

β -CD 降低 AEO-9 对紫外光谱检测 TDBAC 的影响

许慧华, 石东坡*, 吴浩, 尹先清, 郑延成, 陈武, 李赓

石油石化污染控制与处理国家重点实验室(长江大学), 湖北 荆州 434023

摘要 十四烷基二甲基苄基氯化铵(TDBAC)和脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9)之间的相互作用,能对复配水溶液中 TDBAC 紫外光谱的吸光度产生明显影响。研究表明,在 TDBAC/AEO-9 二元复配水溶液中, AEO-9 不仅能明显增强 TDBAC 的吸光度,还能明显地降低其表观临界胶束浓度(*cmc*),当 AEO-9 从 0 分别增加到 0.150 和 0.300 mmol·L⁻¹时, TDBAC 的 *cmc* 从 1.901 mmol·L⁻¹ 分别降至 1.739 和 1.584 mmol·L⁻¹。在复配水溶液中,按物质的量比 1:1 加入 β -环糊精(β -CD)后, TDBAC 的吸光度有所增强,当 β -CD 从 0 改变至 0.800 mmol·L⁻¹时, 0.800 mmol·L⁻¹ TDBAC 的吸光度由 0.259 增加至 0.270。 β -CD 具有消除 TDBAC/AEO-9 复配溶液形成胶束的作用,按物质的量比 1:1 加入 TDBAC 和 β -CD,当 AEO-9 浓度为 0, 0.150 和 0.300 mmol·L⁻¹时, TDBAC 在 0.600~2.800 mmol·L⁻¹ 范围内均不能形成胶束。加入 β -CD 后, AEO-9 对 TDBAC 的紫外光谱的干扰作用也显著减弱, TDBAC/AEO-9 复配水溶液中 TDBAC 的回收率从 86.3%~107.5% 变化至 101.9%~103.9%, 检测准确度显著提高。Job's 实验结果表明,在 TDBAC 和 β -CD 所形成的包结物结构中, TDBAC 与 β -CD 按物质的量比 1:1 包结。FTIR 及 TG-DSC 结果进一步表明,在水溶液中,相比于形成胶束, TDBAC 优先与 β -CD 形成包结物,这正是 β -CD 降低 AEO-9 对 TDBAC 紫外光谱干扰的主因。

关键词 复配体系; β -环糊精; 胶束; 紫外光谱

中图分类号: O625.151

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)12-3931-05

引言

表面活性剂驱油是三次采油的关键技术之一,能为中老油田的持续稳产提供不竭动力。十四烷基二甲基苄基氯化铵(TDBAC)是三次采油常用的阳离子表面活性剂之一^[1],与传统的阴离子表面活性剂相比, TDBAC 具有较强的杀菌作用和抗静电作用,在驱油过程中, TDBAC 还可被用作黏土/岩石的抑制剂,兼具稳定井壁的作用^[2-3]。为了进一步降低表面张力及提高表面活性剂驱油效果,在实际使用过程中, TDBAC 通常需要与其他类型表面活性剂进行复配^[4-6],因此,准确检测复配体系中 TDBAC 的含量具有重要的应用前景,对于评价表面活性剂复配体系组分含量和评估表面活性剂驱油效果都具有重要作用。

TDBAC 的检测方法主要有光谱法、高效液相色谱法等^[7-11],这些检测方法一般能准确检测 TDBAC 纯溶液的含量,但是对表面活性剂复配体系中 TDBAC 组分的准确检测

仍亟待提高。有研究表明, TDBAC 类季铵盐型表面活性剂与阴离子、非离子等其他类型表面活性剂复配后,复配体系中各类型表面活性剂在水溶液中通常会产生较强的相互协同作用^[12],并极有可能形成混合胶束,从而对 TDBAC 的检测产生明显干扰。鉴于此,本文以脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9)为复配表面活性剂,采用紫外光谱法研究 TDBAC/AEO-9 复配水溶液中 AEO-9 对 TDBAC 检测光谱的干扰。在复配水溶液中添加适量的 β -环糊精(β -CD),利用 β -CD 的自发包结作用^[13-15],促使 TDBAC 与 β -CD 形成稳定的包结物,从而将 TDBAC 分子与 AEO-9 分子“隔离”,切断了 TDBAC 与 AEO-9 之间的协同作用,阻止了复配溶液中混合胶束的形成。与其他方法相比,本方法准确度高,复配溶液中 TDBAC 的回收率达 101.9%~103.9%。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

