

明胶与 AgBr 晶体颗粒相互作用的研究*

李东芹, 董永平, 黄碧霞**, 岳军

(中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026)

摘要: 为了探讨明胶在照相乳剂中的行为, 用红外光谱法研究了明胶与 AgBr 晶粒间的相互作用, 证实了明胶-AgX 照相乳剂的晶粒吸附有明胶. 红外光谱分析结果表明, 明胶与 AgBr 晶粒间的作用除了明胶与 Ag⁺ 的化学亲和力外, 明胶与 Br⁻ 之间还存在静电作用. 而且, 明胶的疏水侧链与 AgBr 晶粒疏水区之间还存在另一种作用力, 该作用力可能是范德华力, 它对乳剂红外光谱的影响显示在 1000 ~ 1200 cm⁻¹. 由于用鱼胶和骨胶制作的乳剂在 AgBr 的晶体形态和乳剂的感光性能方面都显示出明显的差异, 因此, 还比较了这两种明胶与 AgBr 的作用特性.

关键词: 卤素离子; 明胶; 分子量分布; 红外光谱; AgBr 乳剂

中图分类号: O634, TQ330 文献标识码: A

Study on Interaction between Gelatin and AgBr Crystal Particles*

Li Dongqin, Dong Yongping, Huang Bixia**, Yue Jun

(School of Chemistry and Material Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract It was found that IR absorption band at 1383 cm⁻¹ was stronger for AgBr crystal particles. This band was not observed but there was an amide I band at 1630 cm⁻¹ or 1640 cm⁻¹ for gelatin-AgBr emulsion after enzymolysis. This variation meant that gelatin was adsorbed on the AgBr crystal particles. The IR analysis was performed for gelatin with added Br⁻ to show the possible interaction between gelatin and AgBr particles. The frequency of NH₃⁺ absorption band for gelatins with added Br⁻ was lower than that for gelatins without added Br⁻. The frequency shift of NH₃⁺ band around 3300 cm⁻¹ in the spectrum of gelatins indicated that gelatin could be adsorbed by AgBr with NH₃⁺ and Br⁻ in addition to chemical interaction between Ag⁺ and N atom or /and between Ag⁺ and S atom. Moreover, there was probably a kind of force between the hydrophobic parts of AgBr crystal surface and the hydrophobic side-chain groups of gelatin. It may be the van der Waals force. It had influence on IR spectrum of emulsion from 1000 cm⁻¹ to 1200 cm⁻¹. Because there was a difference in photographic characters or crystal particle size between fish gelatin emulsion and bovine gelatin emulsion, their interactions were compared. In general, IR study suggested that gelatin was adsorbed on AgBr crystal particles. This adsorption could be caused by coulombic and van der Waals forces apart from the chemical affinity between gelatin and AgBr crystal particles.

Keywords Bromide ion, Gelatin, Molecular weight distribution, IR spectrum, AgBr emulsion

1 引言

由于吸附在 AgX 微晶上的明胶对乳剂的制备

和乳剂的感光性能有着重要影响, 长期以来, 人们十分关注 AgX 微晶上明胶的吸附. 研究表明, 在卤化银晶体表面牢牢吸附有一层明胶, 甚至用胰蛋白酶

* Project supported by the Norland Products Inc. of USA.

** Corresponding author, E-mail: yuej@ustc.edu.cn Received 20 January 2003; in final form 5 June 2003.

处理也不能去除这些明胶,该明胶层的厚度大约是 $30 \sim 200 \text{ nm}^{[2-5]}$. 对于明胶吸附的研究是多方面的,包括吸附力的本质、吸附层的厚度及数量、乳剂制备时介质的 pH 值及强度对吸附的影响等^[6-9]. 至于 AgX 与明胶之间可能的相互作用目前大致认识为: AgX 晶体边角上的缺陷 Ag^+ 与明胶大分子功能团之间的相互作用; AgX 某些晶体边角或晶面上的卤素位点与明胶的相互作用; AgX 晶体疏水部分与明胶的疏水侧链的相互作用. 这其中人们对 Ag^+ 与明胶的相互作用研究的比较多^[10-13],但对卤素离子与明胶之间的相互作用以及明胶-AgBr 乳剂的红外光谱的实验研究尚未见报导. 本工作用分子量分布的方法和红外光谱法探讨了明胶与 Br^- 的相互作用,并报道了 AgBr 与明胶间的其他作用.

