胶束形成前十二烷基硫酸钠与天青 A 变色机理的研究

曹稳根^{1,2},焦庆才2

1. 宿州学院化学与生命科学系, 安徽 宿州 234000

2 南京大学功能生物分子研究所,药物生物技术国家重点实验室,江苏南京 210093

摘 要 应用光谱探针技术研究了胶束形成前十二烷基硫酸钠(SDS)与天青 A(AA)相互作用的吸收光谱, 比较了 SDS 和硫酸软骨素(CS)与 AA 相互作用的光谱曲线,考察了乙醇和 NaCl 对 SDS AA 复合物吸收光 谱的影响,对胶束形成前 SDS 与 AA 变色反应的机理进行了研究。研究结果表明, SDS AA 反应体系呈现蓝 色^{*}紫红色^{*} 蓝色的颜色变化,主要是由于 SDS 有序集合体中结合态 AA 分子定向聚集,形成聚集体的程 度不同所造成的。依据 c_{SDS} 和 $\Delta A_{498}/\Delta c_{SDS}$ 的关系,确定了 SDS 水溶液的临界预胶束浓度(critical premicelle concentration, CPC),其数值为 1. 0× 10⁻⁴ mol·L⁻¹。

关键词 十二烷基硫酸钠; 天青 A; 变色机理; 光谱探针; 临界预胶束浓度 中图分类号: 0648 1 文献标识码: A 文章编号: 1000 0593(2008) 01-0134 04

引 言

近年来,人们对某些表面活性剂/染料体系中的预胶束 现象产生了兴趣[],但有关胶束形成前十二烷基硫酸钠 (SDS)与阳离子染料天青 A(AA)变色反应机理的研究未见 报道。我们实验室对酸性多糖与天青 A 相互作用机理进行了 系统研究,建立了空间定向相互作用模型浮头,这方面的研 究工作为我们深入研究胶束形成前 SDS 与 AA 变色机理奠 定了理论基础。本文应用光谱探针技术研究了 AA 在不同 SDS 浓度下的吸收光谱,比较了 SDS 和硫酸软骨素(CS)与 AA 相互作用的吸收光谱曲线,考察了乙醇、NaCl 对 SDS AA 复合物吸收光谱的影响。对 SDS 有序集合体即预胶束中 结合态AA分子间空间定向相互作用机理进行了研究。同 时,也对 SDS 预胶束形成的作用力和临界预胶束浓度进行了 探讨。预胶束是表面活性剂溶液在浓度很稀(远小于其临界 胶束浓度 CMC) 时表面活性剂分子所形成的一种集合体^[5]。 依据 c_{SDS} 和 $\Delta A_{498} / \Delta c_{SDS}$ 的关系,确定了 SDS 水溶液中临界预 胶束浓度(critical premicelle concentration, CPC)。

1 实 验

1.1 仪器和试剂

U-3000 分光光度计(日本 Hitachi 公司); UV-754 分光

基金项目:国家科技攻关项目(2002E B020962)和宿州学院教授/博士基金项目(2006jb05)资助

光度度计(上海精密科学仪器公司)。

称取 7. 210 g 十二烷基硫酸钠(SDS)(购自上海卫辉化学 试剂厂),溶于 250 mL 蒸馏水中,配制成 0 1 mol[•] L⁻¹贮备 液。硫酸软骨素(CS)购自山东福瑞达精细化工有限公司,50 mg 精制 CS 溶于蒸馏水定容至 100 mL,配制成 2 5×10⁻⁵ mol[•] L⁻¹贮备液。天青 A (AA)购自上海新中化学厂,称取 100 mg AA 用蒸馏水定容至 100 mL,配制成 3 43×10⁻³ mol[•] L⁻¹贮备液。其他试剂均为分析纯或优级纯。

12 实验步骤

在一系列 12 mm× 100 mm 试管中,分别加入 AA 操作 液、SDS(CS)操作液和其他试剂,以蒸馏水定容,摇匀。放 置 10 min 后,以蒸馏水为参比扫描 400~ 700 nm 间的吸收 光谱或在给定波长下测量吸光度。

