

文章编号: 1000-1964(2005) 04-0500-04

阳离子表面活性剂在一水硬铝石表面吸附研究

蒋 昊, 胡岳华, 王淀佐, 覃文庆, 顾帼华

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用荧光探针法研究了在烷基伯胺和季铵盐阳离子表面活性剂在一水硬铝石表面吸附层结构. 研究表明, 低浓度且阳离子表面活性剂在一水硬铝石表面为静电吸附时, 其表面微极性大, 阳离子表面活性剂零星吸附于矿物表面. 当阳离子表面活性剂浓度增加时, 一水硬铝石表面的微极性降低, 阳离子表面活性剂在一水硬铝石表面形成了胶束吸附, 形成胶束的表面活性剂离子的数随其浓度的增加而增加, 表面疏水性逐渐增强, 直至完全疏水. 随着烃链碳原子数的增加, 阳离子表面活性剂在一水硬铝石表面形成胶束吸附的浓度降低. 烷基伯胺为弱电解质, 其在水溶液中同时存在烷基胺离子和分子, 由于离子分子共同吸附, 烷基伯胺比相同碳原子数的季铵盐在一水硬铝石表面形成的半胶束吸附的分子数多.

关键词: 一水硬铝石; 阳离子表面活性剂; 芘荧光探针; 芘

中图分类号: TD 95 **文献标识码:** A

Structure of the Adsorbed Layer of Cationic Surfactant at Diaspore-Water Interface

JIANG Hao, HU Yue-hua, WANG Dian-zuo, TAN Wen-qing, GU Guo-hua

(School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract Pyrene fluorescence probe was used to investigate the structure of the adsorbed layer of cationic surfactants primary amines and quaternary amines at the diaspore-water interface. The cationic surfactants adsorb readily due to electrostatic interactions on diaspore surfaces in the lower surfactant concentration range. The macropolarity of diaspore surfaces is high, and the adsorbed layer formed in such a manner is sporadic. With an increase of surfactant concentration, the macropolarity of diaspore surface decreases above given concentration. It shows hemimicelle adsorption on the surface. With a further increase in surfactant concentration, the surfactant molecule number of forming hemimicelle on the diaspore surface increases until the surface completely hydrophobicity. With an increase in the length of alkyl chains the concentration of surfactants decreases to form hemimicelle adsorption. The ionomolecular complexes exist in the primary amines solution and the primary amines adsorbed layer will be made up of bigger aggregate structure than quaternary amines.

Key words diaspore; cationic surfactants; fluorescence probe; pyrene

我国铝土矿资源丰富, 主要为一水硬铝石型铝土矿, 具有高铝、高硅、低铁和铝硅比低等特点, 大多为铝硅比 4~6 的中低品位矿石. 因此我国氧化铝

的生产多采用工艺流程长, 能耗高, 成本高的混联法和烧结法. 要提高生产效率, 降低能耗, 可采用浮选法对我国铝土矿进行预脱硅, 将铝土矿的铝硅

收稿日期: 2005-01-25

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (G1999064901); 全国优秀博士论文专项资金项目 (200145)

作者简介: 蒋 昊 (1971-), 女, 湖南省湘阴县人, 博士, 从事矿物加工方面的研究.

