

## 十二烷基硫酸钠微乳色谱体系中 pH 值对其电渗流行为与微结构的影响

程宏英<sup>1,2</sup>, 刘家辉<sup>2</sup>, 叶进<sup>2</sup>, 屠一锋<sup>\*1</sup>

(1. 苏州大学材料与化学工程学部, 江苏苏州 215123;

2. 苏州科技学院化学与生物工程学院, 江苏苏州 215009)

**摘要:**以十二烷基硫酸钠(SDS)/正己烷/正丁醇/硼砂微乳液为毛细管电色谱运行研究体系,以甲醇峰为微乳体系电渗流峰(EOF),考察不同 pH 值条件下微乳体系电渗流出峰时间( $t_{\text{EOF}}$ )和变化趋势。以微乳液滴粒径和  $\zeta$  电位考察 pH 值对 SDS 缓冲溶液微乳体系微结构的影响,用微乳体系的电导值分析 pH 值条件下微乳液滴与氢氧根离子之间的相互作用。结果表明,微乳体系  $t_{\text{EOF}}$  随着 pH 的增大而减小;微乳液滴的粒径随 pH 值的升高呈减小趋势, $\zeta$  电位绝对值呈增大趋势,而在 pH 值 8.5~9.5 处因微乳粒子排布趋于有序定向化出现例外。微乳体系的电导行为在所研究的 pH 值范围内变化不大,呈现良好的抗酸、碱性能。

**关键词:**十二烷基硫酸钠;微乳液;微乳微结构;电渗流

**中图分类号:** O657.8      **文献标识码:** A

微乳液由表面活性剂、助表面活性剂(醇)、亲脂性有机溶剂(油)及水组成的,粒径为纳米级的液滴(分散相)分散到另一种不相混溶的液体(连续相)中所形成的胶体分散系统<sup>[1]</sup>。由于微乳分散体系具有很高的界面面积、稳定的热力学特性及对难溶液体的强溶解性,故被广泛应用于化妆品、制药、食品、化学合成、化学分析、三次采油等各个领域<sup>[2-3]</sup>。同时微乳作为一种全新的色谱展开剂可对不同极性、不同带电的成分进行分离,为分离鉴定药物有效活性成分提供理想的分离手段,并获得了较好的分离结果<sup>[4-5]</sup>。目前,对微乳体系的组成、相行为及结构的研究一直是胶体表面科学研究的热点<sup>[6-7]</sup>。但对微乳色谱体系中微结构的研究以及其受 pH 值的影响还未有深入地探索,而微乳体系中微结构如微乳粒子的大小和表面电荷直接影响了微乳色谱体系的柱效、分离度、分析速度等。

本文研究了毛细管电色谱分离中最常用的展开剂十二烷基硫酸钠(SDS)/正丁醇/正己烷/硼砂微乳体系中,电渗流出峰时间受 pH 值变化的影响,考察不同 pH 值条件下微乳液滴表面活性和微结构的变化,为该微乳体系在色谱分离中的应用提供一个较为合适的 pH 值选择范围。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

Tris-sep 2000 通微毛细管电色谱分析仪(美国,通微公司);石英毛细管色谱柱(内径 50  $\mu\text{m}$ , 外径 360  $\mu\text{m}$ , 河北永年光纤有限公司);纳米粒度及 ZETA 电位分析仪(美国, Microtrac Inc.); DDS-308 型电导率分析仪(上海精密科学仪器厂);电子天平(上海梅特勒-托利多仪器有限公司)。

甲醇和乙腈均为色谱纯试剂(中国国药集团化学试剂公司), SDS 购自上海凌风化学试剂有限公司。

收稿日期: 2011-04-20      修回日期: 2011-07-01

基金项目: 江苏省高校自然科学基金(No. 08KJD150006)

\* 通讯作者: 屠一锋, 男, 博士, 教授, 研究方向: 电化学分析。

本实验所用其他试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 拟三元相图制作

依据文献<sup>[8]</sup>,助表面活性剂(正丁醇)/表面活性剂(SDS)按一定质量比混合,然后以混合液与油(正己烷)的质量比分别为 10:0、9.8:0.2、9.5:0.5、9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9 混合,搅拌均匀,各混合液在 25℃ 下滴加硼酸-硼砂缓冲溶液。运用目测法,依据混合体系溶液分层、相变和电导率的变化制作拟三元相图。

### 1.3 样品溶液的制备

称取适量 SDS 置于 100 mL 容量瓶中,加入 25 mmol/L 硼酸-硼砂溶液,超声至 SDS 溶解,再加入适量的正丁醇和正己烷,并用 25 mmol/L 硼酸-硼砂溶液稀释至刻度,超声处理 2 min 后,用稀 HCl 调节至所需 pH 值。使用前用 0.45 μm 微孔滤膜真空过滤。

