

自探针荧光法研究十二烷基苯磺酸钠 与 TritonX-100 相互作用

李海朝^b 刘金彦^{a*} 张迎春^a

(^a 内蒙古科技大学化学与化工学院 包头 014010; ^b 东北林业大学材料科学与工程学院 哈尔滨)

摘 要 采用荧光光谱法研究了十二烷基苯磺酸钠(SDBS)与非离子表面活性剂 TritonX-100 混合体系在水溶液中聚集体的性质。发现在浓度与荧光强度的关系曲线上存在2个转折点,分别对应于混合体系的临界胶团浓度和胶团形状发生转变的浓度。通过混合胶团相互作用关系,计算了SDBS与TritonX-100的相互作用参数 β^M ,说明SDBS以其自身所带生色基团苯磺酸与TritonX-100发生了协调效应且存在着较强的相互作用。

关键词 自探针荧光,相互作用,混合胶团,临界胶团浓度,表面张力

中图分类号:O648

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)01-0113-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00243

荧光光谱法是研究表面活性剂聚集体性质的非常重要的方法,一般需要加入荧光探针分子,但外加探针分子由于其分子本身具有一定的体积,可能干扰所研究体系,以芘探针为例,当表面活性剂的临界胶团浓度(cmc)很低时,由于胶团的量小,不能够完全溶增芘而难以得到清晰的转折点^[1-2]。对于如烷基苯磺酸类自身带有生色基团的表面活性剂,可以利用其吸收和荧光光谱性质研究其聚集体的性质,能够避免外加探针带来的问题,文献中利用这一原理对直链烷基苯磺酸(LAS)进行研究,Nayyar等^[3]利用LAS自身所带的荧光发射基团测定了LAS与油酸钠和月桂酸钠复配体系的cmc值。Goon等^[4]测定了LAS的cmc值,并且与外加探针法作了对比。沈兴海和毕只初等^[5-7]对十二烷基苯磺酸钠(SDBS)在水溶液中形成聚集体的性质进行了研究,如cmc测定和胶团聚集数等,但仅局限于SDBS单组分体系,利用SDBS自身所带生色基团研究其与其它表面活性剂之间的相互作用,尚未见文献报道。

1 实验部分

十二烷基苯磺酸钠(SDBS, Sigma公司)和曲拉通100(TritonX-100, Sigma公司)均为分析纯试剂,实验用水为Milli-Q水,温度30℃。

F-2500型荧光光谱仪(日本日立);BZY-1型表面张力仪(上海衡平仪器仪表厂);精密恒温槽(上海衡平仪器仪表厂),控温精度 ± 0.1 ℃。

2 结果与讨论

2.1 荧光光谱法测定SDBS水溶液的cmc

图1为不同浓度的SDBS水溶液的荧光光谱图。激发波长为235 nm,出现2个峰,对应的波长分别是290和346 nm,分别为SDBS的单体和二聚体的荧光光谱^[5]。以290 nm波长下的荧光强度 I 对浓度 c 作图(见图2)。由图2可知, I 随 c 增加而上升,达到一定浓度后 I 随着 c 增加而增加的趋势变缓,曲线出现2个转折点,浓度分别对应于1.48和6.56 mmol/L,此现象与文献^[6]类似。已知在低浓度时, I 与 c 之间服从式(1):

2010-04-26收稿,2010-07-06修回

内蒙古高等学校科学研究基金(NJZY07104)、内蒙古自然科学基金(2008080404MS0210)、黑龙江省自然科学基金项目(4240065-4-08163)资助项目

通讯联系人:刘金彦,教授; Tel/Fax:0472-5951561; E-mail:liujinyan2007@163.com; 研究方向:胶体与界面化学

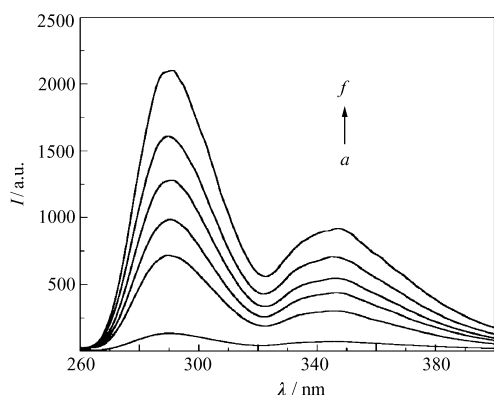


图1 不同浓度的 SDBS 水溶液的荧光发射光谱

Fig.1 Fluorescence spectra of SDBS aqueous solution at different concentrations ($\lambda_{\text{ex}} = 235 \text{ nm}$)

