

聚乙二醇辛基苯基醚水溶液的荧光光谱研究*

周旭平¹, 朱亚波^{2,1}, 仲 坤¹

(1. 徐州师范大学 物理电子工程学院, 江苏 徐州 221116 ; 2. 中国矿业大学 材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221008)

摘 要 对聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)水溶液荧光光谱研究发现, 该溶液的荧光光谱与其浓度密切相关, 不同浓度的 Triton X-100 溶液在激发光激励下荧光光谱有较大变化。随着溶液浓度的增大, 荧光光谱出现了由单峰到双峰再到单峰的变化, 且第一、第二荧光峰分别出现红移。荧光强度与溶液浓度也密切相关, 溶液浓度的增加导致荧光发生猝灭。分析表明该荧光是由 Triton X-100 分子与水分子相互作用产生, 本文对产生这一现象的机理进行了探讨。

关键词 聚乙二醇辛基苯基醚, 临界胶团浓度, 荧光光谱

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

文章编号: 1672-669X(2006)04-0061-03

Investigation on Fluorescence Spectrum of Triton X-100 Solution

ZHOU Xu-ping¹, ZHU Ya-bo^{2,1}, ZHONG Kun¹

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Xu Zhou Normal University, Xuzhou Jiangsu 221116 ;

2. School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou Jiangsu 221008, China)

Abstract In investigation on fluorescence spectrum of Triton X-100 solutions, we found the fluorescence spectrum has close relation with the solution concentration. With the concentration increasing, the fluorescence spectrum changed from single peak to double peak then to single peak again, and the double peak wholly appear Einstein shift. Our experiments also showed that the intensity of the peaks becomes weak as the concentration increasing. We think that combination between Triton X-100 and water molecules has a great affect on the spectrum changing. An elementary model is suggested to explain this phenomenon.

Key words Triton X-100 ; critical micelle concentration ; fluorescence spectrum

荧光光谱分析法, 是近年来使用较多的一种有效分析手段。利用荧光光谱分析法可以对两种物质间复杂的相互作用做出细致分析。聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)是一种应用非常广泛的非离子型表面活性剂, 它具有洗涤、乳化、润湿、增溶的作用, 同时还具有良好的荧光增敏效应。Triton X-100 现在已经被广泛地应用于生物工程、临床医学诊断和治疗、纳米材料制备等高新技术领域^[1~5]。由于猝灭等原因, 水在紫外光激发下所发射出的荧光很弱, 然而在水中加入 Triton X-100 后, 溶液则会发出较强的荧光。分析认为, 这主要是由 Triton X-100 分子与水分子相互作用形成新的物态所决定的。本文具体研究了不同浓度的 Triton X-100 水溶液在紫

外光激发下其荧光光谱随溶液浓度、激发光波长等因素的变化而改变的规律, 探讨了 Triton X-100 水溶液产生荧光的机理, 为用 Triton X-100 作为荧光增敏剂研究其它材料的荧光特性提供了基础。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验分析使用的荧光光谱仪为 FLS-920 稳态荧光光谱仪(英国 Edinburgh Analytical Instruments 公司); 比色皿型号为 Q24012 型(无锡本色环保科技有限公司); 其它还有 Vortex-genies 旋涡混合器(美国 Scientific 公司), Triton X-100(永华特种化学试剂厂分析纯), 去离子水(自制)。

* 收稿日期 2006-03-23

资助项目 江苏高校自然科学研究基金(05KJD140221) 校科研基金(ZK0005)

作者简介 周旭平(1981-)男, 江苏常州人, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料和光学性质。

