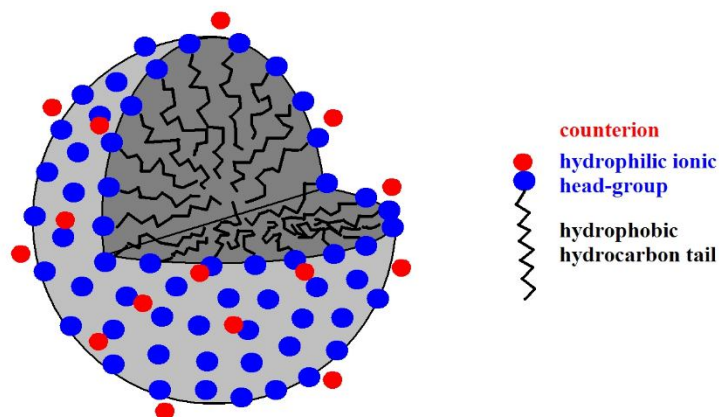


## ĆWICZENIE 9

### Micelizacja surfaktantów jonowych<sup>1</sup>

Surfaktanty to cząsteczki amfifilowe z hydrofilową „głową” i hydrofobowym „ogonem” węglowodorowym, jak schematycznie pokazano na Rys.1. Głowa surfaktantu jonowego jest zdolna do dysocjacji elektrolitycznej. Po rozpuszczeniu w środowisku wodnym surfaktant ulega dysocjacji na jon składający się z elektrycznie naładowanej głowy i ogona oraz na przeciwjon. W rozcieńczonym roztworze, jeśli ogon surfaktantu nie jest zbyt długi, a solwatacja głowy jest wystarczająco silna, cząsteczki surfaktantu ulegają rozproszeniu w fazie wodnej (ulegają rozpuszczeniu), chociaż ogon nie jest rozpuszczalny w wodzie. Odpychanie elektrostatyczne pomiędzy głowami wspomaga tworzenie jednorodnego roztworu cząsteczek surfaktantu.



Rys. 1. Schematyczny obraz cząsteczki jonowego środka powierzchniowo czynnego i miceli tworzonych przez takie cząsteczki.

---

<sup>1</sup> Na podstawie *Micellar Aggregation Numbers - A Fluorescence Study*, J. van Stam, S. Depaemelaere, F.C. De Schryver, *J. Chem. Educ.*, **75**, 93 (1998)

Zwiększenie stężenia środka powierzchniowo czynnego powoduje dwa różne efekty. Po pierwsze, prowadzi do zwiększenia siły jonowej roztworu. To z kolei powoduje zmniejszenie odpychania elektrostatycznego między głowami w wyniku efektu ekranowania. Po drugie, wzrost stężenia surfaktantu powoduje wzrost liczby ogonów hydrofobowych, które są nierozpuszczalne się w wodzie. Cząsteczki wody tworzące otoczkę wokół nich mają niższą entropię i wyższą energię od cząsteczek wody w głębi roztworu. Z punktu widzenia termodynamiki, wzrost stężenia surfaktantu wywołuje więc wzrost energii swobodnej roztworu. Przeciwdziała to rozpuszczeniu większej ilości cząsteczek środka powierzchniowo czynnego. Ustala się równowaga pomiędzy rozpuszczaniem a agregacją cząsteczek surfaktantu. Możliwe są dwa scenariusze: jeśli długość łańcucha węglowodorowego jest wystarczająca, nastąpi makroskopowe rozdzielanie faz, w przeciwnym razie utworzą się micelle. W tym ostatnim przypadku stężenie, przy którym zaczynają tworzyć się micelle, jest parametrem charakterystycznym dla każdego środka powierzchniowo czynnego i nazywa się krytycznym stężeniem micelizacji, w skrócie *cmc* (*critical micelle concentration*). Warto podkreślić, że tworzenie miceli nie jest makroskopowym rozdziałem faz, ale tworzeniem stabilnego termodynamicznie, mikroheterogennego układu supramolekularnego, złożonego ze zasocjowanych w postaci micel cząsteczek surfaktantu.