$c/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$; a. 0.20; b. 1.40; c. 2.40; d. 3.60; e. 5.00; f. 7.00

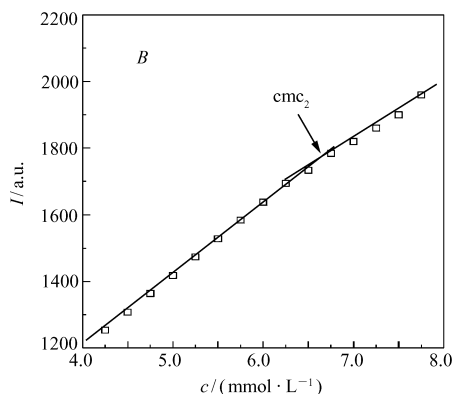
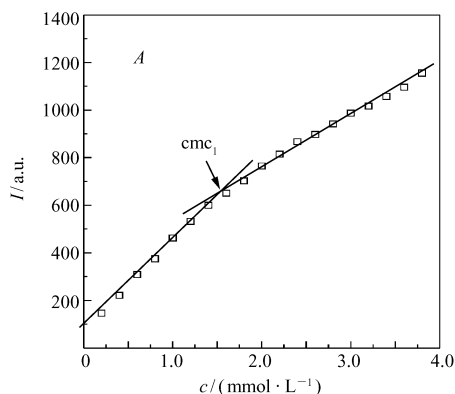


图2 SDBS 水溶液中的荧光强度随浓度的变化关系

Fig.2 Variation of fluorescence intensity I with concentration c in SDBS aqueous solution

吻合,说明图 2a 的转折点为表面活性剂的 cmc_1 值。当 SDBS 水溶液浓度进一步增大时,由于胶团之间的相互碰撞而形成椭球形、扁球形、棒形和囊泡结构的胶团^[6],从而引起曲线上的第二个转折点,称为第二临界胶团浓度 cmc_2 (图 2B),即利用 SDBS 自身的生色基团,采用荧光光谱法可以测定 SDBS 在水溶液中的临界胶团浓度和胶团形状发生改变时的浓度。

2.2 荧光光谱法测定 SDBS 与 TritonX-100 混合水溶液的 cmc

当 SDBS 与非离子表面活性剂 TritonX-100 混合时,考察了 SDBS 的摩尔分数 α_{SDBS} 分别为 0.1、0.3、0.5、0.7 和 0.9 时荧光强度随浓度的变化关系,均出现 2 个转折点,而且表面张力法所测定的 cmc'_1 值与第一个转折点的数值一致。以 $\alpha_{\text{SDBS}} = 0.5$ 为例作图进行说明,图 4a 为 $\alpha_{\text{SDBS}} = 0.5$ 时的荧光强度随浓度的变化关系图,可见出现了 2 个转折点,前面一个点所对应的浓度与表面张力法所测得的临界胶团浓度一致,同样说明利用 SDBS 自探针荧光法可以测定混合表面活性剂的 cmc_1 值,后面一个转折点应为胶团形状发生变化的点,即 cmc_2 点,结果见表 1。

$$I = \phi_f I_0 \varepsilon_f b c \quad (1)$$

式中, ϕ_f 为荧光量子产率, I_0 为入射光强度, ε_f 为摩尔吸光系数, b 为样品池厚度 ($b = 1 \text{ cm}$)。

由式(1)可知,随着 c 增大 I 线性增大,即图 2A 中转折点前一部分。由于此时发射的荧光来自 SDBS 的受激电子,倘若分子间发生聚集生成胶团,这些靠近胶团表面的苯环相互靠拢,造成部分荧光猝灭,虽然 I 仍然随 c 增大而增大,但增大的趋势变缓。因而, $I \sim c$ 曲线的转折点反映了分子聚集的信息。

图 3 为 SDBS 水溶液的表面张力 γ 随 c 的变化曲线。从图 3 可以看出,转折点为 1.39 mmol/L ,可见此转折点为 SDBS 的临界胶团浓度,该数值正好与荧光光谱法测定的荧光强度随浓度的变化关系

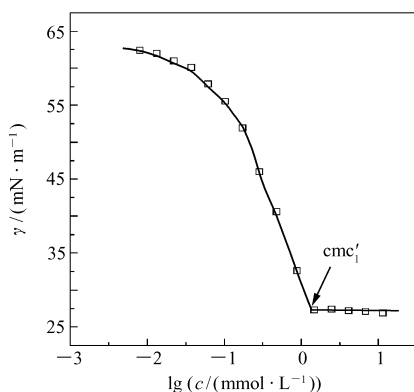


图3 SDBS 水溶液中表面张力随浓度的变化关系

Fig.3 Plot of surface tension (γ) versus logarithm of SDBS concentration in aqueous solution

