

荧光探针法研究 *N*-月桂酰基-*N'*-羟乙基乙二胺乙酸盐的微极性

胡惠龄 许虎君^①

(江南大学化学与材料工程学院 江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号 214122)

摘 要 用荧光光谱法测定 *N*-月桂酰基-*N'*-羟乙基乙二胺乙酸盐(两性乙酸钠)的微极性。芘的荧光强度随着两性乙酸钠浓度的增加而减小, 其第一峰(I_1)和第三峰(I_3)的强度随两性乙酸钠浓度的增加先降低, 到达一定浓度后, 趋于稳定。由芘的 I_1/I_3 与浓度关系可以得出两性乙酸钠的临界胶束浓度(CMC 值大约为 1.03 mmol/L), 与表面张力法(1.02 mmol/L)测定结果一致。同时研究了无机盐的加入对芘的 I_1/I_3 值的影响, 无机盐的加入使芘的 I_1/I_3 值减小, 即无机盐的加入使芘所处的微环境极性减小。

关键词 微极性, 荧光探针, 两性乙酸钠, 临界胶束浓度。

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)05-0792-04

1 前言

Ekwall 等^[1]发现, 表面活性剂的溶液能够增溶多环芳烃并发射较强的荧光。在常用的测定表面活性剂临界胶束浓度(CMC)的几种荧光探针中, 8-苯氨基萘-1-磺酸镁(ANS)^[2]仅适于非离子表面活性剂 CMC 的测定。

Ananthapadmanabhan^[3]比较了芘(Py)和 3-醛基芘(PA)用于测定阴、阳离子及非离子表面活性剂 CMC 的准确性, 并发现应用 Py 的第三与第一荧光振动带的强度比 I_3/I_1 测得的 CMC 值往往比界面张力法测得的值低。芘溶液的荧光发射光谱有 5 个荧光峰^[4], 分别在 373, 379, 384, 394, 480nm 附近。芘在水中的溶解度非常小, 大约为 10^{-7} mol/L 。芘在水溶液中 I_1/I_3 值(在 373nm 处荧光强度与在 384nm 处的比值)约为 1.8。表面活性剂对非极性有机化合物有着增溶作用, 不同浓度的表面活性剂对 Py 的增溶能力不一样, 在超过 CMC 后, 溶液的增溶能力会有一个突变。同时 I_1/I_3 随着浓度的变化曲线与滴定曲线类似, 曲线突变的中点就是表面活性剂的 CMC^[4-7]。因此通过测定不同浓度表面活性剂溶液中 Py 的荧光光谱, 可以确定溶液的 CMC, 以进一步了解表面活性剂的相关性质^[8]。

N-月桂酰基-*N'*-羟乙基乙二胺乙酸盐(两性乙酸钠)是应用非常广泛的两性表面活性剂, 由于纯化困难等原因, 目前对其理论方面的研究尚不足。本文以 Py 为荧光探针测定了两性乙酸钠的荧光特性, 两性乙酸钠的 CMC 值及盐对 Py 的 I_1/I_3 值的影响。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

两性乙酸钠的合成与提纯方法参见文献[9], Py 为美国 Aldrich Chemical Company, Inc., 使用前未经进一步提纯。水为三次蒸馏水。

在 Shimadzu RF-5310PC 荧光分光光度计(日本岛津公司)上测定 Py 的荧光光谱。用 DCA-315

① 联系人, 手机: (0) 13706180672; E-mail: xu6209@163.com

作者简介: 胡惠龄(1981—), 女, 江西省抚州市人, 在读硕士, 主要从事表面活性剂的合成与应用研究。

收稿日期: 2008-01-17; 接受日期: 2008-03-18

型 Du. Nouy 吊环表面张力仪(美国 Thermocahn 公司)测定其溶液的表面张力。

2.2 实验方法

用三次蒸馏水配制饱和 Py 溶液(约为 10^{-7} mol/L), 用 Py 的饱和溶液配制不同浓度的两性乙酸钠表面活性剂, 放入超声波浴槽中超声 15 min, 静置过夜后, 测定 Py 的荧光光谱, 激发波长为 335 nm, 激发狭缝设置为 1.5 nm, 发射狭缝设置为 3.0 nm, 测量 I_3 、 I_1 峰高, 计算 I_1/I_3 , 并分析实验结果。

