

荧光分光光度计测定表面活性剂临界胶束浓度

RF-013

摘要：临界胶束浓度（CMC）是表面活性剂重要的功能性相关指标之一。由于表面活性剂类药用辅料（尤其是复杂组分表面活性剂）的结构（如亲疏水基团比例与数量）、分子量、纯度等均影响其亲疏水性，进而影响其 CMC，因此，测定 CMC 对表面活性剂类药用辅料的质量控制具有重要意义。本文参考《临界胶束浓度测定指导原则》，使用岛津 RF-6000 测试了表面活性剂十二烷基硫酸钠（SDS）的临界胶束浓度。

关键词：荧光分光光度计 表面活性剂 临界胶束浓度 CMC

技术特点：

- ❖ 荧光分光光度计 RF-6000 集多种光谱技术于一身，同时具有高灵敏度、高稳定性和高速度。
- ❖ 荧光探针法灵敏度高、重复性好，可快速、准确测定表面活性剂临界胶束浓度。

表面活性剂是指含有固定的亲水亲油基团，由于其两亲性而倾向于集中在溶液表面、两种不相混溶液体的界面或者集中在液体和固体的界面，能降低表面张力或者界面张力的一类化合物。作为药用辅料，由于其界面现象普遍存在于制剂的研制和生产过程中，表面活性剂在多剂型中均有广泛应用，可作为增溶剂、润湿剂、助悬剂、絮凝和反絮凝剂、起泡剂、消泡剂、抑菌剂、稳定剂（如蛋白稳定剂）等。

当表面活性剂加入到水中，其单体在空气-水界面上排列，降低表面张力，当体系中的表面活性剂单体饱和，单体就开始自发聚集在一起形成胶束。而表面活性剂分子缔合形成胶束的最低浓度即为临界

胶束浓度（Critical Micelle Concentration, CMC），此时，溶液体系的渗透压、界面张力、折射率、电导率、黏度等性质中的一种或多种均会发生较为显著的改变。临界胶束浓度是表面活性剂重要的功能性相关指标之一。由于表面活性剂类药用辅料（尤其是复杂组分表面活性剂）的结构（如亲疏水基团比例与数量）、分子量、纯度等均影响其亲疏水性，进而影响其 CMC，因此，测定 CMC 对表面活性剂类药用辅料的质量控制具有重要意义。

本文参考《临界胶束浓度测定指导原则》，使用岛津 RF-6000 测试了表面活性剂十二烷基硫酸钠（SDS）的临界胶束浓度。

实验部分

1.1 测试仪器

荧光分光光度计 RF-6000



图 1 荧光分光光度计 RF-6000

1.2 测试条件

表 1 测试条件

光谱类型	发射光谱
激发波长	335 nm
发射光谱范围	350~450 nm
激发光带宽	10 nm
发射光带宽	3 nm
数据间隔	1.0 nm

■ 结果与讨论

2.1 原理

芘对其所处微环境极为敏感，芘溶液的荧光发射光谱有 5 个特征峰，在不同极性的微环境中荧光峰的相对强弱不同。其中第一特征峰 373 nm (I_1) 与第三特征峰 384 nm (I_3) 的荧光强度之比（记为 I_1/I_3 ）对芘分子所处微环境的极性非常敏感， I_1/I_3 值随环境极性减小而降低。表面活性剂溶液随着浓度增大，形成胶束以后，芘探针分子由水相进入到胶束的疏水内核中，其所处微环境极性减弱， I_1/I_3 值显著降低。利用芘荧光探针的这种性质，可以测定表面活性剂的 CMC 值。J. Aguiar 等证明芘荧光光谱的 I_1/I_3 值随着表面活性剂溶液浓度的变化规律符合 Boltzmann 曲线：

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x - x_0)/dx}} + A$$

式中， y 表示 I_1/I_3 值； A_1 、 A_2 分别表示 I_1/I_3 的最大值和最小值； x 表示表面活性剂溶液浓度； x_0 表示曲线突变中点； dx 表示曲线突变程度的参数，具体为突变中点 x_0 处切线与 $y_1=A_1$ 及 $y_2=A_2$ 两条线相交的两交点的横坐标差值的 1/4。

2.2 样品前处理

以甲醇为溶剂配制浓度为 0.012 mg/mL 芘 - 甲醇溶液。称取适量表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS)，加水定容至 50 mL，配制系列浓度表面活性剂溶液（各样品系列浓度见表 2）。向顶空瓶中分别加入 0.1 mL 上述芘 - 甲醇溶液，挥干溶剂，再分别向顶空瓶中加入 10 mL 系列浓度表面活性剂溶液，最终芘浓度为 0.12 μ g/mL，拧紧瓶盖，45 $^{\circ}$ C 条件下水浴 1.5 h，取出放冷至室温，得待测样品溶液。

表 2 表面活性剂 (SDS) 标准样品浓度 (mg/mL)

浓度	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	2.00	2.50	3.00
----	------	------	------	------	------	------	------	------

2.3 荧光测试

按照 2.2 配制 SDS 样品溶液，采用荧光分光光度计在 25 $^{\circ}$ C 条件下分别测定各标样溶液

荧光光谱，其中第一特征峰 373 nm (I_1) 与第三特征峰 384 nm (I_3) 的荧光强度之比（记为 I_1/I_3 ）。对应浓度和 I_1/I_3 对应值见下表：

表3 表面活性剂 (SDS) 标准样品浓度和对应的 I_1/I_3

浓度	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	2.00	2.50	3.00
I_1/I_3	1.71	1.70	1.61	1.14	1.10	1.09	1.08	1.08

2.4 拟合曲线

I_1/I_3 对浓度作图, 采用 Boltzmann 曲线拟合

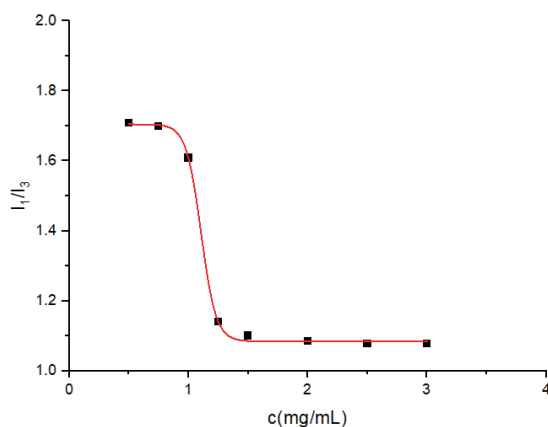


图2 Boltzmann 拟合曲线

根据拟合曲线可以求出以下值:

样品	A1	A2	X0	dx
SDS	1.70±0.007	1.09±0.005	1.11±0.007	0.063±0.004

2.5 样品测试

按照 2.2 配制样品溶液, 采用荧光分光光度计在 25°C 条件下分别测定各待测样品溶液荧光光谱。 I_1/I_3 对浓度作图, 采用 Boltzmann 曲线拟合法找出其临界胶束浓度。

■ 结论

芘荧光探针法灵敏度高、重复性好, 可快速、准确测定表面活性剂临界胶束浓度。本文使用岛津 RF-6000 测试了表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 的临界胶束浓度, 对表面活性剂类药用辅料的质量控制具有重要意义。

参考文献:

[1] 任霞, 王珏, 孙会敏, 涂家生. 表面活性剂临界胶束浓度测定方法的建立和比较 [J]. 中国药事. 2020, 34(1): 916-924.

岛津应用云

