

非离子表面活性剂浊点萃取甘草酸体系的特性

孙 晨* 赵培侠

(河南工业大学化学与化工学院 郑州 450001)

摘 要 用非离子表面活性剂 Triton X-100 和 NaCl 盐溶液在一定温度下形成的浊点体系为萃取介质,重点研究了浊点萃取甘草酸过程中凝聚相及水相的谱学性质和微观结构。结果表明,随着温度的升高,红外谱图中 O—H 的振动吸收峰和 C—O 骨架伸缩振动峰会向高波数移动,而在浊点温度时,波数变化明显。浊点体系的主体相具有粒度性质特征,吸附溶质后的凝聚相胶团粒径增大。随着甘草酸浓度的升高,胶团从 7.7 nm 增大至 20 nm 以上,有类似聚集的现象。

关键词 浊点萃取, Triton X-100, 甘草酸, 红外光谱

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2010)11-1351-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2010.90882

近年来,胶团水溶液在分离科学领域中的应用得到了越来越多的关注,特别是利用非离子表面活性剂独特的浊点现象纯化和富集样品。以胶团为媒介的浊点萃取和传统的液液萃取相比具有操作简单,低成本,不使用大量有机溶剂,对环境影响较小同时能够获得高富集倍数和萃取效率等优点。

非离子表面活性剂形成的稳定浊点体系对于开展混合物的分离纯化工作有着重要的实际应用价值。到目前为止,浊点体系已被成功地用于提取污染物、疏水蛋白以及金属离子方面^[1-6]。而其内容大多围绕萃取平衡与影响因素展开研究,有关非离子表面活性剂浊点萃取机制的研究却很少涉及。因而对于浊点温度下非离子表面活性剂的成相行为和机制研究具有重要的现实意义。进一步了解浊点萃取平衡体系中主体相的性质特点、微观结构等对萃取体系的选择和性质调控、物质在相间的分配机制的研究具有一定的指导意义。

本文在以往研究非离子表面活性剂 Triton X-100 浊点萃取分离甘草酸可行性的基础上^[7-8],进一步研究浊点体系的主体相性质,利用傅里叶变换红外光谱技术,研究一定条件下成相非离子表面活性剂在接近其浊点温度过程中不同基团的红外光谱特征峰的变化规律。同时,采用动态光散射技术(DLS)、冷冻蚀刻复型透射电子显微镜(FFTEM)对浊点体系中主体相的微观结构进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Triton X-100($C_{34}H_{62}O_{11}$, 美国 Sigma 公司);商品甘草酸(GA):纯度 95%;其它试剂均为分析纯。90-Plus 型动态光散射(DSL)仪(美国布鲁克海文仪器公司, Brookhaven Instruments);列支敦士登 Balzers BAF 400 型冷冻蚀刻复型机;荷兰 FEI 公司透射电子显微镜(TEM):TecnaiTM G² 20 TWIN, 120 kV, 分辨率 0.27 nm;中国科学院生物物理研究所检测。VECTOR 22 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Bruker 公司),分辨率为 2 cm^{-1} , 配有 DTGS(Deuterotriglycine Sulfate)检测器和 Graseby-Specac 温控系统。

1.2 浊点萃取实验

在 50 mL 离心管中,加入一定的非离子表面活性剂和盐溶液,再加入待萃取物甘草酸粉末,用蒸馏水稀释至 30 mL,摇匀,制成透明均匀的胶团水溶液。将此溶液置于恒温水浴中,加热达到浊点温度,溶

液完全分为上下两相——上面是少量的表面活性剂与被提取物的富集相,下面则是大量的含水相。以 3500 r/min 离心 15 min 后,用针头分别吸出水相和表面活性剂相待测。

2 结果与讨论

2.1 浊点萃取体系的红外光谱特征

2.1.1 凝聚相的温度依赖特征 研究证明温度的变化对非离子表面活性剂的胶团形成、胶团簇集数和直径大小以及微结构形状等较大的影响^[9-12]。但是在浊点温度附近,非离子表面活性剂水溶液谱学性质的研究比较少,推测共聚物在接近浊点温度的过程中光谱特征很可能经历了特殊的变化,需要进一步研究。

在 25 °C 时 Triton X-100 纯物质的 FTIR 光谱见图 1。光谱特征峰主要表现为 3500 cm^{-1} 附近的 O—H 伸缩振动峰,3000 ~ 2800 cm^{-1} 波数内的甲基亚甲基伸缩振动峰,1500 ~ 1600 cm^{-1} 的苯环 C=C 骨架振动峰。脂肪族醚的 C—O 伸缩振动谱带位于 1200 ~ 1000 cm^{-1} 范围内。这些特征峰中,在 1110 cm^{-1} 附近出现的振动峰较强,此谱带对非离子表面活性剂中醚氧基团与水分子的相互作用非常敏感。