3 结果与讨论

3.1 两性乙酸钠溶液中 Py 的荧光特性

芘是一种研究介质极性的荧光探针^[10], 其 I_3/I_1 (荧光发射第三谱带与第一谱带强度之比) 与介质极性有较好的相关性^[11]。Py 单体的荧光光谱有 5 个振动峰, 第一个峰的荧光强度 (I_1 , $\lambda_{\max} = 373$ nm) 随着溶剂极性的降低而降低。第 3 个峰 (I_3 , $\lambda_{\max} = 383$ nm) 和第 5 个峰 (I_5 , $\lambda_{\max} = 394$ nm) 的荧光强度与 I_1 的比值 I_3/I_1 和 I_5/I_1 随着溶剂极性的减小而显著增大。

在表面活性剂溶液的研究中, 多用 Py 增溶于胶束中后由所处环境极性的变化引起 I_3/I_1 的突变来测定表面活性剂的 CMC 值。

图 1 为 Py 在不同浓度不含盐时两性乙酸钠的溶液中的荧光光谱。芘的荧光强度随着两性乙酸钠浓度的增加而减小。当表面活性剂的浓度达到一定值时, 曲线会发生突变。Py 荧光特性的突变表明其所处环境极性的变化, 即表面活性剂胶束的形成。因此, 第一突变点应对应于表面活性剂的 CMC 值。

3.2 不同 C (两性乙酸钠) 下芘的增溶曲线

增溶芘后的 I_1 和 I_3 随 C (两性乙酸钠) 的变化曲线分别如图 2 和图 3 所示。可以看出在 C (两性乙酸钠) 为 1.03 mmol/L 时曲线有 1 个明显的拐点, 可以确定为 C (两性乙酸钠) 相对应的 CMC。当 C (两性乙酸钠) 小于 CMC 时, 溶液对芘的溶解非常少, 几乎相等, 由于两性乙酸钠与芘作用, 芘的 I 有所下降。当 C (两性乙酸钠) 大于 CMC 时, 两性乙酸钠形成胶束, 对芘有增溶作用, 因此芘的 I 近似呈线性变化。由于芘在胶束和溶液中的荧光效率不同, 溶液很难达到热力学平衡, 因此曲线偏离线性关系。

3.3 I_1/I_3 随 C (两性乙酸钠) 的变化的曲线

Aguilar J 等^[5]经过推导, 认为芘荧光光谱的 I_1/I_3 随表面活性剂浓度的变化有 Boltzmann 曲线规律:

$$\frac{I_1}{I_3} = \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp[C - C_0]/\Delta C]} + A_2 \quad (1)$$

式中: C ——表面活性剂浓度; A_1 ——低表面活性剂浓度下的 I_1/I_3 ; A_2 ——高表面活性剂浓度下的

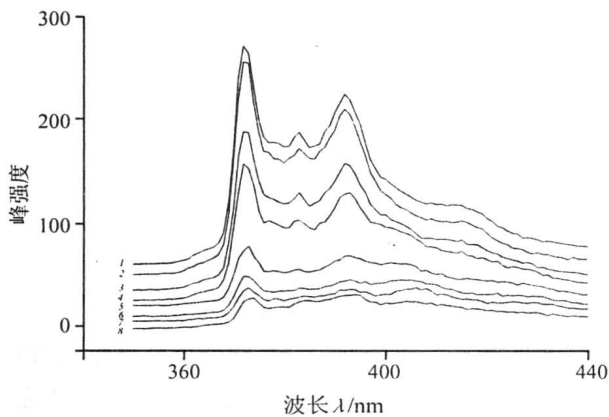


图 1 Py 在不同摩尔浓度两性乙酸钠溶液中的荧光光谱

1—— $1.02 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; 2—— $1.02 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$;
3—— $2.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; 4—— $5.11 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$;
5—— $8.18 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; 6—— $1.02 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;
7—— $2.04 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; 8—— $5.11 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