Powyżej *cmc* stężenie wolnych cząsteczek środka powierzchniowo czynnego jest praktycznie stałe. Jeżeli założyć, że równowagę pomiędzy micelą a swobodnymi cząsteczkami surfaktantu można traktować jak odwracalną reakcję chemiczną



gdzie  $n$  jest liczbą cząsteczek surfaktantu w miceli. Stała równowagi  $K$  tego procesu wynosi:

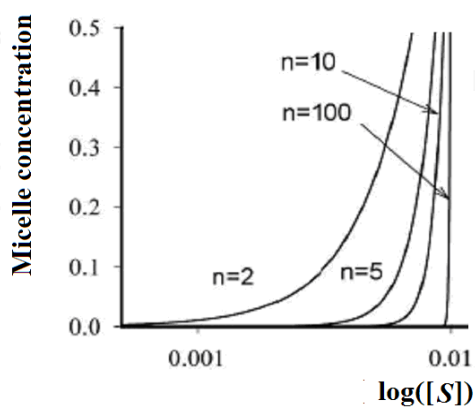
$$K = \frac{[S_n]}{[S]^n} \quad (2)$$

Zwykle, wartość  $n$  zawiera się pomiędzy 10 i 100. Im wyższe  $n$  tym zależność pomiędzy stężeniem agregatów (micel) a logarytmem ze stężenia surfaktantu staje się bardziej stroma a zakres przejścia do agregatów redukuje się w przybliżeniu do punktu odpowiadającego wartości *cmc*. Takie zachowanie układu przy wysokich wartościach  $n$  jest nazywane rozdziałem quasi-fazowym.

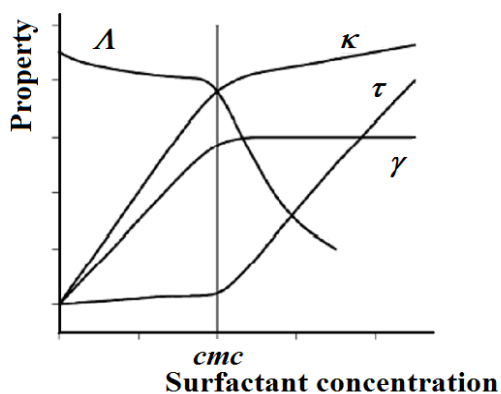
Stężenie surfaktantu przy którym zaczyna się tworzenie micel można wyznaczyć kilkoma metodami. Metody te opierają się na skokowej zmianie

niektórych właściwości fizykochemicznych układu przy stężeniu surfaktantu odpowiadającym  $cmc$  (patrz rys. 3). Dla przykładu, wielkościami pomiarowymi mogą być: napięcie powierzchniowe, zmętnienie, przewodność, ciśnienie osmotyczne i inne.

Inną charakterystyczną właściwością surfaktantu jest jego *liczba agregacji micelarnej*,  $N_{agg}$ , odpowiadająca wartości  $n$  z równania 2, dla której prawdopodobieństwo tworzenia agregatów jest największe. Średnia liczba cząsteczek surfaktantu w miceli,  $N_{agg}$ , zależy od długości ogona węglowodorowego, rodzaju przeciwjonu i siły jonowej (podobnie jak  $cmc$ ).



Rys. 2. Zależność stężenia micel od logarytmu ze stężenia surfaktantu dla różnych liczb agregacji.



Rys. 3. Wpływ stężenia surfaktantu na różne właściwości fizykochemiczne układu ( $\Lambda$  – przewodność molowa,  $\kappa$  – przewodność właściwa,  $\tau$  – mętność,  $\gamma$  – napięcie powierzchniowe).

Do wyznaczania  $N_{agg}$  stosuje się pomiary fluorescencyjne. Metoda polega na pomiarze fluorescencji cząsteczek wprowadzonego do roztworu fluoroforu w obecności cząsteczek innej substancji – wygaszacza fluorescencji. Obie substancje powinny być apolarne, aby wykazywały tendencję do gromadzenia się w micelach. Pomiary polegają na określeniu wpływu obecności wygaszacza na intensywność fluorescencji. Dokładniej, w micelach które zawierają zarówno cząsteczki fluoroforu, jak i wygaszacza powinno obserwować się wygaszenie fluorescencji. Zastosowanie metody do wyznaczania  $N_{agg}$  opiera się o to, że w roztworze micelarnym zawierającym zarówno cząsteczki sondy fluorescencyjnej i wygaszacza, wygaszenie będzie się zmniejszać ze wzrostem liczby micel ze względu na zmniejszanie się prawdopodobieństwa znalezienia w konkretnej miceli zarówno sondy, jak i wygaszacza.

