

文章编号:1000-582X(2007)05-0096-04

SDS 的荧光光谱及其寿命

朱亚波^{1,2}, 仲坤², 方亮³, 蔡存金²

(1. 中国矿业大学材料学院, 江苏徐州 221008;

2. 徐州师范大学物理系, 江苏徐州 221116; 3. 重庆大学数理学院, 重庆 400030)

摘要:十二烷基硫酸钠(SDS)是一种重要的荧光增敏剂,对其荧光特性的研究具有重要应用价值。利用 FLS920 荧光光谱仪具体测量不同浓度 SDS 水溶液的荧光及寿命,发现 SDS 的荧光光谱有如下特征:低浓度时仅有一个荧光峰,在 290~300 nm 左右,浓度增大后在 330 nm 处出现第二个峰。第一荧光峰应由碳硫间氧原子激发产生;第二荧光峰则由与硫键合的氧原子激发产生。还对其衰减曲线进行拟合,计算了荧光平均寿命,发现 SDS 荧光平均寿命随浓度增加呈变大趋势,与 330 nm 处荧光峰相比,300 nm 处荧光平均寿命较小。

关键词:十二烷基硫酸钠;荧光光谱;荧光寿命

中图分类号:O 433. 2

文献标志码:A

表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)是一种具有亲水亲油结构并具有降低表面张力、减小表面能,能对溶液进行乳化、润湿、成膜等功能的有机化合物,在科研中早有应用。随着对 SDS 结构与性能的认识和研究的深入,SDS 现在已经广泛的应用于生物工程研究^[1-3]、临床医学诊断和治疗^[4-6]、纳米材料等高新技术领域^[7-10]。利用 SDS 分子或胶束能够有效增强荧光的特性,对提高荧光分析的灵敏度有重要的意义^[11-13]。许多没有荧光或荧光极弱的物质,制备成 SDS—检测物复合体系,复合体系常常具有良好的荧光效应。在此情况下的荧光,应为复合体系产生,而不单纯是检测物质的荧光。在后续工作中,使用 SDS 包覆碳纳米管,研究碳纳米管的荧光光谱。有必要首先详细研究 SDS 的荧光特性。在 SDS 的波谱分析中常有红外光谱、紫外—可见吸光谱、核磁共振波谱等方法^[14],对其荧光光谱的研究未见报道。本文通过实验,研究了紫外光激励不同浓度的十二烷基硫酸钠的荧光光谱及其特性,发现在较长波段的紫外光区出现了荧光峰。低浓度时,荧光峰位置随浓度的增加从 290 nm 红移到 300 nm;达到临界胶团浓度时,峰值稳

定在 300 nm 处;大于临界胶团浓度时,在 330 nm 处出现第二个荧光峰。针对出现的现象给予了合理的解释。SDS 样品荧光平均寿命随浓度增加呈变大趋势,与 330 nm 处相比,300 nm 处荧光峰荧光寿命较小。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

SDS(北京夏斯有限生物公司,分析纯);BS210S 型电子天平(赛多利斯公司);Vortex - genies 旋涡混合器(美国 Scientific 公司);Research - Eppendorf 微量加样器(德国 Eppendorf 公司);MILLI-Q 纯水器(美国 Milipore 公司);Q24012 型比色皿(无锡本色环保科技有限公司);FLS920 稳态/瞬态荧光光谱仪(英国 Edinburgh Analytical Instruments 公司),仪器结构如图 1 所示。荧光检测所用光源为 450 W 的弧光 Xe 灯,荧光寿命检测所用光源为脉冲纳秒闪光氢灯(频率 40 kHz、电压 6.9 kV、间隙 1 mm、气压 0.42×10^5 Pa);单色仪采用每毫米 1 800 刻线的分光光栅;光电转换器采用 R928 型的光电倍增管(PMT);仪器扫描范围为 200~900 nm。此数据由计算机经 FLS920 软件实时采集和

