

薄层法研究十二烷基苯磺酸钠对硝基苯/ 水界面电子转移的影响

董存武, 李 莉, 赵雪萍, 卢小泉, 刘秀辉
(西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070)

摘要 用薄层法研究了阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对硝基苯/水界面电子转移的影响. 实验结果表明, 随着水相中十二烷基苯磺酸钠浓度的增加, 有机相中十甲基二茂铁(DMFC)和水相中 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 发生的界面双分子反应的阴极平台电流呈现递减趋势, 但是界面双分子反应速率常数却呈递增趋势. 这是由于阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠在硝基苯/水界面形成了修饰层, 影响了界面双电层结构. SDBS在液/液界面的吸附为Langmuir吸附.

关键词 阴离子表面活性剂; 液/液界面; 电子转移; 薄层法

中图分类号 O646 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2010)04-0756-05

液/液界面被认为是模拟生物膜或人造膜的简单模型, 研究液/液界面上的电子转移反应对于理解许多生物体系反应具有重要意义^[1~4]. 由于表面活性剂及磷脂膜修饰的液/液界面更接近于生物膜, 能更好地模拟生物膜, 近年来, 对表面活性剂及磷脂膜修饰的液/液界面上的电子转移和离子转移过程已有许多研究报道. Bard等^[5]用扫描电化学显微镜(SECM)研究了电子在双层磷脂膜上的传输过程, 指出双层磷脂膜对电子转移速率的影响主要是由于氧化还原中心之间距离的增大引起的. Unwin等^[6]用SECM研究了非离子表面活性剂Triton X-100吸附在两不相溶的液/液界面, 对有机相中十甲基二茂铁(DMFC)和水相中 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 发生的界面电子转移的影响, 发现电子转移反应发生在界面不被表面活性剂覆盖的地方, 且该双分子异相电子转移反应速率随着水相中表面活性剂浓度的增大而减小. Williams等^[7]用SECM和四电极法研究了非离子表面活性剂Span 60对水/1,2-二氯乙烷界面电子转移(有机相中的十甲基二茂铁和二甲基二茂铁与水相中 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$)反应速率的影响, 实验结果表明, 表面活性剂吸附在液/液界面形成了修饰层, 并存在针孔或缺陷, 针孔的直径约为200 μm ; 同时发现, 此修饰层对界面电子反应速率的影响与该电子转移反应的方向有关, 对二甲基二茂铁的氧化具有较大的阻碍作用, 而对二甲基二茂铁离子的还原阻碍作用较小, 说明带电荷的离子可以诱导修饰层重组从而轻易地进入修饰层, 选用非离子表面活性剂的原因是可以不考虑界面双电层的改变.

薄层循环伏安法(TLCV)是Anson等^[8~10]提出的在石墨电极上铺展有机薄层(10~100 μm)与水形成微液/液界面来研究界面电子转移反应的方法, 该方法能有效地克服有机相IR降的影响, 是快速、简单地研究液/液界面上电子转移过程的新方法. 近年来, 作为最简单的模拟生物膜-液/液界面上的电子转移已引起人们的注意^[11~15], 我们曾用薄层法和SECM研究了水相中抗坏血酸和多巴胺等在界面上发生的电子转移反应, 得到一致的动力学参数, 证实了薄层法的实用可靠性^[16~21]. 本文采用薄层法研究了阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠对硝基苯/水界面电子转移的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

十二烷基苯磺酸钠(SDBS, 天津化学试剂有限公司); 硝基苯(NB, 上海化学试剂公司); 十甲基

收稿日期: 2009-08-14.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20875077, 20775060)资助.

联系人简介: 刘秀辉, 女, 博士, 教授, 主要从事界面电化学与催化研究. E-mail: liuxh@nwnu.edu.cn

二茂铁(DMFC, Aldrich 公司); 铁氰化钾[$K_3Fe(CN)_6$]、氯化钾(KCl)、氯化锂(LiCl)、氯化钠(NaCl)和高氯酸钠($NaClO_4$)均为北京化工厂产品; 所有试剂均为分析纯. 高氯酸四丁基铵(TBAClO₄)由本实验室制备; 水溶液均为二次蒸馏水配制.

