苏丹红Ⅰ在乙醇溶液中的紫外–可见光谱①

曹稳根②　翟科峰　周芳
(宿州学院化学与生命科学学院　安徽省宿州市汴河中路 71 号　234000)

摘　要　研究了苏丹红Ⅰ在极性溶剂乙醇中的紫外–可见光谱,同时考察了水、酸碱度、温度和时间等不同实验条件对苏丹红Ⅰ–乙醇溶液紫外–可见光谱的影响。结果表明,苏丹红Ⅰ在乙醇溶液中形成的紫外–可见光谱特征吸收峰主要与其偶氮–醌腙异构体和分子型体有关;在乙醇–水溶液中,苏丹红Ⅰ的可见区特征吸收峰逐渐红移,最大红移达 11nm,最大增幅为 30.6%,导致其可见区特征吸收峰红移的原因是由于分子内氢键被破坏,扩大了 π 键离域的范围;在酸性/碱性–乙醇溶液中,紫外–可见光谱特征吸收峰的变化与其分子型体和离子型体相互转变相关;温度(在 10—40℃范围内)和时间对其紫外–可见光谱特征吸收峰基本无影响,这与苏丹红Ⅰ顺式结构有关。

关键词　苏丹红Ⅰ;乙醇;乙醇–水;酸;碱;紫外–可见光谱
中图分类号:O657.32　　文献标识码:A　　文章编号:1004-8138(2011)03-1026-05

1　引言

苏丹红为亲脂性偶氮化合物,主要包括Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ 4 种,其中Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ号均为Ⅰ号的化学衍生物。苏丹红Ⅰ(Sudan Ⅰ,SDⅠ)是一种人工合成的工业染料,其化学名为 1–苯基偶氮–2–萘酚,难溶于水,易溶于有机溶剂,被广泛用于家具漆、鞋油、地板蜡、汽车蜡、油脂等的增色和礼花、焰火及溶剂的着色[1]。由于价格低廉,添加在食品中着色效果极好,因而一些不法商贩在食品中使用。SDⅠ具有潜在致癌作用,国际癌症研究机构(IARC)已将苏丹红Ⅰ归为第三类可致癌物质,世界各国都禁止将其用于食品添加剂[2,3]。

物质的结构与型体和物质的光谱学性质存在着密切的关系,结构与型体不同,会产生不同的特征吸收光谱。不同溶剂或有机溶液也对溶质的光谱行为造成一定的影响,然而该领域的研究程度相对较低[4]。苏丹红系列染料在非极性溶剂环己烷、石油醚和极性溶剂甲醇、乙腈中的紫外–可见光谱研究已有报道[4,5],但SDⅠ在乙醇溶剂中的紫外–可见光谱未见报道。本文研究了SDⅠ在乙醇溶液中的紫外–可见光谱,考察了水、酸碱度、温度以及时间对SDⅠ–乙醇溶液紫外–可见光谱的影响,对SDⅠ特征吸收光谱与其分子存在结构和型体之间的关系进行了探讨。

2　实验部分

2.1　仪器和试剂

U–3310 分光光度计(日本 Hitachi 公司);pHS–3C 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂);FA 2004 N

① 安徽省教育厅自然科学研究项目(KJ2009B277Z);宿州学院生物化学与分子生物学重点学科项目(szxyzdxk200901)
② 联系人,电话:(0557)2871067;手机:(0)13955726605;E–mail:caowgsz@163.com
作者简介:曹稳根(1964—),男,安徽省东至县人,教授,硕士,主要从事生化分析研究工作。
收稿日期:2010-08-11;接受日期:2010-08-26
© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

电子天平(上海精密科学仪器有限公司); 21QX-P1518A 分析实验室专用纯水机(北京群先科技发展中心)。

准确称取 0.0422g 苏丹红Ⅰ(SDⅠ, 国药集团化学试剂有限公司), 用无水乙醇定容至 500mL 容量瓶中, 配制成 3.4×10^{-4}mol·L^{-1}贮备液。HCl–乙醇操作液浓度为 10mol·L^{-1}; NaOH–乙醇操作液浓度为 0.1mol·L^{-1}; HCl、NaOH、无水乙醇均为分析纯。实验用水为超纯水。

2.2　实验方法

在一系列 10mL 具塞比色管内依次加入 SDⅠ操作液和无水乙醇或超纯水或 HCl–乙醇操作液或 NaOH–乙醇操作液, 用无水乙醇定容, 摇匀。室温放置 10min 后, 以无水乙醇为参比扫描 190—850nm 间的紫外–可见吸收光谱或在给定波长下测定吸光度。

