法中典型的有机显色剂 .....      | (262) |



|     |                      |       |
|-----|----------------------|-------|
| 第一节 | 有机显色剂的重要地位及发展·····   | (262) |
| 第二节 | 偶氮试剂·····            | (267) |
| 第三节 | 荧光酮试剂·····           | (280) |
| 第四节 | 三苯甲烷类染料·····         | (290) |
| 第五节 | 卟啉类试剂·····           | (301) |
| 附录  | 表面活性剂和显色剂英文缩写符号····· | (308) |

# 第一章 表面活性剂基本概念

某些物质的水溶液,甚至在其浓度很低时,也能使溶剂表面物理化学性质,如表面张力、电导率、渗透压等发生很大改变。若仅看表面张力的变化,则有些物质的水溶液表面张力升高,另一些物质的水溶液表面张力降低。前者被称为非表面活性剂,后者即为本书讨论的对象—表面活性剂。

## 第一节 表面活性剂

物质水溶液的表面张力与浓度的关系大致可分为三种类型<sup>(1)</sup>,如图 1-1 所示。

第一种类型是溶液的表面张力随浓度增大稍有增加(曲线 1),如无机盐、不挥发性的酸、碱以及多羟基有机物的水溶液。

第二种类型是溶液的表面张力随浓度增大而逐渐下降(曲线 2),大部分的醇、醛、酸的水溶液具有这种性质。

第三种类型溶液的表面张力在溶液很稀时急剧下降,降至一定程度后基本不变,甚至有时可能出现最低值(图中虚线所示)。

能使溶液的表面张力降低的物质,都可称之为表面活性剂。物质所具有的这种性质称为表面活性。上述第二、三类物

质则为表面活性剂，第一类物质则为非表面活性剂。但第二、三类物质在溶液中的状态又有根本区别：第三类物质在溶液中可形成“胶束”，而第二类物质则不能。所以习惯仅称第三类物质为表面活性剂。

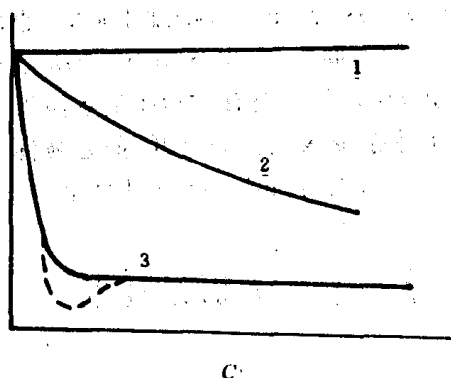


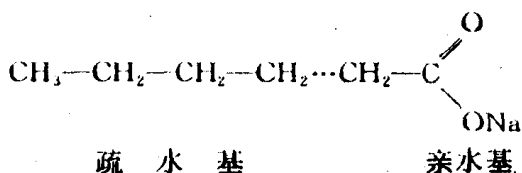
图 1-1 表面张力与溶液浓度的关系

## 第二节 表面活性剂分子结构特征

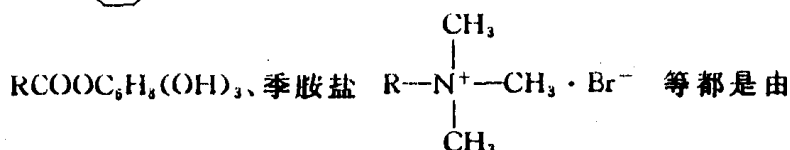
表面活性剂分子结构都有一共同特点，分子都是由非极性的疏水基（或亲油基）和极性的亲水基（或疏油基）两部分组成，且两种基团分处于分子的两端，一般形成不对称的结构。

亲水基多为羧基、硫酸基、磺酸基、胺基、季胺基、羰基等，疏水基则多为长链烷基和芳烃，以羧酸盐  $C_nH_{2n+1}COONa$  为

例:



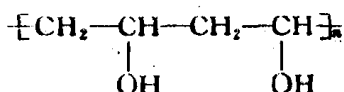
其它如硫酸酯盐  $\text{ROSO}_3\text{Na}$ 、烷基苯磺酸盐



