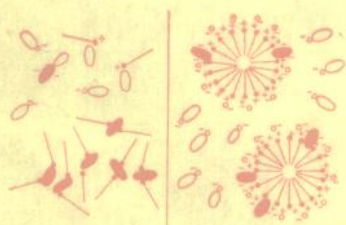


胶束增溶分光光度法 反应机理的探讨

郑 用 熙



地质出版社

胶束增溶分光光度法

反应机理的探讨

郑用熙

地质出版社

胶束增溶分光光度法反应机理的探讨

郑用熙

*

地质部书刊编辑室编辑

地质出版社出版

(北京西四)

地质印刷厂印刷

(北京安德路47号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本: $850 \times 1168^{1/32}$ 印张: 6.75 15K插页一个 字数: 181,000

1980年3月北京第一版·1980年3月北京第一次印刷

印数1—2,740册·定价0.90元

统一书号: 15038·新479

序 言

胶束增溶分光光度法是 60 年代后期才发展起来的一类新型的光度分析法。由于该法具有很高的灵敏度，故十多年来发展得相当快。我国自 1973 年 10 月全国岩矿分析经验交流会（贵阳）以来，也对该法进行了不少研究工作。

该法是利用表面活性剂对金属离子-有机试剂显色反应的敏化作用，提高了光度分析的灵敏度。关于这类反应的反应机理，是目前国际学术界正在探讨、争论的问题，至今尚无定论。本书通过总结评介，力求客观地、全面地、忠实地介绍各派学说，同时也根据实践提出自己的看法和见解。

为了便于大家更直接的了解各派学者对这个问题的观点，本书在译文部分，将各学派有关的论文，选择其最主要的，全文译出。

本书附录分两部分：

1. 因本书正文部分曾多次重新探讨了“胶束增溶分光光度法”一文中的观点，为了便于参考，将该文作为附录刊出。
2. 直到 1978 年秋为止的胶束增溶分光光度法的文献目录集，按发表年代为序。

本书在写作过程中，得到赵国玺同志的热心帮助，谨致衷心的感谢。

由于本人才疏学浅，加上自己的倾向性，在介绍各派学说时难免有偏爱，特别是那些评论，不当之处实所难免。希望广大读者给予批评指正，万分感激。

郑用熙 1978.12.12

35092

目 录

胶束增溶分光光度法反应机理的探讨·····	1
一、近年来在增溶光度法反应机理方面的新进展·····	2
二、拟均相萃取模型·····	3
三、电荷集合体电场吸附模型·····	12
四、Саввин 学派的观点·····	19
五、对上述几种说法的评论·····	21
参考文献·····	31
译文部分·····	33
J. E. Chester, R. M. Dagnall, T. S. West, 三 元络合物的分析应用-VIII——一种改进了的 为 分 光光度测铝用的试剂体系·····	34
B. W. Bailey, J. E. Chester, R. M. Dagnall, T. S. West, 三元络合物的分析应用-VII—— 敏化了的金属-螯合物体系的生成模式的阐明和 钼及锑的测定·····	42
Р. К. Чернова, Л. Н. Харламова, В. В. Бе- лоусова, Е. Г. Кулапина, Е. Г. Сумина; 某些元素和邻苯二酚紫及氯化十六烷基吡啶的异 配位络合物·····	57
С. Б. Саввин, Р. К. Чернова, В. В. Белоусо ва, Л. К. Сухова, С. Н. Штыков; 阳离子 表面活性剂在有机试剂-金属离子-表面活性剂 体系中的反应机理·····	67
西田宏: 三元络合物——阳离子表面活性剂在分光 光度法中的应用·····	80

小原人司：在电荷集合体近傍高次络合物形成反 应的机理·····	95
四ッ柳隆夫，星野仁：PAR 的新利用法·····	109
西田宏，西田妙子、佐藤耕二：用铬天青 S-Zeph 分光光度测定铝时阴离子的影响·····	130
西田宏，西田妙子：在有机溶剂-水混合溶液中 用铬天青 S 分光光度测定铜·····	141
小原人司：荷电胶束界面上生成高次络合物的有 机溶剂效应·····	146
西田宏：用铬天青 S 与聚氧乙烯十二烷基胺分光 光度测定铍时阴离子的影响·····	154
附录	
I、胶束增溶分光光度法·····	162
II、胶束增溶分光光度法文献目录集·····	187

