

# 以苯乙酮为油相构成的多频界面振荡

周 敏 陈 勇 李和兴

(上海师范大学化学系 上海 200234)

**摘 要** 本文报道了以苯乙酮为油相的水/油/水新型液膜振荡器, 该体系的两水相分别为十八烷基三甲基氯化铵+乙醇水溶液和蔗糖水溶液, 油相为苦味酸的苯乙酮溶液。实验中观察到由大振幅、低频率宽峰信号附加小振幅、高频率信号组成的具有较长寿命的多频振荡现象。通过调节液膜形态, 可改变振荡的方向, 而且仍然保持多频振荡的特点。文献报道的非线性动力学模型只能部分解释该体系所产生的振荡现象, 其机理尚待深入研究。

**关键词** 液膜振荡 苯乙酮 多频振荡 非线性动力学

## New Type of Multi-Frequency Liquid Membrane Oscillator with Acetophenone as Oil Phase

ZHOU Min, CHEN Yong, LI Hexing

(Department of Chemistry, Shanghai Normal University, Shanghai 200234)

**Abstract** A new type of liquid membrane oscillator with acetophenone as oil phase is reported. The fundamental composition of the oscillator is  $4\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  octadecyl trimethyl ammonium chloride +  $1.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  ethanol(aq) /  $1.75\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  picric (acetophenone) /  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  sucrose(aq). A multi-frequency oscillation consisting of broad peaks (with larger amplitude, lower frequency) coupled with pulse peaks (with smaller amplitude, higher frequency) is observed. Adjusting the shape of the liquid membrane can change the oscillation direction of electrical potential. Also it has a very long lifetime. These phenomena could be partially explained according to the reported nonlinear dynamics model. However, to explain the oscillatory behavior observed in the present system the further investigation is in progress.

**Key words** Liquid membrane, Oscillator, Acetophenone, Nonlinear dynamics

1978年由Dupeyrat和Nakache<sup>[1]</sup>发表了第一例由两个互不相溶的液相(水和硝基苯)组成的液膜振荡器。这是一个特别有意义的发现, 因为它可以作为生物膜的代谢过程的一种模拟。此后20多年间, 人们在改进液膜振荡器的稳定性和重现性方面作了许多工作<sup>[2]</sup>, 对不同的表面活性剂、有机电解质以及协同剂的作用也作了较多研究<sup>[3-5]</sup>, 并对振荡机理和数学模型作了探讨<sup>[6,7]</sup>。作为构成液膜的两组份之一——油相的性质对液膜振荡器的能否起振、稳定性、重现性以及振荡特性等有着至关重要的影响。如果通过筛选合适的油水两相, 使得到的振荡现象与生命活动的多周期现象越接近, 那么对探讨生物振荡的化学本质就越有实际意义。但目前报道的液膜振荡体系中采用的有机相仍局限于少数几个品种, 主要采用的是毒性极大的含硝基有机物如硝基苯、硝基乙烷、硝基丙烷等。Arai报道了第一例无毒的非硝基化合物正辛醇作为油相的液膜振荡器<sup>[8]</sup>。以上体系都呈现出单频振荡。本文首次报道了以苯乙酮为油相组成的水/苯乙酮/水的新型液膜振荡器, 观察到与生物振荡相似的多频振荡现象, 并初步探讨了界面多频振荡的机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

实验所用试剂均为 A.R.级, 各种水溶液均用去离子水配制。

### 1.2 仪器和实验方法

实验装置见图 1。将恒温槽温度控制在  $38 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。移取 5mL 含  $1.75 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  苦味酸的苯乙酮(或硝基苯)溶液, 加入 U 形玻璃管的底部, 再分别移取 10.0mL 含乙醇的表面活性剂的水溶液(水相 1)和含  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  蔗糖的水溶液(水相 2), 同时以相同的速度沿管壁缓慢加入两边支管中, 保持油水界面清晰。在两边支管中分别插入带盐桥(饱和 KCl)的 Ag/AgCl 电极, 连接好离子活度计和记录仪, 记录电势随时间变化的曲线。

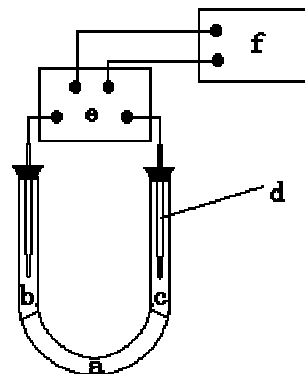


图 1 界面振荡实验装置

a 油相 (5mL 苯乙酮溶液);

b 水相 1 (10mL); c 水相 2 (10mL);

d Ag-AgCl 电极; e 离子活度计;

f E-t 函数记录仪

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面活性剂为十八烷基三甲基氯化铵时的振荡曲线

当水相 1 为含  $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  十八烷基三甲基氯化铵,  $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇的水溶液时, 记录的电势振荡曲线如图 2 所示。

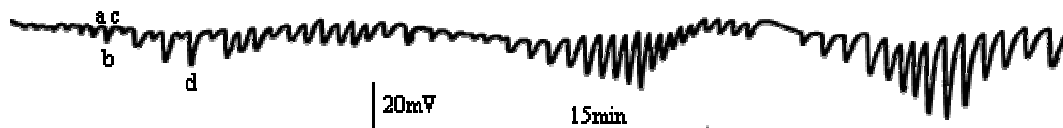


图 2 界面 1 为凸面时的电势振荡曲线

$4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  十八烷基三甲基氯化铵 +  $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇的水溶液

$1.75 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  苦味酸的苯乙酮溶液 /  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  蔗糖水溶液.

