

## 稳态荧光探针法测定三聚季铵盐表面活性剂的胶束聚集数\*

李新宝 徐丽 孟校威 韩智慧 雒廷亮 刘国际

(郑州大学化工学院, 郑州 450002)

**摘要** 以芘为荧光探针, 十六烷基氯化吡啶(CPC)为猝灭剂, 以芘的饱和水溶液为溶剂配制表面活性剂溶液, 根据芘的荧光强度之比  $I_1/I_3$  随表面活性剂水溶液浓度的变化, 测定了三聚季铵盐表面活性剂 CTTTA 的 cmc 值, 测定值与表面张力法测定的 cmc 值一致; 当猝灭剂 CPC 的浓度取 0.1~0.3 mmol·L<sup>-1</sup> 范围时, 用稳态荧光探针法测定了 CTTTA 的胶束聚集数. 实验数据表明, 表面活性剂溶液浓度为 6~10 倍 cmc 时, 胶束聚集数  $N$  随表面活性剂浓度增大而线性增大, 并用外推法得到 CTTTA 的临界胶束聚集数.

**关键词:** 三聚季铵盐表面活性剂, 荧光探针, 胶束聚集数

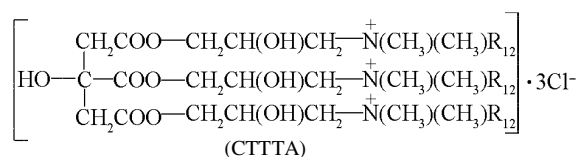
**中图分类号:** O648

季铵盐型阳离子表面活性剂因其能够有效地降低油/水间的界面张力, 同时具有杀菌防腐作用, 在采油、印染、日用化工等许多工业领域中有着广泛的应用. 对它在水溶液中聚集行为的研究将有助于深入了解其降低油水界面张力的机理. 胶束聚集数( $N$ )反映了表面活性剂胶束的大小和结构, 是研究胶束性质和胶束形成过程的一个重要参数. 测定胶束聚集数的方法如光散射、小角度中子散射和离心法等方法, 均需将表面活性剂的浓度外推至 cmc, 得出其  $N$  值. 1980 年, Turro 等人<sup>[1]</sup>首次将稳态荧光探针法应用于胶束聚集数的测定, 认为对于胶束聚集数 < 100 的体系, 稳态荧光探针法的测定结果较为准确. 目前用此法研究表面活性剂水溶液胶束物化性质已有一些文献报道<sup>[2-4]</sup>. 而用荧光探针研究多聚季铵盐阳离子表面活性剂在水溶液中的聚集行为的文献则较少<sup>[5]</sup>. 本文通过稳态荧光探针方法研究了自制的三聚季铵盐阳离子表面活性剂 CTTTA 的临界胶束浓度、合适猝灭剂浓度下的胶束聚集数, 讨论了三聚季铵盐 CTTTA 的聚集行为.

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

三聚季铵盐表面活性剂(CTTTA)系本实验室合成, 分子式为



实验所需要的水溶液均用二次蒸馏水配制; 芘(Py)在乙醇中重结晶 3 次. 十六烷基氯化吡啶(CPC)在丙酮-乙醇混合溶剂中重结晶 3 次.

### 1.2 仪器与测试

PE1000 型红外分光光谱仪, PE-40C 元素分析仪; 滴体积表面张力仪; RF-540 岛津荧光光度分析仪, 以 Py 为荧光探针, CPC 为猝灭剂, 激发波长为 335 nm, 用稳态荧光猝灭法测定其荧光强度.

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 合成方法

在装有电动搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷凝器的四口烧瓶中, 加入计量的柠檬酸和异丙醇, 在适当的温度下加热搅拌 30 min 使之溶解完全. 加入十二烷基二甲基叔胺, 在(80±1) °C 下搅拌反应 1 h. 然后慢慢滴加环氧氯丙烷. 并于该温度下恒温反应 12 h, 冷至室温, 加入适量的无水乙醚, 萃取未反应物, 经多次萃取, 使少量没参与反应的原料与产物分离. 产物 CTTTA 用红外灯去除溶剂乙醚, 放入真空干燥器中干燥至恒重, 称重得最终产品.