Tak więc, niepolarne cząsteczki fluoroforu dodane do roztworu micelnego są solubilizowane w micelach. Jeżeli stężenie micel przekracza stężenie sond fluorescencyjnych, wówczas roztwór będzie zawierał micide dwojakiego rodzaju – te z sondami i te bez sond. Jeżeli stężenie sond fluorescencyjnych jest wystarczająco niskie, każda znakowana micela będzie zawierać tylko jedną sondę. Gdy próbka jest naświetlana światłem wzbudzającym fluorescencję, można zmierzyć jej intensywność  $I_0$ , która jest proporcjonalna do stężenia znakowanych micel. Jeśli teraz do roztworu zostanie dodany apolarny wygaszacz fluorescencji, wystąpi możliwość szybkiej bezpromienistej relaksacji wzbudzonego stanu fluorescencyjnego czyli wygaszenie fluorescencji w tych micelach, które zawierają zarówno fluorofor i wygaszacz. Obserwuje się wtedy zmniejszenie się intensywności fluorescencji do wartości  $I_q$ .

W stosowanej metodzie zakładamy, że cząsteczki zarówno sondy, jak i wygaszacza pozostają w miceli gospodarzu przez czas dłuższy, niż czas życia stanu wzbudzonego, co oznacza, że możemy zaniedbać migrację sondy i wygaszacza. Ponadto wygaszanie powinno być bardzo skuteczne, co oznacza, że zmierzona emisja pochodzi wyłącznie z micel nie zawierających cząsteczek wygaszacza.

Zakładając, że cząsteczki zarówno sondy, jak i wygaszacza są rozmieszczone losowo między micelami, można obliczyć prawdopodobieństwo znalezienia miceli, która zawiera sondę, ale nie zawiera wygaszacza. Jeżeli stężenie miceli jest równe  $c_M$ , średnia liczba wygaszaczy na micelę  $\bar{q}$  wynosi

$$\bar{q} = \frac{c_q}{c_M} \quad (3)$$

gdzie  $c_q$  oznacza stężenie wygaszacza. Jeżeli cząsteczki wygaszacza są rozłożone pomiędzy micide zgodnie z rozkładem Poissona, prawdopodobieństwo ( $p$ ) znalezienia  $p$  cząsteczek wygaszacza w pojedynczej miceli można wyrazić następująco:

$$P(p) = (\bar{q})^p \cdot \frac{\exp(-\bar{q})}{p!} \quad (4)$$

W szczególności prawdopodobieństwo znalezienia pustej miceli  $P(0)$  wynosi:

$$P(0) = \exp(-\bar{q}) \quad (5)$$

gdyż  $0! = 1$ . Gdy założymy, że obserwowana fluorescencja pochodzi tylko od sond znajdujących się w micelach nie zawierających wygaszacza, możemy napisać:

$$I_q = P(0) \cdot I_0 \quad (6)$$

lub

$$I_q = I_0 \exp\left(\frac{-c_q}{c_M}\right) \quad (7)$$

gdzie  $I_0$  jest intensywnością fluorescencji przy braku wygaszaczy i pod warunkiem, że rozkłady cząsteczek sond i wygaszaczy są od siebie niezależne.

Stężenie micel jest zatem dane równaniem:

$$c_M = \frac{c_S^{total} - c_S^{free}}{N_{agg}} \quad (8)$$

gdzie  $c_S^{total}$  and  $c_S^{free}$  oznaczają całkowite stężenie surfaktantu i stężenie surfaktantu swobodnego, którego cząsteczki nie zostały wbudowane w micelle. Ponieważ powyżej  $cmc$  stężenie swobodnych cząsteczek surfaktantu pozostaje praktycznie stałe, możemy założyć, że  $c_S^{free} = cmc$ . Wynika stąd, że:

$$\ln\left(\frac{I_q}{I_0}\right) = -\frac{c_q \cdot N_{agg}}{c_S^{total} - cmc} \quad (9)$$

