

微乳液毛细管电色谱同时分离胺及酚类化合物

赵艳芳 陈立仁* 明永飞 翟宗德 张红丽 李永民

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000, chenlr@ns.lzb.ac.cn)

(中国科学院研究生院, 北京 100039)

苯二胺、苯二酚、氨基酚等有机化合物作为反应中间体, 广泛应用于染料、香料、油脂、药物和农药的合成与生产中, 具有致癌、致畸、致敏、致突变性的潜在毒性, 又是环境污染物。人体大量吸收可致肾炎、结膜炎、皮炎、头痛、呕吐、腹泻、肝大、黄疸、蛋白尿和血溶性贫血等症状。而这些化合物在化妆品行业, 通常作为着色剂应用于一些染发剂中。根据《化妆品卫生标准》(GB791621987) 中的禁限用物质的要求, 在染发剂中苯二酚、苯二胺和氨基酚类染料都属于禁用或限用物质, 对这些禁限用物质的检测将关系到人们的身体健康。对此类染料的检测一般都采用高效液相色谱法^[1,2]和气相色谱法^[3]。毛细管电泳由于其高效、高分辨率和低样品消耗愈来愈引起人们的关注, 也成功的分离了染发剂中的某些着色中间体^[4-6]。本文以阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)组成的微乳液体系为分离介质, 分离了苯二胺、苯二酚、氨基酚等十三种化合物并获得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 Beckman P/ACE System MDQ毛细管电泳仪(美国贝克曼公司)配二极管阵列检测器, 未涂层石英毛细管(ID. 50 μm , OD. 375 μm , 河北永年光导纤维厂), 毛细管总长60cm, 有效长度50cm; Mettler Toledo 320 pH计(梅特勒-托利多仪器上海有限公司)。邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、邻苯二酚、间苯二酚、邻氨基酚、间氨基酚、4-甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯胺、 α -萘胺、乙萘酚、硼酸、硼砂、十二烷基硫酸钠(SDS)等试剂均为分析纯。所用水为二次蒸馏水。所用溶液均经0.45 μm 微孔滤膜过滤。

1.2 微乳液的制备 称取0.81g正庚烷, 0.61g正丁醇, 3.31gSDS以及89.27g 15mmol/L的硼砂-硼酸缓冲液加入到100ml容量瓶中, 超声波振荡30min至形成透明、稳定的微乳液; 并用HCl或NaOH调至所需的pH值。

1.3 实验方法 新石英毛细管依次用0.1mol/L NaOH、蒸馏水、0.1mol/L HCl、蒸馏水各冲洗20min后, 改用运行缓冲液冲洗5min, 平衡后, 以压力方式(0.2psi)阳极进样3s, 紫外检测(214nm), 运行电压为20kV, 温度为35 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 缓冲液pH值对分离的影响 缓冲液pH值对几种化合物的分离影响较大, 当pH值小于7.0时, 分离结果较差, 仅有5种物质能分开; 而当pH值升到9.0时, 仅有邻氨基酚与间苯二酚不能达到基线分离; 在pH=9.5时, 13种化合物得到了很好分离; 而pH=10时, 3,4-二甲基苯酚与3,5-二甲基苯酚峰重叠, 因此本实验选定pH9.5。

2.2 缓冲液浓度对分离的影响 随着硼砂-硼酸缓冲液浓度从10mol/L增加到50mol/L, 焦耳热随之增加, 柱效下降, 分离度降低, 峰形变差, 本实验选定15mol/L为最佳浓度。

2.3 SDS浓度对分离的影响 研究表明, 随着SDS浓度的增大, 分离度显著改善, 但由于EOF减小以及油滴表面负电荷的增多, 13种化合物的保留时间随之延长。综合考虑分析时间和分离度的影响, 故选择3.31% (w/w) 为最佳的SDS浓度。

2.5 有机改性剂对分离的影响 在pH值为9.5的硼砂-硼酸缓冲液中加入不同体积分数(5%、10%、15%)的异丙醇以考察有机改性剂对分离的影响。结果表明, 随着异丙醇体积分数的增大, 分析时间延长。当加入异丙醇体积分数为5%时氨基酚和邻苯二胺峰重叠, 3,4-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚和 α -萘胺峰也发生部分重叠; 当加入异丙醇体积分数为10%时, 间苯