胶束增溶分光光度法

反应机理的探讨

郑用熙

五年前,我曾就水溶液中表面活性剂对分光光度反应的敏化作用(或叫增感作用)问题,及其在分析化学中的应用,写过一篇评介^[1],将这类方法杜撰了一个名字叫“胶束增溶分光光度法”(以下简称为‘增溶光度法’),并在归纳文献数据的基础上,提出了一个假设,认为:敏化的机理,即表面活性剂能使分光光度反应的摩尔吸光系数 ϵ 增大的原因,主要是由于:在阳离子表面活性剂胶束“界面”电场作用下,金属离子与显色试剂生成了高次络合物,使显色化合物分子的有效吸光截面积增大,才使反应的 ϵ 值增大,从而使增溶光度法通常成为测定各相应金属元素的最灵敏的分光光度方法^[1]。

在资料^[1]发表前后,无论我国国内及国外,增溶光度法的发展都是相当快的。具体表现在有关这方面的文献数目的增长上:最近这五年比起以前的十几年,文献数量几乎是成倍地增长。从文献内容看,不但在实际应用方面,该法能测定的元素的范围扩大了,而且在反应机理方面,也比资料^[1]所介绍的要深入得多了。

但是,今年(1978年)以来,苏联 Саввин (沙文) 学派却提出了另一种新看法^[2]。他们认为:阳离子表面活性剂在有机试剂-金属离子-表面活性剂体系中的反应机理,主要的由于单个的一些表面活性剂分子在起作用,而与胶束无关,从而也与胶束增溶作用无关。这样,他们就从根本上否定了资料^[1]所介绍的各种观点。

“真理的标准只能是社会的实践^[3]”。我认为,根据在实验工作中的一些亲身体会,同时也引证别人的工作,对 Саввин 学派的说法,提出自己的意见,进行辩论,对于深化认识是会有帮助的。

一、近年来在增溶光度法反应机理方面的新进展

近五年来,在有关增溶光度法反应机理方面,进展是相当快的。理论的深化,看来似乎是循着三条途径进行的:

(1) 把表面活性剂的胶束增溶作用和有机溶剂萃取作用进行类比,认为胶束增溶作用是一种拟均相萃取作用。这里的所谓“拟均相”,是指含有胶束的水溶液,在表观上是均匀的,但实际上胶束和水溶液之间存在着差别,所以是“虚拟的均相—拟均相”。西田宏在这方面做的工作似乎比较多些^[5]。他们比较侧重于用萃取平衡及萃取平衡常数(热力学观点)来解释增溶光度法的一些现象。

(2) 从离子型表面活性剂胶束“界面*”电场的作用出发,并且比较侧重于从络合物形成反应的速度方面(动力学观点)来探讨增溶光度法的反应机理。看来,小原人司是这一派的代表^[6]。

(3) Саввин学派的观点^[2],认为:1. 对光度反应起敏化作用的是单个的阳离子表面活性剂的一些分子,而不是由于表面活性剂的胶束在起作用。

显然,第(1)和第(2)两种观点是互相补充、互相促进的,因为它们有共同的基础——是胶束在起作用。而第(3)种观

* 按照表面化学的说法,表面活性剂胶束水溶液,在热力学上是稳定体系,因此,含有胶束的水溶液仍然是真溶液。在这一点上,胶束水溶液类似于球蛋白水溶液。所以,胶束和水分界的地方,并不是真正意义上的界面,是打引号的“界面”。

点则是(1)、(2)的反对派。以下就我现在对这些说法的认识和理解,依次介绍它们。介绍时将力求客观,力求忠实反映原作者的本意,不予歪曲。但由于我自己有倾向性,在介绍中难免有偏爱,或夹杂进去一些评论,这是要请读者鉴谅的。至于这些评论是否恰当?我的看法是否有道理?我迫切希望读者给予批评指正。此外由于我水平有限,可能介绍得不全面,也许还会出现把人家本来是正确的观点,因理解不当而介绍错了的情况。如果这样,那是我的过错。也希望读者能严肃指出。

二、拟均相萃取模型

西田宏关于增溶光度法的拟均相萃取模型^[5],主要由两部分构成:

甲、阳离子表面活性剂与配位体的反应。

乙、胶束“界面”络合物的生成。

现分述如下。

甲、阳离子表面活性剂与配位体的反应

将阳离子表面活性剂 Q^+Cl^- 加入到含配位体离子的水溶液中,最初因生成离子对而产生沉淀,如继续加入 Q^+Cl^- ,则沉淀溶解成为看上去均匀的透明溶液。这是因为,当 Q^+Cl^- 在某一浓度以上时,分子间相互聚集而形成胶束,离子对沉淀被溶解而包容在胶束中。人们把这种现象叫作胶束增溶。若以模型展示增溶的情况,则如图1那样。因此,可以把阳离子表面活性剂的胶束看作是在水溶液中均匀分散的、具有正电荷的一种有机溶剂微粒。所以,如果广义地理解“萃取”,就可以把离子对沉淀被胶束增溶(即离子对被包容在胶束中,或离子对被吸附在胶束“界面”上),认为是离子对被“萃取”进入胶束。

还有一类应用表面活性剂的方法,是用适当的有机溶剂把离子对从水相萃取到有机相中,然后进行分光光度测定。这种萃取光度法是经典意义上的(或狭义的)萃取作用。基本的模型示于

图 2^[10]。由图 2 可见,这两种方法,从本质上说,都可以看作是离子缔合物的萃取反应。所以,有机溶剂萃取体系和胶束增溶体系的反应机理,可以同样处理。

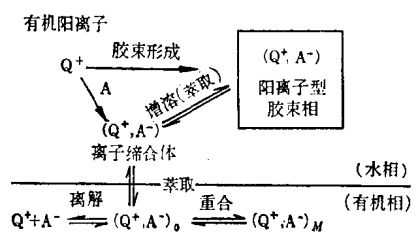
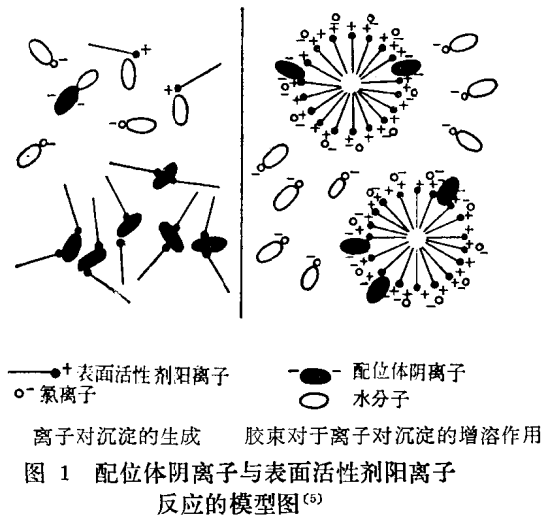
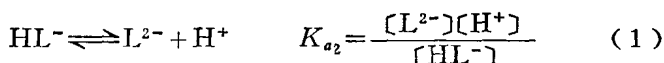


图 2 用阳离子表面活性剂萃取阴离子

现在来看一下用阳离子表面活性剂萃取配位体 H_2L 的反应。
 假设在给定的 pH 范围内,配位体在水溶液中,是以 HL^- 及 L^{2-} 两种型体存在,而其分子型体 H_2L 极少,可忽略不计。

则



这里 K_{a_2} 是配位体的第二级酸离解常数。设 $\frac{1}{\alpha_1}$ 和 $\frac{1}{\alpha_2}$ 各为水相中 HL^- 和 L^{2-} 的克分子分数，即

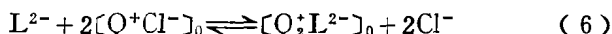
$$\frac{[\text{HL}^-]}{[\text{HL}^-] + [\text{L}^{2-}]} = \frac{1}{\alpha_1} \quad (2)$$

$$\frac{[\text{L}^{2-}]}{[\text{HL}^-] + [\text{L}^{2-}]} = \frac{1}{\alpha_2} \quad (3)$$

将 (2), (3) 两式代入 (1) 式可得

$$\frac{[\text{H}^+]}{K_{a_2}} = \frac{[\text{HL}^-]}{[\text{L}^{2-}]} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \quad (4)$$