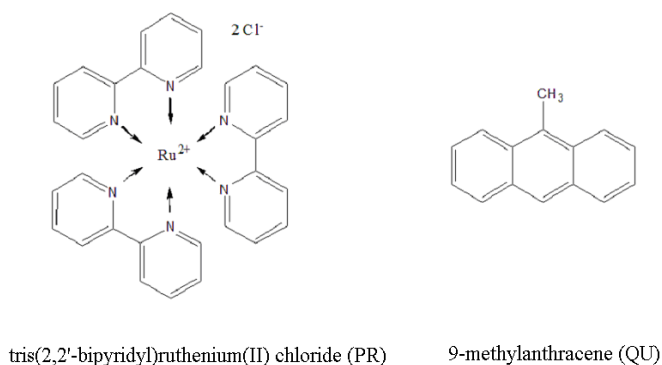
co po przekształceniu daje:

$$\left( \ln \left( \frac{I_0}{I_q} \right) \right)^{-1} = \frac{c_S^{total}}{c_q \cdot N_{agg}} - \frac{cmc}{c_q \cdot N_{agg}} \quad (10)$$

Równanie 10 pozwala na wyznaczenie  $N_{agg}$  na podstawie nachylenia i rzędnej początkowej prostej zależności  $\left( \ln(I_0/I_q) \right)^{-1}$  od  $c_S^{total}$ .

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem doświadczenia jest wyznaczenie krytycznego stężenia micelizacji ( $cmc$ ) i liczby agregacji ( $N_{agg}$ ) anionowego środka powierzchniowo czynnego: dodecylosiarczanu sodu,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ , (ciężar cząsteczkowy 288.38 D), w skrócie SDS. Do wyznaczenia  $cmc$  stosuje się metodę opartą na pomiarze konduktancji, natomiast do wyznaczenia  $N_{agg}$  stosuje się metodę opisaną przez Turro i Yekatę [3]. Jako fluorofor stosuje się w tym przypadku chlorek tris-(2,2'-bipirydylo)rutenu (II) i 9-metyloantracen jako wygaszacz fluorescencji. Wzory chemiczne tych dwóch związków przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Wzory strukturalne fluorofora i wygaszacza używanych w eksperymencie.

## Odczynniki i aparatura

### 1. Wyznaczanie $cmc$

- Roztwór podstawowy SDS w wodzie ( $8.00 \cdot 10^{-2}$  mola/dm<sup>3</sup>),
- Konduktometr wyposażony w naczynie pomiarowe,
- Mieszadło magnetyczne i mieszadło,
- Biureta o pojemności 25 cm<sup>3</sup>,

- Zlewka o pojemności 200-250 cm<sup>3</sup> i 2 zlewki o pojemności 50-100 cm<sup>3</sup>,
- Pipeta o pojemności 100 cm<sup>3</sup> i gumowy napełniacz do pipet,
- Tryskawka z wodą destylowaną

## 2. Wyznaczanie $N_{agg}$

- Wodny roztwór SDS o stężeniu  $1 \cdot 10^{-2}$  mola/dm<sup>3</sup>,
- Wodne roztwory SDS o stężeniach  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $2 \cdot 10^{-2}$ ,  $3 \cdot 10^{-2}$  and  $4 \cdot 10^{-2}$  mola/dm<sup>3</sup>, zawierające chlorek tris-(2,2'-bipirydylo)rutenu (II) (PR) o stężeniu  $7,2 \cdot 10^{-5}$  mola/dm<sup>3</sup>,
- Metanolowy roztwór of 9-methylantracene (QU) o stężeniu  $5 \cdot 10^{-3}$  mola/dm<sup>3</sup>,
- Spektrofluorymetr JASCO FP 6200 lub podobny i zestaw kuwet do pomiaru fluorescencji,
- 20 butelek o objętości  $\sim 20$  cm<sup>3</sup>,
- Pipety automatyczne o regulowanej objętości,
- Tryskawki z wodą destylowaną i metanolem,
- Aceton i szuszarka

