

分析测试新成果(33-37)

紫外吸收分光光度法测定表面活性剂的临界胶束浓度*

董姝丽 吴华双 刘德珍

(济南市自来水公司水质处 济南 250012)

郝京诚** 汪汉卿

(中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

摘 要 应用紫外吸收分光光谱(UV法,用N,N-二乙基苯胺(DEA)为探针,测定了不同类型表面活性剂的临界胶束浓度(CMC)。并用¹H NMR波谱确定了DEA在胶束中增溶位置。结果表明,表面活性剂浓度高于CMC时,DEA增溶于胶束内核的碳氢环境中,DEA的最大吸收波长($\lambda_{\max}$)接近于其正在辛烷中的值,而浓度低于CMC时, $\lambda_{\max}$ 值接近于其在水中的值。紫外吸收范围内,DEA在不同表面活性剂浓度时的最大吸收波长($\lambda_{\max}$)对表面活性剂浓度的曲线转折点即为临界胶束浓度(CMC)。

关键词 CMC 表面活性剂 UV NMR

1 前 言

表面活性剂胶束浓度(CMC)对于表面活性剂的应用是一个非常重要的物理量,是表面活性剂溶液研究中的一个重要内容。原则上,表面活性剂物理化学性质的突变皆可利用来测定表面活性剂的CMC。目前就文献报道,测定表面活性剂CMC的方法已有三十多种,如电导法^[1]、染料法^[2]、增溶作用法^[3]、表面张力法^[4]和NMR方法^[5]等,最常用的是表面张力测定和电导测量。不同方法测定同一表面活性剂的CMC值有一定的差异,也各有特点。紫外吸收分光光谱也是确定表面活性剂CMC值的一种简单、准确的有效方法^[6],可测定多种表面活性剂,特别是混合表面活性剂体系的CMC值,但该方法的关键是寻找一种理想的光度探针,其 $\lambda_{\max}$ 对表面活性剂聚集体微环境下的性质要很敏感,其敏感性越强,对CMC的测定越可靠。

本文利用紫外吸收分光光谱测定了阳离子型、阴离子型和两性表面活性剂的CMC值,研究了阴、阳离子表面活性剂复配对CMC值的影响,并用¹H NMR波谱确定了光度探针DEA在胶束中增溶位置。

* 国家自然科学基金资助项目

** 通讯联系人。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

十六烷基三甲基溴化胺(CTAB); 二-(2- 乙基己基) 琥珀酸钠(AOT); 十二烷基磺酸钠(AS); 十二、十四烷基甜菜碱($C_{12}BE$ 、 $C_{14}BE$), 本实验室合成, 用石油醚萃取, 经丙酮多次重结晶提纯。 N,N - 二乙基苯胺(DEA), 分析纯, 上海试剂均为 A. R. 级, 水为三次蒸馏水。

双波长双光束记录式分光光度计(日本岛津 UV- 3000 型), 波长精确度 $\pm 0.4\text{nm}$ 。Bruker AM- 400 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司)。

2.2 实验方法

用 D_2O 配制一系列增溶了不同量 DEA 的 CTAB 溶液, 用 Bruker AM- 400 NMR 波谱仪于 25 ± 1 下, 测定各种样品的 ^1H NMR 波谱。

取一定波长范围的 DEA 水溶液, 分别用不同浓度的表面活性剂溶液稀释至 10mL, 剧烈振动 10 ~ 15mins, 室温(20 ~ 22)下测得表面活性剂的不同浓度下的紫外吸收波长 λ_{max} , 作出 $\lambda_{\text{max}} \sim C$ 曲线, 曲线转折点处的浓度即为表面活性剂的 CMC 值。