收稿日期: 2020-11-05, 修订日期: 2021-02-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(41202111)和湖北省自然科学基金项目(2015CFB189)资助

作者简介: 许慧华, 1994 年生, 长江大学化学与环境工程学院硕士研究生 e-mail: xuhuihua2020@126.com

* 通讯作者 e-mail: shidongpo2006@126.com

TDBAC, 纯度大于 98%, 上海麦克林生化科技有限公司; AEO-9, 纯度大于 98%, 上海麦克林生化科技有限公司; β -CD, 纯度大于 98%, 天津市光复精细化工研究所; NICO-LET 6700 型红外光谱仪, Thermo Scientific; UV-2450 紫外-可见分光光度计, 日本岛津公司; TA Q600 热重分析仪, 美国 TA 公司。

1.2 方法

首先采用紫外光谱法研究水溶液中 AEO-9 对 TDBAC 的表观临界胶束浓度 (cmc) 的影响。再加入适量的 β -CD 以消除 AEO-9 的干扰, 进而研究 β -CD 对 TDBAC 紫外光谱的抗干扰作用。然后采用等摩尔连续变化法测定 TDBAC/ β -CD 包结物的包结比, 同时配制一系列已知浓度的 TDBAC/AEO-9 复配水溶液, 验证 β -CD 修正紫外光谱方法的准确性。之后通过红外光谱表征 (FTIR) 与热重差热分析表征 (TG-DSC), 分析 TDBAC 与 β -CD 包结物的键合作用及包结过程。

2 结果与讨论

2.1 AEO-9 对 TDBAC 表观 cmc 的影响结果

在浓度为 0, 0.150 和 0.300 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AEO-9 水溶液中, 分别测定吸收波长为 263 nm 处 TDBAC 的吸光度随浓度变化曲线, 如图 1。

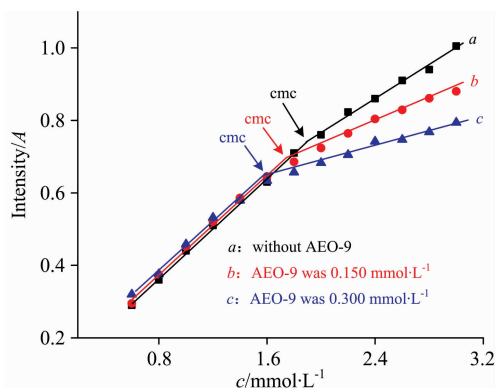


图 1 不同浓度 AEO-9 水溶液中 TDBAC 的吸光度随浓度变化曲线图

Fig. 1 Plot of ultraviolet absorbance versus TDBAC concentration in the presence of different AEO-9 concentrations

图 1 中曲线 *a* 表明, 在纯水中 TDBAC 的吸光度随浓度的增加而增大, TDBAC 在纯水中的 cmc 为 $1.901 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由图 1 中曲线 *b* 和 *c* 可知, 当水溶液中 AEO-9 浓度分别增加至 0.150 和 0.300 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TDBAC 的表观 cmc 分别降低至 1.739 和 1.584 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可见 AEO-9 能显著降低 TDBAC 的 cmc , 这可能是由于 TDBAC 与 AEO-9 均为表面活性剂, 二者之间的相互协同作用导致 AEO-9 与 TDBAC 共同参与了胶束化过程^[13], 从而降低了 TDBAC 形成胶束所需的浓度。此外, 从图 1 还可以看出, AEO-9 对 TDBAC 的吸光度有一定的影响, 当 TDBAC 的浓度高于表观 cmc 时, AEO-9 能明显降低 TDBAC 的吸光度。

2.2 β -CD 对 TDBAC 吸光度的影响及 TDBAC/ β -CD 包结物的包结比

分别测定纯水及 0.800 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ β -CD 水溶液中, 0.800 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ TDBAC 和 0.800 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ AEO-9 的紫外光谱, 结果如图 2。