电化学实验在 CHI-832 工作站(购自上海辰华仪器公司)上进行; 工作电极为热解石墨电极(天津兰立科化学电子高技术有限公司, 直径为 0.8 cm), 工作系统均为三电极系统, 采用 Ag/AgCl(饱和 KCl)为参比电极, Pt 丝(0.5 mm)为对电极; 石英管加热式自动双重纯水蒸馏器(1810B, 上海亚太技术玻璃公司); BT25S 电子天平(德国 SAREORIUS 公司). 所有实验均在(22 ± 2) °C 下进行.

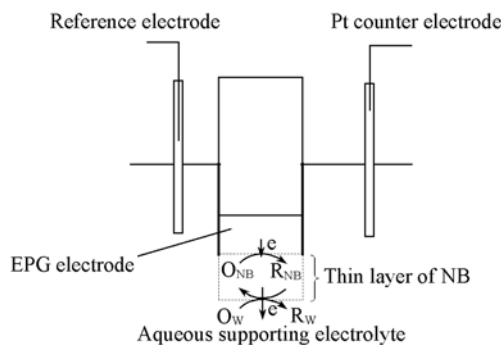
1.2 实验过程

采用如 Scheme 1 所示的电解池进行实验. 以直径为 0.8 cm 的热解石墨电极(EPG)为工作电极. 每次测量前均用 0.30 和 0.05 μm 的抛光粉打磨电极, 二次水清洗, 氮气吹干. 将电极朝上, 用微量进样器取 2 μL 含有支持电解质 TBAClO₄ 和反应物 DMFC 的 NB 溶液滴加到电极表面, NB 会在电极表面自然扩散形成薄层, 然后迅速将电极倒置, 垂直浸入到提前配制好的水溶液(使用前充氮气除氧 15 min)中, 进行循环伏安扫描. 实验中, 参比电极和对电极都置于水相中. 电解池组成为: Ag | AgCl | W 2 mL, 0.1 mol/L LiCl, $Fe(CN)_6^{3-}$, SDBS | NB 2 μL, 10 mmol/L TBAClO₄, 1 mmol/L DMFC | EPG.

2 结果与讨论

2.1 硝基苯/水界面上的电子转移过程

把裸的热解石墨电极(EPG)插入含有 1 mmol/L $K_3Fe(CN)_6$ 的水溶液中进行循环伏安扫描, 支持电解质为 0.1 mol/L $NaClO_4$ 和 0.1 mol/L NaCl. 由图 1 谱线 a 可见, 在 0.2 ~ 0.3 V 范围内存在一对可逆的氧化还原峰, 是 $Fe(CN)_6^{3-}$ 电对的循环伏安峰. 在 EPG 电极表面滴加 NB 有机薄层, 有机相中含有 10 mmol/L TBAClO₄ 支持电解质, 浸入上述水溶液中, 在 -0.3 ~ 0.5 V 的电位范围内扫描, 得到图 1 谱线 b. 结果表明 $Fe(CN)_6^{3-}$ 电对的氧化还原峰消失, 原因是水相中的 $Fe(CN)_6^{3-}$ 不能到达电极表面发生反应. 取 1 mmol/L DMFC 的 NB 溶液(支持电解质为 10 mmol/L TBAClO₄) 2 μL 滴加到 EPG 电极表面形成薄层, 将其插入到只含有支持电解质的水溶液中, 扫描电位范围与图 1 谱线 b 相同, 得到 DMFC 在 NB 中的循环伏安图(图 1 谱线 c). 结果表明响应非常稳定. 在 +0.2 ~ -0.30 V 范围内重复扫描, 峰电流没有明显衰减, 这表明薄层中几乎没有 DMFC 溶入水相而损失掉. 当把 $Fe(CN)_6^{3-}$ 溶入水相中, 其它条件与图 1 谱线 c 一致, 进行循环伏安扫描时发现, DMFC 的还原峰电流剧烈升高并达到稳态, 形成平台电流(图 2 谱线 a). 这说明薄层中发生了由 DMFC 扩散控制的稳态循环过程^[19]. 当水相中 $Fe(CN)_6^{3-}$ 浓度在 1 ~ 20



Scheme 1 Diagram of the electrochemical cell and the EPG electrode coated with a thin layer of nitrobenzene (NB)

O_{NB} : the oxidized form of the redox species in organic phase; R_{NB} : the reduce form of the species in organic phase; O_W : the oxidized form of the redox species in water phase; R_W : the reduced form of the species in water phase.