2 仪器和试剂

研究分子量分布使用的凝胶分离装置及实验条件见文献 [14]. 用 Tu-1901 紫外吸收光谱仪测定级分溶液的紫外吸收(表征蛋白含量). 用溴化银电极-固态参比电极测量适当合并后的级分溶液中的 Br^- 浓度. 用 VECTOR-22 光谱仪测定样品的红外光谱(仪器的分辨率是 3 cm^{-1}). 本工作使用的骨胶是碱法制作的惰胶,其中绝大部分来源于原料的活性硫和还原性物质基本上除净,使用的鱼胶由美国的 Norland 公司提供,酸法制取而得. 除特别说明外,所用的明胶溶液的 pH 值均为 5.5,所用的其它试剂均为分析纯或优级纯.

3 实验和结果

3.1 AgBr 乳剂的去明胶处理及红外光谱测试

采用与文献 [2] 和 [3] 一样的方法处理乳剂,即用胰蛋白酶水解乳剂. 具体操作过程是取 2 g AgBr-骨明胶(或鱼明胶)乳剂放入容器中,加入 2 mL 3% 的胰蛋白酶溶液,调其 pH 值为 8.0,于 30°C 水浴中水解 6 h,然后离心分离,水洗三次. 最后将离心后的沉淀物在保干器中干燥,磨碎后压制成片进行红外光谱测试(见图 1 曲线 b 和 c).

3.2 AgBr 晶体颗粒红外光谱的测试

在 15 mL 0.8 mol/L 的 AgNO_3 溶液中,在 1 min 内加入 15 mL 0.8 mol/L 的 KBr 溶液,并不断搅拌,制得 AgBr 晶体颗粒. 离心分离后将沉积物放入保干器中于暗处干燥,然后磨碎压片后进行红外光谱测试(见图 1 曲线 a).

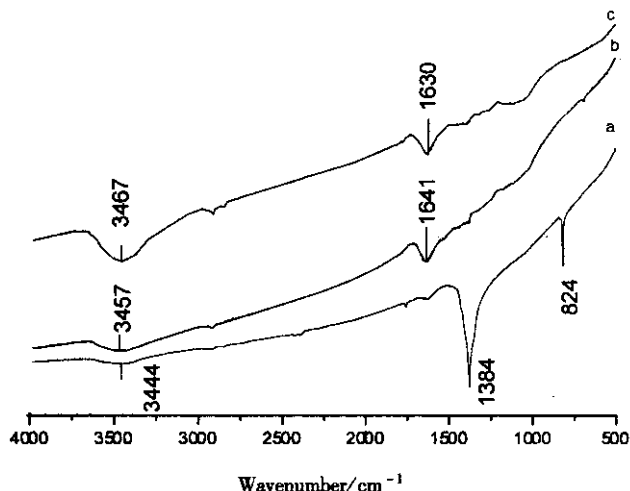


图 1 乳剂酶解后的红外光谱

a. 纯 AgBr, b. 骨胶乳剂, c. 鱼胶乳剂.

Fig. 1 IR spectrum of emulsion after enzymolysis

a. Pure AgBr, b. Bovine gelatin emulsion,

c. Fish gelatin emulsion.

3.3 Br^- 在明胶中的分子量分布

在 0.5% 的明胶溶液中(温度 50°C)加入适量的 0.2 mol/L 的 KBr 溶液,并不断搅拌,明胶溶液中的 Br^- 最终浓度为 8.0 mmol/L . 移取 1.0 mL 该明胶溶液进行凝胶分离,用 0.01 mol/L NaNO_3 溶液进行洗脱. 测定各管级分溶液在 236 nm 处的紫外吸收后,适当合并级分溶液,测其 Br^- 浓度,绘制明胶蛋白及 Br^- 的分子量分布曲线(见图 2).

