

# 分子内电荷转移荧光探针法测定 表面活性剂的临界胶束浓度

江云宝\* 王秀娟 林莉 金明钢

(厦门大学化学系, 现代分析化学研究所, 厦门 361005)

**摘要** 研究了分子内电荷转移荧光体 4-二甲氨基查尔酮(DMAC)在表面活性剂水溶液中的荧光光谱。观察到随表面活性剂浓度增大, DMAC 的荧光光谱先红移然后蓝移, 而荧光强度呈“S”型变化并于光谱位移方向转折处突跃。突跃处对应的表面活性剂浓度即为其临界胶束浓度(cmc)。结果表明由该法测定的 cmc 与已报道值符合, 说明方法的可行性与准确性。用该法测定表面活性剂/ $\beta$ -环糊精混合体系的 cmc, 表明  $\beta$ -环糊精的存在诱导了胶束的形成。

**关键词:** 临界胶束浓度, 荧光探针, 分子内电荷转移, 4-二甲氨基查尔酮。

胶束作为一种超分子自组织体近年来在分析化学的各个分支, 如光度分析, 色谱分离分析, 电分析等方面都得到了广泛而卓有成效的应用<sup>[1][2]</sup>, 胶束作用的典型特点是使分析方法的灵敏度和分析的选择性提高, 这是通过胶束对被分析物的增溶和改变其微环境性质而实现的。因此研究胶束本身的结构性质和胶束与被分析物的作用应是了解胶束效应之本质的两个方面。

临界胶束浓度(cmc)是表征胶束宏观结构特征的一个重要参数<sup>[3]</sup>, 它是表面活性剂在水溶液中形成胶束的最低浓度(实际上应是一个较小的浓度范围), 荧光光谱法是测定 cmc 的高灵敏方法之一, 该法是基于荧光体在胶束形成前后荧光性质的变化, 所使用的荧光体可广义地分为荷电的和电中性两类。荷电荧光体常用于离子型表面活性剂 cmc 的测定, 但该类荧光体一般与表面活性剂电荷相反, 因静电作用而诱导胶束形成, 并导致所谓“预胶束”的概念<sup>[4]</sup>, 无疑该法将使结果偏低, 使用电中性荧光探针时虽无此虞, 但也因荧光体在胶束形成后依然不断增溶进入胶束而使荧光性质渐渐变化, 导致胶束形成处荧光性质变化不敏锐而影响 cmc 指认的准确度。芘是测定 cmc 最为成功的中性荧光体, 该法系基于芘单体荧光光谱中第三振动带与第一振动带强度比  $I_3/I_1$  对介质极性的敏感性<sup>[5]</sup>, 胶束形成前后  $I_3/I_1$  变化呈“S”型, 有一明确的突跃。但因芘的水溶性极低且易形成激基缔合物<sup>[6]</sup>而影响其实用性。因此寻找一种新的电中性荧光探针用于 cmc 测定依然是一个努力的方向。本文将报道利用分子内电荷转移荧光探针 4-二甲氨基查尔酮(DMAC)测定 cmc 的可行性与准确性。

## 1. 实验部分

DMAC 按前文方法合成<sup>[7]</sup> $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)为 Fluka 产品。水为二次去离子水。十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和溴化十六烷基吡啶(CPBr)为上海试剂一厂 AR 试剂。十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)为东京化成产品。溴化十四烷基吡啶(MPBr)和十四烷基苄基二甲氯化铵(Zeph)为北京化工厂 CP 试剂。十二烷基硫酸钠(SLS)为 Serva 产品。十二烷基苯磺

\* 国家自然科学基金和福建省自然科学基金资助课题。

酸钠 (SDBS) 为进口分装试剂。去氧胆酸钠 (SDOC) 为北京化工厂 CP 试剂。十二烷酸钠、钾、铵 ( $\text{NaL}$ 、 $\text{KL}$ 、 $\text{NH}_4\text{L}$ ) 系由酸经碱中和得到。Tween20 为进口分装试剂。