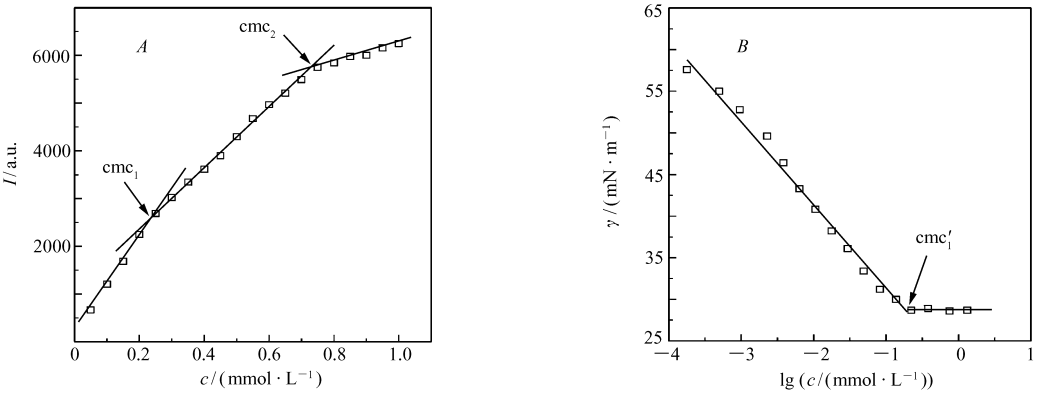


图 4 SDBS 与 TritonX-100 复配体系($\alpha_{\text{SDBS}}=0.5$)的荧光强度和表面张力

Fig.4 Variation of fluorescence intensity I with concentration c (A) and plot of surface tension(γ) versus logarithm of surfactant concentration(B) in SDBS and TritonX-100 mixed system($\alpha_{\text{SDBS}}=0.5$)

表 1 SDBS 与 TritonX-100 复配体系相互作用参数

Table 1 Interaction parameters in the mixed system of SDBS and TritonX-100

α_{SDBS}	$\text{cmc}'_1/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{cmc}_1/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{cmc}_T/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{cmc}_2/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	x_1^{M}	β^{M}
0.1	0.23	0.21	0.28	0.95	0.166	-4.977
0.3	0.24	0.20	0.35	0.60	0.259	-4.754
0.5	0.21	0.22	0.44	0.75	0.323	-4.541
0.7	0.29	0.26	0.61	0.71	0.394	-4.520
0.9	0.45	0.40	1.01	1.20	0.509	-4.461
1.0	1.39	1.48	-	6.56	-	-

Note: cmc'_1 : the critical micelle concentration measured by surface tension method; cmc_1 : the critical micelle concentration measured by fluorescence method; cmc_2 : the concentration of micelle shape changed by fluorescence method; cmc_T : the theoretical critical micelle concentration from equation(4).

可见利用 SDBS 的生色基团可以测定 SDBS 与 Triton 复配体系的聚集状态,而且在荧光强度随浓度变化关系曲线上同样能够出现 2 个转折点,分别对应于混合体系的临界胶团浓度 cmc_1 值和胶团形状发生转变的浓度值 cmc_2 。其原因分析如下,对于作为自探针的 SDBS,它与非离子表面活性剂一起形成混合胶团,SDBS 在水溶液中从自由分散状态过度到胶团状态,靠近胶团表面的苯环相互靠拢,正如单组分 SDBS 一样,2 种表面活性剂混合后,在混合胶团中也会发生荧光猝灭,虽然 I 仍然随 c 增大而增大,但增大的趋势变缓,因而, $I \sim c$ 曲线的第一个转折点反映了混合表面活性剂的临界胶团浓度,第二个转折点则反映了胶团形状发生转变时所对应的浓度。

2.3 SDBS 与 TritonX-100 混合体系的相互作用

当 2 种表面活性剂形成混合胶团时,由式(2)可计算二者的相互作用参数^[8]:

$$\beta^{\text{M}} = \frac{\ln[(\text{cmc}_1/\text{cmc}_1^0)^{1+K_{0,1}}/x_1^{\text{M}}]}{(1-x_1^{\text{M}})^2} = \frac{\ln[(\text{cmc}_2/\text{cmc}_2^0)/(1-x_1^{\text{M}})]}{(x_1^{\text{M}})^2}$$