阳离子表面活性剂 (Q^+Cl^-) 萃取配位体的反应式为式 (5) 及式 (6),



脚注 0, 表示存在于有机相中或荷电胶束“界面”上的适当的化合物。没有脚注的表示在水相中的化合物。则 Q^+Cl^- 胶束对 HL^- 和 L^{2-} 的萃取常数 (K^{e*}) 各可用式 (7) 及式 (8) 表示:

$$K_1^{e*} = \frac{[\text{HL}^-]_0[\text{Cl}^-]}{[\text{HL}^-][\text{Cl}^-]_0} \quad \text{或} \quad [\text{HL}^-]_0 = \frac{K_1^{e*}[\text{HL}^-][\text{Cl}^-]_0}{[\text{Cl}^-]} \quad (7)$$

$$K_2^{e*} = \frac{[\text{L}^{2-}]_0[\text{Cl}^-]^2}{[\text{L}^{2-}][\text{Cl}^-]_0^2} \quad \text{或} \quad [\text{L}^{2-}]_0 = \frac{K_2^{e*}[\text{L}^{2-}][\text{Cl}^-]_0^2}{[\text{Cl}^-]^2} \quad (8)$$

在式 (7) 及式 (8) 中不列入 $[\text{Q}^+]_0$ 的原因是: 可以把阳离子表面活性剂看作是阴离子交换剂, Q^+ 在反应前后无变化。

配位体在有机相 (或胶束“界面”) 及水相的分配比, 可用式 (9) 给出:

$$D = \frac{\text{有机相中配位体总浓度}}{\text{水相中配位体总浓度}} = \frac{[\text{HL}^-]_0 + [\text{L}^{2-}]_0}{[\text{HL}^-] + [\text{L}^{2-}]}$$

$$= \frac{[\text{HL}^-]_0}{[\text{HL}^-] + [\text{L}^{2-}]} + \frac{[\text{L}^{2-}]_0}{[\text{HL}^-] + [\text{L}^{2-}]}$$

将式 (7)、(8) 及式 (2)、(3) 代入,

$$D = \frac{K_1^{\epsilon*}[\text{Cl}^-]_0}{[\text{Cl}^-]} \cdot \frac{[\text{HL}^-]}{\{[\text{HL}^-] + [\text{L}^{2-}]\}} + \frac{K_2^{\epsilon*}[\text{Cl}^-]_0^2}{[\text{Cl}^-]^2} \cdot \frac{[\text{L}^{2-}]}{\{[\text{HL}^-] + [\text{L}^{2-}]\}}$$

亦即

$$D = \frac{K_1^{\epsilon*}[\text{Cl}^-]_0}{[\text{Cl}^-]\alpha_1} + \frac{K_2^{\epsilon*}[\text{Cl}^-]_0^2}{[\text{Cl}^-]^2\alpha_2} \quad (9)$$

而有机相或胶束“界面”的该配位体的这两种型体的浓度比, 可根据式 (7)、(8) 及式 (4) 而由式 (10) 给出:

$$\frac{[\text{HL}^-]_0}{[\text{L}^{2-}]_0} = \frac{K_1^{\epsilon*}[\text{HL}^-][\text{Cl}^-]_0/[\text{Cl}^-]}{K_2^{\epsilon*}[\text{L}^{2-}][\text{Cl}^-]_0^2/[\text{Cl}^-]^2} = \frac{K_1^{\epsilon*}[\text{Cl}^-]}{K_2^{\epsilon*}[\text{Cl}^-]_0} \cdot \frac{[\text{HL}^-]}{[\text{L}^{2-}]}$$

$$\text{即} \quad \frac{[\text{HL}^-]_0}{[\text{L}^{2-}]_0} = \frac{K_1^{\epsilon*}[\text{Cl}^-]\alpha_2}{K_2^{\epsilon*}[\text{Cl}^-]_0\alpha_1} = \frac{K_1^{\epsilon*}[\text{Cl}^-][\text{H}^+]}{K_2^{\epsilon*}[\text{Cl}^-]_0K_{a2}} \quad (10)$$

由式 (10) 可得:

$$\frac{[\text{L}^{2-}]_0[\text{H}^+]}{[\text{HL}^-]_0} = \frac{K_2^{\epsilon*}[\text{Cl}^-]_0K_{a2}}{K_1^{\epsilon*}[\text{Cl}^-]} = K'_{a2} \quad (11)$$

K'_{a2} 是阳离子表面活性剂存在下, 配位体的表观酸离解常数^[7]。用分光光度法很容易求得 K'_{a2} 的值。这是由于胶束体系的存在, 配位体基本上都已萃取入胶束, (或者说, 配位体基本上都被吸附到胶束的“界面”上), 水相中配位体的浓度是很小的, 其吸光度差不多可忽略。