#### 1.3.2 稳态荧光探针法测定临界胶束浓度(cmc)

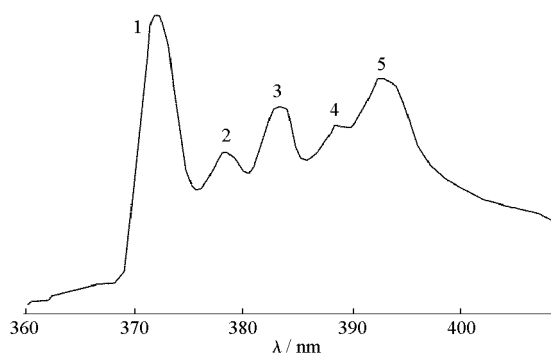


图1 芘(Py)单体在 CTTTA 水溶液中的荧光发射光谱  
Fig.1 Fluorescence spectrum of pyrene in CTTTA solution

以芘的饱和水溶液配制不同浓度的 CTTTA 溶液,放入超声浴槽中分散 12 h,测定芘的荧光发射光谱.芘单体的稳态荧光光谱有 5 个峰(见图 1),峰 1 ( $\lambda=372$  nm)的荧光强度  $I_1$  和峰 3 ( $\lambda=383$  nm)的荧光强度  $I_3$  之比强烈地依赖于溶剂的极性,可用芘增溶于胶束后由于所处环境极性的变化引起  $I_1/I_3$  值的突变(胶束形成)来测定表面活性剂的 cmc<sup>[6]</sup>.

### 1.3.3 表面张力法测定 cmc

配制一系列不同浓度的 CTTTA 水溶液,用滴体积表面张力仪,在 25 °C 下测定各溶液的表面张力( $\gamma$ ),通过  $\gamma$ - $\lg c$  曲线的转折点求得表面活性剂的 cmc.对于阳离子表面活性剂,采用滴体积法测定表面张力确定临界胶束浓度(cmc)的方法较为准确<sup>[7]</sup>.

### 1.3.4 胶束聚集数(N)的测定

以芘的饱和水溶液分别配制 3~15 倍 cmc 浓度的 CTTTA 溶液,于超声浴槽中分散 12 h.精确移取不同量 CPC 的甲醇溶液于一系列 5 mL 容量瓶中,用氮气吹干,加入配制好的 CTTTA 溶液于超声浴槽中分散 12 h 后,在恒温水浴振荡器上振荡 24 h.用荧光光谱仪测定芘的发射光谱,在波长 372 nm 处读取荧光读数  $I_{372}$ ,根据式(1)<sup>[8]</sup> 求取胶束聚集数  $N$ .

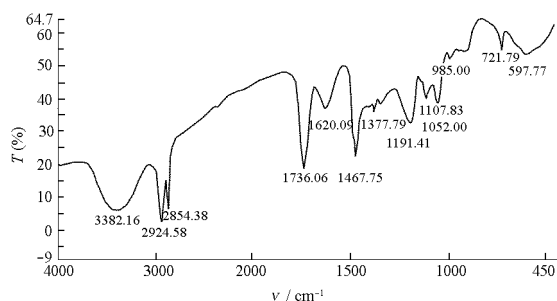


图2 CTTTA 的红外光谱图  
Fig.2 IR spectrum of CTTTA

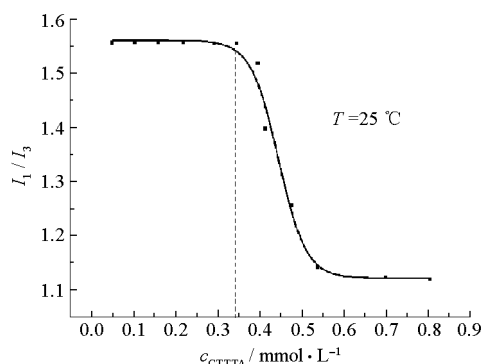


图3 稳态荧光探针法测定的 CTTTA 的 cmc 曲线  
Fig.3 cmc curve of CTTTA by fluorescence probe

$$\ln(I_{372}^0 / I_{372}) = c_Q N / (c - \text{cmc}) \quad (1)$$

上式中  $I_{372}^0$  为猝灭剂浓度为 0 时 372 nm 处的荧光强度,  $c_Q$  为合适的猝灭剂浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

用 PE1000 型红外光谱仪测得 CTTTA 的红外谱图(KBr 压片)见图 2. CTTTA 的红外光谱的特征吸收如下: 3382.16  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  OH), 2924.58, 2854.38  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  CH,  $\nu_{as}$  CH), 1736.06  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ), 1191.41  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-O-C}$ ), 1107.83, 1052.00  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-N}$ ).符合目标产品的结构特征.元素分析的计算值(%)为 C 61.71, H 10.46, N 3.79, 测定值(%)为 C 59.25, H 10.39, N 3.65.