荧光光谱在 RF-5000 (岛津) 荧光光谱仪上测绘, 激发波长为 420nm, 激发与发射单色器狭缝均为 5nm。

## 2. 结果与讨论

DMAC 的光激发态包含三种形态<sup>[7-11]</sup>, 即直接光激发形成的局部激发态 E, 和由此而衍生的伴随着连接电子给体 (二甲氨基) 与分子其它部分的单键旋转的分子内扭转电荷转移 (TICT) 态 A 和伴随双键扭转而形成的双自由基态 P。其中 E 为低极性发光态, A 为高极性发光态, 而 P 态为非极性非辐射态。显然 P 态形成一方面是 E 态的猝灭途径, 另一方面是 A 态形成的竞争途径, 均将导致总发光的猝灭。由于 P 态的低极性和形成过程中双键的扭转要求更大的自由空间, 其形成将同时受到介质极性和低粘度的影响, 低极性和粘度环境中有利于 P 态的形成, 在有序介质中 P 态形成则主要受介质粘度控制<sup>[7-11]</sup>, 当 DMAC 由水相增溶进入胶束相后, 因胶束相较水相极性低而粘度高, DMAC 之 P 态形成将显著区别于水相而导致其荧光发射性质的强烈变化。即 DMAC 可作为标志脱束形成、测定表面活性剂临界胶束浓度 (cmc) 的一种新的中性荧光探针。图 1 所示为 DMAC 在 MPBr 水溶液中的荧光光谱。荧光峰位置随 MPBr 浓度增大先红移, MPBr 浓度  $2.5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  后蓝移, 说明 DMAC 的荧光系由两种辐射态即 E 和 A 发射<sup>[7]</sup>, 同时也说明在该浓度前后 DMAC 在溶液中所处微环境发生了明显的变化, 并引起激发态组成发生变化。由表面活性剂在溶液中存在状态 (单体、胶束) 对浓度的相关性可以认为微环境的变化是 MPBr 胶束形成且 DMAC 增溶进入胶束相的结果, 即 DMAC 荧光发射峰位移方向反转所对应的 MPBr 浓度应为其 cmc。分析 DMAC 荧光强度  $I_f$  随 MPBr 浓度变化曲线可更清楚地标示胶束的形成和表面活性剂的 cmc。

由图 2 可见, MPBr 浓度在  $0-2.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  之间和高于  $4.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  后 DMAC 的荧光强度基本恒定, 而在  $2.0 \times 10^{-3}-4.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  之间 DMAC 的荧光强度有一突跃。DMAC 荧光强度对 MPBr 浓度曲线呈“S”型。由胶束形成的相态模型<sup>[12]</sup> 可由该曲线突跃点对应的 MPBr 浓度得到其 cmc 为  $2.9 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ , 与上述由光谱位移方向变化指示的 cmc 相近。但因 MPBr 浓度低时 DMAC 荧光强度极低, 其荧光峰位置的确定具有较大的误差, 我们认为由 DMAC 荧光强度突跃的方法测定 cmc 更直观准确。应用该法测定了其它表面活性剂的 cmc, 结果一并列表 1。

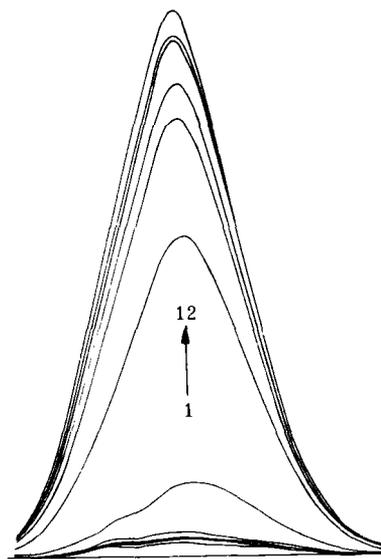


图 1 DMAC 在 MPBr 水溶液中的荧光光谱  
DMAC 浓度为  $1.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ , MPBr 浓度由曲线 1 的 0 等间隔地增大到曲线 11 的  $5.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ; 对应曲线 12 的 MPBr 浓度为  $6.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 。

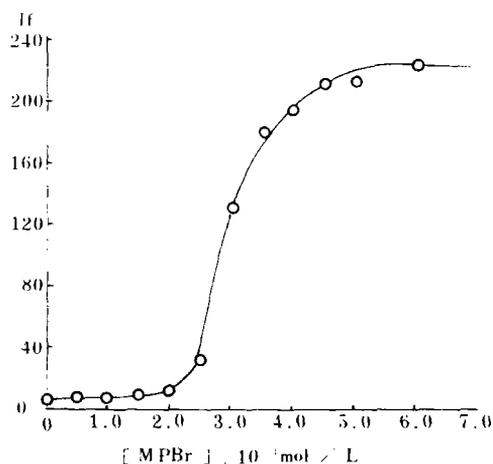


图2 DMAC 荧光强度随 MPBr 浓度变化曲线

表1 DMAC 荧光探针法测定的表面活性剂 cmc

表面活性剂	测得值 (mol/L)	文献值 (mol/L) <sup>a</sup>
MPBr	$2.9 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-3}$
CPBr	$7.8 \times 10^{-4}$	$6.4 \times 10^{-4}$
CTAB	$10.0 \times 10^{-4}$	$9.2 \times 10^{-4}$
CTAC	$1.5 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$
Zeph	$2.2 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-3}$
SLS	$7.6 \times 10^{-3}$	$8.1 \times 10^{-3}$
SDBS	$2.2 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$
SDOC	$7.0 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^{-3}$
NaL	$1.5 \times 10^{-2}$	$2.4 \times 10^{-3}$
KL	$1.4 \times 10^{-2}$	
NH <sub>4</sub> L	$1.4 \times 10^{-2}$	
Tween20	$13.25 \times 10^{-2b}$	$8.94 \times 10^{-2b}$

a. 文献值取自文献 [6, 11, 12, 13].

b. 单位为 g/L.