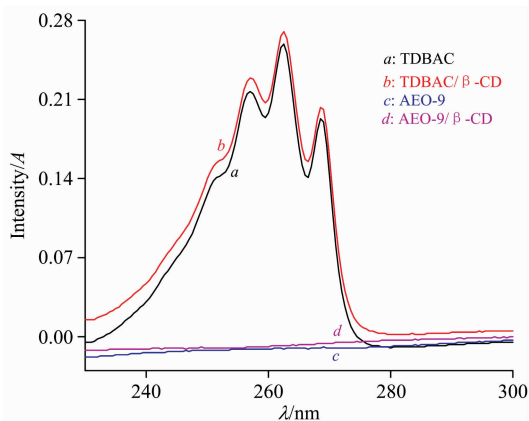


图 2 TDBAC, TDBAC/ β -CD, AEO-9 及 AEO-9/ β -CD 的紫外光谱图

Fig. 2 UV spectra of TDBAC, TDBAC/ β -CD, AEO-9 and AEO-9/ β -CD in aqueous solution

从图 2 可以看出, 在 230~300 nm 波长范围内, 0.800 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ AEO-9 在纯水及在 0.800 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ β -CD 水溶液中的吸光度 (曲线 *c* 和曲线 *d*) 均接近 0。对比图 2 中曲线 *a* 和曲线 *b* 可知, TDBAC 在纯水或 β -CD 水溶液中的紫外最大吸收波长均为 263 nm, 当 β -CD 的浓度从 0 增加至 0.800 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 0.800 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ TDBAC 的吸光度由 0.259 增加至 0.270, 表明了 β -CD 对 TDBAC 的吸光度具有一定的激发作用, 这可能是由于带有苯环基团的 TDBAC 分子优先与 β -CD 分子自发形成了稳定的包结物^[12-13], TDBAC 分子受 β -CD 分子内腔的诱导作用产生了激发的光谱信号, 激发的光谱信号一般有利于提高检测的精度。

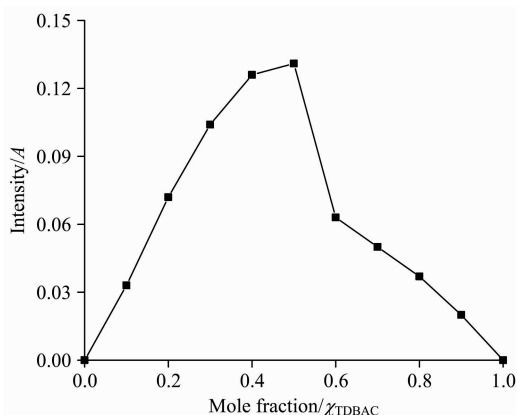


图 3 TDBAC/ β -CD 包结物的 Job's 曲线

Fig. 3 Job's plot for inclusion of TDBAC/ β -CD

采用等摩尔连续变化法 (Job's 法) 研究 TDBAC/ β -CD 包结物的包结比。保持水溶液中 TDBAC 与 β -CD 的总浓度为

2.000 mmol · L⁻¹, 改变 TDBAC 的摩尔分率, 以相同浓度 TDBAC 溶液(不加 β-CD)作为检测背景, 扣除检测背景后, 水溶液中 TDBAC 在 263 nm 处的吸光度变化如图 3。在图 3 中, Job's 曲线在 TDBAC 的摩尔分率为 0.5 时出现拐点, 表明了在水溶液中 TDBAC 与 β-CD 按物质的量之比 1:1 进行包结。

2.3 β-CD 降低 AEO-9 对 TDBAC 紫外光谱的干扰

在浓度分别为 0, 0.150 和 0.300 mmol · L⁻¹ 的 AEO-9 水溶液中, 按物质的量比 1:1 加入 TDBAC 和 β-CD, TDBAC 在 263 nm 处的吸光度如图 4。