2 结果与讨论

21 不同 SDS 浓度下的 SDS AA 反应体系的吸收光谱

在中性条件下, AA 浓度为 1. 14×10^{-4} mol • L⁻¹的水 溶液中, SDS 浓度改变时体系的吸收光谱见图 1。在 AA 浓 度为 1. 14×10^{-4} mol • L⁻¹未加 SDS 时, AA 水溶液仅在620 nm 处呈现吸收峰,它对应于 AA 的单体吸收。从图 1(a) 可 见,在 SDS 浓度< 1. 0×10^{-4} mol • L⁻¹时,随着 SDS 浓度的 增大, 620 nm 吸收峰逐渐下降且不断红移,蓝色复合物逐渐 变浅。这表明 SDS 与 AA 存在着相互作用。在此浓度范围

收稿日期: 2006 09-19, 修订日期: 2006 12-22

内,由于 SDS 浓度较低, SDS 分子主要以无序的单体形式存 在。无序的单体 SDS 阴离子与游离态 AA 阳离子间因静电作 用生成复合物^[6,7],导致光谱强度下降。



in different SDS concentrations

c (AA): 1 14× 10⁻⁴ mol • L⁻¹, pH: 7 0, c (SDS): (a) 1: 0; 2: 0 16× 10⁻⁴; 3: 0 33× 10⁻⁴; 4: 0 5× 10⁻⁴; 5: 0 67× 10⁻⁴; 6: 0 83× 10⁻⁴ mol • L⁻¹; (b) 7: 1. 0× 10⁻⁴; 8: 2 0× 10⁻⁴; 9: 3 0× 10⁻⁴; 10: 4 0× 10⁻⁴; 11: 5 0× 10⁻⁴; 12: 6 0× 10⁻⁴; 13: 8 0× 10⁻⁴ mol • L⁻¹; (c) 14: 1 0× 10⁻³; 15: 2 0× 10⁻³; 16: 3. 0× 10⁻³; 17: 4 0× 10⁻³; 18: 5 0× 10⁻³; 19: 6 0× 10⁻³; 20: 7. 0× 10⁻³; 21: 8 0× 10⁻³; 22: 9 0× 10⁻³ mol • L⁻¹

从图 1(b) 可以看出, 当 SDS 浓度达到 1 0× 10⁻⁴ mol· L⁻¹时,在498 nm 处产生了新的吸收峰,同时反应体系的颜 色由原来的蓝色变为紫红色。随着 SDS 浓度的增大,原来 620 nm 吸收峰分裂成 600 和 658 nm 两个吸收峰并逐渐下 降,498 nm 吸收峰上升且蓝移至484 nm(对应于图 1(c)光谱 曲线 14,此时 SDS 浓度为 1 0× 10⁻³ mol·L⁻¹),同时反应 体系紫红色逐渐加深。根据我们建立的酸性多糖与 AA 空间 定向相互作用模型,AA 分子只有结合在聚阴离子大分子 上,才能彼此定向聚集形成紫红色复合物。当 SDS 浓度达到 1.0× 10⁻⁴ mol·L⁻¹时,反应体系中原来无序的 SDS 单体分 子的非极性部分通过分子间的疏水相互作用彼此聚集,形成 了有序的集合体即形成了预胶束。此时,插入表面活性剂的 "栅栏" 肉结合态AA 分子,处于长链烷烃所形成的疏水环境

中,由于空间狭小及弱极性,彼此借疏水作用而定向聚集形 成了二聚体,出现新的光谱吸收峰,产生了变色反应。其机 理是相邻结合态 AA 分子的菌状杂环(夹氮硫菌环)之间发生 了共轭耦合作用、由此而产生 498 nm 新的光谱吸收峰^[8]。 在中性条件下,反应体系紫红色的形成,498 nm 新的光谱吸 收峰的出现,表明反应体系中形成了 SDS 有序集合体,故可 作为表征 SDS 临界预胶束形成的重要依据。我们定义此时 SDS 浓度为 SDS 临界预胶束浓度(CPC), 其浓度为 1.0× 10⁻⁴ mol•L⁻¹. 与文献[1.5] 等所报道的相一致。随着 SDS 浓度的进一步增大, SDS 分子间的疏水相互作用增强, 有序 集合体分子聚集程度增加. 导致有序集合体中结合态 AA 聚 集程度也增大、故而反应体系紫红色逐渐加深。当 SDS 浓度 达到 1. 0× 10⁻³ mol• L⁻¹时, 498 nm 吸收峰蓝移至 484 nm 不再升高, 说明此时体系中的 AA 分子已被 SDS 预胶束所饱 和, 有序集合体中结合态 AA 形成了聚集体聚集程度最大, 因而反应体系紫红色最深。