作为例子, 在表 1 中列出铬天青 S(CAS) 的酸离解常数和表观酸离解常数的测定结果。根据资料^[8], 铬天青 S 的酸离解顺序如下:

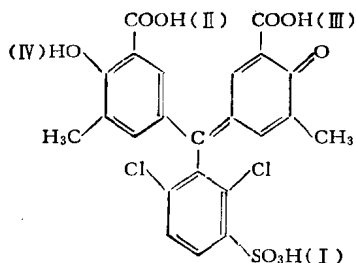


图 3 铬天青 S 酸离解顺序图

表 1 铬天青 S 的酸离解常数与阳离子表面活性剂存在下的表现酸离解常数

酸离解常数 ⁽³⁾	表现酸离解常数	
	胶束增溶	有机溶剂萃取
	$5.4 \times 10^{-3} M$ Zeph*溶液 ⁽⁵⁾	$0.1 M$ Capriquat**溶液萃取
$pK_{a_2} = 2.25$	$pK'_{a_2} = 0.5$	$pK'_{a_2} = 0.3$
$pK_{a_3} = 4.9$	$pK'_{a_3} = 5.5$	$pK'_{a_3} = 7.1$
$pK_{a_4} = 11.8$	$pK'_{a_4} = 12.9$	$pK'_{a_4} = 13$

* Zeph 代表氯化十四烷基二甲基苄基铵

** Capriquat 代表氯化三辛基甲基铵，配成 1,2-二氯乙烷溶液，进行萃取。

表 2 用氯化三辛基甲基铵-二氯乙烷溶液萃取铬天青 S 时，各级萃取常数的测定结果

配位体	萃 取 常 数			
	K_1^{ex}	K_2^{ex}	K_3^{ex}	K_4^{ex}
铬天青 S	约 1×10^9	2×10^{10}	1×10^8	$< 1 \times 10^3$

表 2 列出用氯化三辛基甲基铵 (Capriquat) 的二氯乙烷溶液萃取水相中铬天青 S 的萃取常数的测定结果。

在[胶束-配位体]体系中，因[Cl⁻]。不知道，故不能进行萃取常数的测定。

由式 (11)、表 1 及表 2 的结果, 可以认为, 由于阳离子表面活性剂的存在, (不论在 Zeph 胶束增溶的情况下, 还是在氯化三辛基甲基铵-二氯乙烷萃取的条件下), 引起的对铬天青 S 第二级酸离解的促进 ($K'_{a_2} \gg K_{a_2}$), 是因为 $K_1^{*} < K_2^{*}$ 的结果。对三级和四级酸离解的抑制, 各是因为 $K_3^{*} > K_4^{*}$, $K_5^{*} > K_6^{*}$ 所致。这和资料^[1]所指出的情形是一致的, 即: 在大多数场合, 当阳离子表面活性剂存在时, 可看到促进配位体酸离解的现象。

其次, 由式 (11) 可知, 表观酸离解常数随着水溶液中 $[Cl^-]$ 的增大而减小^[7]。现以铬天青 S 为例将其情况示于表 3。

第三, 由式 (11) 可知, 表观酸离解常数应随有机相中 $[Cl^-]$ 的增大而增大。在表 4 中示出阳离子表面活性剂浓度对铬天青 S 表观酸离解常数的影响。在溶剂萃取的场合, 经常设 $[Q^+]_0 = [Cl^-]_0$, 故将 (11) 式应用于溶剂萃取时, 可以用 $[Q^+]_0$ 代表 $[Cl^-]_0$, 而表 4 中的数据表明, 表观酸离解常数果真是随着氯化三辛基甲基铵的浓度的增大而增大。但在 Zeph 胶束体系中, 即使 Zeph 浓

表 3 氯离子浓度对铬天青 S 表观酸离解常数 (pK'_{a_3}) 的影响

氯离子浓度 $[Cl^-]$, (M)	1×10^{-2}	3×10^{-2}	1×10^{-1}	2×10^{-1}
$5.4 \times 10^{-3} M$ Zeph 水溶液 ^[7]	4.5	4.9	5.5	5.7
0.1 M 氯化三辛基甲基铵—二氯乙烷溶液萃取	6.0	6.0	7.1	7.4