收稿日期:2006-11-10。

基金项目:中国矿业大学科技基金(ON060164);江苏高校自然科学基金项目(05KJD140221)。

作者简介:朱亚波(1965-),男,博士,从事碳纳米材料物性研究(Tel)0516-83591870;(E-mail)zhuyabo@163.com。

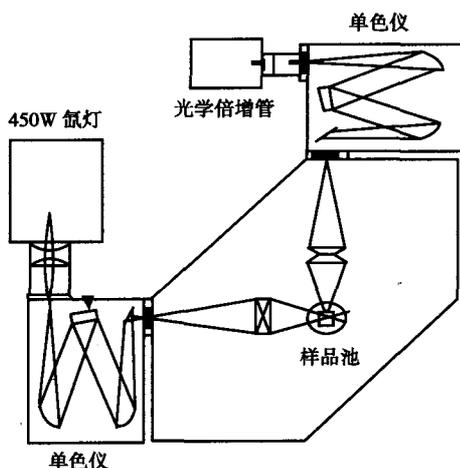


图1 FLS920 稳态/瞬态荧光光谱仪结构示意图

处理,并将结果输出。

1.2 试剂的配备

使用去离子水作为溶剂,精确配备 0.01wt%、0.1 wt%、0.25 wt%、1 wt%、5 wt% 的 SDS 溶液,依次记作#1、#2、#3、#4、#5。以上各浓度与 46 °C 时(实验温度)临界胶团浓度 CMC(Critical Micelle Concentration)的关系为 0.04CMC、0.4CMC、1CMC、4CMC、20CMC^[15]。

1.3 SDS 的荧光及寿命检测

实验用 5 支同样型号的远紫外石英玻璃比色皿盛装不同浓度的 SDS 溶液。所用比色皿光程为 190 ~ 2 500 nm,光路长 2 mm,宽 10 mm。激发光和发射光的狭缝宽度统一设置为 $\Delta\lambda = 5$ nm,步长都设为 1 nm,积分时间 0.1 s,实验温度在 46 °C 左右。在仪器的测量范围内,进行了全程扫描,发射光波长范围对应激发光波长的 1~2 倍、2~3 倍。在出现荧光的区域,进行了细致扫描。最后确定激发光的扫描区间为 220 ~ 240 nm,发射光谱范围为 270 ~ 420 nm。对激发光和发射光进行了误差纠正。寿命检测所用激发光设置为 230 nm,发射峰设置分别对应样品荧光峰位置。激发光和发射光的狭缝宽度统一设置为 15 nm,实验时间 20 min。

2 实验结果

2.1 230 nm 激发光激发不同浓度样品的荧光光谱

经过多次实验比较,发现 230 nm 的激发光能够兼顾不同样品,较好的反映荧光光谱特性。固定 230 nm 激发光,对不同浓度 SDS 进行扫描,结果如图 2,由图 2 可以看出:样品#1、#2 仅有一个荧光峰,位置随浓度的增加从 290 nm 和 300 nm 移动到 330 nm,强度增加;#3 的荧光强度在 300 nm 达到稳定,并出现双峰迹

象;#4、#5 出现第二个峰。

3 荧光光谱分析与讨论

SDS 的分子式为 $C_{10}H_{21}SO_4Na$,硫氧原子通过 SP^3 杂化形成空间四面体结构。SDS 在水中电离后,仅与硫原子相键合三个氧属于同一类,记作 O^3 ;余下还与碳原子键合的氧原子记作 O^1 。饱和烷烃只含有 σ 键电子,只能产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,激发波长小于 200 nm^[18],分析认为发光基团应为硫酸根。SDS 随浓度的不同,有不同的聚合方式,硫酸根基团为亲水基团,被大量水分子包覆,并夹杂钠离子,发光基团环境复杂,导致了光谱的复杂性。