3　结果与讨论

3.1　不同浓度 SDⅠ在乙醇中的紫外–可见光谱

不同浓度 SDⅠ在乙醇溶液中的紫外–可见光谱见图 1。由图 1 可见, 在乙醇溶液中, SDⅠ在紫外区出现了 200、228nm 和 308nm 3 个吸收峰, 紫外区特征吸收峰 λ_{max} 为 228nm, 可见区出现了 423nm 和 477nm 两个吸收峰, 可见区特征吸收峰 λ_{max} 为 477nm, 且紫外–可见特征吸收峰的强度随 SDⅠ浓度的增加而不断增强。

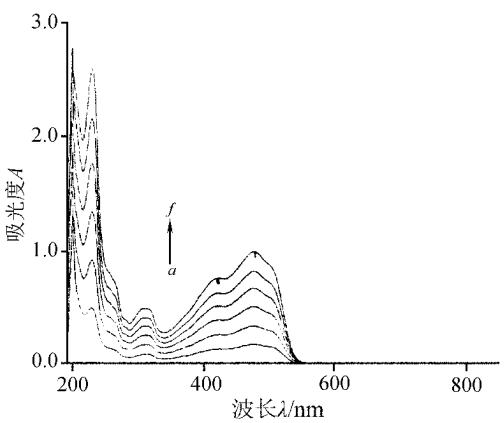

图 1　不同浓度苏丹红Ⅰ在乙醇溶液中的紫外–可见光谱

曲线 *a*—*f* 表示苏丹红Ⅰ(×10^{-4}mol·L^{-1})的浓度依次为: 0.34, 0.68, 1.02, 1.36, 1.70, 2.04。

SDⅠ分子结构中由于偶氮键结构和邻位羟基萘酚偶氮结构的存在, 使其分子易发生顺反异构(见图 2)和偶氮–醌腙互变异构(见图 3)[6,7]。SDⅠ分子顺反异构和偶氮–醌腙互变异构现象的发生, 使其分子所处的共轭平面性发生改变, 因而产生了特征性紫外–可见光谱吸收峰。在 SDⅠ结构中, 通过偶氮键而形成共轭体系的吸收峰在可见区, 酚羟基、苯环、萘环结构的吸收峰在紫外区[4]。SDⅠ属萘系邻羟基偶氮染料, 在偶氮–醌腙异构体中, 由于分子内氢键较强, 其主要以醌腙异构体存在[8]。因此, 在乙醇溶液中, SDⅠ醌腙异构体的酚羟基产生 $n\rightarrow\sigma^{*}$ 跃迁而形成 200nm 吸收峰, 苯环结构和萘环结构分别在 228nm 和 308nm 处产生了紫外吸收峰。偶氮共轭体系在 423nm 和 477nm 处产生了可见吸收峰。

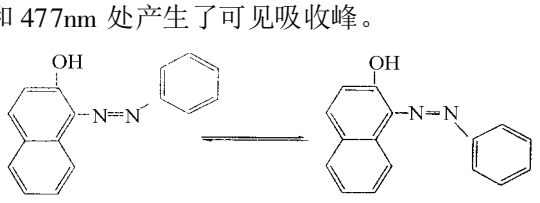

图 2　苏丹红Ⅰ顺式–反式异构体的互变

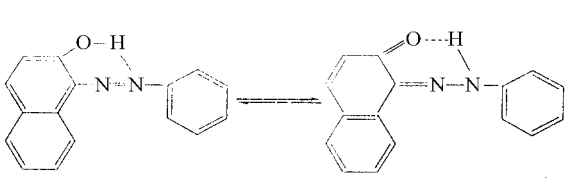

图 3　苏丹红Ⅰ偶氮–醌腙异构体的互变

3.2　不同含水量对 SDⅠ–乙醇溶液紫外–可见光谱影响

在实验条件下, 测得不同含水量对 SDⅠ–乙醇溶液紫外–可见光谱的影响如图 4。从图 4 可以看出, 随着含水量由 10% 增大到 70%, SDⅠ在紫外区的 200nm 吸收峰显著下降并消失, 特征吸收峰 λ_{max} 228nm 吸光度也随着含水量的增加逐渐下降, 308nm 吸光度基本不变; 可见区 423nm 吸光度

(C)1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

也随着含水量的增加也逐渐下降,特征吸收峰 λ_{max} 477nm 逐渐红移,红移最大值可达 11nm,吸光度逐渐增大,最大增幅为30.6%(见表1)。实验结果表明,当含水量继续增大超过 70%时,SDⅠ由于疏水基较大逐渐从乙醇–水溶液中沉淀析出,吸光度明显降低。这与张金平等[5]研究的 SDⅠ在乙腈–水溶液的现象相一致。