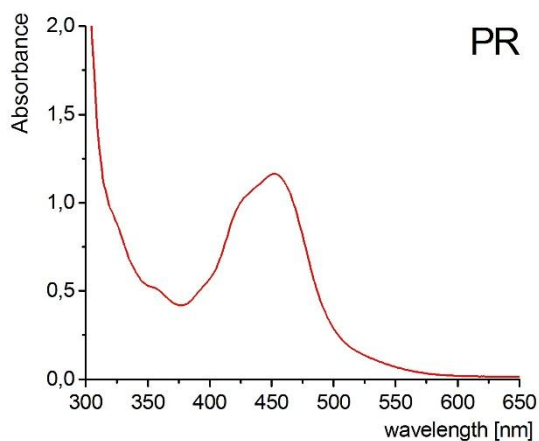
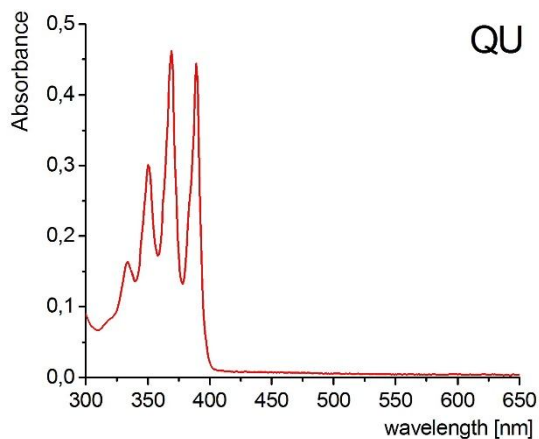
## Procedura

### 1. Wyznaczanie $cmc$

Umieść zlewkę o objętości 100 cm<sup>3</sup> wody na mieszadle magnetycznym. Wprowadź, dodając stopniowo małymi porcjami (1 cm<sup>3</sup>), 25 cm<sup>3</sup> roztworu podstawowego środka powierzchniowo czynnego za pomocą biurety. Po wprowadzeniu każdej porcji roztworu podstawowego środka powierzchniowo czynnego do zlewki odczekaj 1 minutę, a następnie zmierz przewodność  $G$  roztworu.

### 2. Wyznaczanie $N_{agg}$

- ▶ Widma absorpcji chlorek tris-(2,2'-bipirydylo)rutenu (II) (dalej określane jako PR) and 9-metyloantracenu (dalej w tekście określane jako QU), rozpuszczonych w wodnym roztworze SDS o stężeniu  $1 \cdot 10^{-2}$  mola/dm<sup>3</sup>, są przedstawione na rysunkach Rys. 5 i 6. Wybierz długość fali wzbudzenia  $\lambda_{ex}$  oraz długość fali wygaszania odpowiadającej maksymalnej długości fali widma absorpcji ( $\lambda_{ex} = 450$  nm).

Rys. 5. Widmo absorpcji PR ( $7.2 \cdot 10^{-5}$  mola/dm<sup>3</sup>)Rys. 6. Widmo absorpcji QU ( $1.0 \cdot 10^{-4}$  mola/dm<sup>3</sup>)

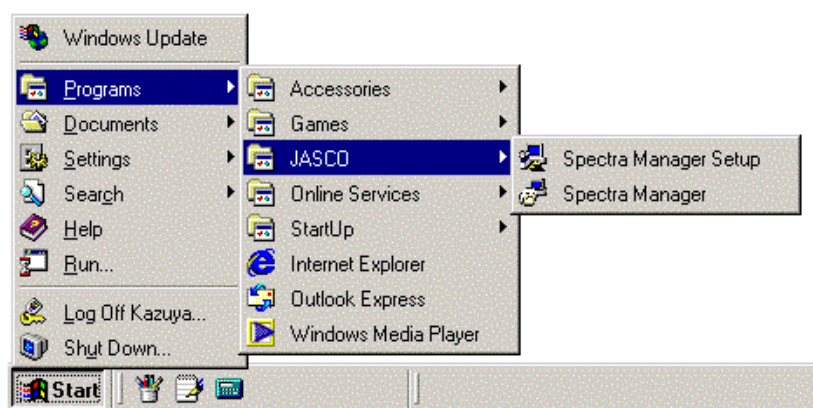
- Zarejestruj widma emisyjne PR i QU (użyj roztworu PR w wodnym roztworze SDS o stężeniu  $1 \cdot 10^{-2}$  mola/dm<sup>3</sup> oraz roztwór QU uzyskany przez zmieszanie  $0,1 \text{ cm}^3$  metanolowego roztworu podstawowego QU z  $5 \text{ cm}^3$  roztworu SDS o stężeniu  $8 \cdot 10^{-2}$  mola/dm<sup>3</sup>). Ustaw skanowanie emisji tak, aby rozpoczynało się przy długości fali o 15 nm dłuższej niż długość fali wiązki wzbudzającej. Ten sposób postępowania ogranicza rozpraszanie światła pochodzącego ze wzbudzenia przez kuetę i próbkę. To rozproszone promieniowanie (zwane rozpraszaniem Rayleigha) ma



