

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2017.02.009

# 利用共振光散射测定浊点的新方法

翁超

(湘潭大学化学学院,湖南湘潭411105)

**摘要:**浊点是非离子表面活性剂的一个特征常数,在实际应用中起着重要的作用。选取一种吡咯烷酮样品,首次采用共振光散射的新方法测定其浊点,并与紫外可见光谱法和动态光散射法进行对比。3种方法测定浊点温度分别为34.3℃、31.7℃、34.7℃。实验结果表明,共振光散射法测定的浊点温度与紫外可见光谱法和动态光散射法非常接近。

**关键词:**浊点;共振光散射;紫外可见光谱;动态光散射

**中图分类号:**O652.1

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-582X(2017)02-066-04

## A new determination method of cloud point by resonance light scattering

WENG Chao

(College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, P.R.China)

**Abstract:** The cloud point is one of the characters for non-ionic surfactants and plays an important role in practical application. A new method for the determination of the cloud point by resonance light scattering was proposed. The cloud point of a pyrrolidone sample was determined by the new method and the results were compared with those of UV spectroscopy method and dynamic light scattering method. The cloud point temperatures measured by the three methods were 34.3 °C, 31.7 °C and 34.7 °C, respectively. Experimental results indicate that the cloud point temperature measured by resonance light scattering is very close to those by UV spectroscopy and dynamic light scattering.

**Keywords:** cloud point; resonance light scattering; UV spectroscopy; dynamic light scattering

浊点(cloud point,简称CP)是非离子表面活性剂的一个特性常数,其受表面活性剂分子结构和共存物质的影响。表面活性剂的水溶液随着温度的升高会出现浑浊现象,表面活性剂由完全溶解转变为部分溶解,其转变时的温度即为浊点温度。目前国内外学者常用目测法测定浊点<sup>[1-3]</sup>,但非离子表面活性剂溶液浊点的判断要求溶液中的胶束量和胶束尺寸达到一定程度后,才能被肉眼观察;加之部分非离子表面活性剂混浊过程变化不明显,目测法测定的浊点在准确度和精确度上难以达到理想要求<sup>[4]</sup>。孟庆华等以环氧乙烷/环氧丙烷共聚醚为例,采用带有恒温池附件的紫外-可见光谱仪测定了此类表面活性剂的浊点<sup>[5]</sup>。他们发现溶液澄清时,吸收率几乎为零,而溶液浑浊后,吸收率明显增加,便可从图谱中读出非离子表面活性剂溶液的浊点,测定的结果重复性好。同时还可利用图谱判断同一类型产品的优劣。紫外可见光谱法是目测法无法比拟的,得到了广泛运用<sup>[6-7]</sup>。还有用激光光散射仪等测定浊点的常用方法<sup>[8-9]</sup>,但该方法要求待测溶液非常纯净,任何

**收稿日期:**2016-09-25

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(21004050)。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21004050).

**作者简介:**翁超(1980-),男,湘潭大学博士研究生,主要从事光化学分析与应用研究,(E-mail) wengc2013@163.com。

杂质质点都将影响测定结果。

共振光散射技术<sup>[10]</sup>是一种利用普通分子荧光分光光度计消除的散射光而开发的一种新技术。光散射现象普遍存在自然界中,共振光散射主要是共振 Rayleigh 散射,但也有 Tyndall 散射、荧光和动态光散射,这主要取决于散射粒子的大小。这种实验技术以其高灵敏性在生命科学、环境科学以及纳米材料分析等方面得到应用,例如测定核酸、蛋白质、药物和金属离子等方面<sup>[11-15]</sup>。当非离子表面活性剂在水溶液中随着温度升高到达浊点温度时,即产生相分离,此时将产生非常强的散射现象,并出现非常明显的拐点。因此笔者首次提出应用共振光散射技术测定非离子表面活性剂的浊点,并通过与动态光散射法和紫外可见光谱法测定浊点进行比较,得出利用该新颖的测定浊点的方法简单、可靠的结论。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

带恒温附件的 LS-55 型荧光分光光度计(美国 PE 公司);带恒温附件的 Lambda 25 型紫外-可见分光光度计(美国 PE 公司),带恒温附件的 BI-200 激光光散射仪(英国布鲁克-海文公司)。

所用水为二次蒸馏水,所用浊点物质为一种吡咯烷酮(同仁提供),吡咯烷酮水溶液质量浓度为 1 mg/mL。

### 1.2 实验方法

紫外-可见分光光度测试浊点方法:不同温度下稳定 5 min 测量 600 nm 处透过率(初始温度时透过率设为 100%)。

共振光散射测浊点方法:以  $\lambda_{ex} = \lambda_{em}$  方式在 250~700 nm 进行同步荧光扫描,测量共振光散射强度,以 373 nm 处强度为参考点。激发和发射狭缝宽度均为 3 nm,不同温度下稳定 5 min 测量。

