### ・监管技术・

## 表面活性剂临界胶束浓度测定方法的建立和比较

任 霞<sup>1,2#</sup>, 王 珏<sup>2#</sup>, 孙 会 敏<sup>2\*</sup>, 涂 家 生<sup>1\*</sup>(1. 中国药科大学, 药用辅料及仿创药物研发评价中心, 南京 210009; 2. 国家药品监督管理局药用辅料质量研究与评价重点实验室,中国食品药品检定研究院, 北京 100050)

**摘要 目的**:临界胶束浓度(Critical Micelle Concentration, CMC)是表面活性剂重要的功能性指标, 本文旨在建立一种适用于离子型和非离子型表面活性剂临界胶束浓度的快速准确的测定方法。方法:采 用芘荧光光谱法测定不同类型表面活性剂CMC值,并将结果与传统表面张力法和电导率法结果相比较。 结果:芘荧光法测定不同种类表面活性剂CMC值重复性良好,其测定结果与经典的表面张力法和电导率 法测定结果相比无显著性差异。结论:建立了重复性和准确度良好的芘荧光光谱法,该法操作简单、准 确度高,可以替代表面张力法及电导率法测定表面活性剂的CMC值。

关键词: 表面活性剂; 临界胶束浓度; 芘荧光光谱法; 表面张力法; 电导率法

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 1002-7777(2020)08-0916-09 doi:10.16153/j.1002-7777.2020.08.010

# **Establishment and Comparison of A Determination Method of Critical Micelle Concentration for Surfactants**

Ren Xia<sup>1,2#</sup>, Wang Jue<sup>2#</sup>, Sun Huimin<sup>2\*</sup>, Tu Jiasheng<sup>1\*</sup> (1. China Pharmaceutical University, Center for Research Development and Evaluation of Pharmaceutical Excipients and Generic Drugs, Nanjing 210009, China; 2. NMPA Key Laboratory for Quality Research and Evaluation of Pharmaceutical Excipients, National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China)

**Abstract Objective:** Critical Micelle Concentration (CMC) is an important functional indicator of surfactants. This paper aims to establish a rapid and accurate method for the determination of critical micelle concentrations of ionic and nonionic surfactants. **Methods:** Pyrene fluorescence spectrometry was used to determine the CMC values of different types of surfactants, and the results were compared with the traditional surface tension method and conductivity method. **Results:** The CMC for different kinds of surfactants were determined by pyrene fluorescence method with good repeatability, and the determination results showed no significant difference when compared with the traditional surface tension method and conductivity method. **Conclusion:** Pyrene fluorescence spectrometry with good repeatability and accuracy has been established. This method is simple and accurate, and can replace the surface tension method and the conductivity method to determine the CMC value of surfactant. **Keywords:** surfactant; critical micellar concentration; pyrene fluorescence spectrometry; surface tension method;

conductivity method

通信作者: 孙会敏; Tel: (010) 67095721; E-mail: sunhm@126.com

基金项目:国家科技重大新药创制专项(编号 2017zx09101001)

作者简介:任霞,硕士;研究方向:药用辅料和药剂学; E-mail: renxiadeyx@163.com

共同第一作者: 王珏, 博士; 研究方向: 药剂学; Tel: (010) 67095722; E-mail: myxwj2007@163.com

涂家生; Tel: (025) 83271305; E-mail: jiashengtu@alilyun.com

表面活性剂(Surfactant)是指一种能显著降低 液体表面张力,或改变两种液体之间或液体与固体 之间界面张力的物质[1]。它由亲水的极性部分和亲 油的非极性部分组成。表面活性剂的两亲性使其在 极性溶剂如水中,表现出自发缔合组装形成胶束的 特性[2]。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 Micell Concentration, CMC)。研究表明表面活性剂溶液的物理化学性质 和内部性质(胶束形成)有着重要意义,当表面活 性剂浓度达到临界胶束浓度时,其许多物理化学 性质如表面张力、增溶性、密度、黏度、光散射 强度、渗透压、电导率等均发生偏离一般规律的突 变。临界胶束浓度常作为表面活性剂表面活性的一 种量度,因为CMC值越小,则表示这种表面活性剂 形成胶束所需浓度越低,达到表面(界面)饱和吸 附的浓度越低。因而,改变表面性质起到润湿、乳 化、增溶和起泡等作用所需的浓度越低。