3 结果与讨论

3.1 DEA 在水、正辛烷和不同浓度 CTAB 溶液中的紫外吸收光谱

图 1 是 DEA 在水、正辛烷和不同浓度 CTAB 溶液中的紫外吸收光谱。从图 1 可知, DEA 在正辛烷中 λ_{max} 为 259.0 nm, 接近于 DEA 加入到表面活性剂 CTAB 浓度高于 CMC 值时溶液的最大紫外线波长, 这是由于 DEA 增溶于表面活性胶束核心, 而处于与正辛烷相同的碳氢溶剂环境所致。DEA 在水中的 λ_{max} 为 248.4nm, 与其处于 CTAB 浓度低于 CMC 值的溶液中的 λ_{max} 值一致。正辛烷(或 CTAB 浓度低于 CMC 值)中的紫外吸收波长 λ_{max} 发生位移, 是由于 DEA 在水中(或 CTAB 浓度低于 CMC 值)形成氢键 π 键所致^[6]。因此, 测定不同表面活性剂浓度下的 λ_{max} , 绘制 $\lambda_{\text{max}} \sim$ 曲线, 可确定表面活性剂的 CMC 值。

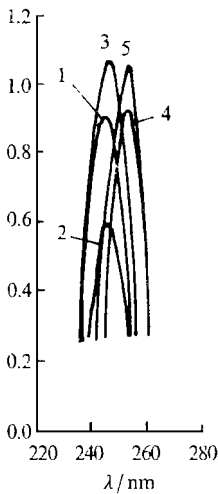


图 1 DEA 在水、正辛烷和不同浓度 CTAB 溶液中的 UV 吸收光谱

- 1. DEA/ H_2O
- 2. DEA/ $2.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CTAB 溶液
- 3. DEA/ $6.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CTAB 溶液
- 4. DEA/ $2.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CTAB 溶液
- 5. DEA/ 正辛烷

Fig. 1 UV spectra of DEA in water, n- octane and CTAB solutions

- 1. DEA/ H_2O
- 2. DEA/ $2.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CTAB soultion
- 3. DEA/ $6.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CTAB soultion
- 4. DEA/ $2.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CTAB soultion
- 5. DEA/ n- cotane

3.2 DEA 在 CTAB 胶束中增溶位置

测定了 $0.08\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CTAB 水溶液和含不同浓度 DEA-CTAB 溶液的 ^1H NMR 波谱,图 2 是 CTAB 胶束溶液和含有 $0.18\mu\text{L}$ DEA/10mL CTAB 溶液的 ^1H NMR 波谱。从图 2 可看出,由于 DEA 的增溶,CTAB 各 ^1H 峰都移向高场,但不同基因团的 ^1H 化学位移是不同的。图 3 是 CTAB 各 ^1H 峰化学位移随 DEA 浓度的变化。

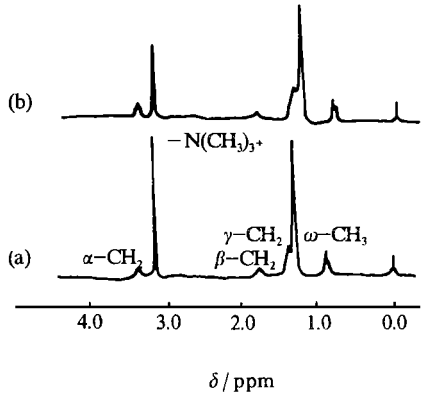


图 2 ^1H NMR 波谱

- a. $0.08\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CTAB 溶液
- b. $0.08\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CTAB- $0.18\mu\text{L}$ DEA/10mL CTAB 溶液

Fig. 2 Spectra of ^1H NMR

- a. $0.08\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CTAB solution
- b. $0.08\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CTAB- $0.18\mu\text{L}$ DEA/10mL CTAB solution