3.4 加入 Br^- 的明胶的红外光谱测定

在 20% 明胶溶液中(50°C)加入 1.11 mol/L 的 KBr 溶液,使明胶溶液中 Br^- 最终为 0.42 mol/L ,冷却适当时间后,用带孔(直径约为 7 mm)滤纸放入明胶溶液中,并使滤纸孔完全浸没,然后取出,自然干燥一天后放入装有干燥剂的保干器中,在冰箱中干燥保存,待过数日后便可获得干燥的加入有 Br^- 的明胶薄膜,用此薄膜进行红外光谱测定.

鱼胶和骨胶的红外光谱分别示于图 3 和图 4. Br^- 加入明胶后引起的红外光谱变化见表 1.

3.5 AgBr-明胶乳剂的红外光谱测试

将 3 g 骨胶放入不锈钢杯子中,加入 57 g 去离子水,在 50°C 溶解后,用双柱法于 3 min 内同时加入 15 mL 0.8 mol/L 的 AgNO_3 溶液和 15 mL 0.8 mol/L 的 KBr 溶液,乳化反应持续 10 min,补加 8 mL 明胶溶液(含 2 g 明胶)后,加入沉降剂 F-11,再加入 3 mL 10% 的 HAc 调节乳剂至明胶的等电点使 AgBr 沉降,用 5°C 的去离子水洗 3 次. 水洗后的乳剂中加

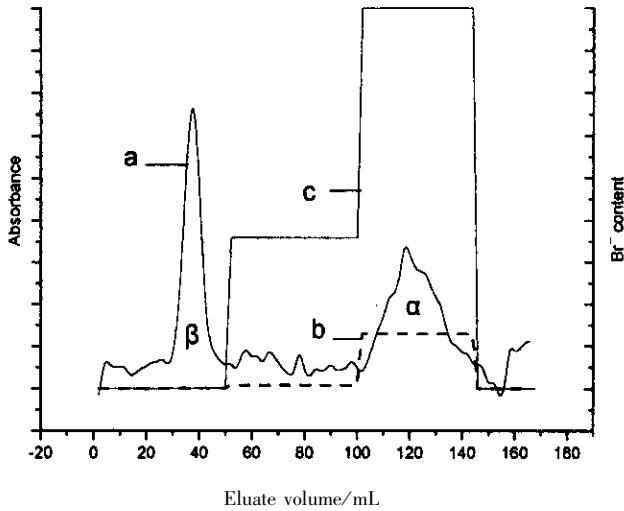


图2 Br⁻在鱼胶中的分子量分布曲线

a. 蛋白, b. 鱼胶: Br⁻ = 0.125 g : 0.2 mmol,
c. 鱼胶: Br⁻ = 0.125 g : 2 mmol.

Fig. 2 The curve of the distribution of Br⁻ in fish gelatin with respect to molecular weight

a. Protein, b. Gelatin: Br⁻ = 0.125 g : 0.2 mmol,
c. Gelatin: Br⁻ = 0.125 g : 2 mmol.

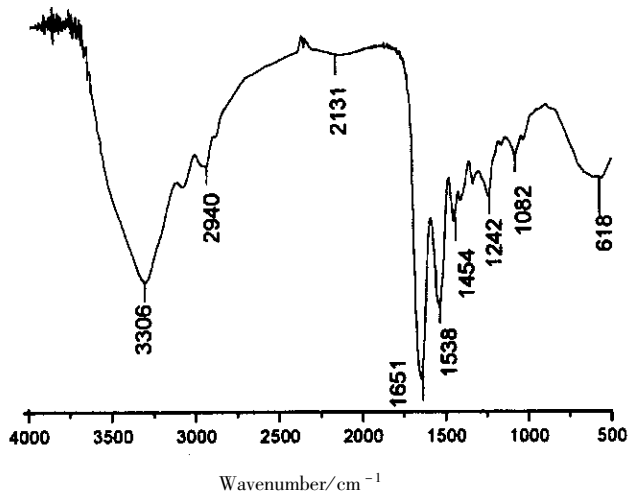


图3 鱼明胶的红外光谱

Fig. 3 IR spectrum of fish gelatin

入 3 mL 1% 的 Na₂CO₃ 溶液于 55℃ 复溶,复溶后的乳剂的 pH 值为 5.5,明胶总浓度为 5%。用复溶后的样品拉膜,即 AgBr-骨明胶乳剂的薄膜。薄膜在保干器中干燥后,再进行红外光谱测试,其测试结果见表 2。