I_1/I_3 ; C_0 ——曲线突变的中点, 也就是表面活性剂的 CMC; ΔC ——描述 Boltzmann 曲线突变程度的一个参数, 在突变中点 C_0 作曲线的斜率, 与 A_1, A_2 两条平行于 C 轴的直线相交, 两交点的水平距离的 $1/4$ 就是 ΔC 。也有^[4]采用 I_3/I_1 对表面活性剂浓度 C 作图求表面活性剂的 CMC。由图 4 可以拟合出曲线的突变中点 C (两性乙酸钠) 为 1.03 mmol/L 处, 基本和吊环法测定的结果一致。

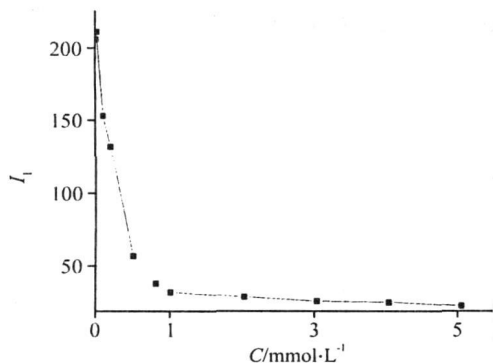


图 2 I_1 随 C (两性乙酸钠) 变化曲线

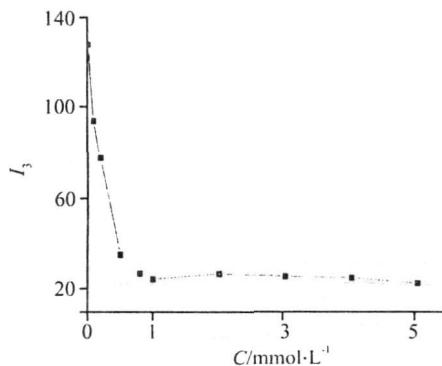


图 3 I_3 随 C (两性乙酸钠) 变化的曲线

3.4 盐的加入对 I_1/I_3 的影响

图 5 为含无机盐时, I_1/I_3 随两性乙酸钠浓度变化曲线。由图 5 可以看出, 在 C (两性乙酸钠) 小于 CMC 时, 含无机盐的 I_1/I_3 值大于不含无机盐的相应表面活性剂浓度, 可能是由于在低表面活性剂浓度下, 苾处于水溶液中的极性环境, 而含盐溶液在水中的极性大于不含盐的极性; 在 C (两性乙酸钠) 大于其 CMC 时, 苾处于两性乙酸钠的胶束中, 当没有无机盐存在时, 苾增溶到胶团靠近极性头的栅栏层之间, 此处由于存在部分水分子而具有较强的极性, 而无机盐的加入, 破坏了胶束周围的水化膜, 更重要的是压缩了离子基团周围的扩散双电层, 屏蔽了电荷之间的斥力, 表面活性剂分子之间排列更加紧密, 迫使原本渗透到栅栏层中的水分子进入本体水中, 同时苾分子向胶团内部移动, 所处含无机盐的环境极性变小。

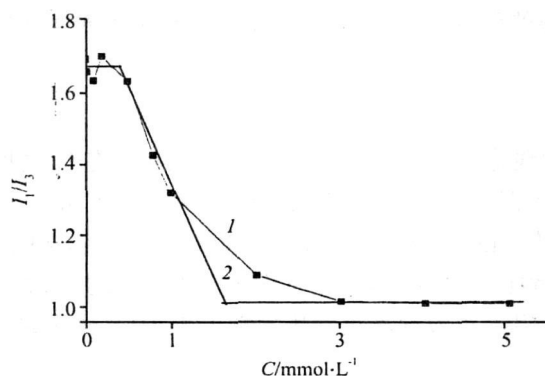


图 4 I_1/I_3 随 C (两性乙酸钠) 变化的曲线

I —— I_1/I_3 随 C 的实测曲线; 2——Boltzmann 拟合曲线。

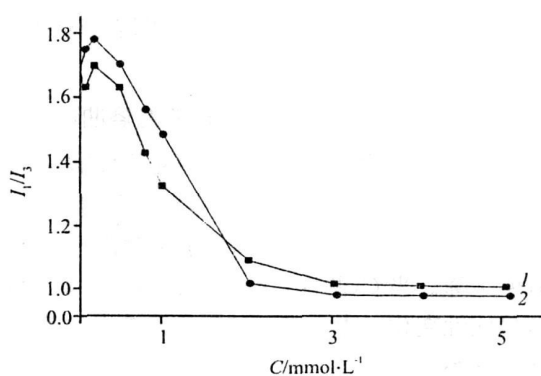


图 5 25°C 下 I_1/I_3 随 C (两性乙酸钠) 变化的曲线

I ——不含无机盐; 2——含无机盐。

4 结论

(1) 苾的荧光强度随着两性乙酸钠浓度的增加而减小。其第一峰(I_1)及第三峰(I_3)的强度随着两性乙酸钠浓度的增加先减小, 到达一定浓度后趋于稳定;