### 2.2 临界胶束浓度(cmc)

芘的荧光强度之比  $I_1/I_3$  随 CTTTA 水溶液浓度的变化如图 3 所示,当 CTTTA 的浓度增大到一定值时曲线发生突变.芘荧光特性的突变表明其所处环境极性的变化,即开始形成胶束,因此,第一个突变点对应于表面活性剂的 cmc 值.从图 3 可以看出,其突变点对应的表面活性剂浓度为 0.34  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

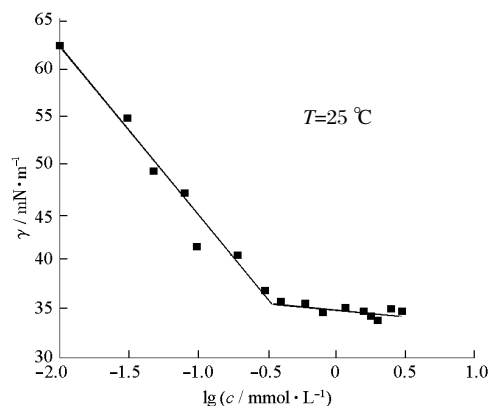


图4 表面张力法测定的 CTTTA 的 cmc 曲线  
Fig.4 cmc curve of CTTTA by surface tension

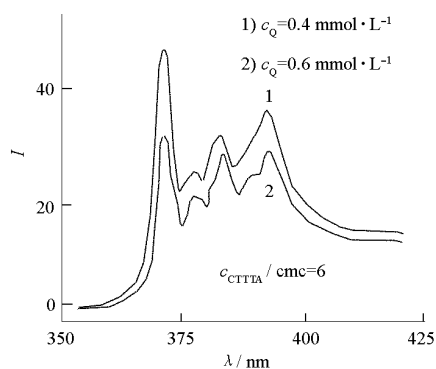


图5 CTTTA 水溶液中猝灭剂浓度对芘荧光强度的影响

Fig.5 Pyrene fluorescence emission spectra in CTTTA aqueous micellar system under different concentrations of quencher

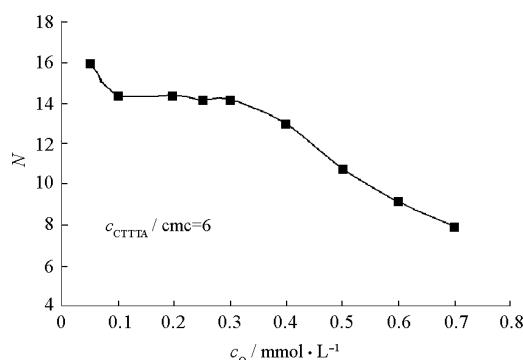


图6 CTTTA 胶束聚集数  $N$  与  $c_Q$  的关系曲线

Fig.6 Relationship between aggregation number of micelle ( $N$ ) and  $c_Q$

与图4所示的采用表面张力法测定的 cmc 值(0.33 mmol·L<sup>-1</sup>)比较吻合。

### 2.3 胶束聚集数( $N$ )

#### 2.3.1 合适的探针浓度( $c_p$ )的确定

荧光探针芘在胶束中的分布遵循 Poisson 分布规律,当  $c_p/c_Q \ll 1$  时可以确保每个胶束中增溶一个芘分子.用芘的饱和水溶液为溶剂配制表面活性剂溶液,由于芘在饱和水溶液中已经以分子状态存在,既可以改善芘在表面活性剂胶束溶液中的分散和分布状况,又可以满足  $c_p/c_Q \ll 1$ ,保证  $\ln(I_{372}^0 / I_{372}) - c_Q$  线性关系良好。

#### 2.3.2 合适的猝灭剂浓度( $c_Q$ )范围的确定

对一定浓度的 CTTTA-芘的水溶液,加入一系列不同浓度猝灭剂,测定芘的荧光发射光谱.图5为6倍 cmc(mmol·L<sup>-1</sup>)的 CTTTA 溶液在不同 CPC 浓度时测定的芘的荧光发射光谱,可以看出,随着猝灭剂浓度的增大,芘的荧光发射强度逐渐减小。

根据6倍 cmc 表面活性剂浓度和特定芘浓度、不同猝灭剂浓度时测定的芘的荧光发射光谱,选择

表1 不同  $c_Q(25\text{ }^\circ\text{C})$  下 CTTTA 的  $\ln(I_{372}^0 / I_{372})$  和  $N$  值