1.2 实验过程

根据文献[6]报道,Triton X-100有两个临界胶束浓度,分别记为 $CMC_1 = 3.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $CMC_2 = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。准确配制浓度为 $0.5CMC_1$ 、 $1.0CMC_1$ 、 $2.0CMC_1$ 、 $1.0CMC_2$ 、 $2.0CMC_2$ 的Triton X-100水溶液样品各一份,充分混合后静置,分别用a、b、c、d、e来标记。荧光光谱实验在FLS-920稳态荧光光谱仪上进行,仪器扫描范围为200~900 nm。荧光数据由计算机经FLS920软件实时采集、处理并输出结果。激发光和发射光的狭缝宽度统一设置为 $\Delta\lambda = 3 \text{ nm}$,步长为1 nm,积分时间0.1 s,实验温度为20℃。所用比色皿的可检测范围为190~2500 nm,光路长2 mm,宽10 mm。激发光波长选择范围为240~280 nm,发射光波长范围为290~460 nm。扫描同时对激发光和发射光进行了误差纠正,以消除探测器对不同的激发光的响应不同所带来的误差。

2 实验结果

图1~3分别表示浓度为 $1.0CMC_1$ 、 $1.0CMC_2$ 、 $2.0CMC_2$ 的Triton X-100水溶液在240~280 nm激发光激励下产生的荧光光谱。