由图 1(c) 可见, 当 SDS 浓度超过 1. 0× 10⁻³ mol·L⁻¹ 时,随着 SDS 浓度的增大,蓝移至 484 nm 的吸收峰又逐渐 下降,600 和 658 nm 两个吸收峰不断升高且汇至 630 nm 处, 同时反应体系紫红色变浅又转变为蓝色。当 SDS 浓度超过 1 0× 10⁻³ mol·L⁻¹时,随着 SDS 浓度的进一步增大,SDS 预胶束大量生成,预胶束的粒子数也不断增多,结合态 AA 聚集体的疏水相互作用逐渐被破坏,聚集体逐渐解聚,AA 分子比较均匀地分配到这些有序的集合体中。当 SDS 浓度达 到 8 0× 10⁻³ mol·L⁻¹时,反应体系仅在 630 nm 处呈现最 大吸收峰且稳定,表明此时结合态 AA 聚集体全部解聚为单 体,SDS 预胶束开始组合形成胶束,此数值与文献[9] 所测 定的临界胶束浓度相吻合。

为了更清楚地阐明 SDS 浓度对 SDS AA 反应体系的影 响,我们研究了 c_{SDS} 和 $\Delta A_{498}/\Delta c_{SDS}$ 的关系,见图 2。 c_{SDS} 为 SDS 的摩尔浓度, ΔA_{498} 为 SDS 相邻两摩尔浓度在 498 nm 处 吸光值的差值, Δc_{SDS} 为 SDS 相邻两摩尔浓度的差值。从图 2 (a) 可以看出, 当 csbs为 1 0× 10⁻⁴ mol• L⁻¹时, △A 498/△csbs 值显著增大,此时反应体系颜色对浓度变化最敏感,反应体 系由蓝色变为紫红色,表明结合态 A A 单体 彼此定向聚 集形 成了二聚体, SDS 无序单体通过分子间的疏水相互作用彼此 聚集形成了有序集合体即形成了 预胶束。 由图 2(b) 可见,在 c_{SDS} 为3 0×10⁻³ mol·L⁻¹时,反应体系颜色又表现出对浓 度变化最敏感,从紫红色变为蓝色,表明 SDS 有序集合体中 的结合态 AA 聚集体开始解聚, 随着 csps 的增大, 结合态 AA 聚集体解聚程度增大,反应体系蓝色逐渐加深。当 c_{SDS} 增至 8 0×10⁻³ mol·L⁻¹时.反应体系蓝色随 csps的变化不再变 化. 说明 SDS 有序集合体中的结合态 AA 聚集体完全解聚为 单体,表明此时有序集合体组合成了胶团即胶束,AA均匀 分配到 SDS 胶束中,此时的 SDS 浓度为临界胶束浓度。