在 30 ~ 80 °C 范围内,考察了 Triton X-100 浊点萃取的凝聚相在温度升高过程中其红外光谱在 2 个振动区域内的变化特征和规律性。如图 2 所示,浊点体系凝聚相的—OH 的振动吸收峰在 3435 ~ 3462 cm^{-1} , C—O 骨架伸缩振动峰出现在 1096 ~ 1103 cm^{-1} 范围内。由此可见, Triton X-100 溶于水的过程中,其中的羟基以及醚氧基团和水分子之间形成的氢键作用使纯聚合物中 3487 cm^{-1} 处的羟基峰位和 1119 cm^{-1} 处的羰基峰位向低频率整体发生了位移。

随着温度的升高,约 3435 cm^{-1} 处的峰位向高波数发生了一定的位移(图 2A)。当温度高于 70 °C 时峰频率均呈现明显增加的趋势。这一现象说明在非离子表面活性剂中亲水链的羟基封端与水分子间的相互作用成为主要影响因素。温度升高,羟基基团与水分子作用力减弱以及聚乙氧基醚链之间的相互作用增强使微观结构进一步聚集,最终发生宏观的相分离过程。因此在接近浊点温度时,非离子表面活性剂凝聚相的红外特征峰发生了明显的峰位移。

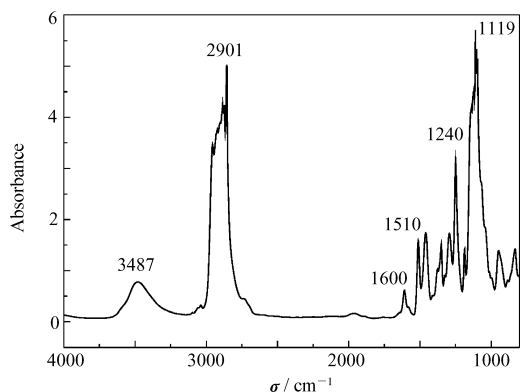


图 1 非离子表面活性剂 Triton X-100 的红外谱图
Fig. 1 FTIR spectrum of non-ionic surfactant Triton X-100

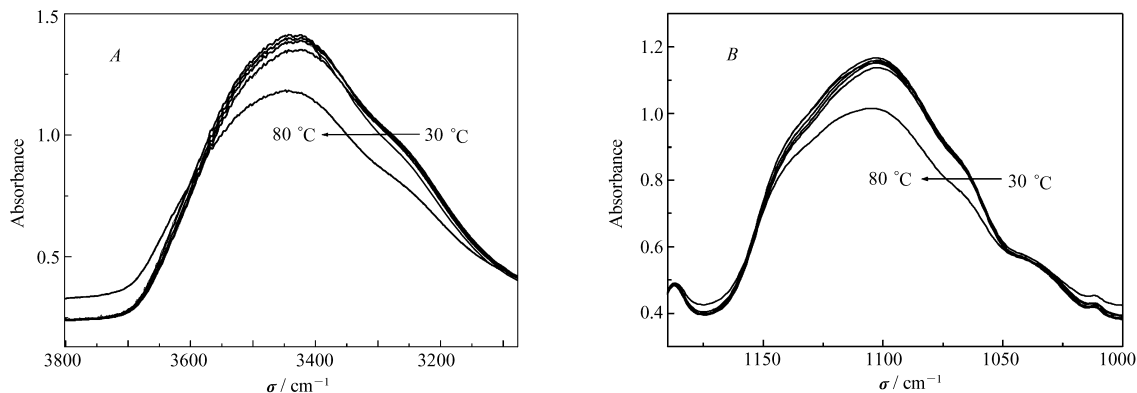


图 2 浊点体系中凝聚相的 O—H(A) 和 C—O(B) 伸缩振动峰段变温红外谱图
Fig. 2 Temperature-dependent FTIR spectra of the coacervate phase in cloud point system for O—H(A) and C—O(B) stretching vibration bands

根据温度对亲水疏水嵌段共聚物与水分子间相互作用程度的影响及规律性可知,将 1200 ~ 1000 cm^{-1} 区域去卷积光谱中强度最大的峰分为 2 个独立的子峰,一个在低频附近(约 1070 cm^{-1}),另