按照类似的方法制得 AgBr-鱼明胶乳剂的薄膜,并进行红外光谱测试,但乳剂制备温度为 30℃。

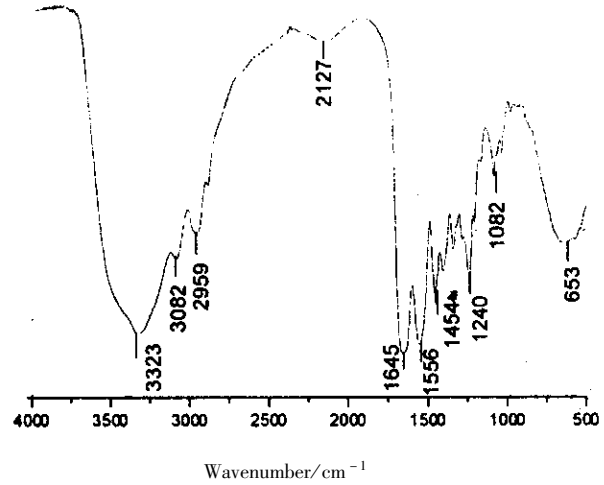


图4 骨明胶的红外光谱

Fig. 4 IR spectrum of bovine gelatin

表1 Br⁻对明胶红外光谱的影响

Table 1 The influence of Br⁻ on IR spectrum of gelatins

| Sample | Absorbance band frequency of NH ₃ ⁺ /cm ⁻¹ |
|--|---|
| Fish gelatin, pH = 5.5 | 3306 |
| Fish gelatin with added Br ⁻ , pH = 5.5 | 3291 |
| Fish gelatin, pH = 6.6 | 3305 |
| Fish gelatin with added Br ⁻ , pH = 6.6 | 3295 |
| Bovine gelatin, pH = 5.5 | 3323 |
| Bovine gelatin with added Br ⁻ , pH = 5.5 | 3325 |

表2 乳剂红外光谱的某些特征

Table 2 Some of Characters in IR Spectra for AgBr-Gelatin Emulsions

| Sample | Absorbance band frequency/cm ⁻¹ | | |
|--|--|------|------|
| Fish gelatin-AgBr emulsion | 1009 | 1126 | 1180 |
| Fish gelatin | 1163 | 1203 | |
| Fish gelatin with added Ag ⁺ [10] | 1165 | 1202 | |
| Fish gelatin with added Br ⁻ | 1163 | 1205 | |
| Bovine gelatin-AgBr emulsion | 997 | 1159 | 1201 |
| Bovine gelatin | 1163 | 1205 | |
| Bovine gelatin with added Ag ⁺ [10] | 1163 | 1205 | |
| Bovine gelatin with added Br ⁻ | 1163 | 1205 | |

4 讨论

从图 1a 可见, AgBr 的红外光谱具有三个特征

谱带,其中 1383 cm^{-1} 的吸收带很锐,强度较大; 3444 cm^{-1} 的吸收带强度较弱而且比较宽.图 1 b 和 c 分别显示了骨明胶乳剂和鱼明胶乳剂经酶水解去明胶处理后的 IR 谱.在它们的谱图中纯 AgBr 所具有的 1383 cm^{-1} 吸收带消失,但前者在 1640 cm^{-1} 处出现一个吸收带,后者在 1630 cm^{-1} 处出现一个吸收带.众所周知,蛋白质的酰胺基具有三个吸收带,其中在 1630 cm^{-1} 附近的酰胺基 I 带的强度最大.因此,图 1 中 1640 cm^{-1} (或 1630 cm^{-1}) 吸收带的出现说明乳剂经酶水解后仍含有少许明胶,即 AgBr 晶粒吸附有明胶.