动态激光光散射测浊点方法:在 90° 角度下测不同温度下稳定 5 min 的动态激光光散射值。

浊点温度:不同方法温度对变量作图,变量两段明显变化趋势表明溶液相态变化,分别切线拟合,切线交点温度为浊点温度。

## 2 结果与讨论

通过测量 15~45 °C 温度范围内吡咯烷酮样在 600 nm 处的透过率,可以看出,吡咯烷酮样品的透过率曲线(图 1,纵坐标  $T$  表示透过率)在 15~31 °C 范围内透过率几乎为 100%,透过率基本无变化,表明溶液澄清,没有相分离。而在 31 °C 后,溶液透过率急剧下降,温度达到 35 °C 时,透过率小于 5%。通过透过率与温度的关系曲线,切线法得出该试样的拐点温度在 31.7 °C 左右,也即浊点温度。重复测量 3 次,拐点温度在 32 °C  $\pm$  0.3 °C 波动。

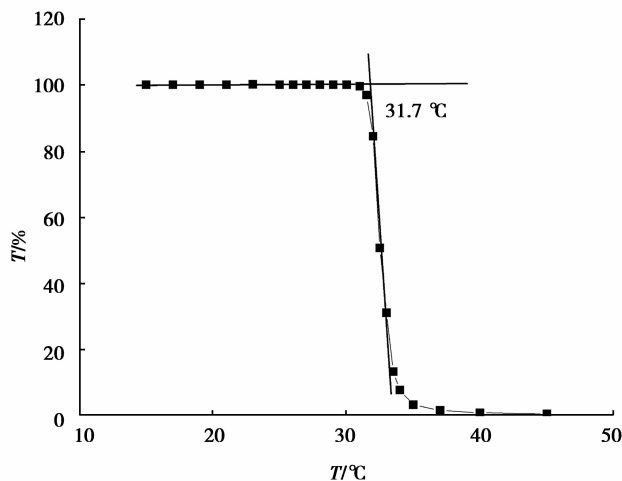


图 1 样品的透过率曲线

Fig.1 The transmittance curve of sample

通过测量 15~45 °C 温度范围内吡咯烷酮样在 90° 角的动态光散射值,可以看出,吡咯烷酮样品的动态激光光散射值曲线(图 2)在 15~32 °C 范围动态激光光散射值都很弱,基本不变,在 32 °C 之后共振光散射值急剧上升。通过动态激光光散射值与温度的关系曲线,切线法得出该试样的拐点温度在 34.7 °C 左右,也即浊点温度。重复测量 3 次,拐点温度在 34.5 °C ± 0.5 °C 波动。

通过测量 15~45 °C 温度范围内吡咯烷酮样在普通荧光光谱仪上 373 nm 处的共振光散射值,可以看出,吡咯烷酮样品的共振光散射曲线(图 3)在 15~32 °C 范围内共振光散射值很弱,基本不变,在 32 °C 之后共振光散射值急剧上升。通过共振光散射值与温度的关系曲线,切线法得出该试样的拐点温度在 34.3 °C 左右,也即浊点温度。重复测量 3 次,拐点温度在 34 °C ± 0.3 °C 波动。

从以上 3 种方法可以看出,紫外-可见透过率法拐点变化明显,浊点计算相对低些,但从图 1 上可以看出,在样品升温到 36 °C 后基本不透光了,不能很好地表征试样浊点之后随着温度升高相分离情况。从图 2 和图 3 可以看出,动态激光光散射法和共振光散射法在浊点温度计算结果和曲线走势上都差不多,计算出的浊点温度也非常接近。但动态激光光散射法对样品溶液的要求严格,不能带有杂质或者灰尘,往往要过滤样品,净化装置、环境,加上使用的仪器价格昂贵,因此在实际应用中受到限制。共振光散射法测定浊点,使用的是普通的荧光分光光度计,对样品溶液要求相对宽松,浊点温度也很准确,因此该方法是一种简单、可靠的测定浊点的新方法。当然这 3 种方法是经常采用的肉眼观测法不能比拟的。