临界胶束浓度常用测定方法包括表面张力法<sup>33</sup>、 电导法<sup>[4]</sup>、光散射法<sup>[5]</sup>、染料法<sup>[6]</sup>、荧光光谱法<sup>[7]</sup>等。 这些方法,原理上都是从溶液的物理化学性质随浓 度变化关系出发求得。不同方法测定灵敏度不同, 测定结果也不尽相同,例如非离子表面活性剂泊洛 沙姆407临界胶束浓度, 经香阅文献, 不同方法测 得的CMC值相差甚远,从0.12~20 mg · mL<sup>-1[8-11]</sup>不 等。其中表面张力法一般认为是测量表面活性剂 临界胶束浓度的标准方法,国家标准GB/T 11276-2007<sup>[12]</sup>及国际标准ISO 4311:1979<sup>[13]</sup>采用表面张力 法测定阴离子和非离子表面活性剂的CMC值。尽管 表面张力法对各类表面活性剂普遍适用,但若样品 中存在高表面活性的极性有机物如长链醇、高级 胺、脂肪酸等[3],则表面张力-浓度曲线转折点变 得不明显,不易确定临界胶束浓度,同时表面张力 的测定易受环境温度、容器洁净程度等的影响。此 外,表面活性剂溶液达到表面平衡所需时间很长 (国际标准规定为3小时),测试过程繁琐。电导 率法仅适用于离子型表面活性剂;光散射法灵敏度 不够高。

近年来,荧光技术已经发展成为用于测量许 多胶束性质的重要测试方法。Kalyanasundaram K和 Thomas JK等<sup>[14]</sup>证明了芘的荧光振动精细结构的特 征依赖性可用于测定表面活性剂溶液的临界胶束浓 度。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,广泛用于表面活性剂临界胶束浓度的测定<sup>[15-17]</sup>。不同研究者在采用花荧光光谱法测定CMC值时,具体试验方法不同,对测定的试验结果也有一定影响,因此,本文在前人研究的基础上,对试验条件进行了摸索和改进,对试验方法进行了验证,建立了一种快速、准确、适用范围广的CMC值测定方法。

荧光光谱法中, 花分子的2个荧光峰的比值I<sub>1</sub>Л<sub>3</sub> 仅仅依赖于溶剂的极性,其决定因素是花分子所处 的溶液环境,因此,采用花荧光光谱法测定表面活 性剂临界胶束浓度时,测定结果不受外界因素如容 器洁净度、外界环境温度等影响。表面张力法和电 导率法是测定CMC值的经典方法,但是两种方法均 有一定的适用范围。电导率法仅适用于离子型表面 活性剂;而表面张力法对于表面张力变化不大的体 系的CMC值测定不够理想,同时测定结果影响因素 较多。本文采用花荧光光谱法测定了7种不同类型 表面活性剂临界胶束浓度,将其测定结果与表面张 力法及电导率法进行对比,测定结果无显著性差 异,验证了芘荧光光谱法的准确性。

#### 1 仪器与材料

分析天平: XS205型(Max<sub>2</sub>=41 g, d<sub>2</sub>=0.01 mg), Mettler Toledo公司; 分析天平: XS504 型 (Max<sub>2</sub>=41 g, d<sub>2</sub>=0.01 mg), Mettler Toledo公司; 表面张力仪: QBZY-3型, 上海方瑞仪器有限公司; 荧光分光光度计: Cary Eclipase型, Agilent Technologies公司; 酸度计: S40K型, Mettler Toledo 公司。