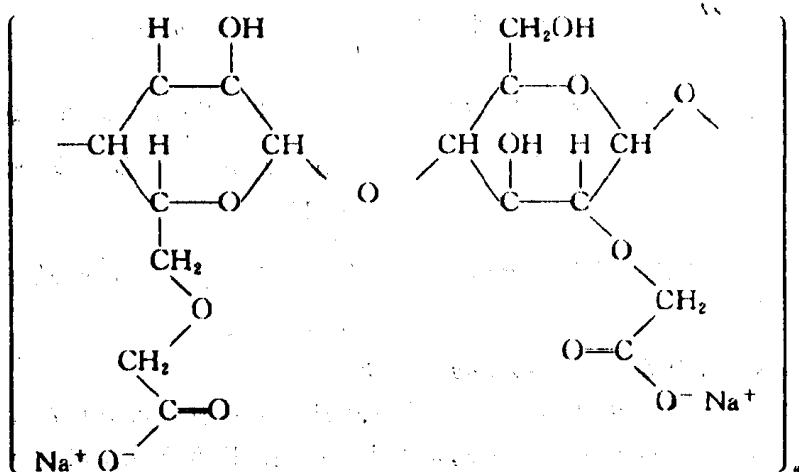
亲水基和亲油基所构成的两亲分子。

分子结构的这一特征,使得此种分子具有一部分可溶于水而另一部容易自水中逃离的双重性质。因而在水溶液体系中(包括表面)此种分子相对于水采取独特的排列,并形成一定的组织结构,使得表面活性剂体系表现出两种重要的基本性质,即溶液表面的吸附与溶液内部的胶束形成(将在后面详细讨论)。

还应指出,并非所有的表面活性剂分子中都具有明显的两亲部分,例如水溶性大分子化合物聚乙烯醇



和羧甲基纤维素等，它们的亲油基很小，或分散于亲水基之间，但仍有一定的表面活性。且这类表面活性剂较其它类型的表面活性剂更具优异的分析特性。



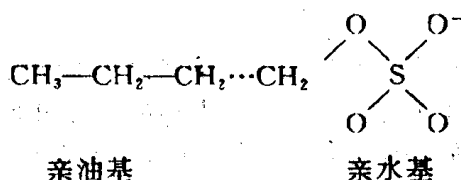
### 第三节 表面活性剂的分类

表面活性剂的分类方法很多，可按亲水基团的性质也可按疏水基团的性质分类。因亲水基的种类和结构的变化对表面活性剂性质的影响远较亲油基大，因此表面活性剂一般以亲水基的结构为依据来分离。

按这种分类方法表面活性剂可分为离子型和非离子型两大类。离子型表面活性剂在水中电离,形成带正电荷或带负电荷的疏水基,前者称为阳离子表面活性剂,后者称为阴离子表面活性剂,非离子表面活性剂在水中不电离。在分子中同时存在阳离子和阴离子基团者称为两性表面活性剂。随着表面活性剂的广泛应用,特殊的表面活性剂,如水溶性大分子化合物、高分子电解质、含氟表面活性剂及混合表面活性剂等不断出现,很难按其离子性与非离子性划分。

### 一、阴离子表面活性剂

阴离子表面活性剂常为含有长链的烷烃和芳烃取代基的羧酸、硫酸、磺酸、磷酸等盐类。十二烷基硫酸钠是这类表面活性剂的典型代表,分子结构中的表面活性基团是带有负电荷的阴离子,亲油基为十二烷基,亲水基为 $-\text{SO}_4^-$ 。