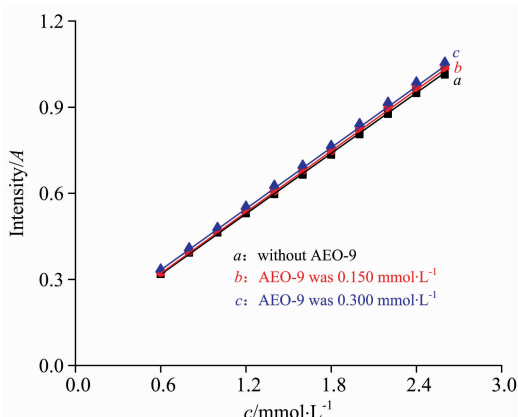


图 4 β-CD 降低 AEO-9 对 TDBAC 紫外光谱的干扰

Fig. 4 Interference of AEO-9 on UV spectrum of TDBAC reduced by β-CD

图 1 表明, 当 AEO-9 的浓度为 0, 0.150 和 0.300 mmol · L⁻¹ 时, TDBAC 的表观 *cmc* 分别为 1.901, 1.739 和 1.584 mmol · L⁻¹; 对比图 4 可知, 加入 β-CD 后, 在 0.600 ~ 2.800 mmol · L⁻¹ 范围内, TDBAC 的吸光度随浓度的变化曲线均没有出现拐点(图 4 中曲线 a, b 和 c), 可见 TDBAC 没有形成胶束, 表明了 β-CD 具有阻止 TDBAC 在 AEO-9 水溶液中形成胶束的能力。由图 4 还可知, 当 AEO-9 的浓度为 0, 0.150 和 0.300 mmol · L⁻¹ 时, TDBAC 在 β-CD 水溶液中的吸光度随浓度变化曲线相近(曲线 a, b 和 c), 表明了 β-CD 可以显著降低 AEO-9 对 TDBAC 紫外光谱的干扰, 这可能是由于 TDBAC 与 β-CD 形成包结物后, 切断了 TDBAC 与 AEO-9 之间的协同作用^[13-14]。

在一系列不同浓度 TDBAC 水溶液中按物质的量比 1:1 加入 β-CD, 测定 TDBAC 在 263 nm 处的吸光度, 绘制出 TDBAC 在 β-CD 水溶液中的定量标准曲线(曲线方程为 $y = 0.3465x + 0.1129$), 如图 5。

2.4 β-CD 降低 AEO-9 对 TDBAC 紫外光谱的干扰作用验证结果

分别采用图 5 中的定量标准曲线及 TDBAC 在纯水中的定量标准曲线(图 1 中曲线 a), 测定一系列已知浓度复配水溶液中的 TDBAC 的含量, 验证 β-CD 的抗干扰效果, 测定结果见表 1。

由表 1 可知, 基于纯水中 TDBAC 的定量标准曲线难以准确检测复配溶液中 TDBAC 的含量, TDBAC 的回收率为

86.3%~107.5%。基于 β-CD 水溶液中建立的 TDBAC 的定量标准曲线, 能准确检测复配溶液中 TDBAC 的含量, TDBAC 的回收率为 101.9%~103.9%。表明了按 TDBAC 的物质的量比 1:1 加入 β-CD, 确能明显降低 AEO-9 对 TDBAC 紫外光谱的干扰作用。

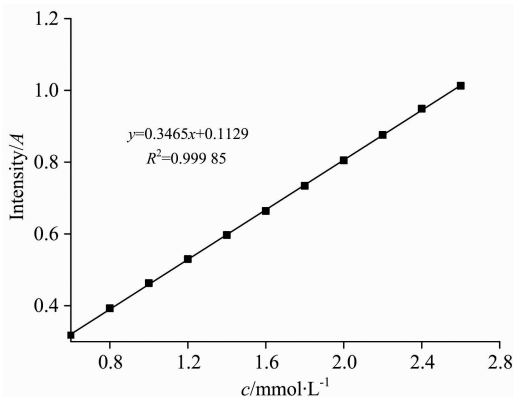


图 5 TDBAC 在 β-CD 水溶液中的定量标准曲线

Fig. 5 Quantitative standard curve of TDBAC in β-CD aqueous solution

表 1 TDBAC/AEO-9 水溶液中 TDBAC 定量验证试验(单位: mmol · L⁻¹)

Table 1 Quantitative analysis of TDBAC in TDBAC/AEO-9 aqueous solution (Unit: mmol · L⁻¹)