一个在相对较高的频率附近(约 1090 cm^{-1})^[10]。而低频附近的子峰对应的是相对亲水的聚氧乙烯基部分。非离子表面活性剂 Triton X-100 也同样可以作如下推理:随着温度的升高,当水分子与表面活性剂中的基团分子相互作用减弱时,C—O 伸缩振动谱带会大幅地向高波数移动。这主要是非离子表面活性剂中聚氧乙醚链相对亲水部分的贡献(图 2B)。

2.1.2 甘草酸在浊点萃取过程中的红外光谱变化 红外光谱对官能团的化学微环境变化敏感,可以在不破坏样品条件下研究不同分子之间的相互作用。实验中以空白的浊点体系的表面活性剂凝集相作为对比样品,考察凝聚相负载甘草酸后分子特征峰的变化。根据前面的萃取行为,负载甘草酸的胶团凝聚相代表性的红外谱图如图 3 所示。

纯净的甘草酸由于结构中的—COOH 和共轭结构,分别在 1724 和 1655 cm^{-1} 处具有 C=O 的伸缩振动峰。由于 Triton X-100 没有 C=O 的伸缩振动峰,不会在此处形成干扰。利用浊点萃取负载甘草酸后,原来 C=O 伸缩振动峰位置只有 1647 cm^{-1} 一个峰并向低波数大幅移动,明显表明—COOH 与胶团醚氧键的氢键作用使 1724 cm^{-1} 处羰基伸缩振动峰消失。

2.2 主体相的微观结构表征

在离心管内加入 5% (体积分数) 的非离子表面活性剂、氯化钠 100 g/L 以及蒸馏水配成一定体积的浊点萃取溶液体系置于恒温水浴装置中,体系平衡后依次取得凝聚相和水相样品,离心 10 min 后分离出凝聚相和水相分别采用动态激光散射和透射电子显微镜技术进行表征。

2.2.1 主体相的动态光散射 在一定的浊点温度条件下,考察了 5% (体积分数) Triton X-100 浊点体系的凝聚相和水相的动态光散射结果,其散射强度权重的主体相液滴分布情况以及有效水力直径如图 4 所示。

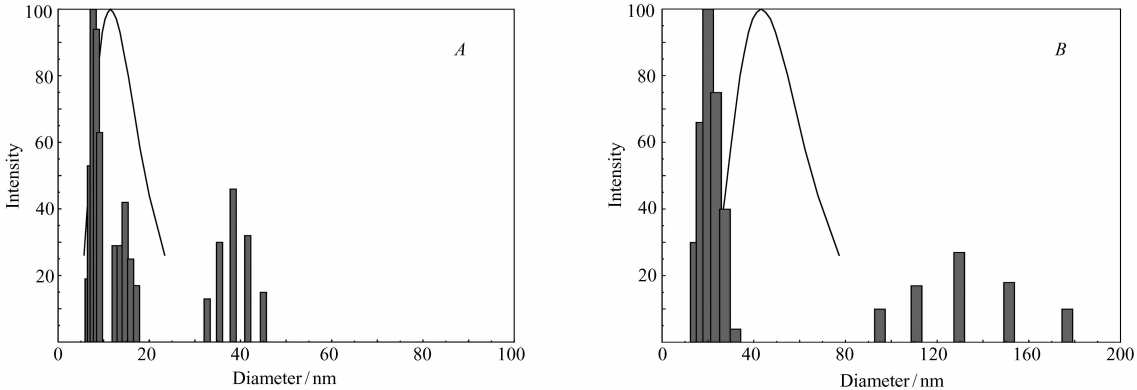


图 4 动态光散射测定凝聚相的粒径分布
Fig. 4 Particle size distributions of coacervate phase in cloud-point systems from DLS using intensity-weighted distribution: (A) $D = 11.4\text{ nm}$, (B) adding GA, $D = 42.5\text{ nm}$

结果表明,非离子表面活性剂的两相体系的凝聚相溶液中均具有粒度性质特征。从对数正态分布来看,凝聚相中胶团液滴的平均直径较小,主要集中在 10 nm 左右,属于微乳液滴的范围。凝聚相的胶团分布为单峰或双峰分布类型,但总体表现出小胶团占液滴总量的分数较大,而相对较大直径的胶团数量较少。而同样条件下,吸附溶质后的凝聚相胶团粒径会增大至几十纳米。

图 5 对比了胶团水溶液及凝聚相中负载 0.4 g/L 甘草酸的胶团粒径分布图。当胶团的水溶液中负载甘草酸后,胶团粒径从原来的 7.7 nm 增至 8.4 nm ,粒径分布也随之变宽。经浊点萃取后,凝聚相中的