研究明胶和 AgBr 相互间的作用,自然首先会考虑到明胶与 Ag^+ 或与 Br^- 的相互作用.我们曾研究过明胶与 Ag^+ 的作用,发现明胶不仅可通过 COO^- 与 Ag^+ 产生静电吸引,而且更重要的是可通过来自氨基、咪唑基及酰胺基的 N 或来自蛋氨酸及亚砷的 S 与 Ag^+ 发生化学键合^[10].本工作则揭示了明胶与 Br^- 的作用特征.图 2 展示了鱼明胶中蛋白的分子量分布和 Br^- 在不同分子量明胶蛋白中分布的特点.将图 2 b 和 a 进行比较,发现外加的 Br^- 基本上都分布于鱼明胶的 α 胶原蛋白组分.

为了进一步了解 α 组分结合 Br^- 的能力,我们将加入到鱼明胶中的 Br^- 含量增加到图 2b 的 10 倍.结果发现(见图 2c)绝大部分 Br^- 仍然分布于 α 组分,但同时也有少量 Br^- 出现在分子量大于 α 组分而小于 β 组分的蛋白部分(这可能是未完全分离的 α 组分和 β 组分). Br^- 的这种分布特点表明,当明胶中 Br^- 的含量较低时, Br^- 首先是与分子量较低的 α 胶原蛋白结合,随着 Br^- 含量的增加, Br^- 才与分子量大于 α 组分的蛋白结合.这说明在可与 Br^- 作用的明胶组分中,分子量较小的 α 组分具有较强的亲和力.用同样的研究方法,发现 Br^- 在骨明胶中的分布与鱼明胶相同(图略).

既然外加的 Br^- 在明胶中不是以游离态存在而是分布于 α 胶原蛋白中,这说明外加的 Br^- 与明胶间存在某种作用力. Br^- 是阴离子,明胶就可能依靠其带正电荷的基团通过静电作用与之结合. Berendsen 等用测定吸附热的方法研究明胶与 AgBr 的吸附作用时指出,明胶有带正电的基团^[8].明胶中最有可能结合 Br^- 的带正电的基团是明胶侧链的 NH_3^+ . NH_3^+ 在 3300 cm^{-1} 附近有一宽而强的吸收带^[15].本工作考察了 Br^- 对这个吸收带的影响(见表 1).表 1 结果表明, pH 值为 5.5 时, Br^- 的加入

使鱼明胶在 3306 cm^{-1} 的吸收带移向频率更低的 3291 cm^{-1} .这种变化说明鱼明胶中的 NH_3^+ 的确与 Br^- 发生了作用.不过在骨明胶的情况下, Br^- 的加入并未引起其 NH_3^+ 吸收带的明显变化. Br^- 对鱼明胶和骨明胶 IR 谱影响程度的差异显示了鱼明胶较之骨明胶对 Br^- 有更强的静电作用.此外,我们还以鱼明胶为例进一步观察了 pH 值变化对这种作用力的影响.表 1 结果说明在较高 pH 值(6.6)时, Br^- 的加入仍使 NH_3^+ 在 3300 cm^{-1} 附近的吸收带向低频移动,即 NH_3^+ 与 Br^- 的静电作用仍然存在.

AgBr 晶体中的 Ag^+ 和 Br^- 虽然绝大部分被禁锢在晶格中而失去活性,但处于边角和表面处的 Ag^+ 和 Br^- 仍具有一定的反应活性^[16].显然这些活性位点就是 AgBr 晶体颗粒吸附明胶的位点.明胶与 AgBr 之间除了上面提及的化学亲和力和静电吸引力之外,是否还有其他作用力呢?人们在研究 AgX 晶粒与增感剂菁染料之间的相互作用时,发现二者之间除了有库仑力还有范德华力^[16].范德华力的存在意味着 AgX 晶体颗粒表面的某些区域具有疏水性.是否明胶的疏水侧链与 AgBr 晶体颗粒疏水区域之间也存在范德华引力呢?本工作对乳剂红外光谱的研究证实了这个推测.