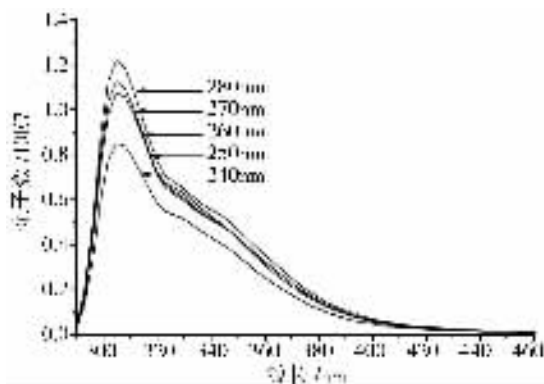


图1 浓度为 $1.0CMC_1$ 的Triton X-100荧光光谱

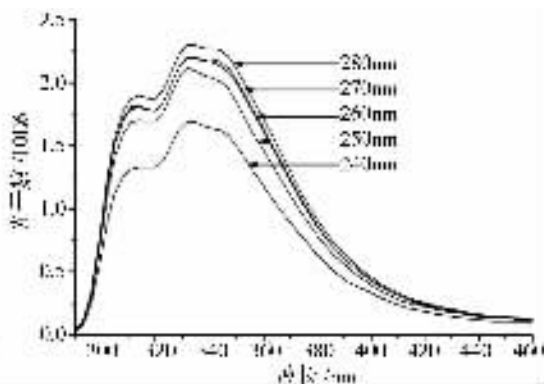


图2 浓度为 $1.0CMC_2$ 的Triton X-100荧光光谱

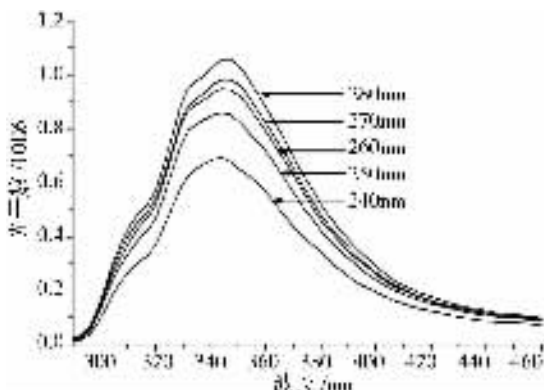


图3 浓度为 $2.0CMC_2$ 的Triton X-100荧光光谱

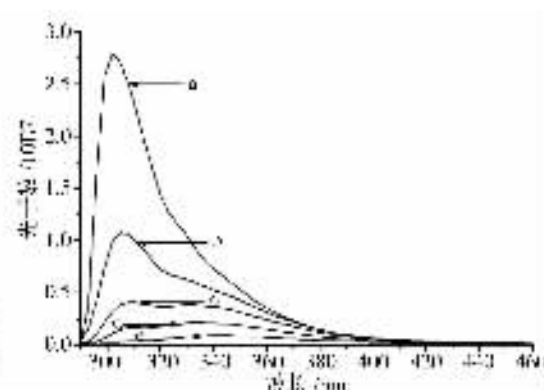


图4 不同浓度溶液在250nm激发光下的荧光光谱

由实验可以知道Triton X-100水溶液的浓度低于第一临界胶束浓度($0.5CMC_1$)时,溶液只有一个荧光峰,其峰值为302 nm。溶液浓度达到第一临界胶束浓度($1.0CMC_1$)后,此时仍然只有一个荧光峰,荧光峰值保持在302 nm处,但在330 nm附近光谱有所变化(图1)。溶液浓度处在第一、第二临界胶束浓度之间时,出现了第二荧光峰,第一、第二荧光峰峰值分别为308 nm和332 nm。图2表明当溶液浓度达到第二临界胶束浓度($1.0CMC_2$)后,第一、第二荧光峰峰值分别红移为314 nm和335 nm。当Triton X-100水溶液浓度超过第二临界胶束浓度后(图3),此时第一荧光峰消失,只有第二荧光峰存在,其峰值红移至334 nm。

用同一波长的激发光(250 nm)激发不同浓度Triton X-100水溶液(图4)结果显示随着溶液浓度的增加它们之间的荧光峰强度变化很大,呈衰减趋势。溶液浓度为 $0.5CMC_1$ 时,第一荧光峰强度达到了 3×10^7 个光子数单位。溶液浓度达到 $1.0CMC_1$ 后,第一荧光峰强度有所下降,达 1.25×10^7 个光子数单位。当溶液浓度为 $2.0CMC_1$ 时,出现了第二荧光峰,此时第一荧光峰强度继续降低到 4.5×10^6 个光子数单位,第二荧光峰强度比第一荧光峰的略低。

溶液浓度为 1.0CMC_2 时,第一荧光峰强度降低为 1.9×10^6 个光子数单位,此时第二荧光峰强度要比第一荧光峰略大。溶液浓度超过第二临界胶束浓度后,第一荧光峰被猝灭,第二荧光峰强度降低到 1.1×10^6 个光子数单位。实验中还观察到当 Triton X-100 水溶液浓度进一步升高时,溶液的荧光几乎完全被猝灭了。通过分析实验数据发现溶液浓度和荧光强度之间近似地成反比例关系。

3 分析与讨论

Triton X-100 作为非离子型表面活性剂,其临界胶束浓度是溶液荧光光谱变化的重要转折点。当 Triton X-100 水溶液浓度低于第一临界胶束浓度 (CMC_1) 时, Triton X-100 以单分子或两、三个分子的聚集体即预胶束存在;当溶液浓度大于第一临界胶束浓度 (CMC_1) 时,胶束是球形的;溶液浓度达到第二临界胶束浓度 (CMC_2) 后,胶束呈棒状结构体积增大^[6]。Triton X-100 水溶液在紫外光激励下的荧光发射及猝灭,是其分子与水分子相互作用形成的配位物以及 Triton X-100 分子胶束的形成,导致了周围溶液的微环境发生变化的结果。

实验显示不同浓度的 Triton X-100 水溶液在紫外光激励下,荧光光谱出现了较大的变化。水分子在紫外光激发下只有弱荧光现象,但加入少量 Triton X-100 后(溶液浓度很低),此时荧光现象迅速加强并出现一个荧光峰(第一荧光峰)。作者认为,这是 Triton X-100 分子作为荧光增敏剂产生的结果。溶液浓度较低时, Triton X-100 分子还未聚集成胶束,其分子与水分子小团簇形成配位物,配位物中的 -OH 与 Triton X-100 分子的亲水基结合形成发光基团,受激产生了上述第一荧光峰。伴随着浓度的升高,当溶液浓度达到 1.0CMC_1 后, Triton X-100 分子相互聚集,憎水基向内,亲水基向外形成球形胶束。而且溶液浓度的增大,胶束的体积也逐渐变大,形状也会发生改变,即由球状向棒状转变。正是由于胶束的形成导致了周围微环境的极性发生改变,带来了第二荧光峰的出现^[7]。随着溶液浓度的增加,由于 Triton X-100 分子与水分子形成的配位物的第一电子激发单线态的能量比未形成配位物的水分子的第一电子激发单线态能量低,所以在受到激发光激发后,发射光子的能量相对就低,波长变长,即荧光峰发生了红移^[8]。同时胶束形成后彼此之间发生的碰撞,使得电子在跃迁过程中以热运动的形