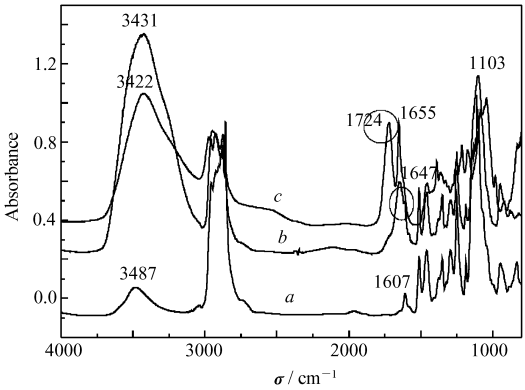


图 3 甘草酸在胶团浊点萃取前后的红外光谱
Fig. 3 Infrared spectra of GA before and after cloud point extraction
a. Triton X-100; b. GA; c. Triton C-100 + GA

胶团粒径明显增大至 20 nm 以上,并随负载甘草酸浓度的增加而增大。若认为胶团的分相机理是水化层破坏导致的疏水性增强,那么这种负载机理可推测为极性甘草酸分子与胶团外层醚氧链的结合,从图 6b 上致密而不规则的胶团结构来看,有可能存在聚合的胶团之间与聚集的甘草酸分子的吸附作用。

2.2.2 主体相的冷冻蚀刻复型透射电子显微镜

DLS 证实了浊点体系主体相均具有粒度特征,为了进一步探索非离子表面活性剂浊点体系的成相规律,可以结合冷冻蚀刻与 TEM 技术观察浊点体系中主体相的微观聚集形态。

图 6 为浊点分相前含 GA 溶质的胶团水溶液微观结构图。从其冷冻蚀刻透射电子显微镜照片中看出,主要是以大量的球形聚集体形式存在,胶团直径在 25 nm 左右,大部分溶质 GA 因其疏水作用而增溶在胶团的内核中。而浊点分相后的凝聚相中胶团的尺寸更大些,分布较疏(图 7)。这与图 5 中 DLS 的结果一致。

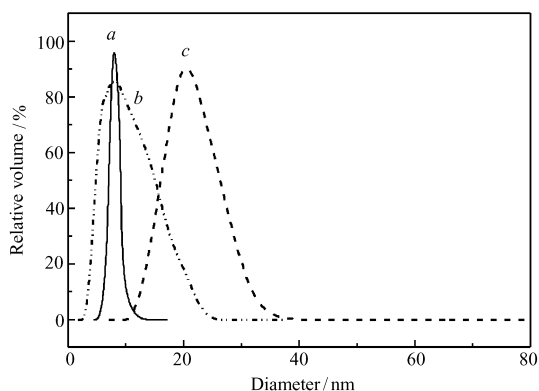
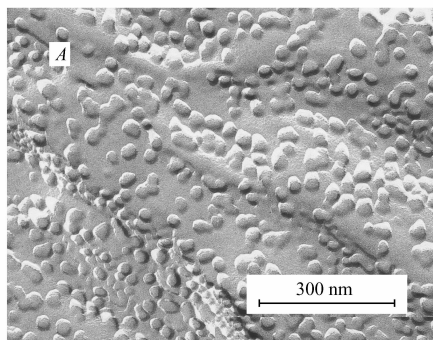


图 5 胶团水溶液与凝聚相中负载甘草酸的胶团粒径分布

Fig. 5 Size distributions of micelles

a. in aqueous solution of Triton X-100;

b. in the same solution of a with the presence of GA;

c. in the coacervate phase of b

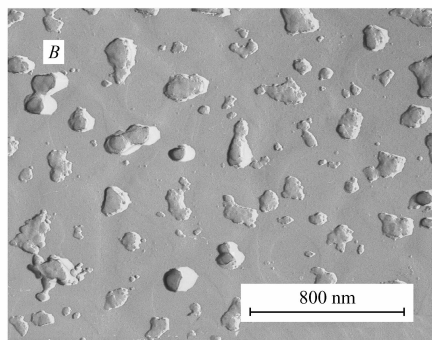


图 6 Triton X-100 萃取不同浓度甘草酸的浊点体系凝聚相冷冻蚀刻 TEM 图

Fig. 6 Triton X-100 TEM images of frozen-fractioned coacervate phase after cloud-point with different extraction concentrations of GA