表 4 阳离子表面活性剂浓度对铬天青 S 表观酸离解常数 (pK'_{a_3}) 的影响

表面活性剂浓度, (M)	1×10^{-4}	1×10^{-3}	1×10^{-2}	1×10^{-1}
Zeph 水溶液	6.0	5.5	5.5	/
氯化三辛基甲基铵—二氯乙烷溶液萃取	10.3	9.1	8.2	7.1

注: $[Cl^-]$ 都是 0.10 M, 25℃。

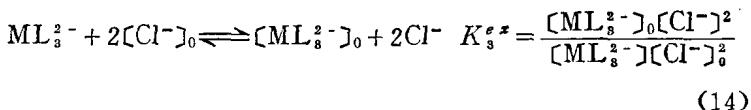
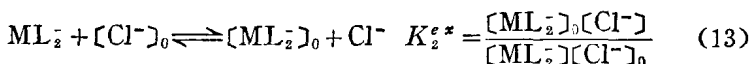
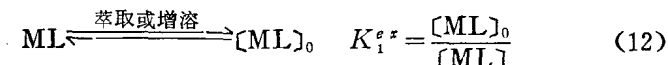
度增大,其表观酸离解常数的值几乎不变。这说明,因为水相中 $[Cl^-]_0 = 0.10M$, 保持不变, 所以即使胶束量增大, 在其“界面”的 $[Cl^-]_i$ 几乎还是一定的。根据西田宏的推断, Zeph “界面”的 $[Cl^-]_i$ 约相当于几个 M 浓度的氯离子溶液^[6]。

以上就是用同一的萃取平衡原理来探讨有机溶剂萃取体系和胶束增溶体系的反应机理。只是在溶剂萃取的场合, 经常设 $[Q^+]_0 = [Cl^-]_0$; 而在胶束体系中, 必须以 $[Q^+]_0 > [Cl^-]_0$ 来考察反应。由上述实验数据和理论推导的结论, 彼此印证得相当好这点看来, 应该说, 拟均相萃取模型是相当有说服力的。

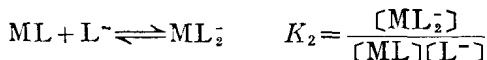
乙、胶束“界面”络合物的生成

为了简单起见, 我们看一下在表面活性剂存在下, 金属离子 M^+ 与配位体 HL 反应, 逐次生成络合物 ML , ML_2 和 ML_3^{2-} , 形成胶束和离子缔合物, 并被增溶时的反应平衡。在反应中, 胶束仍作为在水相中均匀分散的荷电溶剂微粒或阴离子交换剂微粒处理。

因 ML 不带电荷, 故不发生阴离子交换反应。而 ML_2 和 ML_3^{2-} 各按式 (13) 和式 (14) 形成离子缔合物 (离子对) 而被增溶。



这些络合物在胶束“界面”的浓度比, 由式 (15) 和式 (16) 给出。 $K_1^{e,s}$, $K_2^{e,s}$, $K_3^{e,s}$ 各为 ML , ML_2 和 ML_3^{2-} 的萃取常数。 K_2 和 K_3 各为 ML_2 和 ML_3^{2-} 的逐级络合形成常数。





设 $[\text{L}]_0$ 为达平衡时配位体在水相中的总浓度，而 α_H 为与配位体 $[\text{L}^-]$ 浓度有关的副反应系数，其定义为：

$$\frac{1}{\alpha_H} = \frac{[\text{L}^-]}{[\text{L}]_0} \quad \text{或} \quad \alpha_H = \frac{[\text{L}]_0}{[\text{L}^-]}$$

则

$$\begin{aligned} \frac{[\text{ML}]_0}{[\text{ML}_2^-]_0} &= \frac{K_1^{e*}[\text{ML}]}{K_2^{e*}[\text{Cl}^-]_0[\text{ML}_2^-]} \\ &= \frac{K_1^{e*}[\text{Cl}^-]}{K_2^{e*}[\text{Cl}^-]_0} \cdot \frac{1}{K_2[\text{L}^-]} = \frac{K_1^{e*}[\text{Cl}^-]\alpha_H}{K_2^{e*}[\text{Cl}^-]_0 K_2[\text{L}]_0} \quad (15) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{[\text{ML}_2^-]_0}{[\text{ML}_3^{2-}]_0} &= \frac{K_2^{e*}[\text{ML}_2^-][\text{Cl}^-]_0/[\text{Cl}^-]}{K_3^{e*}[\text{ML}_3^{2-}][\text{Cl}^-]_0^2/[\text{Cl}^-]^2} \\ &= \frac{K_2^{e*}[\text{Cl}^-]}{K_3^{e*}[\text{Cl}^-]_0} \cdot \frac{1}{K_3[\text{L}^-]} = \frac{K_2^{e*}[\text{Cl}^-]\alpha_H}{K_3^{e*}[\text{Cl}^-]_0 K_3[\text{L}]_0} \quad (16) \end{aligned}$$