芘(阿拉丁,批号:H1822137);甲醇 (Fisher,批号:188928);乙醇(国药试 剂,批号:20181205);丙酮(Fisher,批号: 158470);水(屈臣氏水);阴离子表面活 性剂:十二烷基硫酸钠(SDS)(阿拉丁,批 号:E1907165);阳离子表面活性剂:十二烷 基三甲基溴化铵(DTAB)(阿拉丁,批号: D1912130);非离子表面活性剂:TRITON®X-100 (TX-100)(Sigma-Aldrich,批号: SLBZ2181);聚山梨酯20(T20)(华夏试剂, 批号:2017062903);聚山梨酯40(T40)(阿拉 丁,批号:C1727075);聚山梨酯60(T60)(阿 拉丁,批号E1529029),聚氧乙烯(35)蓖麻油 (EL35)(南京威尔药业股份有限公司,批号: 20170117K )  $_{\circ}$ 

2 方法与结果

2.1 芘荧光光谱法

2.1.1 原理

质,可以测定表面活性剂的CMC值。J. Aguiar等<sup>[7]</sup> 证明芘荧光光谱的I<sub>1</sub>/I<sub>3</sub>值随着表面活性剂溶液浓度 的变化规律符合Boltzmann曲线:

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

式中, y表示I<sub>1</sub>/I<sub>3</sub>值; A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>分别表示I<sub>1</sub>/I<sub>3</sub>的最 大值和最小值; x表示表面活性剂溶液浓度; x<sub>0</sub>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<sub>0</sub>处切线与y<sub>1</sub>=A<sub>1</sub>及y<sub>2</sub>=A<sub>2</sub>两条线相交 的两交点的横坐标差值的1/4, Boltzmann曲线拟合 示意图见图1。



图 1 Boltzmann 曲线拟合示意图

x<sub>0</sub>处切线斜率:

$$\left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\right)_{x=x_0} = \frac{\mathrm{A}_2 - \mathrm{A}_1}{4\mathrm{d}x} \tag{2}$$

x<sub>0</sub>点处切线为 y<sub>3</sub>:

$$y_{3} = \frac{A_{1} + A_{2}}{2} - \frac{A_{2} - A_{1}}{4dx} x_{0} - \frac{A_{2} - A_{1}}{4dx} (3)$$

2.1.2 试验方法

样品溶液的配制:以丙酮为溶剂配制浓度为 0.012 mg·mL<sup>-1</sup> 花 – 丙酮溶液。称取适量表面活性

剂样品,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 1)。向顶空瓶中 分别加入 0.1 mL 上述芘 – 丙酮溶液,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 μg·mL<sup>-1</sup>,拧紧瓶盖, 45℃条件下水浴 1.5 h,取出放冷至室温,得待测 样品溶液。

荧光扫描条件:温度 25℃,荧光扫描激发波 长 335 nm,发射光谱范围 350~450 nm,激发狭缝 设置为 5.0 nm,发射狭缝设置为 2.5 nm。

#### 中国药事 2020年8月 第34卷 第8期

表 1 不同种类表面活性剂样品配制浓度

样品	浓度
SDS	0.01, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.5, 3.0, 4.0, 6.0, 8.0, $10.0 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
DTAB	0.01, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.5, 3.0, 4.0, 6.0, 8.0, $10.0 (\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$
TX-100	0.01, 0.05, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.20, 0.22, 0.28, 0.30, 0.35, 0.40, 0.50, 1.00, $2.00 (\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$
T20	1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 80, 100 $(\mu g \cdot mL^{-1})$
T40	0.1, 1, 2, 5, 8, 10, 12, 15, 18, 20, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 100 $(\mu g \cdot mL^{-1})$
T60	0.1, 1, 2, 5, 8, 10, 12, 15, 18, 20, 22, 25, 28, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 80, 100 ( $\mu g \cdot mL^{-1}$ )
EL35	1, 5, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 25, 30, 50, 80, 100 $(\mu g \cdot L^{-1})$