A. GA 0.4 g/L; B. GA 4.0 g/L

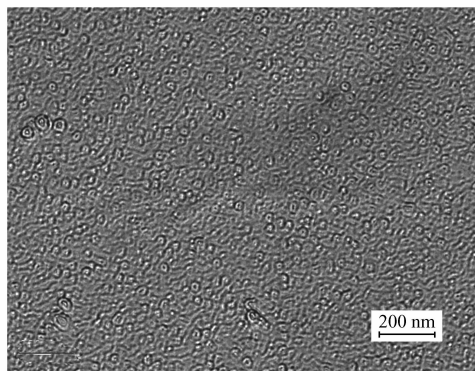


图 7 Triton X-100 浊点萃取前胶团水溶液冷冻蚀刻 TEM 图

Fig. 7 Triton X-100 TEM image of frozen-fractioned non-ionic surfactant aqueous solution before cloud-point extraction (GA 0.4 g/L)

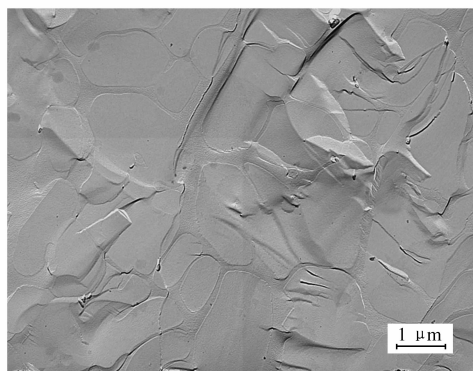


图 8 浊点体系水相冷冻蚀刻 TEM 图

Fig. 8 TEM image of frozen-fractioned aqueous-phase containing NaCl after cloud-point extraction

图 8 显示浊点体系中含无机盐水相的胶团结构。照片显示其具有典型的层状结构,且层间也存在少量的微乳液滴。微乳液滴的平均有效直径均在 400 nm 以上,分散度较大。而无机盐相非离子表面活性剂胶团的结构形态以及直径大小与其凝聚相基本一致。但由于水相中非离子表面活性剂的浓度较低,胶团之间的距离明显大于浊点体系的凝聚相。

参 考 文 献

- 1 Moreno D V, Ferrera Z S, Rodriguez J S. *J Chromatogr A*[J], 2006, **1104**:11
- 2 Zhu X H, Zhu X S, Wang B S. *J Anal At Spectrom*[J], 2006, **21**:69
- 3 Monteiro P S, Coimbra J S, Minim L A, Oliveira J A, Silva L H M. *J Chromatogr B*[J], 2008, **867**:189
- 4 Zygoura P D, Paleologos E K, Riganakos K A, Kontominas M G. *J Chromatogr A*[J], 2005, **1093**:29
- 5 Shen J C, Shao X G. *Anal Chim Acta*[J], 2006, **561**:83
- 6 Pardon-Sanz C, Halko R, Sosa-Ferrera Z, Santana-Rodriguez J J. *J Chromatogr A*[J], 2005, **1078**:13
- 7 Sun C, Xie Y C, Liu H Z. *Colloids Surf A*[J], 2007, **305**:42
- 8 Sun C, Xie Y C, Tian Q L, Liu H Z. *Sep Sci Technol*[J], 2007, **42**:1
- 9 Noolandi J, Shi A, Linse P. *Macromolecules*[J], 1996, **29**:5907
- 10 Guo C, Liu H Z, Chen J Y. *Colloid Polym Sci*[J], 1999, **277**:376
- 11 SU Yan-Lei(苏延磊). Doctoral Dissertation([博士学位论文]). Beijing(北京): Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences(中国科学院过程工程研究所), 2003
- 12 Cabana A, Ait-Kadi A, Juhasz J. *J Colloid Interf Sci*[J], 1997, **190**:307

The Cloud Point Extraction of Glycyrrhizic Acid by a Non-ionic Surfactant System

SUN Chen^{*}, ZHAO Pei-Xia

(Chemistry and Chemical Engineering, College of Henan University of Technology, Zhengzhou 450001)

Abstract The cloud point system containing Triton X-100 and NaCl at given temperatures was used as an extracting medium. A detailed study on spectral characteristics and microstructures has been carried out to investigate the process of cloud point extraction of glycyrrhizic acid(GA). The results showed that the wave numbers of H—O and C—O stretching vibration bands in the Fourier transform infrared spectra increased with increasing temperature. Near the cloud point, this change has been strengthened. Main phase bodies in cloud point system have droplet-distribution characteristics and the micelle size in coacervate phase was enlarged after adsorping more GA. Under high concentration of GA, this phenomenon was attributed to the inter cross-linking of micelles in the coacervate phase.

Keywords cloud point extraction, Triton X-100, glycyrrhizic acid, FTIR spectra