

## 光谱法研究吡罗红 G 与十二烷基硫酸钠的相互作用

吴丹, 冯锐, 陈国栋, 赵伟, 赵杰, 黎峰, 魏琴, 杜斌\*

济南大学化学化工学院, 山东 济南 250022

**摘要** 为了探讨染料在纺织染色等领域的应用性, 采用应用最为广泛的光谱法研究了阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠与吡罗红 G 的相互作用。发现当阴离子表面活性剂单体与吡罗红 G 形成缔合物时, 荧光发生猝灭; 随着表面活性剂浓度的进一步增加, 表面活性剂形成的胶束与吡罗红 G 作用, 导致出现一个新的、更强的荧光峰。同时考察了硫酸钠和尿素对二者相互作用的影响, 发现这两种添加剂的作用截然相反, 硫酸钠增强了其相互作用, 而尿素削弱了这种作用。采用吸收光谱和荧光光谱探讨了其作用机理。

**关键词** 光谱法; 吡罗红 G; 十二烷基硫酸钠; 相互作用

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)11-3040-03

### 引言

由于染料与表面活性剂的相互作用在纺织染色、胶团催化、胶团增色等领域具有十分重要的作用, 因此一直受到了人们的广泛关注<sup>[1-6]</sup>。例如在纺织染色过程中, 表面活性剂可以用来增加染料在水中的溶解度, 破坏染料聚集体用于加速染料在底物上的吸附等。通过它们相互作用的研究, 可为研究表面活性剂和染料在水溶液中的存在状态、表面活性剂临界胶束浓度(CMC)的测定提供新的途径。研究染料与表面活性剂的相互作用有很多种方法, 本文采用光谱法研究了吡罗红 G(PG)与十二烷基硫酸钠(SDS)的相互作用。同时考察了硫酸钠和尿素对二者相互作用的影响, 并探讨了其作用机理。PG 是一种阳离子染料, 在水溶液中呈红色并带有黄色荧光, 其结构如图 1 所示。它可使 RNA 呈现红色, 常用于检测细胞中 RNA 的分布。

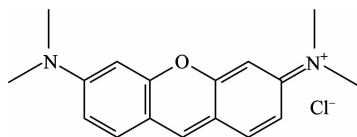


Fig. 1 The structure of PG

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

#### 1.1.1 仪器

UV-3101PC 型紫外-可见分光光度计(日本岛津); PHS-3B 型酸度计(上海精密科学仪器有限公司); LS55 荧光/磷光/发光分光光度计(美国 PE 公司)。

#### 1.1.2 试剂

PG( $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); SDS( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); 硫酸钠( $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); 尿素( $8.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

### 1.2 实验方法

于 10 mL 比色管中加入 0.60 mL  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 PG, 加入一定量的 SDS 溶液, 定容摇匀, 静置 5 min 后, 以 525 nm 为激发波长, 554 nm 为发射波长, 测定溶液的荧光强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PG 的荧光光谱

PG 的激发和发射光谱如图 2 所示, 发现其最大激发和发射波长位于 525 和 554 nm。当 PG 的浓度小于  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 荧光强度与 PG 的浓度成正比; 当 PG 的浓度大于  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 荧光强度与 PG 浓度的比值越来越小, 而且激发光谱在 480 nm 附近出现的小峰越来越明显。实验选用  $1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 PG 进行研究, 使 PG 全部以单体形式存在。

### 2.2 SDS-PG 体系的荧光光谱

随着 SDS 浓度的增加, PG 的荧光行为发生了改变。当

收稿日期: 2010-12-26, 修订日期: 2011-04-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(21075052)和山东省自然科学基金项目(ZR2010BQ019, ZR2010BM030, ZR2010EM063)资助

作者简介: 吴丹, 1979 年生, 济南大学化学化工学院副教授 e-mail: jndxwd@gmail.com

\* 通讯联系人 e-mail: bindu0720@gmail.com

SDS 的浓度小于  $3.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, PG 的荧光强度随着 SDS 浓度的增大而降低; 当 SDS 的浓度大于  $3.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 激发和发射波长的峰值均发生了明显的红移, 且荧光强度逐渐增强; 当增至 SDS 的 CMC 时, 荧光强度不再随 SDS 浓度的增大而变化, 出现一个平台, 如图 3 所示。由图可知, SDS 的 CMC 为  $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 与文献报道值接近<sup>[7]</sup>。

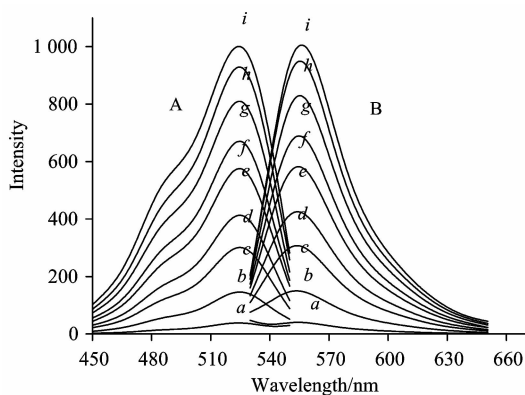


Fig. 2 The excitation (a) and emission (b) spectra of PG systems

*a*:  $0.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; *b*:  $0.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; *c*:  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; *d*:  $1.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; *e*:  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; *f*:  $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; *g*:  $3.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; *h*:  $4.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; *i*:  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