2.1.3 芘荧光光谱法条件摸索

2.1.3.1 花溶液溶剂的考察

分别以甲醇、乙醇、丙酮为溶剂配制浓度为 0.012 mg・mL<sup>-1</sup>的花-甲醇、花-乙醇、花-丙酮溶 液。向顶空瓶中分别加入0.1 mL花-甲醇、花-乙 醇、花-丙酮溶液,挥干溶剂,再向顶空瓶中分别 加入10 mL纯水,拧紧瓶盖,45℃条件下水浴1.5 h, 取出放冷至室温,得待测样品溶液。采用荧光分光 光度计在25℃条件下扫描待测样品溶液荧光光谱, 求出I<sub>1</sub>/I<sub>3</sub>,平行测定3份,计算RSD值。结果见表 2,甲醇、乙醇、丙酮三种溶剂配制的芘溶液不影 响芘在水溶液中的荧光光谱行为(I<sub>1</sub>/I<sub>3</sub>);以丙酮 为溶剂制备的样品其荧光强度大于甲醇和乙醇,因 此,选择丙酮作为芘的溶剂。

表 2 不同溶剂配制的芘溶液对 1,/1, 值的影响

溶剂	甲醇	乙醇	丙酮
I <sub>1</sub> /I <sub>3</sub>	$1.78 \pm 0.02$	$1.78 \pm 0.05$	$1.77 \pm 0.02$
RSD/%	1.13	2.81	1.13

#### 2.1.3.2 芘溶液浓度的考察

以丙酮为溶剂配制浓度为0.0012、0.012、 0.12、1.2 mg・mL<sup>-1</sup>的芘-丙酮溶液。向顶空瓶中 分别加入0.1 mL不同浓度的芘-丙酮溶液,挥干溶 剂,再分别向顶空瓶中加入10 mL纯水,最终芘浓 度分别为0.012、0.12、1.2、12 μg・mL<sup>-1</sup>。拧紧瓶 盖,45℃条件下水浴1.5 h,取出放冷至室温,得待 测样品溶液。采用荧光分光光度计在25℃条件下扫 描溶液荧光光谱,求出I<sub>1</sub>/I<sub>3</sub>,平行测定3份,计算 RSD值。结果见表3,当花溶液浓度过低时,荧光 强度较弱,样品重复性较差,误差大;而当花溶 液浓度过大时,稀表面活性剂溶液不能完全溶解 芘,同时较高浓度的芘还会对胶束形成造成一定 的影响,结合试验结果,最终选定花溶液浓度为 0.12 μg·mL<sup>-1</sup>。

表 3 不同浓度芘溶液对 I<sub>1</sub>/I<sub>3</sub> 值的影响

		1 0		
浓度 / ( µg・L <sup>-1</sup> )	0.012	0.12	1.2	12
$I_1/I_3$	$1.74\pm0.05$	$1.78\pm0.007$	$1.80 \pm 0.02$	$1.80 \pm 0.02$
RSD/%	2.88	0.40	1.12	1.12

#### 2.1.3.3 水浴温度考察

分别在室温、35℃、45℃、55℃条件下水浴2h, 其余操作同"2.1.2"。平行测定3份,计算RSD 值。结果见表4,室温下(25℃)放置2小时后,芘 仍无法溶于样品中,无法获得芘的特征荧光光谱, 不同温度水浴后I<sub>4</sub>/I<sub>3</sub>基本无差异,35℃条件下水浴 制备的样品荧光强度小于45℃和55℃,后两者荧光 强度差别不大,最终选择45℃作为水浴温度。

表 4 不同水浴温度对 I <sub>1</sub> /I <sub>3</sub> 值的影响							
水浴温度 /℃	25	35	45	55			
$I_1/I_3$	-	$1.78 \pm 0.01$	$1.78 \pm 0.01$	$1.79\pm0.006$			
RSD/%	_	0.57	0.57	0.34			