### 1.4 微乳液滴粒径和 ζ 电位测定

用纳米粒度及 ZETA 电位分析仪测定微乳体系 ζ 电位和微乳粒子的粒径,运用仪器配套软件求得被测样品的平均粒径  $D$ 。

### 1.5 样品溶液微乳体系电导率的测定

用电导法测定微乳区电导率随溶液体系 pH 值的变化,测定电导率前均搅拌 5 min,测定时并不断搅拌。电导率的测定可与相图绘制过程中滴加水溶液同时进行。实验温度为室温。

## 2 结果与讨论

### 2.1 拟三相图中 O/W 微乳液区域的确定

将助表面活性剂正丁醇和表面活性剂 SDS 的质量比定为  $K_m$  (文中  $K_m$  依次为 1, 2, 3, 4), 分别按四个不同的比例混合作为一个组分, 正己烷作为油, 另一组分为硼酸-硼砂水溶液, 进行四组分拟三元相图的绘制。为了获取较稳定且面积范围较大的 O/W 的微乳液, 通过拟三相图的制作确定 O/W 微乳液区域, 如图 1 所示。随着正丁醇/SDS-正己烷-硼砂缓冲液的比例的改变, 四组分混合体系的分层现象从乳浊现象、液晶浑浊现象、W/O 微乳透明、过渡透明现象(W/O 与 O/W 微乳粒子的共存区)、O/W 微乳透明最后到多相分层区变化, 在这相变过程中, 微乳粒子的结构也发生明显变化。在微乳区中, 较为稳定的 O/W 微乳区面积较小, 并且  $K_m$  的变化对 O/W 微乳区的面积影响较大。当  $K_m$  值为 1.6, (正丁醇+SDS)/正己烷 > 2.5, 并且 (正丁醇+SDS)/硼砂缓冲液 < 0.5 时, O/W 微乳区相对较稳定, 且微乳区的面积相对较大。另外水相中总离子强度和 pH 值的大小对微乳区面积的影响较小, 但对微乳体系的稳定性影响较大。

### 2.2 pH 值对微乳体系电渗流行为的影响

考虑到微乳分离体系的稳定性, 在实验拟三元相图中, 选择 O/W 微乳稳定区作为微乳电色谱的运行体系。

在实验过程中, 加入适量的甲醇作为微乳和硼砂色谱体系的电渗流峰研究对象, 甲醇的出峰时间即为  $t_{EOF}$ , 如图 2 所示。随着 pH 值的增大, 硼砂体系中  $t_{EOF}$  呈现均匀减小趋势; 而在微乳体系所研究的 pH 值范围(7.0~10.5)内  $t_{EOF}$  减小的趋势并不稳定, 在 pH 值小于 8.5 时,  $t_{EOF}$  随着 pH 值的增大减小较快; pH 值在 8.5 到 9.5 之间时,  $t_{EOF}$  相对趋于稳定, 而当 pH 值大于 9.5 时,  $t_{EOF}$  又以较快的速度下降。在硼砂色谱分离体系中, 随着 pH 值的升高, 毛细管内壁的定域电荷因内

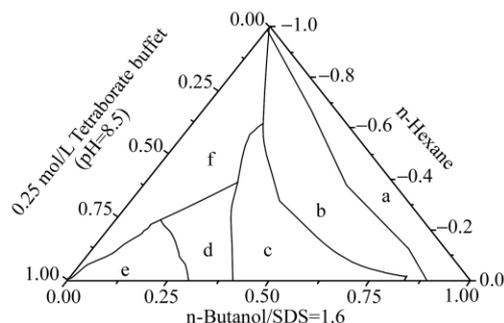


图 1 SDS-正丁醇-正己烷-硼酸/硼砂缓冲溶液体系的相图

Fig. 1 Phase diagram of sodium dodecyl sulfate (SDS)/n-butanol/n-hexane/tetraborate buffer solution system

a. Emulsion; b. Liquid crystal region; c. W/O microemulsion; d. Coexistence region; e. O/W microemulsion; f. Multiphase region.

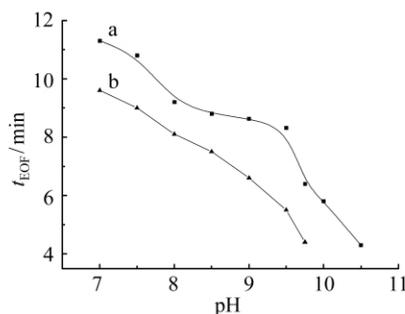


图 2 运行体系 pH 值对电渗流出峰时间的影响

Fig. 2 Effect of the pH on  $t_{EOF}$

a: microemulsion system; b: tetraborate running system.