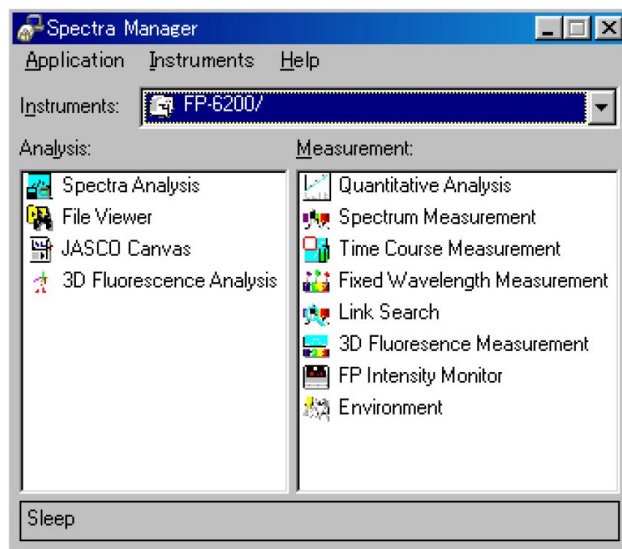
taką samą długość fali, jak wiązka wzbudzająca. Aby zmierzyć widmo emisji, postępuj zgodnie z poniższymi instrukcjami.

#### Uzyskanie widma emisyjnego

1. Włącz przełącznik zasilania znajdujący się na tylnym panelu spektrofotometry. Zaczekaj 5 minut, aż źródło światła ustabilizuje się.
2. Włącz komputer i monitor.
3. Odszukaj aplikację Spectra Manager jak pokazano na rys. 7 i otwórz ją. Ukaże się okno przedstawione na rys. 8.

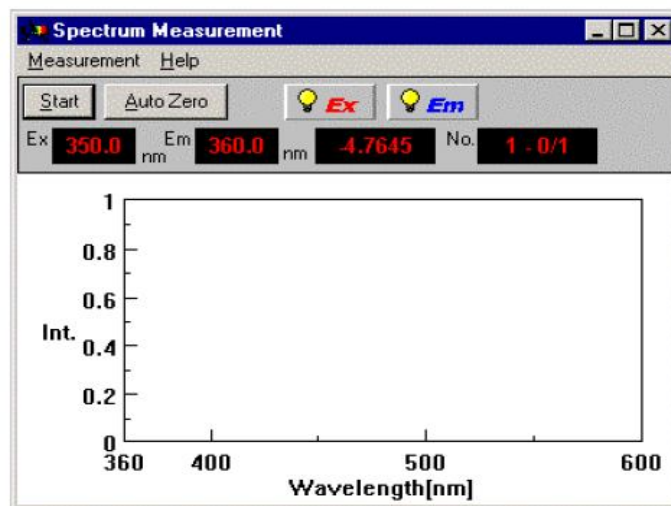


Rys. 7. Odszukiwanie menadżera widm.



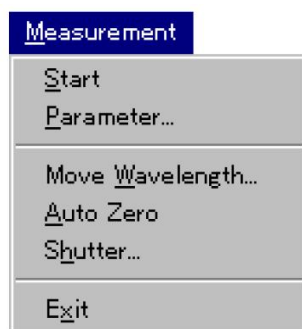
Rys. 8. Okno aplikacji Spectra Manager.

4. kliknij dwukrotnie Spectrum Measurement. Ukaże się kolejne okno (Rys. 9):