二胺、对苯二胺和间氨基酚峰部分重叠，而邻氨基酚与间苯二酚的分离度增大。当增至15%时，邻氨基酚与间苯二酚的分离度更大，但3,4-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚与 α -萘胺不能达到基线分离。

2.4 电压对分离的影响 在15~25kV范围内进行电泳分离，各组分的迁移率随着电压的升高而增加，柱效提高但分离度降低。综合考虑，选用20kV作为分离电压。

2.5 温度的对分离的影响 随着温度的升高，13种化合物迁移时间缩短，在35℃下，迁移时间与分离度适中，故选定温度为35℃。

2.6 迁移时间和峰高重现性的考察 经优化后的电泳分离谱图见图1。在选定实验条件下，将标准品连续进样6次，对13种化合物的迁移时间，峰面积的相对标准偏差(RSD)均小于2.56%和4.87%。

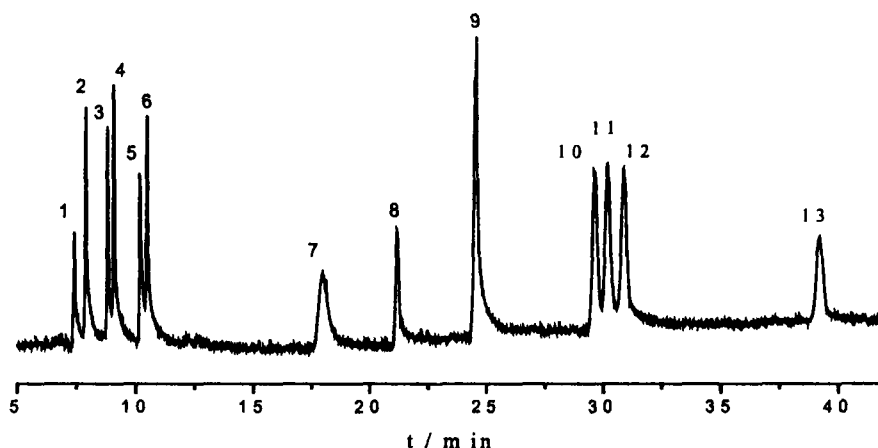


图1 13种化合物的微乳液电动色谱图

1、对苯二胺；2、间苯二胺；3、间氨基酚；4、邻苯二胺；5、邻氨基酚；6 间苯二酚；7、邻苯二酚；8、4-甲基苯酚；9、3,4-二甲基苯胺；10、3,5-二甲基苯酚；11、3,4-二甲基苯酚；12、 α -萘胺；13、乙萘酚

3 结论

微乳液电动色谱(MEEKC)可以同时分离水溶性的、脂溶性的、带电或不带电的物质，可用于多环芳烃、固醇类化合物、糖类、蛋白类以及手性药物的分离等，比胶束电动色谱(MEKC)有更广的适用范围。本文利用MEEKC成功的分离了苯二胺、苯二酚、氨基酚类等十三种化合物，讨论了pH值、SDS浓度等各种因素对分离的影响，并可为检测染发剂中的染发中间体提供一种有效的方法。

关键词：毛细管电泳，微乳液电动色谱，染发剂，分离

参考文献

1. C. Scarpi, F. Ninci, M. Centini, C. Anselmi, J. Chromatogr. A. 796(1998)319
2. H. Tokuda, Y. Kimura, S. Takano, J. Chromatogr. 367 (1986)345
3. 郑曙昭, 李荣专, 分析测试技术与仪器. 9(2003)26
4. S. Fanali, J. Chromatogr. 470 (1989) 123.
5. C. Sainthorant, Ph. Morin, M. Dreux, A. Baudry, N. Goetz, J. Chromatogr. A. 717 (1995) 167.
6. C. Lin, Y. Chen, T. Wang, J. Chromatogr. A. 837 (1999)241