壁硅羟基的解离而越来越多,其结果将使得 EOF 越来越大,则  $t_{\text{EOF}}$  即会越来越小。而在 SDS 微乳电色谱体系中,因微乳体系在分离中的假固定相和 SDS 的表面活性作用<sup>[1]</sup>,微乳粒子部分或全部修饰了毛细管内壁,使得内壁表面不是以单纯的硅羟基的解离作用对电渗流产生影响。该体系中微乳粒子间存在较强的氢键,微乳粒子间距离较小,随着 pH 值逐渐增大,微乳粒子间氢键作用发生变化,导致极性头基间的排斥作用增强,微乳粒子间的距离也发生变化。当 pH 值小于 8.5 时,硅羟基的解离与微乳粒子间的氢键共同作用,而前者增加明显,使得毛细管内壁负电荷迅速增多,表现为电渗流变化明显;当 pH 值在 8.5 到 9.5 之间,负电荷较高的极性头基间的排斥作用使得内壁的定域电荷增加缓慢,电渗流变化不明显;当 pH 值大于 9.5 时,硅羟基的解离和微乳粒子与氢氧根离子的氢键起主要作用,使得电渗流又以较快的速度增加。

### 2.3 pH 值对微乳体系微结构和表面活性的影响

**2.3.1 pH 值对微乳粒径和微乳  $\zeta$  电位的影响** 图 3 和图 4 分别是微乳体系的微乳粒径和  $\zeta$  电位受 pH 值的影响关系图,其中每个点平行测 3 次,平均相对标准偏差为 0.86%。从图中可以看出,微乳粒子的粒径随着 pH 的增大呈逐渐减小趋势,而  $\zeta$  电位绝对值随着 pH 的增大而增大。根据文献<sup>[9]</sup>可知,微乳粒子表面含有较多的羟基,使得微乳粒子间存在较强的氢键;随着 pH 值的升高,微乳粒子间的氢键作用逐渐减弱,微乳粒子表面的羟基更易与氢氧根离子生成氢键,导致极性头基间的排斥力增强,微乳粒子间的距离增加,微乳粒径逐渐减小,表面负电荷的增加显然会导致微乳体系  $\zeta$  电位绝对值的增加。在 pH 大于 8.5 时,微乳粒子的粒径和  $\zeta$  电位绝对值出现了反常现象,这跟微乳体系中粒子的排布开始趋于定向化和有序化有关;当 pH 大于 9.0 时,微乳粒子间的间距拉大,微乳粒径又呈减小趋势,微乳粒子上逐渐增多的极性头基使得  $\zeta$  电位绝对值又出现了上升的趋势。因此,当 pH 值在 8.5 到 9.5 之间时,微乳体系中粒子的有序定向排布有利于被分析物质在色谱体系中固定相和流动相之间的分配,从而达到有效的分离手段。

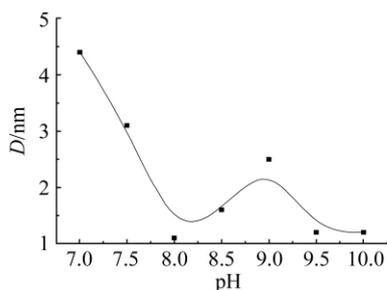


图 3 pH 值对微乳粒径的影响  
Fig. 3 Particle size of microemulsion as a function of pH

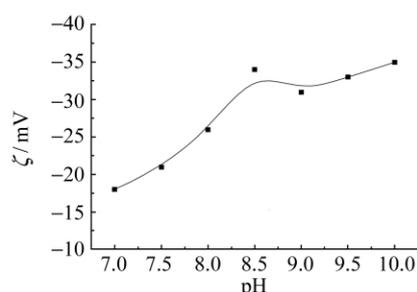


图 4 pH 对微乳  $\zeta$  的影响  
Fig. 4 Zeta potential of microemulsion as a function of pH

**2.3.2 pH 对微乳体系电导率的影响** 电导行为是溶液一种对结构相当敏感的重要性质,一直以来被广泛用于研究微乳液的结构变化,它是对微乳体系中粒子的存在状态进行验证的又一个有效的手段。为排除硼砂体系缓冲能力的干扰,实验选择 SDS/正己烷/正丁醇/水微乳体系作为研究对象,考察 pH 值对体系中粒子结构状态的影响。由于温度对微乳体系的电导值有着较大的影响,实验控制在 25℃ 恒温状态下,依次测得 pH 为 7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0 时的电导值分别为 0.39、0.48、0.50、0.50、0.50、0.50、0.53  $\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$ 。由此可见,在上述 pH 值范围内,微乳体系的电导率值受 pH 值影响较小,说明微乳体系中能够导电的总离子浓度没有发生变化,微乳体系中微乳粒子表现为较好的耐酸、碱性。说明随着 pH 值的增大,微乳粒子间的相互作用即氢键被微乳粒子与氢氧根离子间的作用所替代,体系中游离态的氢氧根离子浓度保持稳定。但在强碱区域( $\text{pH} > 11$ ),pH 值的改变对微乳体系电导率影响很大,pH 值的微小变化,电导率迅速上升。这可能是由于强碱的加入大大增加了溶液中游离态的氢氧根离子浓度而导致体系电导率的迅速增大。