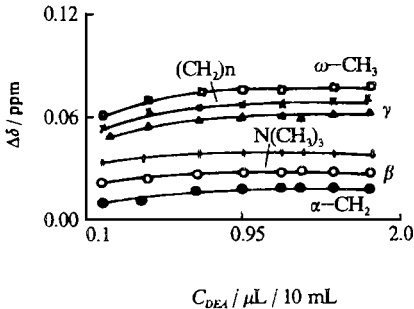


图 3 CTAB 各基团 ^1H 的化学位移

Fig. 3 Chemical Shifts of CTAB H spectra

从图 3 可知,由于 DEA 在 CTAB 胶束中增溶,使 CTAB 分子的 $\omega\text{-CH}_3$ 和 $-(\text{CH}_2)_n$ 基团 ^1H 峰向高场移动,化学位移较大,而 $\alpha\text{-CH}_2$ 、 $\beta\text{-CH}_3$ 、 $\gamma\text{-CH}_2$ 和 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 基团 ^1H 峰化学位移不大,说明探针 DEA 增溶于 CTAB 胶束的内核心的碳氢环境中,同时还表明 DEA 在 CTAB 浓度高于其 CMC 时,UV 测定的 CTAB 溶液的 λ_{max} 值与 DEA 在正辛烷中的测定值,由于都处于相同的碳氢环境中而相一致。

3.3 DEA 浓度的选择

分别配制 DEA 浓度为 2.0、1.5、1.0、0.5、0.3、0.25、0.23、0.20、0.18、0.16、0.14、0.12 和 $0.10\mu\text{L}$ DEA/10mL CTAB 浓液进行紫外吸收测定。发现 DEA 深度高于 $0.23\mu\text{L}/10\text{mL}$ 时,其紫外胡收过大,而 DEA 深度低于 $0.16\mu\text{L}/10\text{mL}$ 时,紫外胡收较弱,测量误差较大。因此,本实验中 DEA 浓度的适宜测量范围是 $0.16 \sim 0.23\mu\text{L}/10\text{mL}$ CTAB 溶液,而以 $0.18\mu\text{L}$ DEA/10mL 表面活性剂浓度最适宜。

3.4 单一表面活性剂 CMC 值的确定

应用 UV 方法分别测定了阳离子表面活性剂 CTAB、阴离子表面活性剂 AS、AOT 和两性表面活性剂 C_{12}BE 、 C_{14}BE 的 CMC 值,结果如图 4 中 a、b、c 所示。

由图 4 转折点所得的 CMC 值列于表 1。从表 1 可看出,UV 方法测定不同类型表面活性剂的 CMC 值与文献中其它方法测定的 CMC 值,有很好的一致性。

3.5 阴阳离子表面活性剂复配对 CMC 值的影响

配置不同比例的阴、阳离子表面活性剂溶液($\text{AS}:\text{CTAB}$ 和 $\text{AOT}:\text{CTAB}$),用 UV 方法

测定各复配比例时的 CMC 值, 结果如图 5 所示。

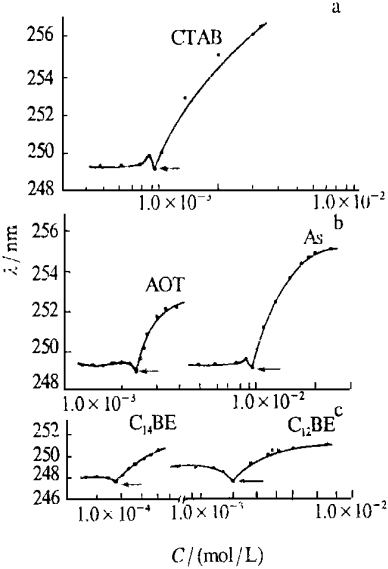


图 4 $\lambda_{\max}$ 与表面活性剂浓度的关系
Fig. 4 Relationship between $\lambda_{\max}$ and the concentrations of surfactants

a. CTAB b. As and AOT c. C₁₂BE and C₁₄BE

从图 5 可以看到阴离子表面活性剂(As 或 AOT)与阳离子表面活性剂(CTAB)混合溶液的 CMC 值, 在很大的摩尔分数范围内都低于单一表面活性剂的 CMC, 且曲线中出现很平广的最低值。这是由于阴、阳离子表面活性之间有强烈的静电相互作用, 使混合表面活性剂的表面活性大大增加, 从而形成混合胶束的能力在增强。