(2)

式中,下标 1 代表 SDBS,下标 2 代表 TritonX-100。 cmc_1^0 和 cmc_2^0 为二者的临界胶团浓度,其值分别为 1.48 和 0.26^[9]。根据式(2)可以计算混合胶团中组分 1 的摩尔分数 x_1^{M} 和两组分的相互作用参数 β^{M} 。 β^{M} 值为正值,说明二者基本上不发生相互作用, β^{M} 值为负值,表明 2 种组分发生了相互作用,计算结果见表 1。 $K_{0,i}$ 为单组分胶团的反离子结合度^[10],其计算公式为:

$$K_{0,i} = 1 - \frac{s_1}{s_2}$$

(3)

式中, s_1 代表单组分溶液电导率随浓度的变化关系中 cmc 的前半部分的斜率, s_2 代表单组分溶液电导率随浓度的变化关系中 cmc 的后半部分的斜率。由图 5 电导率随浓度的变化关系计算两半部分的斜率,

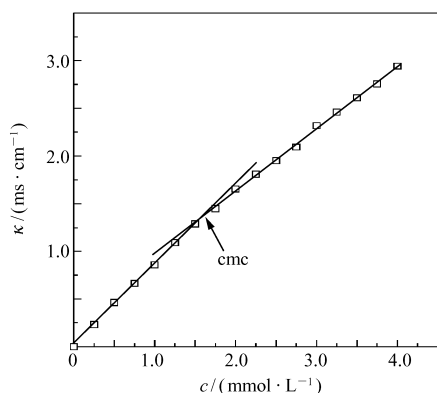


图 5 SDBS 水溶液中电导率随浓度的变化关系

Fig. 5 Variation of conductivity (κ) with SDBS concentration in aqueous solution

得到 SDBS 的单组分胶团的反离子结合度 0.2353。

若混合体系为没有发生相互作用的理想混合体系,其临界胶团浓度之间的关系应符合式(4)^[11],其中 cmc_1^0 和 cmc_2^0 与式(2)中物理意义一致。计算出混合体系的临界胶团浓度 cmc_T ,结果列于表 1 中。

$$\frac{1}{\text{cmc}_T} = \frac{\alpha_{\text{SDBS}}}{\text{cmc}_1^0} + \frac{1 - \alpha_{\text{SDBS}}}{\text{cmc}_2^0} \quad (4)$$

分析表 1 数据可知,荧光光谱法测得的两组分混合的 cmc_1 比根据式(4)计算出的第一个转折点的临界胶团浓度 cmc_T 小,说明 2 种表面活性剂的混合体系是非理想混合体系,表明阴离子表面活性剂 SDBS 与非离子表面活性剂 TritonX-100 形成了混合

胶团,由于二者之间存在烷烃链间的疏水相互作用和来自头基的吸引力^[12-13],相互作用参数为 -4.50 左右。而且随着 α_{SDBS} 在混合胶团中所占摩尔分数增大,其相互作用减小。由 2 种表面活性剂的临界胶团浓度可以知道,非离子表面活性剂 TritonX-100 的 cmc 值比 SDBS 的小一个数量级,说明 TritonX-100 的表面活性比 SDBS 的强,因此 TritonX-100 优先形成胶团,随着溶液浓度的增加,SDBS 逐渐进入已形成的胶团中,最终形成固定组成的混合胶团^[14]。

3 结 论

利用 SDBS 的自身生色基团苯磺酸,采用荧光光谱法研究了 SDBS 单组分体系以及其与 TritonX-100 复配体系在水溶液中聚集体的性质和混合体系的相互作用。发现在单组分体系和复配体系中荧光强度随浓度的变化关系图中存在 2 个转折点。SDBS 和 TritonX-100 由于烷烃链间的疏水相互作用和来自头基的吸引力在混合胶团中发生协同作用,相互作用力随着混合胶团中 SDBS 所占组分增大而减小。