表面张力最低值为  $23 \times 10^{-5} \text{N/cm}$ , 见图 1-2。

十二烷基硫酸钠在光度分析中的应用极为广泛,既可单独应用于分析体系,又可与其它类型表面活性剂组成混合表面活性剂。其具有优异的表面活性,如增溶性、增稳性、增敏性等。

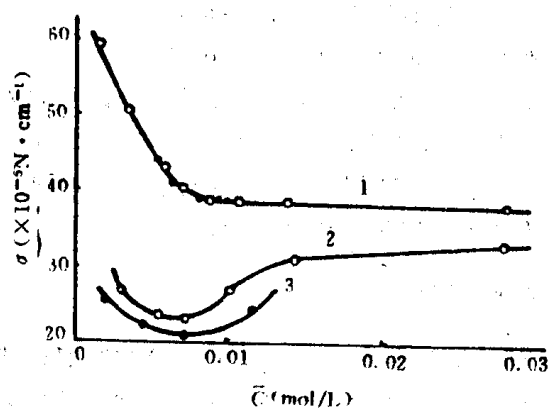
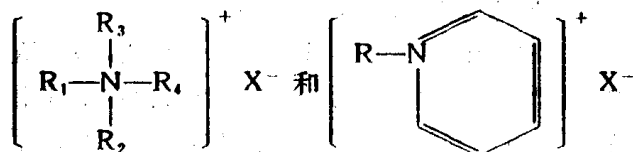


图 1-2 十二烷基硫酸钠溶液的表面张力

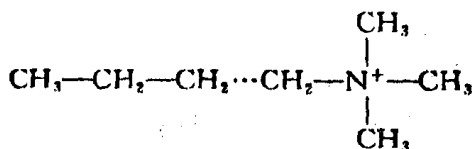
## 二、阳离子表面活性剂

常用的阳离子表面活性剂为季胺盐和吡啶盐，它们在碱性和酸性溶液中都能溶解为带正电荷的长链阳离子，即为该类表面活性剂的表面活性基，同时还有一个小的不带表面活性的卤素离子，通式为



式中R基一般只有1个是碳氢长链,其余的R——一般为甲基或乙基,或其中一个是苄基。

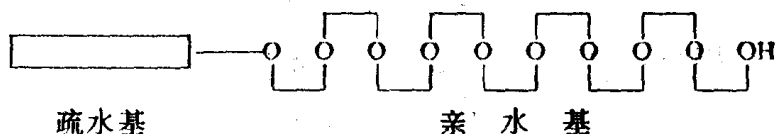
溴化十六烷基三甲铵是最常用的阳离子表面活性剂,它在水溶液中离解成有机铵离子和溴离子。具有表面活性的有机铵离子,长链烷基一端是不带电荷的疏水基,在靠近氮原子一端带正电荷,是亲水基:



溶液表面张力  $34 \times 10^{-3} \text{N/cm}$ 。

### 三、非离子表面活性剂

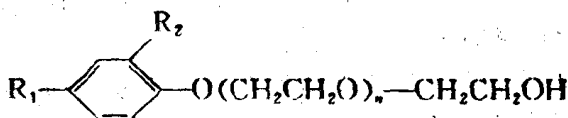
非离子表面活性剂在溶液中不电离,分子一端是疏水的长链烷基,另一端是亲水的羟基和醚基,分子结构模型:



常用的非离子表面活性剂有聚氧乙烯型和多元醇型。

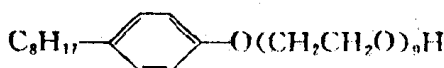
#### 1. 聚氧乙烯型非离子表面活性剂

如OP乳化剂, Triton X-100等,结构式分别为





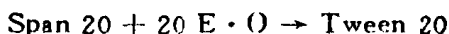
$R_1$  为 9~10 个碳的烷基,  $R_2$  为 H 或  $R_1$ ,  $n=10\sim12$ 。



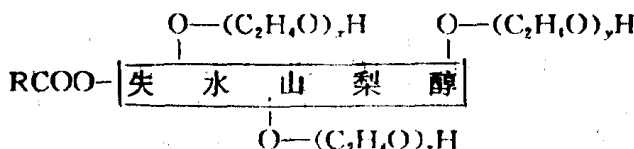
分子中的亲水基为  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ 。

## 2. 多元醇型非离子表面活性剂

如吐温类表面活性剂,是由失水山梨醇脂肪酸酯加入环氧乙烷与未酯化的羟基缩合而成聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯。如吐温 20 为失水山梨醇月桂酸单酯与环氧乙烷的加成物,即



结构式为



分子中的亲水基为聚氧乙烯基。

非离子表面活性剂结构上的特点决定了其在某些方面优于离子表面活性剂:

(1) 由于在溶液中不是离子状态,所以稳定性高,不易受无机盐及酸、碱的影响。

(2) 非离子表面活性剂的临界胶束浓度(后面将详细讨论)较离子表面活性剂小得多,如 Triton X-100 的临界胶束