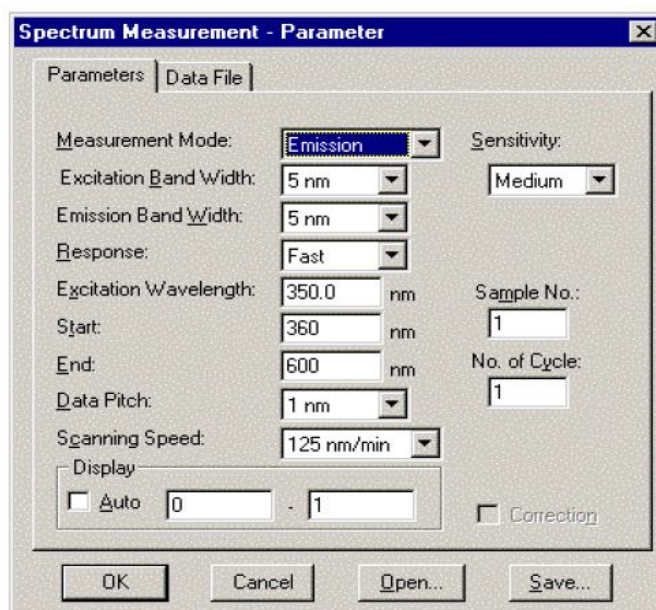
Rys. 9. Okno pomiaru widma.

5. Wybierz Measurement menu (Rys. 10):





Rys. 10. Menu pomiarowe.

6. Otwórz okno dialogowe Parameter (jak na rys. 11), ustaw odpowiednie parametry (długość fali wzbudzenia 450 nm, start 500 nm, koniec 850 nm) i zamknij okno.

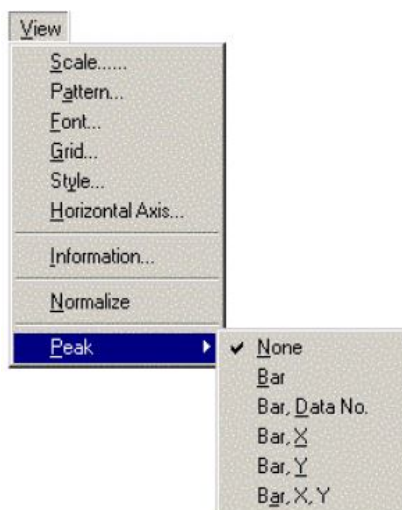


Rys. 11. Okno dialogowe do wprowadzania parametrów pomiaru.

7. Kliknij przyciski obu szczeliny spektrofluorymtru  i . Żółta ikona lampki pokazuje, że szczeliny są otwarte.
8. Napełnij czystą i suchą kufkę do pomiarów fluorescencyjnych (taka kufka ma wszystkie ściany boczne przezroczyste) badanym roztworem.
9. Wytrzyj powierzchnie kufki i ostrożnie umieść ją w uchwycie w komorze próbki spektrofluorometru. Zamknij pokrywę.
10. Kliknij przycisk Start. Pomiar zaczyna się i jego postęp pokazuje się na ekranie. Po zakończeniu pomiaru startuje automatycznie opcja Spectra Analysis i widmo pojawia się na ekranie.
11. Zapisz uzyskane wyniki. Aby to zrobić wybierz File, Save As.

► W celu sprawdzenia, czy długość fali odpowiadająca maksimum na widmie fluorescencji PR może być użyta jako analityczna długość fali do otrzymania widm emisyjnych wybierz File, Overlay aby otworzyć odpowiednie okno dialogowe.

► Do 5 cm<sup>3</sup> każdego roztworu SDS zawierającego PR dodaj 0,1 cm<sup>3</sup> metanolu i zarejestruj widma fluorescencji tak przygotowanych próbek. Odczytaj i zanotuj wartości  $I_0$  (przy 625 nm). W tym celu wybierz View, Peak, jak ilustruje rys. 12:



Rys. 12. Menu wyświetlania maksimum.

Kliknij Bar,X,Y. Pojawi się pionowy pasek. Ustaw pasek na żadaną długość fali o odczytaj intensywność fluorescencji.

► Do 5 cm<sup>3</sup> roztworu SDS zawierającego PR dodaj 0,1 cm<sup>3</sup> metanolowego roztworu QU i zarejestruj widma fluorescencji próbek. Odczytaj i zanotuj intensywności fluorescencji  $I_q$  przy wybranej analitycznej długości fali.

► W celu wyznaczenia stężenia QU w badanych roztworach przygotuj dwie próbki przez dodanie 0.1 cm<sup>3</sup> metanolu (pierwsza próbka – roztwór odniesienia) i 0.1 cm<sup>3</sup> metanolowego roztworu podstawowego QU do 5.00 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu SDS o stężeniu  $1 \cdot 10^{-2}$  mola/dm<sup>3</sup> i zmierz absorbancję drugiej próbki przy długości fali 388 nm. Stężenie QU można obliczyć zakładając molowy współczynnik absorpcji  $\epsilon=7500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [5].