TDBAC	AEO-9	Measured value of TDBAC	Recovery rate/%
0.800	0.300	0.860 ^a	107.5
1.200	0.150	1.250 ^a	104.2
1.600	0.300	1.656 ^a	103.5
2.000	0.150	1.910 ^a	95.5
2.400	0.300	2.071 ^a	86.3
0.800	0.300	0.817 ^b	102.1
1.200	0.150	1.223 ^b	101.9
1.600	0.300	1.642 ^b	102.6
2.000	0.150	2.050 ^b	102.5
2.400	0.300	2.493 ^b	103.9

Note: a: calculated by curve (a) in Fig. 1;

b: calculated by $y = 0.3465x + 0.1129$

2.5 β-CD 与 TDBAC 键合作用分析

按物质的量比 1:1 制备 TDBAC/β-CD 包结物, 对其进行 FTIR 与 TG-DSC(采用 N₂ 为保护气, 升温速率 10 °C · min⁻¹)分析, 结果如图 6、图 7 和图 8。

对比图 6 中 TDBAC/β-CD 包结物(曲线 a)和 β-CD(曲线 b)的红外光谱图可知, 包结物的红外光谱图在 1 033 cm⁻¹ 处归属于 β-CD 分子内腔的 C—O—C 基团的伸缩振动峰有明显增加, 表明了 TDBAC 分子进入了 β-CD 分子的空腔。包结物的红外光谱图在 1 460 cm⁻¹ 处归属于 β-CD 分子宽口径外侧的—OH 基团的弯曲振动峰, 以及在 1 159 cm⁻¹ 处 β-CD 分子窄口径外侧的—CH₂OH 基团的弯曲振动峰, 均发生一定变化, 表明了 TDBAC 分子可能从 β-CD 分子的宽、窄侧两个

方向进入 β -CD 分子内腔。

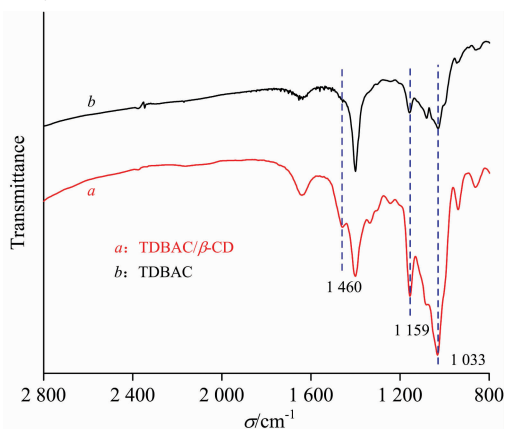


图 6 TDBAC/ β -CD 包结物和 β -CD 的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectra of β -CD and TDBAC/ β -CD

由图 7 可知, β -CD(曲线 *a*)和 TDBAC(曲线 *b*)在 105 和 61 $^{\circ}\text{C}$ 分别出现吸热峰, 相对应的 TG 图中(图 8 中曲线 *a* 和曲线 *b*) β -CD 和 TDBAC 在 105 和 61 $^{\circ}\text{C}$ 均出现了质量损失, 由此可推测出 105 和 61 $^{\circ}\text{C}$ 分别为 β -CD 和 TDBAC 失去结晶水的温度。由图 7 还可知, β -CD 和 TDBAC 在 316 和 202 $^{\circ}\text{C}$ 也分别出现了吸热峰, 相对应的 TG 图中(图 8) β -CD 和 TDBAC 在 316 和 202 $^{\circ}\text{C}$ 均出现了明显的质量损失, 可见 316 和 202 $^{\circ}\text{C}$ 分别为 β -CD 和 TDBAC 的分解温度。图 7 和图 8 还表明, TDBAC/ β -CD 包结物在 263 $^{\circ}\text{C}$ 发生分解, 包结物在 316 和 202 $^{\circ}\text{C}$ 处既没有出现明显的吸热峰, 又没有出现明显的质量损失, 表明了包结物结构中的 TDBAC 和 β -CD, 与自由态的 TDBAC 和 β -CD 的物性已发生了明显变化, 可见形成包结物后 TDBAC 和 β -CD 之间存在着较强的相互作用。