E-mail: kuangwu@mail.csu.edu.cn Tel: 0731-8830548

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

比提高到 10 以上,然后用工艺流程简化,节能增效的拜耳法生产氧化铝.在反浮选预脱硅过程中,脱硅的效果取决于铝硅酸盐矿物与一水硬铝石的选择性分离,所用的胺类阳离子表面活性剂是一些阳离子表面活性剂,因此研究阳离子表面活性剂在一水硬铝石及铝硅酸盐矿物表面的吸附对浮选脱硅具有重要意义.表面活性剂在荷电矿物表面的吸附研究已有很多的报导,主要研究包括吸附热力学的确定, Zeta 电位,矿物表面的润湿性及吸附热等,这些研究结果的分析为表面活性剂在矿物表面的吸附机理的理解提供了许多信息,但关于表面活性剂在矿物表面吸附层的结构研究相对较少.有机物荧光探针的荧光光谱能在水溶液中,原位地探测吸附在矿物表面的表面活性剂的结构.采用荧光探针技术研究表面活性剂在水溶液中的结构已有很多报导^[1-4],而研究表面活性剂在固液界面吸附层结构较少^[5-6]. 1985 年, Levitz^[7]证明利用荧光探针稳态的发射和荧光衰减技术,可获取表面活性剂在固-液界面的吸附层结构,荧光探针增溶于固液界面的吸附的表面活性剂中,通过研究探针的荧光性能,可直接探测吸附于固液界面的表面活性剂.

本文用荧光探针法研究了十二胺和十四胺两种烷基伯胺及三种烷基季铵盐在一水硬铝石表面的吸附行为.

1 实 验

1.1 矿样与试剂

实验所用的一水硬铝石矿物取自河南小关,块矿经手碎、手选、瓷球磨,用 0.098 mm 筛筛分,筛下产品备用.经化学成份和 XRD 分析,一水硬铝石矿物的纯度为 90%,含有约 3% 的锐钛矿.

十二胺和十四胺均为化学纯,并于水溶液中配成相应的盐酸盐.季铵盐 1231, 1227, 163 均为高纯药剂.芘用无水乙醇重结晶两次.

1.2 荧光探针法

荧光探针法是指利用荧光物质经过适当的光激发后,发射出荧光,而发射的荧光特征在于对探针的直接环境敏感,这种敏感度再来探测环境.

探针的荧光发射光谱表示在激发光波和强度一定的条件下,荧光发射强度 I_F 随发射光波长的变化.发射光谱能说明反映基态振动能级的精细结构,光谱中不同荧光峰的强度比和这些峰的波长对探针环境的极性敏感程度不同,这种敏感度可用来推测有关探针的环境的极性信息.

1.3 荧光探针芘

芘是一种疏水性物质,具有很强的荧光性,是研究微环境的良好探针.它能形成激发物,而且在水中的溶解度只有 7×10^{-7} mol/L.经在 335 nm 处激发后,芘的单体在溶液中荧光发射光谱中出现五个电子振动峰.第一个和第三个电子振动峰强度之比 I_3/I_1 对溶剂的极性非常敏感,其比值在疏水环境中比在亲水环境中高.在水溶液中 $I_3/I_1 = 0.5 \sim 0.6$,在胶束中为 $0.8 \sim 0.9$,而在非极性溶剂(环己烷)中大于 1.由于这一比值能反应所处环境的极性强弱,因而被称为极性参数.有机的荧光物质如芘能增溶于表面活性剂胶束和吸附在矿物表面的表面活性剂微环境中,其探测的环境极性强弱称为“微极性”.因此可将芘作为荧光探针,研究矿物表面的“微极性”,探测吸附于矿物表面的表面活性剂吸附层的结构.

1.4 实验方法

将荧光探针芘加入一定浓度的阳离子表面活性剂中,再加入一水硬铝石,置振荡器上振荡 3 小时,得到含有芘和一定表面活性剂浓度的矿浆,测定其荧光值.荧光测定使用的是日立公司生产的 F-450 荧光光谱仪,激发波长为 335 nm.

2 实验结果与讨论

2.1 芘在阳离子表面活性剂溶液中的发射光谱

图 1 是芘在水溶液中的荧光发射光谱.图 2 和图 3 分别是增溶于 122 和 163 胶束溶液中芘的荧光发射光谱.