## 3 结论

实验研究了 SDS/正丁醇/正己烷/硼砂微乳体系中,pH 值对其作为毛细管电色谱运行液电渗流行为的影响,发现在 pH 值在 8.5~9.5 之间时,电渗流相对稳定,表现为  $t_{\text{EOF}}$  随着 pH 值的变化不明显。同时考察了该微乳体系中 pH 值对微乳粒子粒径和  $\zeta$  电位的影响,结果表明,pH 值在 8.5~9.5 时,微乳粒子处于定向有序的排布区,并借鉴电导率值佐证了微乳体系较好的耐酸耐碱性。本实验确定了微乳体系良

好的 pH 值范围,为毛细管电色谱分离中选用微乳体系提供了较好的 pH 值参考范围。

### 参考文献:

- [1] SHI Jie-hua(施介华), LI Ting(李 婷), ZHOU Xiao-hui(周小辉). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)[J], 2010, **38**(1):27.
- [2] ZHANG ju-hua(张菊华), CHU Jin-fang(褚金芳), ZHOU Qiao-ping(周巧萍), CAO Zuo-an(曹作安), ZHANG Yu-xi(张玉喜). Journal of Beijing Institute of Petro-Chemical Technology(北京石油化工学院学报)[J], 2004, **12**(15):19.
- [3] CUI Zheng-gang(崔正刚), YIN Fu-shan(殷福珊). Microemulsion Technology and Application(微乳化技术及应用)[M]. Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 1999, 36.
- [4] CHENG Hongying, He Baoku, Zhang Qianli, Tu Yifeng. Analytical Sciences[J], 2010, **26**:1087.
- [5] CAO Yuhua, Gong Wenjun, Li Nan, Yin Changna, Wang Yun. Anal. Bioanal. Chem. [J], 2008, **392**:1003.
- [6] SHENG Jian-wei(盛建伟), CAO Yu-hua(曹玉华). Journal of Analytical Science(分析科学学报)[J], 2010, **26**:167.
- [7] WU Di(吴 迪), ZHANG Lin(张 琳). Journal of Guizhou Normal University(Natural Sciences)(贵州师范大学学报(自然科学版))[J], 2008, **26**(2):98.
- [8] MO Chun-sheng(莫春生), TONG Yong-fen(童永芬), GAN Gui-lan(甘贵兰). Chemical Research and Application(化学研究与应用)[J], 2002, **15**(2):211.
- [9] CHU Baolin, Guo Baoyuan, Wang Zhihua, Lin Jinming. J. Sep. Sci. [J], 2008, **31**:3911.

## The Effect of pH Value on Electroosmotic Flow Behavior and Microstructures in the Sodium Dodecyl Sulfate Microemulsion Chromatography System

CHENG Hong-ying<sup>1,2</sup>, LIU Jia-hui<sup>2</sup>, YE Jin<sup>2</sup>, TU Yi-feng<sup>\*1</sup>

(1. Institute of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Dushu Lake Campus  
Suzhou University, Suzhou 215123;

2. Department of Chemistry, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009)

**Abstract:** With sodium dodecyl sulfate(SDS)/n-hexane/n-butanol/tetraborate microemulsion as running buffer in capillary electrophoresis chromatography, the variation of electroosmotic flow (EOF) in different pH conditions have been discussed with the methanol peak as the EOF in this microemulsion system. The effect of pH value on the microstructure of the microemulsion system by determining particle sizes and zeta potential of microdroplets was studied, and effect of pH value on the interaction between micro droplets was evaluated by considering the conductivity value. Results showed that  $t_{EOF}$  of microemulsion decreased as the pH increased because of the combined action of hydroxyl ionization, hydrogen bond and the electrostatic repelling force between the polar groups. The particle sizes tended to decrease as pH increased. The absolute value of zeta potential of microdroplets increased as pH increased, while a weak decrease of zeta potential was observed in the pH region of 8.5~9.5 resulting from the orderly and directional arrangement of the microdroplets. The conductivity value of microemulsion hardly changed and presented good resistance to acid and alkaline in the tested pH range.

**Keywords:** Sodium dodecyl sulfate; Electroosmotic flow; Microemulsion; Microstructure