2 2 乙醇对 SDS AA 复合物吸收光谱的影响

为了进一步证实结合态 AA 聚集体增溶于 SDS 有序集 合体,将乙醇对 SDS AA 复合物以及对 CS AA 复合物吸收 光谱的影响作了比较。图 3 为乙醇对 SDS AA 复合物吸光值 的影响。乙醇能增溶于胶束"栅栏"之间。致使胶束分裂^[10]。 在乙醇浓度低于 15% 时, 620 和 484 nm 的吸光值变化不大; 在乙醇浓度介于 15% ~ 30% 范围内, 620 和 484 nm 的吸光 值上升和下降的幅度较快, 当超过 30% 时, 620 和 484 nm 的 吸光值又无明显变化。从现象上看,在乙醇浓度低于 15% 时,反应体系紫红色无明显变化;介于 15% ~ 30% 范围内, 紫红色变浅转变为蓝色;超过 30% 时,体系蓝色基本无变 化。这是由于在乙醇浓度低于 15% 时,增溶于 SDS 有序集合 体中的结合态 AA 聚集体未遭到破坏;在乙醇浓度超过 15% 时,SDS 有序集合体逐渐遭到破坏,结合态 AA 聚集体逐渐 解聚,致使 620 nm 吸光值上升和 484 nm 吸光值下降幅度较 大,当超过 30% 以上时,说明结合态 AA 聚集体分子的疏水 相互作用完全被破坏,结合态 AA 聚集体完全解聚,故而体 系蓝色又无明显变化。









 $c(AA): 1. 14 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1};$



图 4 为乙醇对 CS AA 复合物吸收光谱的影响。随着乙 醇浓度的增太,1620.nm 处吸光值不断增大,而 550.nm 处吸 光值则逐渐减小。随乙醇不断加入,结合态 AA 分子之间的 疏水相互作用逐渐被破坏,结合态 AA 聚集体逐渐解聚,导 致反应体系的紫红色逐渐变浅直至转变为蓝色,这是由于在 CS 大分子表面结合态 AA 分子之间的疏水相互作用较弱的 缘故。由图 3 和图 4 的比较可知, SDS 有序集合体中结合态 AA 聚集体解聚需要较高的乙醇浓度,进一步揭示了结合态 AA 聚集体增溶于 SDS 有序集合体中。





 $c(AA): 5 49 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{ L}^{-1};$ $c(CS): 2 5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{ L}^{-1}; 1: 550 \text{ nm}; 2: 620 \text{ nm}$

2 3 NaCl对 SDS AA 复合物吸收光谱的影响

在 AA 和 SDS 浓度固定不变的条件下,不同 NaCl 浓度 对复合物吸收光谱的影响见图 5,随着 NaCl 浓度的增大,结 合在有序集合体上 AA 聚集体在 484 nm 处吸光值逐渐下降, 而 620 nm 的吸光值不断上升。研究表明无机盐不但影响 SDS 胶束的形成,而且对预胶束的形成也产生明显的影响。 它能促进预胶束的形成,使复合物中预胶束粒子数增多,表 现出对染料分子较强的解聚作用,导致结合态 AA 聚集体逐 渐变为单体^[1, 11]。同时,离子屏蔽作用也影响 AA 与 SDS 静 电相互作用,导致复合物紫红色变浅直至转变为蓝色。



Fig 5 Effect of NaCl on the absorbance of SDS AA complex $c(AA): 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$

$c(SDS): 1.0 \times 10^{-3} \text{ m ol} \cdot \text{ L}^{-1}; 1: 484 \text{ nm}; 2: 620 \text{ nm}$

3 结 论

本文利用光谱探针技术研究了胶束形成前 SDS 与 AA 相互作用的吸收光谱,考察了乙醇及 NaCl 对 SDS AA 复合 物吸收光谱的影响,对 SDS 与 AA 的变色反应机理进行了实 验研究。研究结果表明,随着 SDS 浓度的增大,反应体系呈 现蓝色⁻⁻⁻⁻紫红色⁻⁻⁻⁻ 蓝色的颜色变化,主要是由于 SDS 有序集 合体中结合态 AA 分子定向聚集,形成聚集体的程度不同所 造成的。