由前文可推测出在 TDBAC/AEO-9 复配溶液中, AEO-9 能与 TDBAC 形成混合胶束, 加入 β -CD 后, TDBAC 优先选

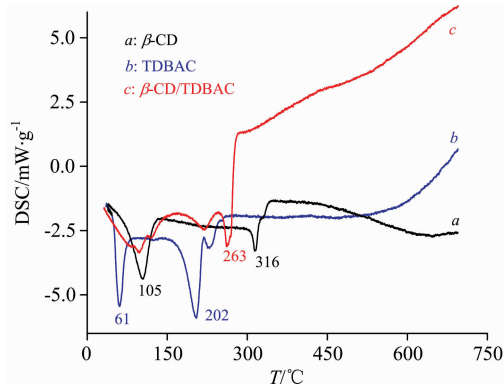


图 7 β -CD, TDBAC 及二者包结物的 DSC 图

Fig. 7 DSC profiles of β -CD, TDBAC and TDBAC/ β -CD

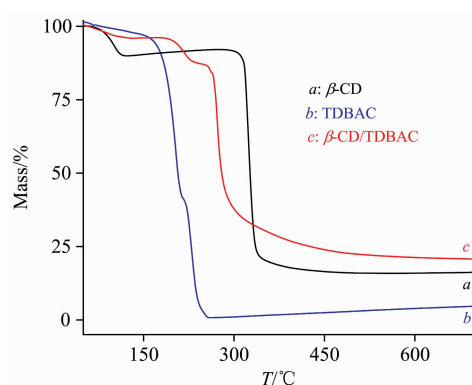


图 8 β -CD, TDBAC 及二者包结物的 TG 图

Fig. 8 TG profiles of β -CD, TDBAC and TDBAC/ β -CD

择与 β -CD 形成包结物, 破坏了胶束结构, 从而显著降低 AEO-9 与 TDBAC 分子之间的协同作用, 可能的过程如图 9。

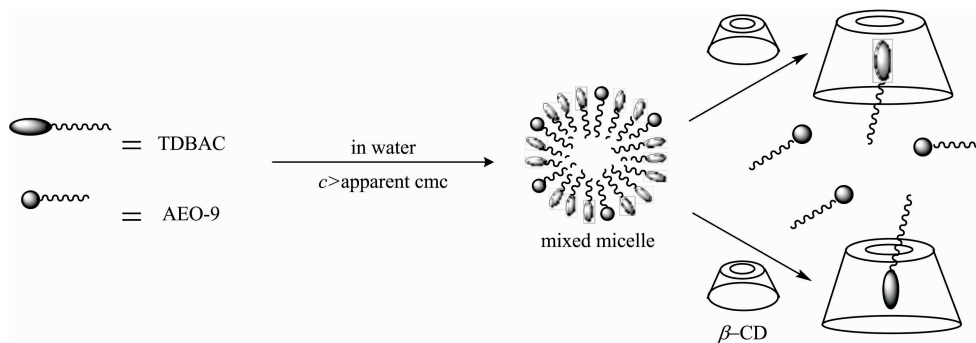


图 9 TDBAC/AEO-9 复配溶液中 TDBAC 与 β -CD 相互作用可能的机理图

Fig. 9 Possible mechanism of interaction between TDBAC and β -CD in TDBAC/AEO-9 aqueous solution

3 结 论

采用紫外光谱法检测 TDBAC 时, 复配水溶液中的 AEO-9 不仅能与 TDBAC 产生较强的相互协同作用, 还能与

TDBAC 共同形成混合胶束, 从而对 TDBAC 的吸光度和 *cmc* 均产生了显著影响, 致使紫外光谱法检测 TDBAC 的准确度明显变低。以 TDBAC 的物质的量计, 加入 1:1 的 β -CD 后, TDBAC 可显著降低 AEO-9 对 TDBAC 紫外光谱的干扰, 方法回收率为 101.9%~103.9%。依据 FTIR 和 TG-DSC 等分

析结果, 推测出 β -CD 能优先与 TDBAC 形成物质的量比为 1 : 1 的包结物, 包结物的形成阻止了 AEO-9 和 TDBAC 形成混合胶束, 也明显降低了 AEO-9 与 TDBAC 之间的协同作用。