SDⅠ在乙醇–水溶液中,乙醇与水形成分子间氢键。在实现 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁时,破坏了 SDⅠ分子内的氢键,扩大了 π 键的离域范围,从而使 λ_{max} 477nm 吸收峰逐渐红移且强度增大[5]。SDⅠ吸收的光能一部分用以 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁,另一部分用于破坏分子内氢键。氢键被破坏,酚羟基产生的 $n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁逐渐消失。因此,随着含水量的增大,200nm 吸收峰显著下降并消失,特征吸收峰 λ_{max} 228nm 吸光度也随之逐渐降低。

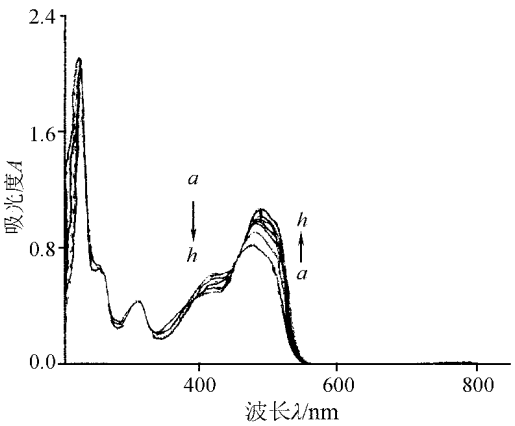

图 4 不同含水量对苏丹红Ⅰ–乙醇溶液紫外–可见光谱的影响

曲线 *a*—*h* 表示 SDⅠ浓度: 1.70×10⁻⁴mol·L⁻¹; 含水量(%)依次为: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70。

表 1 **SD**Ⅰ在乙醇–水体系中可见区的最大吸收波长

含水量(%)	0	10	20	30	40	50	60	70
λ_{max}(nm)	477	481	484	485	485	486	487	488
A	0.829	0.914	0.969	0.985	1.008	1.036	1.075	1.083

3.3 不同酸碱度对 **SD**Ⅰ–乙醇溶液紫外–可见光谱的影响

图 5 为不同浓度 HCl 对苏丹红Ⅰ–乙醇溶液紫外–可见光谱的影响。由图5可见,紫外区特征吸收峰 λ_{max} 228nm 和可见区特征吸收峰 λ_{max} 477nm 的吸光度值基本不变,说明酸度对体系基本无影响。这是因为苏丹红Ⅰ分子在乙醇溶液中主要以醌腙异构体存在,分子内氢键较强,分子较稳定。因此,酸度对其紫外–可见光谱特征吸收峰影响不大。

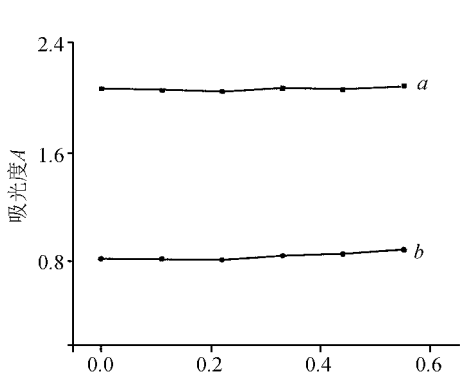

图 5 不同浓度 HCl 对苏丹红Ⅰ–乙醇溶液紫外–可见光谱的影响

SDⅠ浓度: 1.70×10⁻⁴mol·L⁻¹; *a*——λ_{max} 228nm; *b*——λ_{max} 477nm。

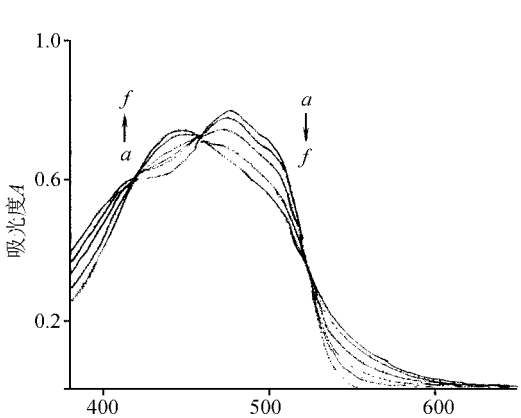

图 6 不同浓度 NaOH 对苏丹红Ⅰ–乙醇溶液紫外–可见光谱的影响

曲线 *a*—*f* 表示 SDⅠ浓度: 1.70×10⁻⁴mol·L⁻¹, NaOH(×10⁻²mol·L⁻¹)浓度依次为: 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