2.1.3.4 水浴时间考察

在45℃条件下分别水浴0.5、1、1.5、2、2.5、 3 h,其余操作同"2.1.2"。平行测定3份,计算 RSD值。结果见表5,水浴1.5 h和2 h时,I<sub>1</sub>/I<sub>3</sub>精密 度更好,此时样品溶液荧光强度也最大,既保证芘 能完全溶于样品,又避免长时间水浴造成芘荧光衰 减,因此,水浴时间选择1.5~2 h。

表 5 45 条件下不同水浴时间对 1,/1。值的影响

水浴时间 /h	0.5	1	1.5	2	2.5	3
$I_1/I_3$	$1.79 \pm 0.03$	$1.79\pm0.03$	$1.79\pm0.006$	$1.79 \pm 0.006$	$1.76 \pm 0.03$	$1.76 \pm 0.02$
RSD/%	1.4	1.4	0.33	0.33	1.7	1.4

2.1.4 芘荧光光谱法方法学验证

2.1.4.1 日内精密度

按"2.1.2"方法配制样品溶液,同一份样品重 复测定6次,计算其RSD。结果见表6,该方法日内 精密度RSD小于1%。

2.1.4.2 日间精密度

按"2.1.2"方法配制1份样品溶液,连续6天测

定其荧光光谱,计算RSD。结果见表6,该方法日间精密度RSD小于1%。

2.1.4.3 重复性考察

按"2.1.2"方法平行配制6份样品溶液,每份 样品测定1次,计算RSD。结果见表6,该方法重复 性RSD小于1%。

表 6 方法学验证试验结果

精密度	客度 I <sub>1</sub> /I <sub>3</sub>						均值 ± SD	RSD/%
日内精密度	1.79	1.78	1.77	1.78	1.78	1.79	$1.78\pm0.007$	0.39
日间精密度	1.78	1.78	1.8	1.79	1.78	1.79	$1.79\pm0.007$	0.42
重复性	1.79	1.77	1.78	1.78	1.79	1.77	$1.78\pm0.008$	0.46

#### 2.2 样品测定

2.2.1 芘荧光光谱法

按"2.1.2"方法平行配制3份样品溶液,采用 荧光分光光度计在25℃条件下分别测定各待测样品 溶液荧光光谱。I<sub>1</sub>/I<sub>3</sub>对浓度作图,采用Boltzmann曲 线拟合法找出其临界胶束浓度。

2.2.2 表面张力法

称取适量非离子表面活性剂(EL35、T20、 T40、T60、TX-100)样品,按表1所示浓度配制系 列浓度表面活性剂溶液。分别将上述系列表面活性 剂溶液倒入洁净的样品皿中,25℃水浴平衡3h, 采用QBZY系列全自动表面张力仪,采用铂金环法 依次测定不同浓度表面活性剂溶液的表面张力。取 表面张力值作纵坐标,以质量浓度为横坐标,绘制 曲线。临界胶束浓度相当于曲线斜率发生突变点或 表面张力值最小的点所对应的横坐标。平行测定3 次,结果取平均值。

2.2.3 电导率法

称取适量离子型表面活性剂(SDS和DTAB) 样品,加水定容至50 mL,按表1所示配制系列浓度 溶液。在25℃条件下,依次测定不同浓度表面活性 剂溶液的电导率。绘制以电导率(μs·cm<sup>-1</sup>)为 纵坐标,表面活性剂溶液浓度为横坐标的曲线图, 该图近似为两条直线。所绘的曲线图中两条直线的 交点对应的横坐标即为被测离子型表面活性剂的临 界胶束浓度,平行测定3次,结果取平均值。