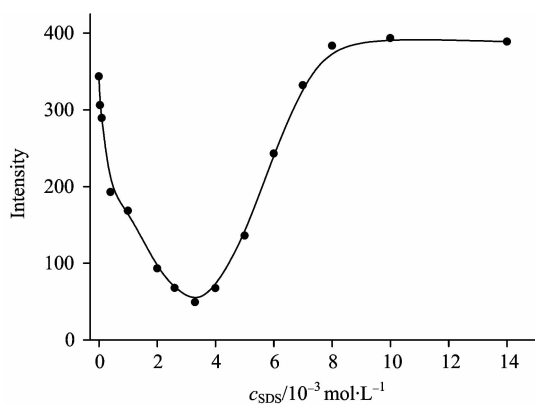


Fig. 3 The influence of concentration of SDS on the fluorescence intensity of PG

PG 随阴离子表面活性剂浓度变化而出现 3 种不同的光谱状态: 水溶液中的 PG 单体的荧光峰(525 nm)、水-表面活性剂混合溶液中的 PG 二聚体的荧光峰(525 nm)和胶团中 PG 单体的荧光峰(532 nm)。当浓度较低时, 阴离子表面活性剂以单体的形式与 PG 形成离子缔合物导致荧光强度的降低, 随着 SDS 浓度的逐渐增大, 表面活性剂的分子互相接触, 疏水基彼此靠近形成胶束前的预聚集。水分子在表面活性剂分子或胶束预聚集体分子周围形成有序的区域, 从而导致溶剂的性质向有利于 PG 二聚体形成的方向变化, 即 PG 由单体向二聚体转化。当表面活性剂的浓度增大到 CMC 时, 由于胶团的形成将 PG 单体增溶于胶团中而使二聚体向着包

藏于胶团中的单体转化, 因此出现新的特征荧光峰。

### 2.3 硫酸钠和尿素对 PG 和 SDS 相互作用的影响

图 4 是  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度对体系荧光强度的影响。由图 4 可见, 加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  后增强了 PG 与 SDS 的相互作用, 并且  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度越大, 这种增强的作用也就越显著。另一方面,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度越大, SDS 的 CMC 也就越低。这主要是因为当加入无机盐  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  后, 使胶束的扩散双电层受到压缩, 离子间相同电荷斥力减小, 从而使更多的离子型表面活性剂进入胶束, 促使表面活性剂缔合为胶束, 使胶束聚集量增加, 溶液 CMC 下降, 同时有利于形成更稳定的胶束。

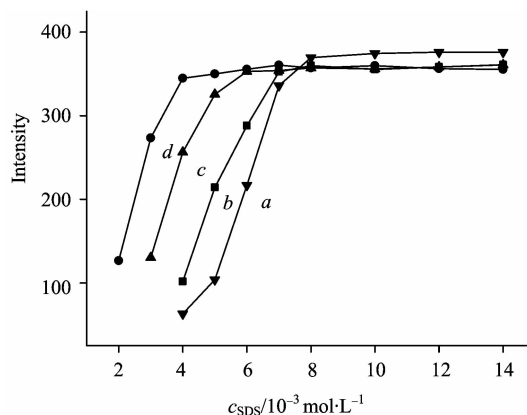


Fig. 4 The influence of concentration of sodium sulfate on the fluorescence intensity of PG-SDS

*a*: 0; *b*:  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; *c*:  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; *d*:  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 5 是尿素浓度对体系荧光强度的影响。由图 5 可见, 加入尿素后削弱了 PG 与 SDS 的相互作用, 并且尿素浓度越大, 这种削弱的作用也就越显著。另一方面, 尿素浓度越大, SDS 的 CMC 也就越低。因为尿素是一种极性较强的水溶性有机物。它能够通过氢键与水分子结合破坏表面活性剂疏水基碳氢链周围的冰山结构, 使其形成胶团的趋势变弱, CMC 变大。

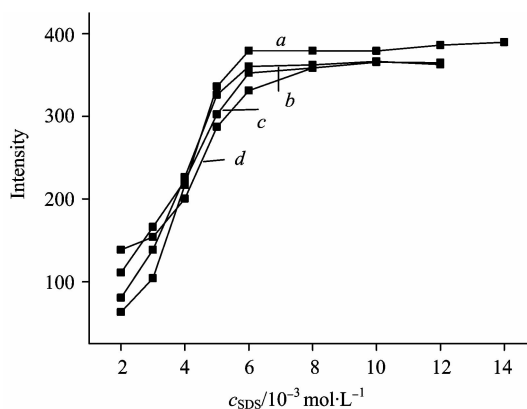


Fig. 5 The influence of concentration of  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  on the fluorescence intensity of PG-SDS

*a*: 0; *b*:  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; *c*:  $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; *d*:  $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