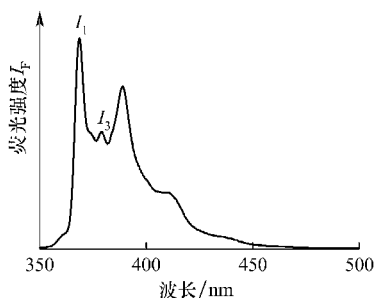


图 1 芘在水溶液中的荧光发射光谱

Fig. 1 The pyrene fluorescence emission spectra in aqueous solution

由图 1 可知,芘在水溶液中的荧光光谱第一个峰很强,第三个峰比较弱,其比值 $I_3/I_1 = 0.58$,与文献值完全相同^[8].图 2 和图 3 表明,增溶于胶束中的芘的荧光发射光谱与在水中的光谱相比,其第三个峰明显增强,第一个峰相对也有些减弱,在 1227 和 163 胶束中 I_3/I_1 都为 0.83.

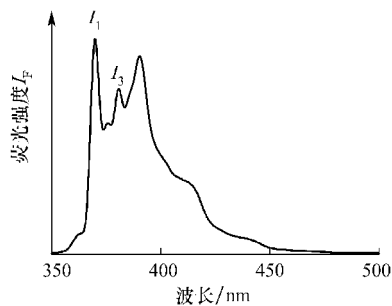


图 2 增溶于 1227 水溶液胶束中的芘的荧光发射光谱
Fig. 2 The pyrene fluorescence emission spectra in 1227 micellar solution

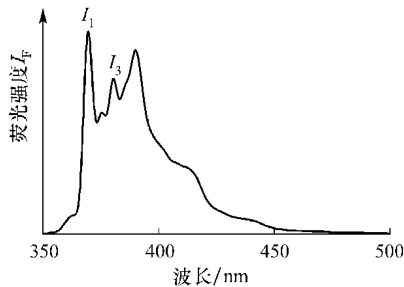


图 3 增溶于 1631 水溶液胶束中的芘的荧光发射光谱
Fig. 3 The pyrene fluorescence emission spectra in 1631 micellar solution

2.2 一水硬铝石表面微极性的研究

图 4 是同浓度的十二胺和十四胺溶液中,一水硬铝石表面芘发射光谱的 I_3/I_1 值。

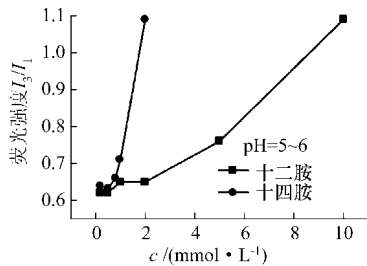


图 4 不同浓度的十二胺和十四胺溶液中,一水硬铝石表面芘发射光谱的 I_3/I_1 (pH= 5~ 6)
Fig. 4 Pyrene fluorescence spectra I_3/I_1 of diaspo surface as a function of primary amine concentration in primary amine solution

由图 4 可知,在十二烷基伯胺溶液中,当浓度在 $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$ mol/L 范围时,一水硬铝石表面芘的 I_3/I_1 值变化小,且都小于 0.65,芘处于极性环境.而当十二烷基伯胺浓度由 $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ mol/L 时,芘的 I_3/I_1 值由 0.64 增加到 0.760,芘所处微环境极性变小,而十二烷基伯胺浓度为 1×10^{-2} mol/L 时, I_3/I_1 值增大到 1.090,为非极性环境.在十四烷基伯胺溶液中,一水硬铝石表面芘的 I_3/I_1 比相同浓度的十二烷基伯胺溶液中的高,且当十四烷基伯胺浓度增加到 2×10^{-3} mol/L 时,芘的 I_3/I_1 就增大到 1.087,达到非极性环境,比十二烷基伯胺浓度要低得多.