参 考 文 献

- [1] Regev O, Zana R. Aggregation Behavior of Tyloxapol, a Nonionic Surfactant Oligomer, in Aqueous Solution[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1999, **210**: 8-17.
- [2] Yoshimura T, Esumi K. Physicochemical Properties of Anionic Triple-chain Surfactants in Alkaline Solutions[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2004, **276**: 450-455.
- [3] Nayyar N, Das S, Bhirud R G, et al. Fluorescence Spectroscopic Studies on Micellization of Anionic Surfactants[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1993, **160**: 496-498.
- [4] Goon P, Manohar C, Kumar V V. Determination of Critical Micelle Concentration of Anionic Surfactants: Comparison of Internal and External Fluorescent Probes[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1997, **189**: 177-180.
- [5] SHEN Xinghai, WANG Wenqing, XIA Yuyu, et al. Fluorescence Method of Determining Critical Micellar Concentration—Investigation on the Excimer of Sodium Dodecyl Benzenesulfonate[J]. *Uranium Ming* (), 1994, **13** (4): 25-29 (in Chinese).
- [6] ZHANG Jian, QIU Yu, YU Dao-Yong. Critical Micelle Concentration Determination of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate by Synchronous Fluorescence Spectrometry[J]. *Chinese J Appl Chem* (), 2009, **26** (12): 1480-1483 (in Chinese).
- [7] BI Zhichu. A Study of the Aggregation of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate in Aqueous Solution by Intrinsic Fluorescence Quenching[J]. *Oilfield Chem*, 1988, **5** (3): 222-225 (in Chinese).

- 毕只初. 自身荧光猝灭法研究十二烷基苯磺酸钠水溶液的聚集性质[J]. 油田化学,1988,**5**(3):222-225.
- [8] ZHAO Guoxi,ZHU Buyao. Molecular Interaction Between Ionic Fluorocarbon and Hydrocarbon Surfactants in Micelles and Adsorption Layers[J]. *Acta Phys Chem Sin*,1985,**1**:111-122.
- 赵国玺,朱步瑶. 离子型碳氟与碳氢表面活性剂在胶团及吸附层中的分子间相互作用[J]. 物理化学学报,1985,**1**:111-122.
- [9] Goheen S C,Matsor R S. Determining the Critical Micelle Concentration of Surfactants Using a Binary Mixing System [J]. *J Am Oil Chem Soc*,1989,**66**:994-997.
- [10] Hirata H,Hattori N,Ishida M,*et al.* Small-Angle Neutron-Scattering Study of Bis(quaternary ammonium bromide) Surfactant Micelles in Water. Effect of the Spacer Chain Length on Micellar Structure[J]. *J Phys Chem*,1995,**99**:17778-17784.
- [11] Clint J H. Micellization of Mixed Nonionic Surface Active Agents[J]. *J Chem Soc A*,1975,**71**:1327-1334.
- [12] Fang X W,Zhao S,Mao S Z. Mixed Micelles of Cationic-nonionic Surfactants: NMR Self-diffusion Studies of Triton X-100 and Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solution[J]. *Colloid Polym Sci*,2003,**281**:455-460.
- [13] ZHENG Ou,ZHAO Jianxi,CHEN Rongjie. Micelle Formation in Mixed Aqueous Solution of C12-s-C12·2Br and Triton X-100[J]. *Chinese J Appl Chem*,2002,**19**(11):1076-1079(in Chinese).
- 郑欧,赵剑曦,陈荣杰. C12-s-C12·2Br 和 Triton X-100 混合水溶液的胶团生成[J]. 应用化学,2002,**19**(11):1076-1079.
- [14] YANG Chunsheng,CUI Xiaohong,JIANG Yan,*et al.* Mixed Micelle of Sodium Dodecyl Sulfate and TritonX-100 in Aqueous Solution Studied by ¹H NMR[J]. *Chinese J Magn Reson*,2009,**26**(4):466-475(in Chinese).
- 杨春升,崔晓红,蒋艳,等. 表面活性剂 SDS/TX-100 混合体系的 NMR 研究[J]. 波谱学杂志,2009,**26**(4):466-475.

Interaction of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate and TritonX-100 Studied by Intrinsic Fluorescence

LI Haichao^b, LIU Jinyan^{a*}, ZHANG Yingchun^a

(^aCollege of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010;

^bDepartment of Material Science and Technology, Northeast Forestry University, Harbin)

Abstract Using the chromophore base of benzene sulfonate in sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS), the aggregation property of SDBS with non-ionic surfactant TritonX-100 in aqueous solution was studied by fluorescence. Results show there are two turning points in the variation curve of fluorescence intensity I as a function of concentration, which is the critical micelle concentration and the concentration at which the micelle shape changed, respectively. The interaction parameter β^M between SDBS and TritonX-100 was calculated by the formula of mixed micelle interaction. The results show there is synergism and strong interaction between them.

Keywords intrinsic fluorescence, interaction, mixed micelle, critical micelle concentration, surface tension