不同表面活性剂Boltzmann曲线拟合参数见表7,不同种类表面活性剂芘荧光光谱I<sub>1</sub>/I<sub>3</sub>与浓度

的Boltzmann曲线拟合R<sup>2</sup>均大于0.95,证明曲线拟合 度较好。不同表面活性剂CMC值测定结果见表8, 比较芘荧光光谱法中Boltzmann曲线突变中点x<sub>0</sub>和 x<sub>0</sub>+2×dx与传统表面张力法和电导率法测定结果 的偏差值D,结果表明x<sub>0</sub>+2×dx与传统方法测定结 果更接近,因此,本研究以x<sub>0</sub>+2×dx值作为最终 测定结果,测定结果RSD均小于5%,表明芘荧光 光谱法具有较好的精密度。除了样品T60,其余样 品测定结果偏差值均小于10%,表明芘荧光光谱法 准确度较好。样品T60偏差值稍大的原因可能为样 品中存在长链醇、脂肪酸等杂质,表面张力-浓度 曲线转折点变得不明显,不易确定临界胶束浓度, 因此表面张力法测定结果RSD偏大,与芘荧光法测 定结果比较,偏差值也偏大。总体来看,芘荧光光 谱法仍具有较好的准确度。

不同表面活性剂其Boltzmann曲线拟合示意图 见图2~4,由图可以看出,聚氧乙烯(35)蓖麻 油(EL35)、聚山梨酯20(T20)、聚山梨酯40 (T40)、聚山梨酯60(T60)等具有聚氧乙烯长 链的非离子表面活性剂突变较为缓慢,而非离子表 面活性剂TX-100、阴离子表面活性剂十二烷基硫 酸钠(SDS)和阳离子表面活性剂十二烷基三甲基 溴化铵(DTAB)突变较快,曲线突变较快的表面 活性剂具有更小的RSD,测定结果精密度更好。

.....

衣 /	个同表面活性剂 Boltzmann	曲线拟合参数

\_\_\_\_\_

样品	$A_1$		$A_2$		x <sub>0</sub>		dx		统计	
	数值	标准误	数值	标准误	数值	标准误	数值	标准误	X <sup>2</sup>	$R^2$
EL35	2.12675	0.25271	1.23098	0.01312	3.15585	4.02853	7.0623	1.34768	7.20E-04	0.98003
T20	1.89592	0.04629	1.30474	0.01043	22.71951	2.50356	17.42865	1.67405	1.97E-04	0.99309
T40	1.97241	0.08504	1.28739	0.00844	12.65325	2.37952	8.56578	1.2885	3.71E-04	0.99054
T60	1.8675	0.05961	1.24995	0.01008	10.06644	1.42966	5.73776	0.88737	6.93E-04	0.98207
TX-100	1.82548	0.00881	1.38841	0.00649	0.17476	0.00164	0.01012	0.00142	3.36E-04	0.99205
SDS	1.80297	0.01056	1.14301	0.01303	1.99323	0.01785	0.11183	0.02145	0.00065	0.99335
DTAB	1.80263	0.00634	1.24205	0.01	3.57341	0.05504	0.39919	0.03845	2.96E-04	0.99499