芘荧光的大小与探针所处的微环境极性大小密切相关,比值越大,极性越小.对于矿物来说,比值越大,矿物表面疏水性越强.在十二烷基伯胺和十四烷基伯胺溶液中, pH= 5~ 6 时,芘在一水硬铝石表面的 I_3/I_1 ,随着其浓度的升高从 0.62 增大到 1.0 以上,芘的 I_3/I_1 变化可比较清楚地说明十二烷基伯胺盐和十四烷基伯胺盐阳离子表面活性剂在一水硬铝石表面的吸附行为.低浓度时,阳离子表面活性剂以单个离子通过静电作用吸附于矿物表面,其表面极性大,随着阳离子表面活性剂浓度的升高,阳离子表面活性剂在一水硬铝石表面的吸附量增加,一水硬铝石表面的极性降低, I_3/I_1 值达到 0.8 左右时,阳离子表面活性剂在一水硬铝石表面形成了疏水缔合吸附作用(半胶束),形成半胶束的阳离子表面活性剂分子数随着其浓度的增加而增加,直至 I_3/I_1 值大于 1,表面完全疏水.形成半胶束吸附时,是通过烷基伯胺非极性基链之间的缔合作用,由于十四烷基伯胺比十二烷基伯胺多了两个 $-CH_2-$,其缔合作用能较十二烷基伯胺高,所以十四烷基伯胺在一水硬铝石表面形成半胶束吸附的浓度比十二烷基伯胺低.

图 5 为一水硬铝石表面芘的荧光光谱 I_3/I_1 与季铵盐 1231, 122 和 163 浓度的关系.在 123 溶液中,一水硬铝石表面芘的 I_3/I_1 较小,且随其浓度的变化不大,当其浓度增加到 1.5×10^{-2} mol/L 时,才开始增大,浓度增加到 2×10^{-2} mol/L, I_3/I_1 仍小于 0.75.在 122 和 163 溶液中,低浓度时,一水硬铝石的 I_3/I_1 在 122 溶液中比在 163 溶液中高,在高浓度时,则相反,且随其浓度的增加,迅速增大,到一定浓度,出现一平台,且其值接近 1.与在伯胺溶液中一样,随着烃链碳原子数的增加,在相同浓度条件下,一水硬铝石在季铵盐溶液中,其表面极性变小.

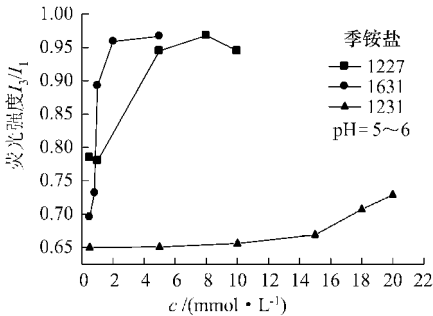


图 5 一水硬铝石表面芘荧光光谱 I_3/I_1 与季铵盐浓度的关系

Fig. 5 Pyrene fluorescence spectra I_3/I_1 of diaspo surface as a function of quaternary amine concentration in quaternary amine solution

阳离子表面活性剂在矿物表面的吸附为静电吸附和分子间的疏水缔合吸附作用.疏水缔合作用一般与表面活性剂的 CMC 有关.由表 1 可知,十二烷基胺的 CMC 与 123 的 CMC 比较接近,十四胺的 CMC 介于 163 和 122 之间.由荧光探针微极性研究表明,一水硬铝石在十二烷基胺溶液中,当十二烷基胺浓度为 8×10^{-2} mol/L,一水硬铝石矿物表面的 I_3/I_1 值都大于 1,而在 123 溶液中,当其浓度为 2×10^{-2} mol/L 时 (大于 123 的 CMC),一水硬铝石表面 I_3/I_1 值仍小于 0.8.在十四烷基伯胺溶液中,当浓度为 2×10^{-3} mol/L 时,一水硬铝石表面 I_3/I_1 值大于 1,而在 163 和 122 季铵盐溶液中,当其浓度达到 8×10^{-2} mol/L 时 (大于 163 和 122 的 CMC),一水硬铝石的 I_3/I_1 仍小于 1,这说明季铵盐在一水硬铝石表面形成的半胶束吸附时,溶液的浓度比相同烃链长的伯胺高,且形成半胶束的分子数比伯胺的少,这与阳离子表面活性剂在云母表面的吸附结果一致^[9].