实验中观察到, 刚加好水相时, 水相 1 与油相形成的界面 1 稍微朝油相凹进, 水相 2 与油相形成的界面 2 呈稍微朝水相 2 凸出的弯曲面。在诱导期, 有淡乳白色物质在界面 1 处聚集, 从界面 1 沿着 U 形管底部的上管壁逐步扩散至界面 2, 并在界面 2 上开始铺展, 而界面 2 的弧度逐渐变大, 此时, 界面电势差值也从图上 a 点逐渐下降至 b 点, 这时界面 2 的淡乳白色膜突然崩裂, 朝油相收缩, 界面变成平面。与此同时, 界面电势差值突然增大, 从 b 点升至 c 点, 体系完成了第一次振荡。然后, 这一周期约 1.25min 的过程重复进行, 不同的是, 每一次振荡的振幅在逐步增大, 经过一个最大的峰值 (d 点) 后又逐渐变小, 从而完成一个约 20min 的振幅变化的大周期。如此循环往复, 直到电势差值从最初的 285mV 下降至约 50mV。令人惊奇的是, 当振荡终止约 25min 后, 在无任何外界干扰的情况下, 体系会重新起振, 且可维持 0.5~2h 不等。记录的电势振荡曲线是由两个不同频率的波形叠加而成的振荡波。这种多频振荡特征以及在停止后又重新起振的现象至今尚未见报道。

### 2.2 以硝基苯为油相时的振荡曲线

将上述体系中的油相换成含苦味酸的硝基苯溶液, 所得电势振荡曲线见图 3。

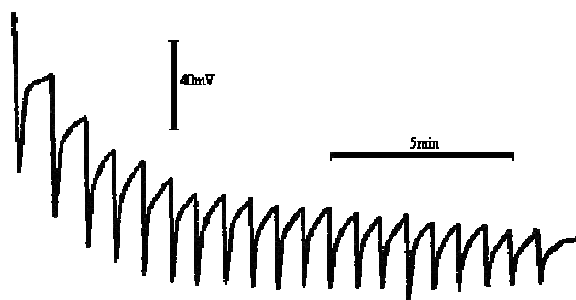


图 3 油相为硝基苯时的电势振荡曲线

$4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  十八烷基三甲基氯化铵 +  $1.5 \text{ mol L}^{-1}$  乙醇的水溶液  
 $1.75 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  苦味酸的硝基苯溶液 /  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  蔗糖水溶液。

与上一体系不同, 这是一个单频振荡曲线, 与以前报道的其它体系一样, 没有多频振荡的特征, 也不会停在停振后重新起振。

### 2.3 表面活性剂为氯代十六烷基吡啶时的振荡曲线

用苦味酸的苯乙酮溶液作为油相, 将水相 1 换成含乙醇的氯代十六烷基吡啶的水溶液。观察到的振荡曲线如图 4 所示, 也是多频振荡, 其中小周期的振幅平均约 20mV, 大周期的振幅可达 200mV。而用硝基苯作油相时是一个单频振荡曲线<sup>[9]</sup>。

以上结果可以看出, 在以硝基苯为油相的振荡体系中, 只得到单频振荡曲线, 而以苯乙酮为油相时, 会得到多频振荡曲线。说明以苯乙酮为油相构成的液膜振荡器确实具有新的特性。可以预测, 通过筛选合适的表面活性剂、有机电解质以及协同剂等能够设计出一些具有更多新特性的、更接近生物体系的液膜振荡器。

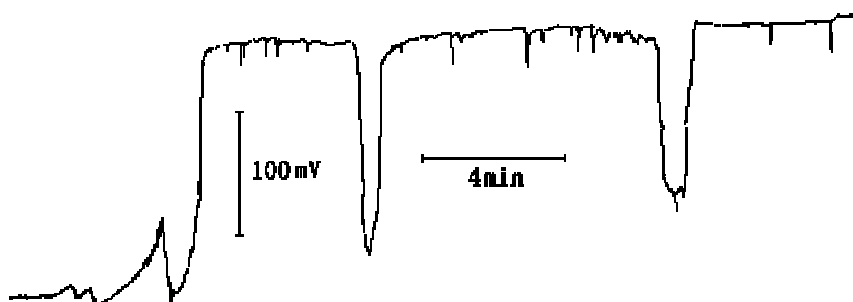


图 4 水相 1 为吡啶水溶液时的电势振荡曲线

$4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  氯代十六烷基吡啶 +  $1.5 \text{ mol L}^{-1}$  乙醇的水溶液  
 $1.75 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  苦味酸的苯乙酮溶液 /  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  蔗糖水溶液。