(2) 芘的 I_1/I_3 值随表面活性剂浓度的变化有 Boltzmann 曲线规律, 由芘的 I_1/I_3 值对 C (两性乙酸钠) 变化曲线可以得出两性乙酸钠的 CMC, 大约为 1.03mmol/L 。

(3) 无机盐的加入使芘的 I_1/I_3 值比不含盐的要小, 即盐的加入使芘所处的微环境的极性变小。

参考文献

- [1] Ekwall P, Setälä K, Sjöblom L. Further Investigations on the Solubilization of Carcinogenic Hydrocarbons by Association Colloids[J]. *Acta Chem. Scand.*, 1951, **5**(1): 175—189.
- [2] Mast R C, Hsincs L V. The Use of the Fluorescent Probes Perylene and Magnesium 8-Anilino-naphthalene-1-Sulfonate to Determine the Critical Micelle Concentration of Surfactants in Aqueous Solution[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1975, **53**(1): 35—41.
- [3] Ananthapadmanabhan K P, Goddard E D, Turro N J *et al.* Fluorescence Probes for Critical Micelle Concentration Determination [J]. *Langmuir*, 1985, **1**(3): 352—355.
- [4] 任学贞, 李干佐, 王弘立等. 荧光探针法测定甜菜碱 CMC 的研究[J]. 高等学校化学学报, 1995, **16**(8): 1295—1297.
- [5] Aguiar J, Carpena P, Molivar J A *et al.* On the Determination of the Critical Micelle Concentration by the Pyrene 1:3 Ratio Method[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **258**(1): 116—122.
- [6] 张国林, 马建标, 王亦农. 聚 *L*-丙氨酸-聚乙二醇嵌段共聚物的胶束化行为研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, **27**(4): 767—770.
- [7] Joon H K, Michael M D, Robert D T. Pyrene Solubilization Capacity in Octethylene Glycol Monododecyl Ether ($C_{12}E_8$) Micelles [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Volume*, 1999, **150**(1): 55—68.
- [8] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991. 165—167.
- [9] 胡惠龄, 许虎君, 朱中卫. *N*-月桂酰基-*N'*-羟乙基乙二胺乙酸盐的合成与性能研究[J]. 日用化学工业, 2007, **37**(6): 367—369.
- [10] 乔锦丽, 晋卫军. 芘荧光探针法研究 C_{60} 胶速水溶液体系的微环境性质[J]. 化学研究与应用, 2000, **12**(4): 398—402.
- [11] McGuffin V L. Temperature Effect on Pyrene as a Polarity Probe for Supercritical Fluid and Liquid Solutions[J]. *Applied Spectroscopy*, 1994, **48**(5): 596—603.

Studies on the Microenvironmental Polarity of *N*-Lauryl-*N'*-Hydroxyethylethylenediamine Acetate by Fluorescence Probe

HU Hui-Ling XU Hu-Jun

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, P. R. China)

Abstract The microenvironmental polarity of *N*-lauryl-*N'*-hydroxyethylethylenediamine acetate (amphoteric sodium acetate) was determined by Fluorescence Probe. When the concentration of amphoteric sodium acetate increased, the fluorescence intensity of the first and third vibronic bands decrease until the concentration reached about 1.0mmol/L and then maintained stable. The critical micelle concentration (CMC) of amphoteric sodium acetate was obtained through analyzing pyrene monomer fluorescence spectrum. The CMC was about 1.03mmol/L which was consistent with the result (1.02mmol/L) of the surface tension method and the impact of inorganic salt on the value of I_1/I_3 . The addition of inorganic salt made the value of I_1/I_3 decreased, which meant microenvironmental polarity decreased with the adding of inorganic salt.

Key words Micro-Polar, Fluorescence Probe, Amphoteric Sodium Acetate, CMC.