在这种情况下，认为络合物萃取常数的值与其负电荷数和结构有关。在离子对络合物溶剂萃取的场合，其电荷数越大越易被萃取^[11]。因此，在这儿所举的例子中，因 ML 无电荷，故 K_1^{e*} 值小，有 $K_1^{e*} \ll K_2^{e*} < K_3^{e*}$ 的关系。图 4 是假设式 (15) 和式 (16) 中， $[\text{Cl}^-] = 0.10\text{M}$ ， $[\text{L}]_0 = 10^{-7}\text{M}$ ， $\alpha_H = 1$ ， $K_2 = 10^7$ ， $K_3 = 10^8$ ， $\frac{K_1^{e*}}{K_2^{e*}} = 10^{-4}$ ， $\frac{K_2^{e*}}{K_3^{e*}} = 10^{-1}$ 时计算在胶束“界面”上形成的络合物

诸型体的浓度比与 $[\text{Cl}^-]_0$ 的关系的结果。如图 4 中所见的那样，在含有络合物和配位体的溶液中，加入阳离子表面活性剂，并逐渐增加其浓度时，随着浓度的增加，逐渐由低次络合物生成高次络合物。在吸收曲线上，高次络合物的形成会增大金属络合物的吸光度，而同时配位体的吸光度则降低^[9]。而且，当阳离子表面活性剂浓度相对于络合物和配位体浓度十分大时，如上节(甲)所述那样，因为 $[\text{Cl}^-]_0$ 几乎为一定，其浓度达几个 M 以上，故由图 4 可知，容易生成高次络合物。

西田宏关于胶束“界面”络合物的生成的上述理论推导，很清楚地说明了在资料^[12]中没有说清楚的一个问题，即：“由于长链季铵盐的存在，而使金属和有机配位体生成高次络合物，看来

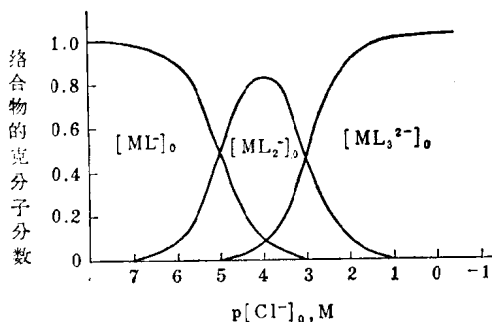


图 4 被萃取的各络合物型体的克分子分数与 $p[\text{Cl}^-]_0$ 的关系

是相当普遍的现象”。当年我只提出这种假设，还不清楚产生这种现象的原因。现在，西田宏从理论上说明了这个原因。我认为，以西田宏的上述理论推导为基础，再把它和Braude^[12]的方程式

$$[\epsilon] = 2.62 \times 10^{20} [a]$$

联系起来，亦即：由于表面活性剂的存在，使金属和显色试剂（配位体）容易生成高次络合物，而高次络合物的分子具有较大的有效吸光截面积，所以光度反应的 ϵ 值增大了。这样，增溶光度法具有很高灵敏度的原因的解釋，就建立在比较坚实的理论基础上了。

高次络合物的生成及其离解的可逆过程，亦可用下式表示：



如水溶液中胶束量非常大，则胶束“界面”上的配位体浓度 $[\text{L}^-]_0$ 减少，故式(17)的反应反而移向左边，亦即高次络合物被解离。因此，为了防止高次络合物的离解，或者加入过量的配位体，以增加 $[\text{L}^-]_0$ 浓度，或者加入氯离子，使反应向右进行。经常可看到，加入盐类，络合物生成率增大，吸光度增大的现象^[7]。西田宏认为：以氯化物作为添加用的盐类是合适的^[6]。