从以上的实验结果可以看出,当用紫外光照射样品时,样品发射荧光,其光谱有如下特性:

a. O^1 原子同时与 C 原子和 S 原子键合,空间位阻大,激发态能量高,分析认为 300 nm 的荧光峰由 O^1 产生。固定 230 nm 激发光,荧光峰位置随浓度增加,红移 10 nm。荧光强度随浓度变大而增强,达到临界胶团浓度时,300 nm 处基本稳定。300 nm 荧光峰由单个的 SDS 阴离子中的 O^1 激发产生,随样品浓度增加,荧光强度也逐渐增强。当样品浓度增加时,SDS 阴离子憎水基(烷基基)向内,亲水基(硫酸根基团)向外,相互聚合,形成分子团簇结构。分子能级展宽,向能带过渡。基态和激发态底间隙窄化。带隙的逐渐窄化,发射光波长随之有增加的趋势。荧光峰也就逐渐红移。荧光强度随浓度增加而增强,符合 Beer—Lambert 定律。当 SDS 浓度增加到临界胶团浓度(0.25wt%)时,形成球状胶团,此后聚集数不再随浓度增加而变化^[16]。胶团的能级结构不再变化,最佳激发波长和荧光峰也就稳定不变。在 10 倍临界胶团浓度或更高浓度的溶液中,胶团一般是非球形的,可以是椭球形、扁球形、碟形或棒形^[17],SDS 浓度增加时,而胶团浓度变化较小,荧光强度增幅也较小。

b. 超过临界胶团浓度后出现了第二个峰,位于 330 nm 处。 O^3 的电子活性较大,基态和激发态能级间隔小,荧光波长略长,对应 330 nm 处的荧光峰。低浓度时,极性基与水分子发生强烈的电性吸引作用或形成氢键而显示很强的亲和力,亲水基被大量水分子包覆,形成笼式结构^[19],氢质子的作用,降低了 O^3 的电子极性,造成低浓度时 O^3 核外的 n 电子不易激发,330 处荧光峰没有出现;当达到临界胶团浓度时,由于 SDS 阴离子的聚合, O^3 的比表面积减小,水分子包覆遭到一定程度的破坏,可激发的 O^3 原子比例增加,330 处出现荧光峰,荧光强度也明显增强。

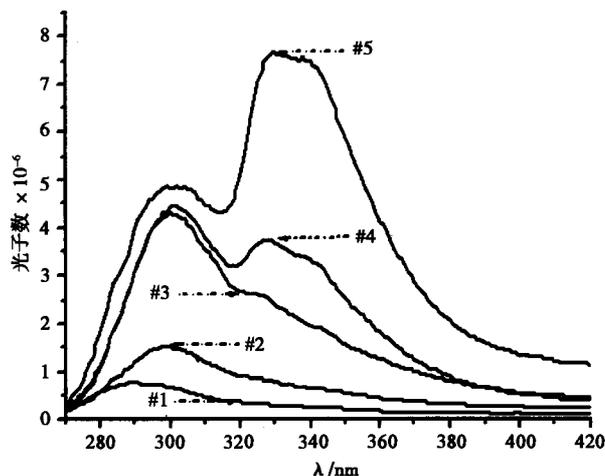


图2 230 nm 激发光激发样品产生的发射谱(#n为样品编号)

4 荧光寿命检测与处理

寿命检测所用激发光设置为 230 nm,发射峰设置分别对应样品荧光峰位置。所用光源为脉冲纳秒闪光氢灯。激发光和发射光的狭缝宽度统一设置为 15 nm,实验时间 20 min。由测量所得到的荧光衰减曲线经过指数函数拟合,曲线拟合时可以根据需要采用单指数或多指数进行拟合,拟合过程中保证均方根值都小于 1.10,同时偏差的数据关于零轴均匀对称。

拟合指数函数形式如下

$$R(t) = A + \sum_{i=1}^4 B_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (1)$$