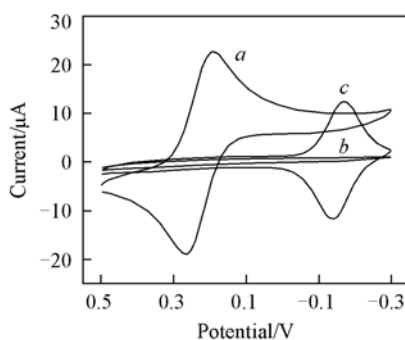


Fig. 1 Voltammetric of $Fe(CN)_6^{3-}$ in water and DMFC in a thin layer of NB

a. Cyclic voltammogram for 1 mmol/L $Fe(CN)_6^{3-}$ at an uncoated EPG electrode, supporting electrolyte: 0.1 mol/L $NaClO_4$ + 0.1 mol/L NaCl, scan rate: 5 mV/s throughout; b. repeated of curve a after the electrode surface was covered with 2 μL of NB; c. cyclic voltammogram with the electrode covered with 2 μL of NB containing 1 mmol/L DMFC, supporting electrolyte: 10 mmol/L TBAClO₄.

mmol/L 范围内变化时, 平台电流值也随之发生变化, 结果如图 3 谱线 *a* 所示. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 浓度较大时, 平台电流变化较小, 稳态电流出现一个极大值, 说明此时界面电子迁移速率不再受 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 浓度的影响.

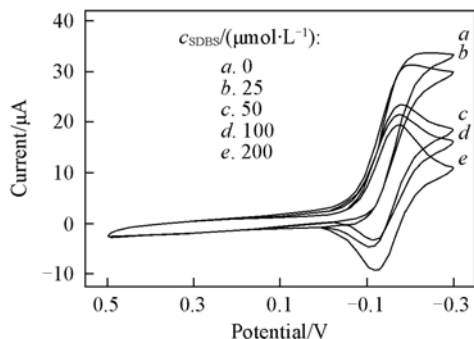


Fig. 2 Cathodic plateau currents dependence of various concentrations of SDBS

Curves *a*—*e* repeated of Fig. 1 curve *c* with 10 mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ present in the aqueous phase, 2 μL of NB phase contained 1 mmol/L DMFc^+ . The aqueous solution contained only supporting electrolyte: 0.1 mol/L NaClO_4 + 0.1 mol/L NaCl .

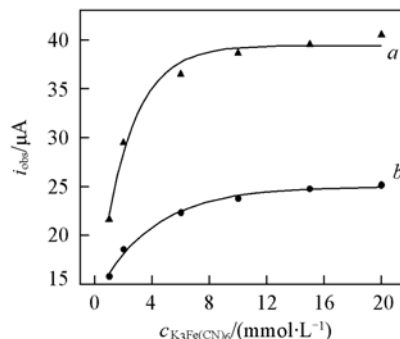
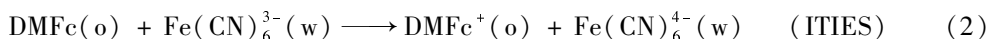


Fig. 3 Cathodic plateau current as a function of the concentration of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ in the aqueous phase

2 μL of NB phase contained 1 mmol/L DMFc^+ . *a*. Absent SDBS in water; *b*. present 0.1 mmol/L SDBS in water.