从表 2 可见,鱼明胶在 $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 有分别为 1163 和 1203 cm^{-1} 的吸收带,而鱼明胶-AgBr 乳剂在这个区域却显示出 1009 、 1126 和 1181 cm^{-1} 的吸收带,无 1163 或 1203 cm^{-1} 吸收带.乳剂的 IR 谱基本上由“游离明胶”、被吸附明胶及 AgBr 晶体组成的.游离明胶离 AgBr 晶粒较远,它的 IR 谱不受 AgBr 的影响.从图 1a 可见, AgBr 的特征红外吸收出现在 1384 cm^{-1} (Mikio Tamura 的报道值为 1393 cm^{-1} ^[17]),在 $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 没有特征吸收带.显然,鱼明胶乳剂 IR 光谱的变化与鱼明胶被 AgBr 吸附有关. Ag^+ 和 Br^- 对明胶 $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 的 IR 谱都没有影响.因此,乳剂 IR 谱的这种变化是由明胶与 AgBr 间的其他作用所致,即明胶与 AgBr 晶粒间的相互作用中除了有化学亲和力和静电引力外,还有其他作用力.根据 AgBr 晶粒上疏水区的存在和明胶疏水侧链的存在,这种作用力可能就是范德华力.另外,我们还注意到酶解去明胶乳剂的 IR 谱在 $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 未能显示出乳剂这种特有的吸收,这可能与酶的水解作用破坏了被吸附明胶的胶原蛋白分子的结构有关.在 $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$,骨明胶-AgBr 乳剂也表现出类似于鱼明胶-AgBr 乳剂

的特征,但其变化不及鱼明胶的变化大.

5 结 论

红外光谱研究表明,乳剂中 AgBr 晶粒吸附有明胶,它们之间的作用力除了明胶和 Ag⁺ 间的化学亲和外力,还存在明胶与 Br⁻ 间的静电引力,此外还可能存在范德华力.

参 考 文 献

- [1] Huang Bixia (黄碧霞), Songlei (宋磊), Yuejun (岳军), Zheng Zhixia (郑志侠). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001 , **14** : 479
- [2] Hiroshi Saijo , Toshiyuki Isshiki , Makoto shiojiri , Hirofumi Ohtani. *J. Imaging Science and Technology* , 1993 , **37** : 314
- [3] Chabala J M , Levi-Setti R , Maternaghan T J. *J. Imaging Science and Technology* , 1995 , **39** : 222
- [4] Schwarz U D J , Haefke H , Jung T , Meyer E , Guntherodt H J , Steige R , Bohonek J. *J. Imaging Science and Technology* , 1992 , **36** : 361
- [5] Zimkin E A , Klyuchevich V F. *Zh. Nauch. Prikl. Fotogr. Kinematogr* , 1973 , **18** : 468
- [6] Hermel H , Seebboth A , Kersten B , Legutke H. *J. Imaging Science and Technology* , 1991 , **35** : 87
- [7] Coll H , Oppenheimer L E , Searles C G. *J. Collid and Interface Science* , 1983 , **104** : 193
- [8] Berendsen R , Borginon H. *J. Photogr. Sci.* , 1968 , **15** : 194
- [9] Zimkin E , Klyuchevich V. *J. Photogr. Sci.* , 1968 , **16** : 154
- [10] Huang Bixia , Dong Yongping , Yue Jun , Zheng Zhixia. *J. Soc. Photogr. Sci. Technol.* (Japan) , 2002 , **65** : 1
- [11] Borginon H. *J. Photogr. Sci.* , 1980 , **28** : 111
- [12] Ohno T , Kobayashi H , Mizusawa S , Fuma A , Ogawa K , Ohtsuki H. *J. Photogr. Sci.* , 1985 , **33** : 207
- [13] De Clerq M , Legat J C , Rolin D. *J. Photogr. Sci.* , 1995 , **43** : 154
- [14] Dong Yongping (董永平) , Huang Bixia (黄碧霞) , Yuejun (岳军). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2003 , **16** : 75
- [15] Jones D W. *Introduction to the Spectroscopy of Biological Polymers* , Academic Press , 1976.
- [16] Tadaaki Tani. *Photographic Sensitivity* , Oxford University Press , 1995.
- [17] Mikio Tamura , Hiroshi Hada , Junpei Noguchi , Soichi Hayashi. *J. Phys. Chem.* , 1962 , **66** : 559