从图 5 还可以看出, CTAB 与 As(或 AOT)复配体系中, CTAB 对混合体系的 CMC 值起决定作用, 它的量对混合溶液的 CMC 值的影响远大于 As(或 AOT)。

4 结 论

4.1 UV 方法是测定表面活性剂临界胶束浓度(CMC)的一种简单和准确的方法, 特别适宜于混合表面活性剂体系 CMC 的测定。

4.2 N,N-二乙基苯胺(DEA)探针增溶于 CTAB 胶束内心的碳氢环境中, 可用作表面活性剂 CMC 测定的光度探针。

表 1 UV 方法测定 CMC 值与文献值比较
Table 1 Compare of CMC measured by UV method and references

表面活性剂	CMC (mol/L)	
	UV 法	文献值 ⁷
CTAB	9.0×10^{-4}	9.2×10^{-4}
As	9.6×10^{-3}	9.7×10^{-3}
AOT	2.5×10^{-3}	2.5×10^{-3}
C ₁₂ BE	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}
C ₁₄ BE	1.8×10^{-4}	1.8×10^{-4}

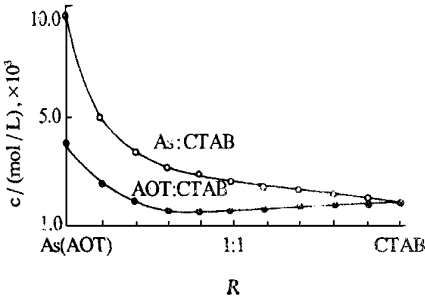


图 5 阴、阳离子表面活性剂复配对 CMC 值的影响
Fig. 5 Effect of the ratios for anionic and cationic surfactants on the CMC

参 考 文 献

- [1] Ralston A W, Hoerr C W, Hoffman E J. Studies on high molecular weight aliphatic amines and their salts. IV. Electrical conductivities of aqueous solutions of the hydrochlorides and acetates of dodecyl and octadecylamines. J. Am. Chem. Soc., 1942, 64(1): 97.
- [2] Muto S, Meguro K. The determination of the CMC of surfactants in some organic solvents. Bull. Chem. Soc. Japan., 1973, 46(5): 1316.
- [3] Kitahara A, Ishikawa T, Tanimari S. The study on solubilization of from its vapor pressure over nonionic and ionic surfactant solutions in various nonpolar solvents. J. Colloid Inter. Sci., 1967, 23(2): 243.
- [4] 赵国玺, 程玉珍, 欧进国等. 正离子表面活性剂与负离子表面活性剂在水溶液中的相互作用. 化学学报, 1980, 38(4): 409.
- [5] Corno C, Platone E, Ghelli S. ^{13}C NMR analysis of polyoxyethylenated surfactants determinations of critical micellar concentration. Colloid and Polym. Sci., 1984, 262(8): 667.
- [6] Suzuki H. Determination of critical micelle concentrations of surfactant by ultraviolet absorption spectra. J. Am. Oil Chem. Soc., 1970, 47(8): 273.
- [7] 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1991: 165 ~ 167.

Determination of CMC of Surfactants with UV- vis Absorption Spectrophotometry

Dong Shuli Wu Huashuang Liu Dezhen

(Department of Standard, Jinan Water Works Company, Jinan 250012)

Hao Jingcheng Wang Hanqing

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract The critical micelle concentrations of different surfactants (CTAB, As, AOT, C_{12}BE , C_{14}BE , As-CTAB, and AOT-CTAB mixtures) were determined by using UV- vis absorption spectrophotometry, and the N, N- diethylaniline (DEA) is used to be the ultraviolet absorption probe in the CMC measurements. At the same time, the solubilization site of DEA in a micelle was investigated by ^1H NMR spectra, and it was found that DEA is solubilized in the core of a micelle. The difference between λ_{max} of DEA at above the CMC approached the value in n- octane and at below the CMC approached the value in water. The concentration at the distinct break point for the curve of λ_{max} vs surfactant concentrations was the CMC value of surfactant.

Key words CMC surfactants UV NMR