实验结果表明, 不同浓度 NaOH 对体系紫外区特征吸收峰 λ_{max} 228nm 的吸光度也基本无影响, 主要影响其可见区特征吸收峰 λ_{max} 477nm(图 6)。从图 6 可以看出, 随着体系 NaOH 浓度的逐渐增大, SD Ⅰ在 λ_{max} 477nm 处的特征吸收峰逐渐减弱并消失。同时在 λ_{max} 447nm 处出现了新的特征吸收峰并逐渐增强, 且在 λ_{457nm} 处出现了等吸光点。SD Ⅰ分子结构中含有酚羟基, 酚羟基的存在使分子表现出易电离出 H^+, 因此 SD Ⅰ所处体系的酸碱性不同直接影响分子的存在型体, 导致分子的光谱性质发生改变[9]。用 MOH 表示 SD Ⅰ的分子式, 在酸碱体系中发生了如下的电离平衡:

$$MOH \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} MO^-$$

由上式可以看出, 当体系酸性增强时, 平衡向左移动, SD Ⅰ分子型体数量增多; 碱性增强时, 平衡向右移动, SD Ⅰ离子型体数量增多。因此, SD Ⅰ在酸碱体系中存在着明显的分子型体与离子型体相互转变。在乙醇和酸性乙醇体系中, SD Ⅰ主要以分子型体存在; 在碱性乙醇体系中, 随着体系的碱性逐渐增强, 体系中分子型体数量逐渐减少, 而离子型体数量逐渐增多。所以, 随着 λ_{max} 477nm 处的特征吸收峰逐渐减弱并消失, 并在 λ_{max} 447nm 处产生了新的特征吸收峰且在 λ_{457nm} 处出现了等吸光点。

3.4　不同温度对 SD Ⅰ–乙醇溶液紫外–可见光谱的影响

图 7 为不同温度对苏丹红Ⅰ–乙醇溶液紫外–可见光谱的影响。由图 7 可见, 在 10—40℃范围内, λ_{max} 228nm 紫外特征吸收峰强度保持稳定, 超过 40℃时随温度的升高而吸光度逐渐减小; 而 λ_{max} 477nm 可见特征吸收峰强度在 10—70℃范围内基本不受影响。这是因为在常温下苏丹红Ⅰ处在顺式结构, 分子内能较高, 分子比较稳定。随着温度继续升高, 苏丹红Ⅰ分子由顺式向反式转变, 导致 λ_{max} 228nm 紫外特征吸收峰强度逐渐降低。

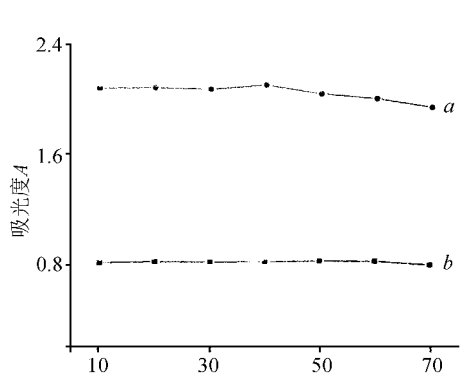

图 7　不同温度对苏丹红Ⅰ–乙醇溶液的紫外–可见光谱的影响

SD Ⅰ浓度: 1.70×10^{-4} mol·L^{-1}; *a*——λ_{max} 228nm; *b*——λ_{max} 477nm。

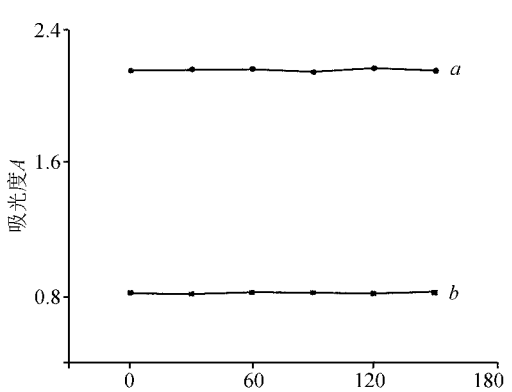

图 8　不同时间对苏丹红Ⅰ–乙醇溶液的紫外–可见光谱的影响

SD Ⅰ浓度: 1.70×10^{-4} mol·L^{-1}; *a*——λ_{max} 228nm; *b*——λ_{max} 477nm。

3.5　不同时间对 SD Ⅰ–乙醇溶液紫外–可见光谱的影响

图 8 为不同时间对苏丹红Ⅰ–乙醇溶液紫外–可见光谱的影响。由图 8 可见, 紫外区特征吸收峰 λ_{max} 228nm 和可见区特征吸收峰 λ_{max} 477nm 的吸光度值随时间的变化而基本不变, 表明 SD Ⅰ在乙醇溶液中很稳定。这是由于苏丹红Ⅰ分子主要以醌腙异构体存在, 分子内氢键较强的缘故。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