## Obliczenia

### 1. Wyznaczanie *cmc*

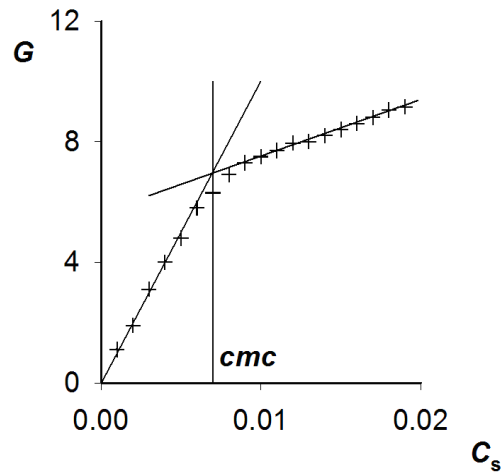
► Oblicz stężenie surfaktantu w roztworze z równania:

$$c_S^{total} = \frac{c_S^{stock} V_S^{stock}}{V + V_S^{stock}} \quad (11)$$

gdzie  $V_S^{stock}$  jest objętością dodanego roztworu podstawowego SDS o stężeniu  $c_S^{stock}$ .

► Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów konduktometrycznych sporządź wykres przewodności  $G$  od  $c_S^{total}$ . Wykres powinien zawierać dwa prostoliniowe zakresy, jak pokazuje rys. 13. Metodą regresji liniowej (metodą najmniejszych kwadratów) znajdź nachylenia  $a_1$ ,  $a_2$  i rzędne początkowe  $b_1$ ,  $b_2$  obu prostoliniowych odcinków. Wartość *cmc* odpowiada punktowi przecięcia obu prostych. Oblicz odpowiadające mu stężenie SDS z równania:

$$cmc = \frac{b_1 - b_2}{a_2 - a_1} \quad (12)$$



Rys. 13. Zależność przewodności roztworu  $G$  od stężenia surfaktantu  $c_S^{total}$ .

## 2. Wyznaczanie $N_{agg}$

- ▶ Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów spektrofluorymetrycznych  $I_0$  i  $I_q$  przy różnych stężeniach SDS sporządź wykres  $(\ln(I_0/I_q))^{-1}$  od  $c_S^{total}$ .
- ▶ Metodą najmniejszych kwadratów wyznacz nachylenie i rzędną początkową dopasowanej prostej.
- ▶ Oblicz wartości  $N_{agg}$  i  $cmc$  z równania 10 używając parametrów dopasowania.
- ▶ Porównaj wyliczoną wartość  $cmc$  z wartością wyznaczoną metodą przewodnictwa.

## Problemy

1. Porównaj uzyskaną w pomiarach wartość  $cmc$  z wartościami literaturowymi. Dlaczego te wartości różnią się?
2. Spróbuj przewidzieć, co stanie się, jeżeli przedstawiony powyżej eksperyment zostanie przeprowadzony w roztworze zawierającym prosty elektrolit. Czy  $cmc$  zmieni się? Czy wynik będzie zależał od stężenia elektrolitu, czy raczej od jego siły jonowej?

3. Przy stężeniach znacznie przekraczających *cmc* oraz w obecności elektrolitu cząsteczki SDS tworzą struktury cylindryczne zamiast micel kulistych. Wyjaśnij to zjawisko używając pojęcia współczynnika kształtu SDS.

## Literatura

1. J. van Stam, S. Depaemelaere, F.C. De Schryver, *J. Chem. Educ.*, **75**, 93 (1998).
2. D.F.Evans, H.Wennerström in „The Colloidal Domain – Where Physics, Chemistry, Biology and Technology meet“, Wiley-VCH, 1999
3. N.J.Turro, A. Yekta, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5951 (1978)
4. A.Wójcik „Wyznaczanie średniej liczby agregacji surfaktantów metodą wygaszania fluorescencji“ (Fizyka chemiczna - ćwiczenia laboratoryjne) <http://www.zfch.amu.edu.pl/dydaktyka.html> ( 4 lutego, 2009)
5. M. Almgren, J.-E.Löfroth, *J. Colloid Interface Sci.* **100**, 3951 (1978)