表 1 阳离子表面活性剂的 CMC

Table 1 CMC of cationic surfactants mmol/L

药剂	十二胺 盐酸盐	十四胺 盐酸盐	1231	1631	1227
CMC	13	4.1	15	1.1	7.8

2.3 烷基伯胺和季铵在一水硬铝石表面吸附比较
在烷基伯胺盐溶液中存在伯胺阳离子和伯胺分子,形成分子离子缔合物吸附于矿物表面,由于伯胺分子为中性分子,静电斥力小,同时伯胺为单链,极性基团为三角锥形,比季铵盐极性基团小,所以其在矿物表面伯胺非极性基更容易缔合,形成半胶束吸附.季铵盐在水溶液中完全电离,只有离子状态,不存在离子分子缔合,且为多链,极性基团较伯胺大,所以不易形成半胶束吸附.

3 结 论

- 1) 苾荧光发射光谱的 I_3/I_1 在水溶液中为 0.58,而在 163 和 122 的胶束中为 0.83.
- 2) 十二烷基伯胺和十四烷基伯胺溶液中, pH = 5~6 时,苾在一水硬铝石表面的 I_3/I_1 ,随着浓度的升高从 0.62 增至 1.0 以上,低浓度时,阳离子表面活性剂以单个离子通过静电作用吸附于矿物表面,随着其浓度的升高,阳离子表面活性剂在一水硬铝石表面的吸附量增加,一水硬铝石表面的极性降低,阳离子表面活性剂在一水硬铝石表面形成半胶束吸附,形成半胶束吸附的阳离子表面活性剂分子数随浓度的增加而增加,直至 I_3/I_1 值大于 1,表

面完全疏水.随着烃链碳原子数的增加,在相同浓度条件下,一水硬铝石在伯胺和季铵盐溶液中,其表面极性变小,形成半胶束吸附时,随着烃链碳原子数的增加,形成半胶束吸附的浓度降低.

3) 一水硬铝石表面形成的半胶束吸附时,溶液的浓度比相同烃链长的伯胺高,且形成半胶束的分子数比伯胺的少.基伯胺和季铵盐在水溶液中的溶液化学差别和极性基几何结构不同是其一水硬铝石表面吸附差别的主要原因.

参考文献:

[1] Hoyle C E, Neilson P W, Chatterton P M, et al. Fluorescence probe investigation of a water-soluble polyphosphazene [J]. Macromolecules, 1991, 24: 2194-2197.

[2] 高峰,严宇,任碧野,等.苾标记磺酸基聚电解质在水与 DMSO 中的荧光光谱 [J].高等学校化学学报,2000,21(6): 976-979.
Gao F, Yan Y, Ren B Y, et al. Fluorescence spectra of pyrene labeled polyelectrolytes [J]. Chemical J. Chinese Universities, 2000, 21(6): 976-979.

[3] Winnik F M. Photophysics in preassociated pyrene in aqueous polymer solution and in other organized media [J]. Chem. Rev., 1993, 93: 587-614.

[4] 赞恩 R. 表面活性剂溶液研究新方法 [M]. 北京: 石油工业出版社,1992: 229-261.

[5] Tahani A, Van Damme H, Noik C, et al. Adsorption of nonionic surfactants on kaolin [J]. J. coll. Inter. Sci., 1996, 184: 469-476.

[6] Chandar P, Somasundaran P, Turro N J. Fluorescence probe studies on the structure of the adsorbed layer of dodecyl sulfate at the alumina-water interface [J]. J. Phys. Chem., 1987, 117: 31-46.

[7] Levitz P, Van Damme H, Keravis D. Fluorescence decay study of adsorption of nonionic surfactants at the solid-liquid interface-structure of the adsorption layer on a hydrophilic solid [J]. J. Phys. Chem., 1985, 88: 2228.

[8] Huang L, Somasundaran P. The change in structure of surfactant aggregates during adsorption/desorption processes and its effect on the stability of alumina suspension [J]. Coll. Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 117: 235-244.

[9] Nishimura S, Satoshi Peter J, Biggs Simon R. AFM studies of amine surfactant hemimicelle structures at the mica-water [J]. Coll. Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1995, 103: 289-298.

(责任编辑 骆振福)