在 SDS 浓度< 1.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹时,由于未产生 SDS 有序集合体,结合态 AA 因聚集密度小未形成聚集体,单体 呈现蓝色;达到 1.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹时,形成了 SDS 有序集 合体,结合态 AA 因聚集密度大形成了二聚体,因此出现了 新的光谱吸收峰,产生了变色反应,体系的颜色由蓝色变为 紫红色;介于 1.0×10⁻⁴~1.0×10⁻³ mol·L⁻¹范围时,随 着 SDS 浓度的增加,聚集程度逐渐增大形成了聚集体,体系 紫红色逐渐加深,达到 1.0×10⁻³ mol·L⁻¹时,聚集程度最 大,体系紫红色最深;介于 1.0×10⁻³~8.0×10⁻³ mol· L^{-1} 范围时,随着 SDS 浓度的增加,因 SDS 有序集合体粒子 数逐渐增多,导致结合态 AA 聚集体不断解聚,均匀分配到 SDS 有序集合体中,故而体系紫红色逐渐变浅又变为蓝色, 浓度为 8 0× 10⁻³ mol·L⁻¹时,结合态 AA 聚集体完全解聚 为单体,体系的蓝色不变。

依据 c_{SDS} 和 $\Delta A_{498} / \Delta c_{SDS}$ 的变化关系,我们确定了 SDS 水 溶液的临界预胶束浓度(CPC),其数值为 1.0×10^{-4} mol・ L⁻¹,为 SDS 预胶束的研究提供了重要的理化参数。

参考 文 献

- [1] HUANG Chuar jing, CHEN Li guo(黄传敬,陈立国). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1998, 18(4): 420.
- [2] WAN Hui, OUYANG Wei, JIAO Qing-cai, et al(万 晖, 欧阳炜, 焦庆才, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2001, 59: 2181.
- [3] CAO Werrgen, CHEN Lei, JIAO Qing cai, et al(曹稳根,陈 雷,焦庆才,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(3): 587.
- [4] CAO Werrgen, JIAO Qing cai, CHEN Lei, et al(曹稳根, 焦庆才, 陈 雷, 等). Journal of Nanjing University(Natural Sciences)(南京 大学学报・自然科学版), 2003, 39(4): 573.
- [5] JIANG Yong cai, WU Shikang(姜永才, 吴世康). Acta Physico Chimica Sinica(物理化学学报), 1994, 10(4): 381.
- [6] JIANG Yong cai, TANG Jing ming, WU Shi kang(姜永才, 唐京明, 吴世康). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1988, 46: 700.
- [7] Zhou Shang gen, Jiao Qing cai, Chen Lei, et al. Spectroscopy Letters, 2002, 35(1): 21.
- [8] CAO Werrgen, JIAO Qing-cai, LIU Qian(曹稳根, 焦庆才, 刘 茜). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25 (9): 1478.
- [9] LIU Tiarr qing, GUO Rong, SHEN Ming, et al(刘天晴,郭 荣,沈 明,等). Acta Physico Chimica Sinica(物理化学学报), 1996, 12 (4): 337.
- [10] CHEN Jing yuan, WANG Guo ting(陈景元, 王果庭). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 1992, 9: 18.

[11] Sato H, Kawasakl M, Kasatanl K. Journal of Physical Chemistry, 1983, 87: 3759.

Study on the Mechanism of Color Changes of Azur A and Sodium Dodecyl Sulphate before Micelle Formation

CAO Werr gen^{1, 2}, JIAO Qing cai²

- 1. Department of Chemistry and Life Science, Suzhou College, Suzhou 234000, China
- Institute of Functional Biomolecules, State Key Laboratory for Pharmaceutical Biotechnology, Nanjing University, Nanjing 210093, China

Abstract The mechanism of color changes of sodium dodecyl sulphate(SDS) and Azur A(AA) before micelle formation was studied by spectral probe. The changes in the absorption spectra of SDS AA and chondroitin sulfate(CS)-AA complexes were compared. The influence of ethanol and NaCl on the absorption spectra of SDS AA complex was investigated. It was found that SDS AA system showed color changes from blue to amaranth to blue due to the difference in the spatial orientation aggregative degree of AA binding on SDS regular aggregate. The critical concentration of premicelle formation (CPC) was found to be 1. 0×10^{-4} mol $\cdot L^{-1}$ by the relation between c_{SDS} and $\Delta A_{498} / \Delta c_{SDS}$.

Keywords Sodium do decyl sulphate; Azur A; Mechanism of color changes; Spectral probe; Critical premicelle concentration

(Received Sep. 19, 2006; accepted Dec. 22, 2006)