实验结果表明, 在 NB/ H_2O 界面上发生了从 DMFc 到 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 之间的异相电子转移反应, 反应式如下^[17]:



电极反应生成的 DMFc 扩散至液/液界面, 与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 在界面发生氧化还原反应, 界面产生的 DMFc^+ 再扩散至电极表面, 引起电极电流的迅速增大, 在薄层中产生一个循环过程. 若界面反应速率快, DMFc^+ 可大量再生, 阴极峰电流将大大增加, 整个反应的速率只取决于有机相中 DMFc^+ 的扩散速率, 而与扫描电势的大小无关. 另外, 在电极上被还原的 DMFc 会扩散至界面立即被界面上的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 完全氧化, 所以反向扫描时没有出现 DMFc 的氧化峰(见图 2 谱线 *a*).

2.2 表面活性剂对阴极平台电流的影响

在图 2 谱线 *a* 所示条件下, 在水相中依次加入 25, 50, 100, 200 $\mu\text{mol/L}$ 表面活性剂 SDBS, 结果如图 2 谱线 *b*~*e* 所示. 随着表面活性剂浓度的增加, DMFc 阴极峰平台电流发生衰减, 同时 DMFc 的氧化峰开始出现, 说明在薄层中没有稳定的 DMFc^+ 扩散至电极表面, 薄层中稳态循环过程被破坏. 另外, 没有足够的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 到达界面将 DMFc 氧化, 结果电位反扫(从 -0.3 V 到 0.5 V)时, 剩余的 DMFc 在电极表面被氧化, 所以出现氧化峰. 由于水相中 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的浓度(10 mmol/L)远大于有机相中 DMFc 的浓度(1 mmol/L), 水相中加入 SDBS, 表面活性剂会吸附在液/液界面形成修饰层, 该修饰层阻碍了 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 向界面扩散, 同时水相中带负电荷的磺酸基团对 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 具有排斥作用, 这使得没有足够的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 到达界面. 有机薄层中没有稳定的 DMFc^+ 生成, 薄层中稳态循环过程被破坏, 导致阴极平台电流发生衰减. 当表面活性剂浓度增加时, 表面活性剂在界面的覆盖度增加, 磺酸基团对 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 排斥作用也增强, 致使平台电流衰减更严重, 反扫时 DMFc 的氧化峰也随之出现.

2.3 表面活性剂对电子转移速率的影响

根据薄层循环伏安法的定量分析理论^[8], 阴极平台电流 i_{obs} 是由稳态极限扩散电流 i_{D} 和界面反应动力学电流 i_{et} 两部分组成:

$$i_{\text{obs}}^{-1} = i_{\text{et}}^{-1} + i_{\text{D}}^{-1} \quad (3)$$

$$i_{\text{D}} = nFAc_{\text{NB}}D_{\text{NB}}/\delta \quad (4)$$

$$i_{et} = nFAk_{et}c_{H_2O}c_{NB} \quad (5)$$

式中, i_{obs} 为平台电流; i_D 为有机薄层中由 Ox_1 扩散控制的稳态极限扩散电流; i_{et} 为两相间反应的动力学电流; n 为反应过程中的电子数; F 为法拉第常数; A 为 EPG 电极面积; D_{NB} 为 Ox_1 在有机薄层中的扩散系数; δ 为有机薄层厚度; c_{NB} 为有机薄层中 Ox_1 浓度; c_{H_2O} 为水相中 Ox_2 浓度; k_{et} 为界面电子转移反应速率常数. 水相中 Ox_2 浓度的变化, 会引起界面反应动力学电流和平台电流的改变, 由 $c_{H_2O}^{-1}$ 和 i_{obs}^{-1} 之间的线性关系即可得到液/液界面双分子反应速率常数 k_{et} . 以图 2 谱线 a 为例, 读取水相中不同 $Fe(CN)_6^{3-}$ 浓度时得到的平台电流值, 作 $i_{obs}-c_{H_2O}$ 图并进行拟合. 发现当 $Fe(CN)_6^{3-}$ 浓度逐渐增大时, i_{obs} 会趋近于某一恒定值, 与水相中的 $Fe(CN)_6^{3-}$ 浓度无关. 对 i_{obs} 和 c_{H_2O} 分别取倒数, 作 $i_{obs}^{-1}-c_{H_2O}^{-1}$ 图, 进行线性拟合, 结果见图 4 谱线 a . 当水相中含有不同浓度表面活性剂 SDBS (25, 50, 100, 200 $\mu\text{mol/L}$), 再改变水相中的 $Fe(CN)_6^{3-}$ 浓度时, 作 $i_{obs}^{-1}-c_{H_2O}^{-1}$ 图并进行线性拟合得到图 4 谱线 $b \sim e$. 从拟合直线的斜率和截距, 根据式(3)~(5), 计算异相电子转移速率常数和稳态极限扩散电流并将数据列于表 1 中. 由表 1 可以看出, 随着表面活性剂浓度的增大, 稳态极限扩散电流减小, 电子转移速率常数增大.