#### 表 8 不同测定方法 CMC 值结果比较

样品	花荧光光谱法			电导率法	-	表面张力法		偏差
	x <sub>0</sub>	$x_0+2 \times \mathrm{d} x$	RSD/%	СМС	RSD/%	СМС	RSD/%	D/%
EL35	$(2.56 \pm 1.65) \ \mu g \cdot m L^{-1}$	$(17.38 \pm 0.42)$ $\mu g \cdot mL^{-1}$	2.5	_	_	$(18.27 \pm 0.27)$ $\mu g \cdot mL^{-1}$	1.5	5.0
T20	$\begin{array}{c}(\;20.45\pm2.35\;)\\\mu{\rm g}\cdot{\rm mL}^{^{-1}}\end{array}$	$(\begin{array}{c} 57.37 \pm 1.04 \\ \mu g  {\mbox{\cdot}}  m L^{-1} \end{array})$	1.9	_	-	$(60.07 \pm 0.83)$ $\mu g \cdot mL^{-1}$	1.4	4.6
T40	$\begin{array}{c}(\ 7.85 \pm 7.55 \ ) \\ \mu g  {\color{red} \bullet } m L^{^{-1}}\end{array}$	$\begin{array}{c}(\;29.66\pm1.20\;)\\\mu{\rm g}\cdot{\rm mL}^{^{-1}}\end{array}$	4.1	_	-	$(32.76 \pm 0.65)$ $\mu g \cdot mL^{-1}$	2.0	9.9
T60	$\begin{array}{c}(\ 9.39 \pm 2.69\ ) \\ \mu g  {\ \cdot \ } m L^{-1}\end{array}$	$(\begin{array}{c} 22.24 \pm 0.93 \end{array}) \\ \mu g  {\color{red} \cdot  mL^{-1}} \end{array}$	4.2	_	-	$(24.73 \pm 1.31)$ µg • mL <sup>-1</sup>	5.3	10.6
TX-100	$(0.175 \pm 0.002)$ mg • mL <sup>-1</sup>	$(0.193 \pm 0.001)$ mg • mL <sup>-1</sup>	0.52	-	_	$(0.201 \pm 0.007)$ mg • mL <sup>-1</sup>	3.5	4.1
SDS	$(2.10 \pm 0.10)$ mg • mL <sup>-1</sup>	$(2.32 \pm 0.10)$ mg • mL <sup>-1</sup>	4.4	$(2.27 \pm 0.02)$ mg • mL <sup>-1</sup>	0.88	-	-	2.2
DTAB	$(3.46 \pm 0.14)$ mg • mL <sup>-1</sup>	$(4.37 \pm 0.11)$ mg • mL <sup>-1</sup>	2.6	$(4.58 \pm 0.04)$ mg • mL <sup>-1</sup>	0.88	_	-	4.7

921







图 3 TX-100 的 Boltzmann 曲线拟合示意图



图 4 SDS 和 DTAB 的 Boltzmann 曲线拟合示意图

#### 3 讨论

本研究采用芘荧光光谱法测定了不同类型表面活性剂CMC值,为了验证方法的准确度,同时还采用了传统的表面张力法和电导率法测定了上述表面活性剂的临界胶束浓度,不同方法测定结果如表 8所示。表面张力法和电导率法是测定表面活性剂 的经典方法,其测定结果常用于验证其他方法结果 的可靠性。采用SPSS软件对芘荧光光谱法和表面 张力法及电导率法测得的CMC值进行配对样本T检 验,置信区间为95%,两者相关系数为0.999,其 概率P值为0.000<0.05,表明芘荧光法与表面张力 法和电导率法测定的结果无显著性差异,即芘荧光

P 🔄 🕉 🖡 CHINESE PHARMACEUTICAL AFFAIRS

光谱法与经典表面张力法和电导率法测定结果一 致。以芘荧光法测定结果为横坐标,表面张力法 和电导率法测定结果为纵坐标,对3种方法测定结 果进行线性拟合(拟合曲线见图5),拟合方程为 c=1.0618c<sub>0</sub>+0.4592,其中c和c<sub>0</sub>分别表示表面张力法 (电导率法)和芘荧光光谱法测得的CMC值,结果 R<sup>2</sup>=0.9965,线性良好,斜率为1.06,接近于1,进 一步说明了芘荧光光谱法测定结果的准确性。





临界胶束浓度是表面活性剂的关键质量属 性,临界胶束浓度测定方法较多。传统的表面张力 法测定繁琐,同时对环境及容器洁净度等要求较 高,电导率法仅适用于离子型表面活性剂,同时易 受无机盐等影响。芘荧光光谱法具有较高的灵敏度 和准确度,不受无机盐及其他高表面活性杂质的 影响,可以测定离子型和非离子型表面活性剂CMC 值,适应范围较宽,是较好的测定表面活性剂临界 胶束浓度的方法。

本研究考察了芘溶液浓度、水浴温度、水浴 时间等对试验结果的影响,最终确定了一个准确 度、精密度良好的试验方法。选取了包括离子型 (阴离子型、阳离子型)和非离子型在内的7种表 面活性剂,比较芘荧光光谱法与表面张力法及电导 率法测定结果,验证了芘荧光光谱法测定结果的可 靠性。芘荧光光谱法试验过程中样品用量少、操作 简单快捷,测定结果准确可靠,并且同时适用于离 子型和非离子型表面活性剂CMC值的测定,是一种 通用、快速、准确的方法。