Table 1 The values of  $\ln(I_{372}^0 / I_{372})$  and  $N$  of CTTTA at different  $c_Q(25\text{ }^\circ\text{C})$

| No. | $c_Q / \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ | $I_{372}$ | $\ln(I_{372}^0 / I_{372})$ | $N$   |
|-----|---------------------------------------|-----------|----------------------------|-------|
| 1   | 0.00                                  | 1171.00   | -                          | -     |
| 2   | 0.05                                  | 721.60    | 0.48                       | 15.98 |
| 3   | 0.10                                  | 489.30    | 0.87                       | 14.40 |
| 4   | 0.20                                  | 204.90    | 1.74                       | 14.38 |
| 5   | 0.25                                  | 137.10    | 2.15                       | 14.16 |
| 6   | 0.30                                  | 89.10     | 2.58                       | 14.17 |
| 7   | 0.40                                  | 50.50     | 3.14                       | 12.97 |
| 8   | 0.50                                  | 45.00     | 3.26                       | 10.75 |
| 9   | 0.60                                  | 42.30     | 3.32                       | 9.13  |
| 10  | 0.70                                  | 41.00     | 3.35                       | 7.90  |

表2 合适的猝灭剂浓度下 CTTTA 的  $N$  和  $I_1/I_3$

Table 2  $N$  and  $I_1/I_3$  of CTTTA at optimum  $c_Q$

| $c_{\text{CTTTA}}/\text{cmc}$ | 6  | 8  | 10 | 12 |
|-------------------------------|----|----|----|----|
| $N$                           | 14 | 15 | 16 | 16 |

同一个振动峰  $I_{372}$ ,以相邻9个  $c_Q$  值点测定的  $\ln(I_{372}^0 / I_{372})$ 求得  $N$  值.实验结果列于表1.将  $N$  对  $c_Q$  值作图,结果见图6.从图6中找出  $N$  随  $c_Q$  变化缓慢的区域,其所对应的范围即为猝灭剂的合适浓度范围.用荧光探针法测定胶束聚集数时,探针和猝灭剂均被胶束增溶,会引起胶束大小和形状改变.探针浓度确定后,在保证  $c_p/c_Q \ll 1$  的前提下,猝灭剂浓度不宜过高.从图中可以看到,对于 CTTTA 来说,猝灭剂合适的浓度范围为 0.1~0.3 mmol·L<sup>-1</sup>.

### 2.4 临界胶束聚集数 $N_m$

以芘的饱和水溶液为溶剂配制3~15倍 cmc 浓度的 CTTTA 的系列溶液,猝灭剂浓度范围选为 0.1~0.3 mmol·L<sup>-1</sup>,用稳态荧光法测定 CTTTA 在 25

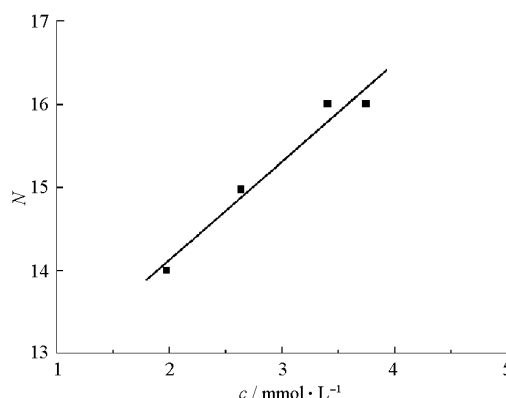


图7 在 25 °C, 6~12 倍 cmc 范围时胶束聚集数  $N$  随表面活性剂浓度变化

Fig.7 Variation of the aggregation number of micelle  $N$  with  $c_{\text{CTTTA}}$  between 6~12 times of cmc at 25 °C

℃的胶束聚集数  $N$ , 结果列于表 2.

作 25 ℃时 6~12 倍 cmc 浓度的 CTTTA 的  $N-c$  关系图, 结果如图 7 所示. 可以看出  $N$  不是一个常量, 而是一个变量.  $N$  在 6~10 倍 cmc 区间随表面活性剂浓度线性增大, 变化规律遵循方程(2):

$$N=1.1867c_{\text{CTTTA}}+11.7500, R^2=0.9635 \quad (2)$$

当 CTTTA 浓度为 3 倍 cmc 时, 由于胶束浓度偏低, 影响了探针和猝灭剂在胶束中的 Poisson 分布, 此时测定得到的  $N$  值为 6, 结果偏小; 当 CTTTA 浓度为 15 倍 cmc 时, 测定得到的  $N$  值为 25, 测定结果偏大, 此时胶束构型可能已经发生改变<sup>[4]</sup>, 胶束聚集数也随之发生改变. 可见  $N$  具有浓度依赖性, 在一定表面活性剂浓度范围内,  $N$  随  $c$  增大而线性增大, 并不是定值. 由式(2)可以得到 CTTTA 的临界胶束聚集数  $N_m$  为 12.