综上所述, 可以看出硫酸钠和尿素这两种添加剂的作用

截然相反,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  增强了 PG 与 SDS 相互作用, 而尿素削弱了这种作用。

#### 2.4 PG-SDS 的吸收光谱

从图 6 可以看出, 随着 SDS 的加入, PG 的吸收光谱发生了明显的红移。其吸收光谱和发射光谱均发生了红移, 这是由于染料所处微环境极性变大所致。

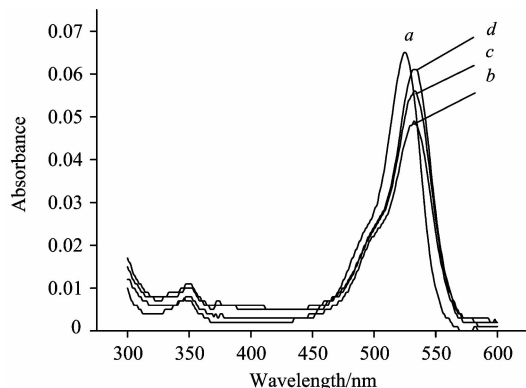


Fig. 6 Absorption spectrum of PG-SDS system

$c_{\text{SDS}}/(10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ : a: 0; b: 4; c: 5; d: 6

随着 SDS 浓度的增大, PG 与 SDS 逐渐形成离子缔合物时其荧光强度不断降低。若进一步提高 SDS 的浓度, 此时虽然未达到其 CMC, 但浓度增大到一定值时, 已经有一部分

SDS 开始聚集形成胶束, 即所谓的预胶束。离子缔合物进入胶束后, 能重新排列而形成由 PG 的阳离子与 SDS 的阴离子形成的混合胶束, 其可能的模型如图 7 所示。正是这种胶束微环境的影响使 PG 产生一种新的、更强的荧光峰。其  $\lambda_{\text{ex}}$  和  $\lambda_{\text{em}}$  位于 532 和 560 nm, 分别比水相向长波方向移动了 7 和 6 nm, 相应的强度也比水相大很多。

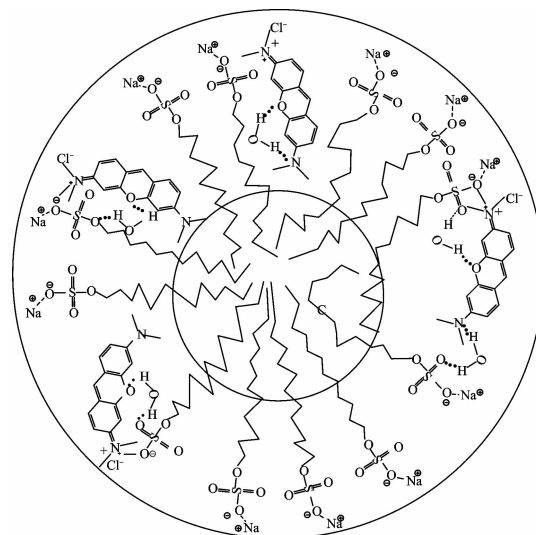


Fig. 7 The mixed micelle of the cation of PG and the anion of SDS

#### References

- [1] Wu D, Xu G Y, Xin X, et al. Dyes and Pigments, 2007, 75: 664.
- [2] Bielska M, Sobczyńska A, Prochaska K. Dyes and Pigments, 2009, 80(2): 201.
- [3] Hosseinzadeh R, Maleki R, Matin A A, et al. Spectrochimica Acta Part A, 2008, 69(4): 1183.
- [4] Gawandi V B, Guha S N, Priyadarsini K I, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 242(1): 220.
- [5] Li L, Yang Y, Dong J F, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 343(2): 504.
- [6] Acharya S, Rebery B. Arabian Journal of Chemistry, 2009, 2(1): 7.
- [7] FAN Dong-mei, ZHAO Xiao-hong, SHUANG Shao-min(范冬梅, 赵晓红, 双少敏). Journal of Analytical Science(分析科学学报), 2008, 24(2): 209.

## Study on the Interaction of Pyronine G and Sodium Dodecyl Sulfate by Spectral Method

WU Dan, FENG Rui, CHEN Guo-dong, ZHAO Wei, ZHAO Jie, LI Feng, WEI Qin, DU Bin\*  
School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Ji'nan 250022, China

**Abstract** In order to investigate the application of dyes in the field of textile dyeing, the interaction between pyronine G (PG) and sodium dodecyl sulfate (SDS) was studied by spectral method. The results showed that the fluorescence quenching of PG appeared when it reacted with the monomer of SDS. A new stronger fluorescence peak was obtained when it reacted with the micelle of SDS. Meanwhile, the influence of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  on the interaction between PG and SDS was investigated. The interaction between PG and SDS became stronger in the presence of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  but became weaker in the presence of  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . And the interaction mechanism was also discussed by absorption and fluorescence spectra.

**Keywords** Spectral Method; Pyronine G; Sodium dodecyl sulfate; Interaction

\* Corresponding author

(Received Dec. 26, 2010; accepted Apr. 10, 2011)