#### 参考文献:

- [1] 赵国玺. 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 国轻工业出版 社, 2003: 2.
- [2] Schwartz AM. Surface Active Agents Their Chemistry And Technology[M]. Amsterdam: Interscience Publishers Inc, 1949: 110.
- [3] Wagner, Martin, Johannes H, et al. Surface Active Agents and Their Influence on Oxygen Transfer[J]. Water Science and Technolog, 1996, 34 (3-4) : 249–256.
- [4] Lin C E, Wang T Z, Chiu T C, et al. Determination of the Critical Micelle Concentration of Cationic Surfactants by Capillary Electrophoresis[J]. Journal of High Resolution Chromatography, 1999, 22 (5): 265–270.
- [5] Ghosh S, Krishnan A, Das P K, et al. Determination of Critical Micelle Concentration by Hyper-rayleigh Scattering[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125: 1602-1606.
- [6] 郑用熙,王镇棣.非离子表面活性剂临界胶束浓度的两种快速测定方法:漂兰6B染料法及紫外分光光度法[J].

#### 中国药事 2020 年 8 月 第 34 卷 第 8 期

924

冶金分析, 1982, (4): 5-10.

- [7] Aguiar J M, Carpena P, Molina–Bolvar J A, et al. On the Determination of the Critical Micelle Concentration by the Pyrene 1:3 Ratio Method[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2003, 258 (1): 116–122.
- [8] Wanka G, Hoffmann H, Ulbricht W. The Aggregation Behavior of Poly-(oxyethylene)-poly-(oxypropylene)-poly-(oxyethylene)-block-copolymers in Aqueous Solution[J].
   Colloid & Polymer Science, 1990, 268 (2): 101-117.
- [9] Alexandridis P, Holzwarth J F, Hatton T A. A Correlation for the Estimation of Critical Micellization Concentrations and Temperatures of Polyols in Aqueous Solutions[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1995, 72 (7): 823–826.
- [10] Desai P R, Jain N J, Sharma R K, et al. Effect of Additives on the Micellization of PEO/PPO/PEO Block Copolymer F127 in Aqueous Solution[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2001, 178 (1): 57-69.
- [11] Dong J, Chowdhry B Z, Leharne S A. The Relationship Between the Surface Activity of Poly (ethylene oxide)poly (propylene oxide)-poly (ethylene oxide) Triblock Copolymers and Molecular Composition[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 277 (1-3): 249-254.

- [12] 国家标准化管理委员会. CB/T 11276-2007 表面活性剂 临界胶束浓度的测定[S].北京:中国标准出版社, 2007.
- [13] International Organization for Standardization. ISO 4311:1979 Anionic and Non-ionic Surface Active Agents
  -- Determination of the Critical Micellization Concentration
  -- Method by Measuring Surface Tension with a Plate, Stirrup or Ring[S]. 1979.
- [14] Kalyanasundaram K, Thomas JK. Solvent-dependent Fluorescence of pyrene-3-carboxaldehyde and Its Applications in the Estimation of Polarity at Micelle-water Interfaces[J]. Journal of Physical Chemistry, 1977, 81 (23): 2176-2180.
- [15] Maharana S, Misra P K. Probing the Gelatin-Alkylammonium Salts Mixed Assemblies through Surface Tensiometry and Fluorimetry[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2018, 122 (20): 5161-5172.
- [16] Cao J, Lu A, Li C, et al. Effect of Architecture on the Micellar Properties of Poly (ε-caprolactone) Containing Sulfobetaines[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 112C: 35-41.
- [17] Matsuoka Keisuke, Takagi Kaede, Honda Chikako. Micelle Formation of Sodium Hyodeoxycholate[J]. Chem Phys Lipids, 2013, 172: 6-13.

(收稿日期 2020年5月22日 编辑 王雅雯)