### 3 结 论

以芘为荧光探针, 十六烷基氯化吡啶(CPC)为猝灭剂, 用稳态荧光探针法研究了自制的三聚季铵盐 CTTTA 的聚集行为. 当以芘的饱和水溶液为溶剂配制表面活性剂溶液, CPC 的适宜浓度取 0.1~0.3 mmol·L<sup>-1</sup> 范围时, 可以获得满意的实验结果. 当表面活性剂溶液浓度为 6~10 倍 cmc 时,  $N$  随表面活性剂浓度增大而线性增大; 根据芘的  $I_1/I_3$  随 CTTTA

水溶液浓度的变化, 测定的表面活性剂的 cmc 值与用表面张力法测量的 cmc 值比较吻合, 说明对于胶束聚集数 < 100 的体系, 稳态荧光探针法的确是较为准确的测定方法.

### References

- 1 Turro, N. J.; Yekta, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, **100**: 5951
- 2 Fang, Y.; Liu, X. F.; Xia, Y. M.; Yang, Y.; Cai, K.; Xu, T. M.; Zhao, X. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2001**, **17**(9): 828 [方云, 刘雪峰, 夏咏梅, 杨扬, 蔡焜, 徐廷穆, 赵宪英. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, **17**(9): 828]
- 3 Li, F.; Li, G. Z.; Zheng, L. Q.; Yuan, H. J.; Bai, F. L. *Chin. Sci. Bull.*, **1994**, **39**(1): 39 [李方, 李干佐, 郑立强, 苑红菊, 白凤莲. 科学通报 (*Kexue Tongbao*), **1994**, **39**(1): 39]
- 4 Wang, L.; Wang, D. X.; Gong, Q. T.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *Photo-graphic Science and Photochemistry*, **2004**, **22**(1): 20 [王琳, 王东贤, 宫清涛, 赵澹, 俞稼镛, 感光科学与光化学 (*Ganguang Kexue Yu Guang Huaxue*), **2004**, **22**(1): 20]
- 5 Sharma, K. S.; Rodgers, C.; Palepu, R. M.; Rakshit, A. K. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, **268**: 482
- 6 Zhao, G. X.; Zhu, B. Y. Principles of surfactant action. Beijing: Chinese Light Industry Press, **2003**: 239 [赵国玺, 朱玮瑶. 表面活性剂作用原理. 中国轻工业出版社, **2003**: 239]
- 7 Zhao, G. X.; Zhu, B. Y. *Surfactant Industry*, **1994**, **4**: 20 [赵国玺, 朱玮瑶. 日用化学工业 (*Riyong Huaxue Gongye*), **1994**, **4**: 20]
- 8 Li, F.; Li, G. Z.; Wang, H. Q. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1998**, **19**(7): 1117 [李方, 李干佐, 汪汉卿. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1998**, **19**(7): 1117]

## Determination of Critical Micellar Aggregation Numbers of CTTTA by Steady-state Fluorescence Probe Method\*

LI, Xin-Bao XU, Li MENG, Xiao-Wei HAN, Zhi-Hui LUO, Ting-Liang LIU, Guo-Ji  
(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002)

**Abstract** Aggregation numbers of micelle of citric triester of tridodecyl triammonium (CTTTA) were determined by steady-state fluorescence probe method in which pyrene was used as fluorescence probe and cetylpyridinium chloride(CPC) as quencher. Satisfactory results were obtained when the solution of surfactant was prepared with saturated aqueous solution of pyrene and the concentrations of CPC were selected in 0.1~0.3 mmol·L<sup>-1</sup>. The experimental results show that the aggregation number( $N$ ) increases linearly with the increase of CTTTA concentration in the range of 6~10 times of cmc and critical micellar aggregation number  $N_m$  can be extrapolated from  $N-c$  curve. Critical micelle concentration(cmc) was investigated by steady-state fluorescence probe and compared with surface tension method.

**Keywords:** Quaternary trimeric surfactant, Fluorescence probe, Aggregation number of micelle

Received: April 22, 2005; Revised: May 31, 2005. Correspondent: LIU, Guo-Ji(E-mail: guojiliu@zzu.edu.cn; Tel: 0371-67781101). \*The Project Supported by NSF of Henan Province(0511021700)