式消耗能量的几率变大,即电子无辐射跃迁的几率增加,相应的辐射跃迁的几率变小,能量降低,发射光子的波长变长,这也是荧光峰发生红移的原因^[9,10]。

图4表明在同一波长的激发光激励下, Triton X-100 水溶液浓度越大,相应荧光的强度就越弱。分析认为,这与荧光的猝灭现象有关。Triton X-100 水溶液在受激发后发射的荧光,有一部分会被它自身的基态分子所吸收,而且浓度越大,自吸收越强。自吸收后有些光子会使基态分子吸收后受激发又重新发射荧光,但还有些光子被吸收后光能转变成其它形式的非辐射能,这些都会导致检测到的荧光强度下降。

4 结论

Triton X-100 水溶液在紫外光激励下,能够发出荧光。不同浓度的 Triton X-100 水溶液,其荧光光谱发生了变化。随着溶液浓度的逐渐增大,第一荧光峰经历了从很强到最后完全消失,第二荧光峰也随浓度增大而不断减弱,这种现象主要是由荧光的猝灭所决定。实验数据显示荧光强度的变化和溶液浓度的变化之间成近似的反比关系。另外,第一和第二荧光峰均出现了红移。作者认为这是由 Triton X-100 分子与水分子形成的配合物、以及在达到临界胶束浓度后 Triton X-100 分子聚集形成的胶束共同决定的,胶束的形成既促使电子无辐射跃迁几率的增加,也因碰撞导致入射光子能量的丢失,这些都会使发射荧光光谱随浓度增大而发生红移。

参考文献:

- [1] 李来生,黄伟东,王丽苹,等.表面活性剂中 DNA 构象变化的研究[J].化学学报,2002,60(1):98-105.
- [2] 吴庆生,吴昌柱,柳华杰,等.微乳法制备均匀分散的 Pb-CrO_4 纳米发光椭球[J].同济大学学报(自然科学版),2005,33(3):342-345.
- [3] 张秀娟,张晓宏,吴世康.在表面活性剂溶液中制备不同形貌的苝纳米材料[J].高等学校化学学报,2005,26(7):1330-1333.
- [4] 宋根萍,伯洁,刘棋,等.聚苯乙烯/ Co_3O_4 复合纳米粒子的制备与表征[J].扬州大学学报(自然科学版),2005,8(4):28-31.
- [5] 王烨华,孙向英,刘斌,等.表面活性剂存在下荧光猝灭铜传感器[J].华侨大学学报(自然科学版),2002,23(3):252-256.
- [6] 郭荣,丁元华,刘天晴. Triton X-100/ $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体

- 系的扩散系数与结构特性[J]. 化学学报, 1999, 57: 943-952.
- [7] 李隆第, 谭玉清. 表面活性剂对 HPTS 荧光光谱的影响 [J]. 分析仪器, 1994(4) 56-61.
- [8] 陈国珍, 黄贤智, 郑朱梓, 等. 实用荧光分析法 [M] (第二版). 北京: 科学技术出版社, 1990.
- [9] 张萍, 吴玉芹, 李玲, 等. 籍疏水花菁染料的荧光突变测定非离子表面活性剂临界胶束浓度 [J]. 安徽师范大学学报(自然科学版) 2005, 28(1) 68-71.
- [10] 刘莹, 彭长德, 兰秀风, 等. 乙醇和水分子形成配合物与荧光光谱特性研究 [J]. 物理学报, 2005, 54(11) 5455-5461.

(责任编辑 许文昌)