$R(t)$ 即样品衰减模型; A 为附加的背景值; B_i 与设备参数和样品有关,其相对值表示寿命比例; τ_i 为特征寿命,表示样品荧光的一种衰减过程。

对样品的相应荧光峰进行寿命检测后,拟合所得

表1 样品寿命的相关检测数据

样品号	τ_1/ns	τ_2/ns	τ_3/ns	χ^2	B_1 及寿命 比例/%	B_2 及寿命 比例/%	B_3 及寿命 比例/%	A
1-290 nm	5.487	1.589	0.280 6		16.44 (19.32)	237.20 (80.68)		0.007 5
2-300 nm	8.394	2.119	0.257 9		2.57 (6.83)	139.80 (93.17)		0.009 5
3-300 nm	1.903	16.630	4.616	0.637 8	665.10 (55.75)	8.39 (6.14)	187.40 (38.10)	
4-300 nm	9.318	2.432		0.746 5	81.02 (23.83)	991.90 (76.17)		0.367 0
4-330 nm	34.440	2.133	7.911	1.088 0	85.43 (43.94)	1141.00 (36.37)	166.70 (19.70)	0.196 0
5-300 nm	14.240	3.137		0.534 6	57.46 (52.97)	231.50 (47.03)		0.174 0
5-330 nm	32.000	3.107	8.000	1.064 0	116.00 (72.28)	242.10 (14.64)	83.96 (13.07)	0.335 0

特征寿命 τ_i , B_i 及寿命比例,均方根值 χ^2 ,背景值 A 等数据如表 1。

由表 1 可知,对不同浓度样品,300 nm 处荧光寿命 τ_i 均有两种取值,表明此位置荧光峰有两种衰减方式;然而,当样品达到临界胶团浓度时,此位置出现三种衰减方式。330 nm 处荧光峰均有三种衰减方式。为了便于比较,用下式计算了荧光平均寿命:

$$\langle \tau \rangle = \frac{B_1 \tau_1^2 + B_2 \tau_2^2 + B_3 \tau_3^2}{B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2 + B_3 \tau_3} \quad (2)$$

计算表明样品#1 在 290 nm 和#2—#5 在 300 nm 处的荧光平均寿命依次为 2.342 ns、2.547 ns、3.842 ns、4.073 ns、9.019 ns;330 nm 处 4、5 的平均寿命为

17.470 ns、24.630 ns。可见,样品荧光平均寿命随浓度增加呈变大趋势。反映了样品浓度增加,尤其是达到临界胶团浓度以后,由于形成胶团,环境对其影响减弱。

5 结论

笔者研究发现不同浓度 SDS 的荧光光谱有如下特征:低浓度时仅有一个荧光峰,位置随着浓度增加从 290 nm 移动到 300 nm 处;达到临界胶团浓度时,稳定在 300 nm;此后在 330 nm 处出现第二个峰。分析认为,300 nm 处的荧光峰由碳硫间氧原子激发产生;330 nm 处,由仅和硫键合的氧原子激发产生。研究了

不同浓度样品的荧光寿命,对其衰减曲线进行拟合,计算了荧光平均寿命。发现 SDS 荧光平均寿命随浓度增加呈变大趋势,与 330 nm 处荧光峰相比,300 nm 处荧光平均寿命较小。至此,完成了 SDS 的荧光检测工作。并对光谱中出现的最佳激发波长和荧光峰位置红移、强度变化、出现双峰等现象给予了解释。同时对其荧光寿命进行检测,拟合出衰减曲线,计算了荧光平均寿命。这为利用 SDS 开展纳米材料荧光的研究工作提供了必要的信息。

参考文献:

- [1] 李锦平, 侯立向, 周海梦. 人肌酸激酶在 SDS 溶液中失活与构象变化的比较研究[J]. 生物物理学报, 1994, 10(3):355-360.
- [2] 李宪章, 侯建忠. 紫茉莉花衰败过程中的生理、生化及细胞学变化[J]. 植物学报, 1994, 36(2):116-122.
- [3] 丁恩雨. 绵羊进行性肺炎病毒的抗原成分分析与 PCR 检测[J]. 中国科学(B辑), 1994, 24(12):356-360.
- [4] 金宁一, 志田寿利. HIV-1 外膜(env)基因在重组痘苗病毒中的高效表达[J]. 病毒学报, 1994, 10(4):327-333.
- [5] LIN HOUYI, SONG LANZHENG, SHE XUOXUAN. Purification of Ion-exchange Cholera toxin by Chromatography [J]. Journal of Nanjing Medical University, 1994, 8(1):22-25.
- [6] XUE HAI-CHOU, QIU LI-SHU, HE YI-XUN, et al. Sds-page Protein Pattern and Its Antigenicity Analysis of Different Isolates of Schistosoma Japonicum in China [J]. Chinese Medical Journal, 1994, 707(1):25-29.
- [7] 梁桂勇, 翟学良. 微乳液法制备纳米银粒子[J]. 功能材料, 1999, 30(5):484-485.
- [8] 白硕, 鲁从华, 曹维孝. 铂纳米颗粒自组装膜的微图像化[J]. 感光科学与光化学, 2005, 23(1):66-70.
- [9] 张霞, 赵岩. 表面疏水性纳米 TiO₂ 颗粒的制备及光催化性能[J]. 材料研究学报, 2005, 19(2):131-138.
- [10] HE PING, SHEN XING-HAI, GAO HONG-CHENG. Photoluminescence Phenomenon during the Formation of Silver Nanoparticles [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2004, 20(10):1200-1203.
- [11] 钟先琼, 杨经国, 哈元清, 等. 胶束中的若丹明 6G 荧光增强和激光行为[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(4):450-453.
- [12] 李方, 李干佐, 郑立强, 等. 荧光探针研究阴离子表面活性剂胶束的物化性能[J]. 科学通报, 1994, 39(1):39-42.
- [13] 李隆弟, 谭玉清. 表面活性剂对 HPTS 荧光光谱的影响[J]. 分析仪器, 1994, 56-61.
- [14] 王文波, 刘玉芬. 表面活性剂实用仪器分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [15] 赵国玺 朱步瑶. 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003:70.
- [16] MYSELS K J, PRINCEN L H. Light scattering by some laurylsulfate solutions [J]. J Phys Chem, 1959, 63:1696-1700.
- [17] ISRAELACHVILI J N. Intermolecular and Surface Forces [M]. London: London Academic Press, 1985:252.
- [18] 姚新生. 有机化合物波谱解析 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2001:4-5.
- [19] 赵国玺. 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003:22-23.

Fluorescence Spectra and Lifetime from Sodium Dodecyl Sulfate

ZHU Ya-bo^{1,2}, ZHONG Kun², FANG Liang³, CAI Cun-jin²

(1. School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China;

2. Physics Department, Xu Zhou Normal University, Xuzhou 221166, China;

3. Physics Department, Chongqing University, Chongqing 40030, China)

Abstract: Sodium dodecyl sulfate (SDS) is often used to reinforce the fluorescence of some materials, which need to know the fluorescence from SDS. A steady fluorescence spectrometer was used to analyze the SDS solution with different concentrations. The fluorescence spectra covers longer wavelength scope in ultraviolet light region. The position of the first fluorescence peak ranges from 290 nm to 300 nm with red shift with increase of concentration and fixes at 300 nm as reaching critical micelle concentration. Hereafter, bimodality appears at 300 nm and 330 nm. The first fluorescence peak should derive from the excited oxygen atom between carbon and sulfur. The excited oxygen atom, bonding with sulfur, should generate the peak at 330 nm is traversed. At the same time, fluorescence lifetime of various concentrations SDS. Fitting routine is applied to decay curve and calculates average fluorescence lifetime. The average fluorescence lifetime of SDS becomes long while concentration increasing, and the lifetime at 330 nm is longer than that at 300 nm.

Key words: sodium dodecyl sulfate; fluorescence spectra; fluorescence lifetime

(编辑 张小强)