由表1可见了由DMAC荧光探针法测得的cmc与文献值基本一致,说明该法是准确可靠的,不失为一种新的测定cmc的荧光探针法,显然DMAC在水中极弱的荧光发射和其发光行为对介质粘度高敏感性是其荧光强度因胶束形成而突跃的主要原因。

表面活性剂和环糊精混合介质近年受到广泛重视<sup>[9,14-16]</sup>,这是因为混合介质提供了与各自组份单独存在时不同的微环境性质。前文<sup>[9,14,16]</sup>已经报道β-环糊精可诱导表面活性剂单体的簇集和胶束的形成。为了进一步验证本文提出的cmc测定新方法的可靠性与实用性,我们以该法测定β-环糊精(β-CD)存在下CTAB的cmc。结果见图3,可见cmc与β-CD浓度之差值随β-CD浓度增大而减少,与前文<sup>[16]</sup>结果一致。CTAB与β-CD的包络物之化学计量化为1:1且包络常数大于DMAC-β-CD包络物<sup>[9]</sup>,显然若β-CD的存在不影响CTAB的胶束化性质,其

cmc应为无β-CD时的cmc与β-CD浓度之和,或cmc与β-CD浓度差值不受β-CD浓度影响,如图3之虚线所示,然而实际上该差值却随β-CD浓度增大而减小,意味着β-CD的存在诱导了CTAB胶束的形成。这一结论与TICT荧光探针法得到的结论<sup>[16]</sup>一致,进一步确证了本文提出的新方法的准确性并指明了该法的应用前景。

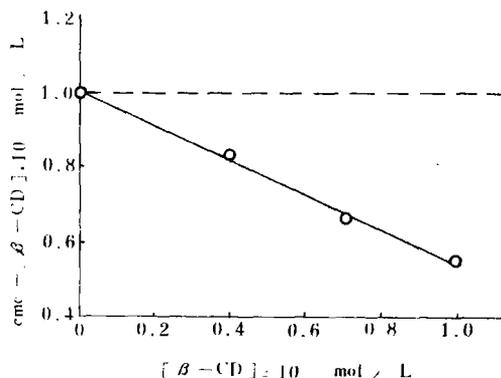


图3 CTAB/β-CD混合体系的cmc与β-CD浓度关系曲线

## 参考文献

- [1] 戚文彬. 见: 高鸿主编, 分析化学前沿, 北京: 科学出版社, 1991: 211
- [2] 戚文彬, 戚志红. 新分析增效试剂, 杭州: 杭州大学出版社, 1994

- [3] 江云宝, 许金钩, 陈国珍. 化学通报, 1990; 7: 40
- [4] Kusumoto, Y., Shizuka, M., Satake, I., Chem. Lett., 1986; 529
- [5] Kalyanasundaram, K., Thomas, J. K. J. Am Chem Soc., 1977; 99: 2039
- [6] 江云宝, 许金钩, 陈国珍. 化学学报, 1990; 49: 850
- [7] Jiang, Y-B., Wang, X-J. J. photochem Photobiol., A: Chem, 1994; 81: 205
- [8] 江云宝, 王秀娟, 金明钢. 第二届国际华裔分析化学学者会议文集, 深圳: 1995
- [9] Jiang, Y-B., Wang, X-J. Appl. Spectrosc., 1994; 48: 1428
- [10] Jiang, Y-B., Wang, X-J, Lin, L. J. phys Chem. 1994; 98: 12367
- [11] 江云宝, 王秀娟, 林莉, 黄贤智, 许金钩. 感光科学与光化学, 1995; 13 (4)
- [12] 赵国玺. 表面活性剂物理化学, 修订版, 北京: 北京大学出版社, 1991
- [13] Fendler, J. H. Membrane Mimetic Chemistry, New York: John & Sons 1982
- [14] 江云宝, 胡劲松. 高等学校化学学报. 1993; 14: 1068
- [15] Cummings, E. A, Ndou, T. T., Smith, V. K. Warner, I. M, Appl, Spectrosc. 1993; 47: 2129
- [16] 江云宝, 王秀娟. 物理化学学报, 1994; 10: 716

## Determination of Critical Micelle Concentration of Surfactant by Using An Intramolecular—Charge—Transfer Fluorescence Probe

Jiang Yunbao\*      Wang Xiujuan  
Lin Li                Jin Minggang

(Department of Chemistry, Institute of Analytical Chemistry,  
Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** The fluorescence spectra of 4-dimethylaminochalcone (DMAC), an intramolecular-charge-transfer fluorescence probe, are examined as a function of surfactant concentration in aqueous solution. It is observed that the fluorescence spectrum shifts to red, at first, and then to blue with increasing surfactant concentration and a break appears in the curve of fluorescence intensity with surfactant concentration at the point where the spectral shifting direction turns over. The critical micelle concentration (cmc) of the surfactant is obtained from this break point in a good agreement with the reported value. The measurement of the cmc's in the CTAB/ $\beta$ -cyclodextrin systems has indicated the  $\beta$ -CD induced micellarization of CTAB in aqueous solution, which is in agreement with the reported conclusion.

**Keywords:** Critical micelle concentration, fluorescence probe, intramolecular charge transfer, 4-dimethylaminochalcone