4 结论

SDⅠ在乙醇溶液中形成的紫外-可见光谱特征吸收峰主要与分子的醌腙异构体和分子型体有关。不同实验条件对 SDⅠ-乙醇溶液紫外-可见光谱特征吸收峰影响不同。随着含水量增大,可见区特征吸收峰逐渐红移,最大红移值可达 11nm,吸收峰强度亦逐渐增大,最大增幅为 30.6%,导致其可见区特征吸收峰红移的原因是由于分子内氢键被破坏,扩大了 π 键离域的范围;酸度对其紫外-可见光谱特征吸收峰影响不大;随着碱性不断增强,在可见 λ_{max} 477nm 处的特征吸收峰逐渐减弱并消失且在 λ_{max} 447nm 处出现了新的吸收峰,这与 SD Ⅰ在酸碱体系中存在着分子型体与离子型体相互转变相关;时间和温度(在 10—40℃范围内)对其紫外-可见光谱特征吸收峰影响也基本无影响,说明 SDⅠ处在顺式结构,分子比较稳定。

参考文献

[1] 庞楠楠,白玉,刘虎威. "苏丹红风波"引起的思考[J]. 大学化学, 2009, **24**(1): 24—27.

[2] 周能,梁逸曾,程前等. 苏丹Ⅰ与牛血清白蛋白的相互作用特征[J]. 化学通报, 2007, **70**(5): 376—379.

[3] 杨胜园,吕昌银,陆一松等. 苏丹红Ⅰ-甲醇体系的共振光散射光谱研究及其应用[J]. 分析科学学报, 2007, **23**(6): 739—740.

[4] 杨胜科,张金平,徐永花等. 苏丹Ⅲ在不同溶剂中的紫外-可见光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, **27**(2): 325—328.

[5] 张金平,杨胜科,段磊等. 苏丹红系列染料在有机溶液中的紫外-可见光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, **27**(5): 982—985.

[6] Grampp G, Muresanu C, Landgraf S. Solvent Influence on the Electrochemical Reduction of Photochemically Generated Cis-Azobenzene[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2005, **582**(1—2): 171—178.

[7] Abraham M H, Amin M, Zissimos A M. The Lipophilicity of Sudan Ⅰ and Its Tautomeric Form[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**(23): 5748—5752.

[8] 詹豪强,田禾. 萘酚偶氮染料光化学氧化及其降解机理研究进展[J]. 染料工业, 1997, **34**(2): 7—12, 25.

[9] Tang B, Wang X, Wang G L *et al*. Highly Sensitive and Selective Spectrofluorimetric Determination of Tolnaftate Through the Formation of Temary Inclusion Complex of Naphthol/Cyclodextrin/Anionic Surfactant System[J]. *Talanta*, 2006, **69**(1): 113—120.

Ultraviolet-Visible Spectrum of Sudan Ⅰ in Ethanol Solution

CAO Wen-Gen ZHAI Ke-Feng ZHOU Fang

(*College of Chemistry and Life Science, Suzhou University, Suzhou, Anhui* 234000, *P. R. China*)

Abstract Ultraviolet-visible spectrum of Sudan I in polar ethanol solution as well as the influence of water, acid, base, temperature and time on it were discussed. The results showed that the ultraviolet-visible characteristic absorption peaks of Sudan I in ethanol solution were mostly concerned with its azo-hydrazone and molecular form. In ethanol-water solution, the maximum bathochromic shift of visible characteristic absorption peak for Sudan I was 11nm and the maximum absorbance strength of Sudan I increased 30.6%. The important reason for these was that the destroyed intramolecular hydrogen bond enlarged the scope of the π delocalized bond. The change of the ultraviolet-visible characteristic absorption peak in acidic/basic-ethanol solution resulted mainly from the tautomerism of its molecular and ion form. No affection in the Ultraviolet-Visible characteristic absorbance intensity was observed although the temperature(10—40℃) or time were changed, which was mostly relative to cis-conformation of Sudan I.

Key words Sudan I; Ethanol; Ethanol-Water; Acid; Base; UV-Vis Spectrum

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c