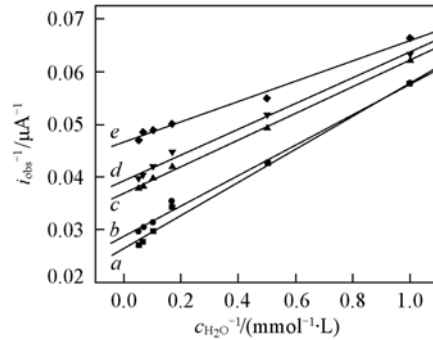


Fig. 4 Reciprocal plateau currents $[Fe(CN)_6^{3-}]^{-1}$ $c_{SDBS}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 0; b. 25; c. 50; d. 100; e. 200.

Table 1 Bimolecular rate constants for cross-phase ET in adjoining NB/ H_2O phases k_{et} and cathodic plateau current limited by the diffusion of DMFc and $DMFc^+$ across the NB layer i_D in various concentrations of SDBS

$c_{SDBS}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0	25	50	100	200
$k_{et}/(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.6607	0.7164	0.8211	0.8557	1.0772
$i_D/\mu\text{A}$	37.58	34.71	27.04	25.38	21.42

异相电子转移速率常数由界面反应的驱动力决定^[22], 界面电子反应的驱动力由水相和有机相中电活性物质的半波电势差决定^[5]. 因此, 水相中加入表面活性剂时稳态极限扩散电流的减小是由于在界面吸附的表面活性剂阻碍了 DMFc 向界面扩散, 这与文献[7]报道的结果一致, 表面活性剂对十甲基二茂铁在界面上的氧化有较大的阻碍作用. 表面活性剂浓度越大, 这种阻碍作用就越强, 稳态极限扩散电流就越小. 另一方面, 阴离子表面活性剂 SDBS 是由亲水性的磺酸基和亲油性的碳氢链构成, 亲油基和亲水基分别浸入互不相溶的两相中, 这样两相界面的双电层将会被拉近, 会被压缩, 使得双分子反应的氧化还原中心之间的距离被缩短^[5], 导致电子转移速率增大. 随着水相中表面活性剂浓度的增大, 对界面双电层的影响越强, 电子转移速率常数也越大.

2.4 SDBS 在液/液界面上的吸附

Langmuir 等温吸附方程为

$$\theta = Kc/(1 + Kc) \quad (6)$$

式中, θ 为 SDBS 在界面的表面覆盖度; K 为平衡吸附常数; c 为 SDBS 在水相中的浓度. 表面活性剂在界面吸附, 形成一个修饰层, 修饰层存在针孔和缺陷, 电子转移反应仅发生在针孔和缺陷处^[7], 因此阻碍了 DMFc 和 $Fe(CN)_6^{3-}$ 向界面迁移, 从而影响了极限扩散电流, 极限扩散电流与表面覆盖度 θ 的关系如下:

$$D_s = D(1 - \theta) \quad (7)$$

式中, D_s 和 D 分别表示在 ITIES 上的水相中加入和不加 SDBS 时的极限扩散电流. 由式(6)和(7)可得:

$$1/\theta = D/(D - D_s) = 1 + 1/Kc \quad (8)$$

将表 1 中的数据带入式(8), 由 $\theta^{-1}-c^{-1}$ 之间的关系可以求出吸附平衡常数 K 为 3.1567×10^3

L/mol. 这与文献[7]用多种方法计算的表面活性剂在 ITIES 上平衡吸附常数相符, 说明 SDBS 在 ITIES 上的吸附符合 Langmuir 吸附.