### 2.4 改变界面 2 的形状对振荡的影响

与硝基苯不同, 苯乙酮的密度 ( $d^{20}=1.026$ ) 与水溶液很接近, 因而在加样时, 可以很容易控制界面的形状。当加样后立即调节界面 2 为平面, 在实验中观察到的现象与 2.1 有所不同, 按照以往的实验现象, 界面 2 在上一次崩裂后, 随着表面活性剂的重新聚集, 再逐渐朝水相 2 凸起, 但凸到一定程度后, 会突然崩裂, 弯曲界面重新变成平面。但现在不同, 当振荡进行到

图 5 中 a 处, 界面 2 已经重新凸起后, 会维持很长一段时间, 此时电势差值也基本不变, 只有几个 mV, 看上去振荡似乎停止了, 但又与真正停止振荡时界面 1、界面 2 都为平面不同, 经过约 20min 后, 界面 2 才会突然崩裂, 同时界面电势差值迅即回升到 210mV 左右, 其后进入下一大周期内的两个小周期的振荡。得到的振荡曲线见图 5。

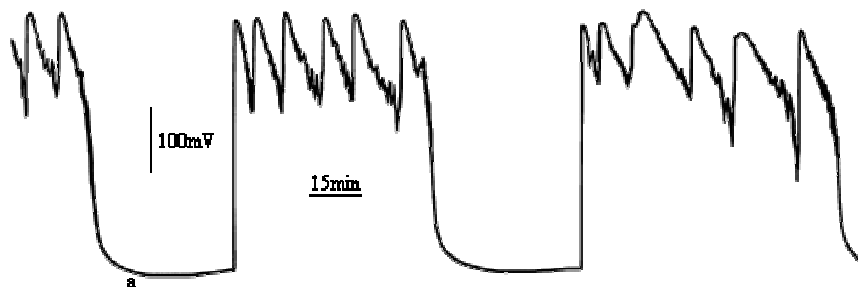


图 5 界面 1 为平面时的电势振荡曲线

$4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  十八烷基三甲基氯化铵 +  $1.5 \text{ mol L}^{-1}$  乙醇的水溶液  
 $1.75 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  苦味酸的苯乙酮溶液 /  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  蔗糖水溶液。

与图 2 不同的是, 这是一个周期分别为 15s, 3.5min, 30min 的三周期多频振荡曲线; 振幅依次增大, 平均振幅分别为 18mV, 130mV, 220mV; 振荡寿命延长了三倍多, 接近 12h, 如此长的振荡寿命在其它界面振荡体系中也未见报道。

## 2.5 机理探讨

目前关于液膜振荡产生的机理有两种理论, 一种是 Yashikawa 提出的化学本质说<sup>[7]</sup>; 一种是 Nepomnyashchy 提出的界面流体力学的 Marangoni 效应和物理化学效应的结合<sup>[6]</sup>。这两种理论可以分别解释以苯乙酮为油相的液膜振荡器所产生的一部分振荡现象, 但对其独特的振荡现象如多频振荡、停振后又重新起振以及调控界面形状可以改变振荡特性等难以作出比较满意的解释。Yashikawa 在其提出的三物种非线性动力学模型中揭示了多频振荡的可能, 这一理论预测在本文报道的新型液膜振荡器中得到了证实。但该模型在两方面与实验结果不符, 一是根据该模型无法拟合出与图 5 相似的曲线; 二是该模型中没有与界面 2 形状相关的参数, 使得可以通过修改该参数来拟合对应不同界面形状的振荡曲线。这两点, 推测可能从膜的自修复性出发来解决, 并有待深入研究。

## 参考文献

- [1] Dupeyrat M, Nakache K. Bioelectrochem. Bioenerg., 1978, 5: 134.
- [2] Yoshikawa K, Matsubara Y. J. Am. Chem. Soc., 1984, 106(16): 4423.
- [3] Hexing L, Jin L, Penghong L, Chin. Sci. Bull. 1998, 43(3): 265.
- [4] Zhanbo H. Chin. Sci. Bull. 1997 42(17): 1436.
- [5] Shouxiang W, Zhixing Q, Sen C. Acta Physico-Chimica Sinica. 1993, 9(2): 273.
- [6] Nepomnyashchy A, Simanovskii I. Int. J. Multiphase Flow. 1995 21: 129.
- [7] Yoshikawa K, Makino M. Chem. Phys. Lett., 1989, 160(5/6): 623.
- [8] Arai K, Kusu F, Takamura K. Bunseki Kagaku, 1991, 40(11): 175.
- [9] Zhixin Q, Shouxiang W, Judi P, Chemical Research and Application 1992, 4(1): 103.