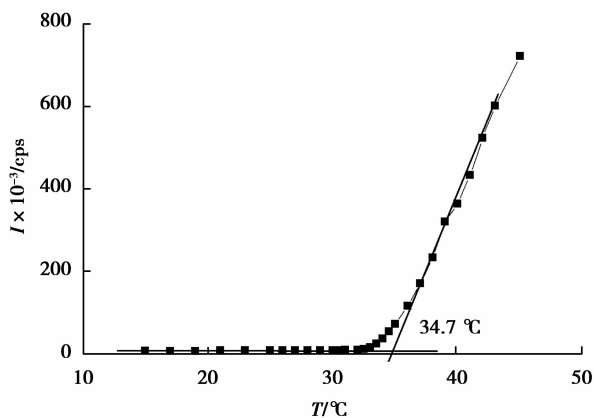


图 2 样品的动态光散射值曲线

Fig.2 Dynamic light scattering value curve of sample

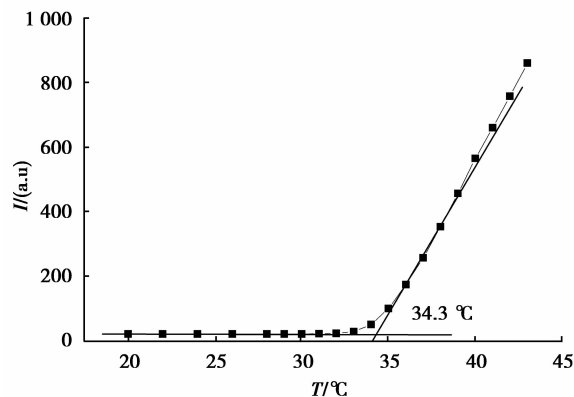


图 3 样品的共振光散射值曲线

Fig.3 The resonance light scattering value curve of sample

### 3 结 论

笔者通过 3 种不同的方法测定非离子表面活性剂的浊点,得出紫外-可见透过率法测定浊点操作简单、结果明显,但不利分析非离子表面活性剂的逐步相分离情况;动态激光光散射法结果可靠,但操作复杂;共振光散射法操作简单、结果可靠,是一种实用的新方法。

#### 参考文献:

- [1] 张纪梅,魏俊富,郑海涛,等.聚醚类表面活性剂的物化性质[J].天津大学学报,2000,32(3):331-335.  
ZHANG Jimei, WEI Junfu, ZHENG Haitao, et al. Study on physical and chemical properties of polyethers used as surfactants[J]. Journal of Tianjin University, 2000, 32(3): 331-335. (in Chinese)
- [2] Alam M S, Mandal A B. The clouding phenomena of mixed surfactant (non-ionic Triton X-114 + cationic gemini 16-5-16) solutions: influence of inorganic and organic additives on the cloud point[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 212: 237-244.

- [3] Verma G, Paliwal P, Kumar S, et al. Effect of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid on microstructure, cloud point and uranyl ion binding competence of triton X-100 micelles [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2015, 468: 262-270.
- [4] 王建军, 苏学军. 非离子表面活性剂浊点应用研究进展 [J]. *天津化工*, 2010, 24(3): 15-16.  
WANG Jianjun, SU Xuejun, Development on the application of nonionic surfactant [J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2010, 24(3): 15-16. (in Chinese)
- [5] 孟庆华, 孙志成, 王鸣华, 等. 利用紫外-可见光谱仪测定表面活性剂浊点的新方法 [J]. *实验室研究与探索*, 2006, 25(2): 163-165.  
MENG Qinghua, SUN Zhicheng, WANG Minghua, et al. A new determination method of surfactant's cloud point by UV-VIS spectrometer [J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 2006, 25(2): 163-165. (in Chinese)
- [6] Yuan J, Peng J, Li J Q, et al. Synthesis of poly (dimethylaminoethyl methacrylate) with high cloud point by RAFT polymerization under  $\gamma$ -irradiation [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2015, 108: 95-101.
- [7] Rosa V R, Nau W M, Hoogenboom R. Tuning temperature responsive poly(2-alkyl-2-oxazoline)s by supramolecular host-guest interactions [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2015, 13(10): 3048-3057.
- [8] Lin Y, Shangguan Y G, Qiu B W, et al. Effects of chain entanglement on liquid-liquid phase separation behavior of LCST-type polymer blends: cloud point and decomposition rate [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33(6): 869-879.
- [9] Sun J, Peng Y F, Chen Y, et al. Effect of molecular structure on thermoresponsive behaviors of pyrrolidone based water-soluble polymers [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(9): 4041-4049.
- [10] Pasternack R F, Bustamante C, Collings P J, et al. Porphyrin assemblies on DNA as studied by a resonance light-scattering technique [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(13): 5393-5399.
- [11] Li Y F, Huang C Z, Huang X H, et al. Determination of DNA by its enhancement effect of resonance light scattering by azur A [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 429(2): 311-319.
- [12] Long X F, Liu S P, Kong L, et al. A study on the interaction of proteins with some heteropoly compounds and their analytical application by resonance Rayleigh scattering method [J]. *Talanta*, 2004 (63): 279-286.
- [13] Xiang H Y, Dai K J, Luo Q Z, et al. A sensitive resveratrol assay with a simple probe methylene blue by resonance light scattering technique [J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 78(1): 307-312.
- [14] Feng D Q, Liu G L, Wang W. A novel biosensor for copper (II) ions based on turn-on resonance light scattering of ssDNA templated silver nanoclusters [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3(10): 2083-2088.
- [15] Yu L, Zhang Y Z, Chen R, et al. A highly sensitive resonance light scattering probe for Alzheimer's amyloid- $\beta$  peptide based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ Au composites [J]. *Talanta*, 2015, 131: 475-479.

(编辑 张 苹)