参 考 文 献

- [1] ZHANG Zhi-Quan(张志全), TONG Yue-Hong(佟月红), SONG Peng(孙鹏), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(2): 206—211
- [2] Koryta J. Electrochim. Acta[J], 1988, **33**: 189—197
- [3] Li F., Su B., Girault H. H., *et al.*. Electrochem Commun. [J], 2009, **11**: 473—476
- [4] Njanja E., Nassi A., Maurice L' Her, *et al.*. Electrochem Commun. [J], 2007, **9**: 1695—1699
- [5] Tsionsk Y. M., Bard A. J., Mirkin M. V. J. Am. Chem. Soc. [J], 1997, **119**: 10785—10792
- [6] Zhang J., Unwin P. R. J. Electroanal. Chem. [J], 2000, **494**: 47—52
- [7] Georganopoulou D. G., Strutwolf J., Pereira. C. M., *et al.*. Langmuir[J], 2001, **17**: 8348—8354
- [8] Shi C., Anson F. C. J. Phys. Chem. [J], 1998, **70**: 3114—3118
- [9] Shi C., Anson F. C. J. Phys. Chem. B[J], 2001, **105**: 8963—8969
- [10] Shi C., Anson F. C. J. Phys. Chem. B[J], 2001, **73**: 337—342
- [11] Barker A. L., Unwin P. R. J. Phys. Chem. B[J], 2000, **104**: 2330—2340
- [12] Xu J., Frcic A., Clyburne J. A. C., *et al.*. J. Phys. Chem. B[J], 2004, **108**: 5742—5746
- [13] Aleksandar M. S., Mihailo P. L. Colloid and Interface Science[J], 2007, **316**: 984—995
- [14] Tatsumi H., Katano H. Electroanal. Chem. [J], 2008, **614**: 61—66
- [15] Tatsumi H., Katano H., Mitsugi Senda. Electroanal. Chem. [J], 2008, **615**: 45—50
- [16] LU Xiao-Quan, HU Li-Na, WANG Xiao-Qiang, *et al.*. Chin. Chem. Lett. [J], 2004, **15**(12): 1461—1465
- [17] Liu X. H., Hu L. N., Zhang L. M., *et al.*. Electrochim. Acta[J], 2005, **51**: 467—473
- [18] Lu X. Q., Hu L. N., Wang X. Q. Electroanalysis[J], 2005, **17**(11): 953—958
- [19] HU Li-Na(胡丽娜), WANG Xiao-Qiang(王晓强), ZHANG Li-Min(张丽敏), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(7): 57—60
- [20] Lu X. Q., Zhang H. R., Hu L. N. Electrochem Commun. [J], 2006, **8**: 1027—1034
- [21] Lu X. Q., Nan M. N., Liu X. H., *et al.*. J. Phys. Chem. C[J], 2007, **111**(41): 14998—15002
- [22] Marcus R. A. J. Phys. Chem. [J], 1990, **94**: 1050—1055

Effect of SDBS on Electron Transfer at the NB/H₂O Interface by Thin Layer Method

DONG Cun-Wu, LI Li, ZHAO Xue-Ping, LU Xiao-Quan, LIU Xiu-Hui*

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract The effect of an adsorbed anionic surfactant sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS) on electron transfer(ET) reaction between ferricyanide aqueous solution and decamethylferrocene(DMFC) located on the adjacent organic phase was investigated by thin layer method. The experimental results showed that the adsorption of SDBS at the interface resulted in a decay in the cathodic plateau current of bimolecular reaction across immiscible electrolyte solutions(ITIES) between DMFC in the organic phase and Fe(CN)₆³⁻ in the aqueous phase. However, the rate constant of the electron transfer(k_{et}) reaction above mentioned increased monotonically as the SDBS concentrations increased from 0 to 200 $\mu\text{mol/L}$. The reason is caused by formation patches spontaneously of SDBS on the interface and it will then influence the structure of electrical double layer on the interface, and shorten the distance between the redox centers. The surface adsorb of SDBS follow Langmuir isotherm.

Keywords Anionic surfactant; Liquid/liquid interface; Electron transfer; Thin layer method

(Ed.: V, I)