References

- [1] Solomonov A V, Kochergin B A, Romanova G N, et al. Russian Chemical Bulletin, 2018, 67(7): 1287.
- [2] Wagay T A, Shergujri M A, Askari H. Journal of Dispersion Science and Technology, 2020, doi: 10.1080/01932691.2019.1710186.
- [3] Owiwe M T, Ayyad A H, Takrori F M. Colloid and Polymer Science, 2020, 298(9): 1197.
- [4] Carrillo M, Siebe C, Dalkmann P, et al. Journal of Soils and Sediments, 2016, 16(9): 2186.
- [5] Denisova S A, Kudryashova O S, Elokhov A M, et al. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2019, 64(6): 810.
- [6] Song X, Cvelbar U, Strazar P, et al. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12(1): 298.
- [7] Wu H Y, Shih C L, Lee T, et al. Talanta, 2019, 194: 778.
- [8] Ramcharan T, Bissessur A. Journal of Surfactants and Detergents, 2016, 19(1): 209.
- [9] Salem J K, El-Nahhal I M, Salama S F. Chemical Physics Letters, 2019, 730: 445.
- [10] Váňová J, Vavříková M, Smetanová Z, et al. Chromatographia, 2019, 82(4): 733.
- [11] Ziolkowska D, Syrotynska I, Shyichuk A, et al. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2018, 672(1): 142.
- [12] Mohd N I, Raoov M, Mohamad S, et al. RSC Advances, 2018, 8(24): 13556.
- [13] SHI Dong-po, HUANG Hong-yi, YIN Xian-qing, et al(石东坡, 黄弘毅, 尹先清, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(6): 1812.
- [14] Celebioglu A, Yildiz Z I, Uyar T. International Journal of Food Science & Technology, 2018, 53(1): 112.
- [15] Li M, Li F, Wang T, et al. Journal of Biomaterials Applications, 2020, 34(6): 851.

Influence of AEO-9 on Ultraviolet Absorbance Spectrum of TDBAC Reduced by β -CD

XU Hui-hua, SHI Dong-po*, WU Hao, YIN Xian-qing, ZHENG Yan-cheng, CHEN Wu, LI Geng
State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, Yangtze University, Jingzhou 434023, China

Abstract The interaction between tetradecyl dimethyl benzyl ammonium chloride (TDBAC) and fatty alcohol polyoxyethylene ether (AEO-9) could significantly interfere with the ultraviolet absorption intensity of TDBAC in an aqueous solution. The results showed that AEO-9 can improve the ultraviolet absorption intensity of TDBAC and can greatly decrease the apparent critical micelle concentration (cmc) of TDBAC. When the concentration of AEO-9 increased from 0 to 0.150 and 0.300 mmol \cdot L⁻¹, the apparent cmc of TDBAC decreased from 1.901 to 1.739 mmol \cdot L⁻¹ and 1.584 mmol \cdot L⁻¹, respectively. In TDBAC/AEO-9 aqueous solution, the ultraviolet absorption intensity of TDBAC was enhanced by adding 1 : 1 β -cyclodextrin (β -CD) according to the molar amount of TDBAC, with the addition of 0.800 mmol \cdot L⁻¹ β -CD, the ultraviolet absorption intensity of TDBAC increased from 0.259 to 0.270. When the concentrations of AEO-9 increased from 0 to 0.150 or 0.300 mmol \cdot L⁻¹, TDBAC micelles could not be formed in the range of 0.600~2.800 mmol \cdot L⁻¹ in aqueous solution by adding 1 : 1 β -CD. What is more, the interference of AEO-9 on UV Spectrum of TDBAC could be greatly reduced, and the recovery rate of TDBAC in TDBAC/AEO-9 aqueous solution changed from 86.3%~107.5% to 101.9%~103.9%, which showed that the detection accuracy of TDBAC was significantly improved. The results of Job's experiments showed that TDBAC/AEO-9 inclusion should be formed with the molar ratio of 1 : 1 in an aqueous solution. The results of FTIR and TG-DSC showed that TDBAC molecules were more likely to form inclusion complexes with β -CD rather than micelles in aqueous solution, which exhibited that the interference of AEO-9 on quantitative determination of TDBAC could be significantly reduced because of the formation of TDBAC/ β -CD inclusion in TDBAC/AEO-9 aqueous solutions.

Keywords Complex systems; β -cyclodextrin; Micelle; UV spectra

* Corresponding author

(Received Nov. 5, 2020; accepted Feb. 12, 2021)