

## 纳米、微米—水草酸钙和二水草酸钙对非离子表面活性剂 NP-40 的吸附差异

温小玲 甘琼枝 欧阳健明\*

(暨南大学生物矿化与结石病防治研究所,暨南大学化学系,广州 510632)

**摘要:** 为探究  $\text{CaO}_x$  结石的形成机理,测定了不同浓度 NP-40( $c_{\text{NP-40}}$ )存在下各尺寸 COM 或 COD 晶体的吸附量;采用 X 射线衍射和红外光谱研究吸附前后晶体是否发生晶相改变;采用  $\zeta$  电位仪测定吸附后晶体表面的  $\zeta$  电位随  $c_{\text{NP-40}}$  的变化。结果表明:不同尺寸 COM、COD 对 NP-40 的吸附能力大小顺序为:50 nm>100 nm>1  $\mu\text{m}$ >>3  $\mu\text{m}$ >10  $\mu\text{m}$ ;相同尺寸的晶体,COM 的吸附量大于 COD。随着  $c_{\text{NP-40}}$  增加,3  $\mu\text{m}$  和 10  $\mu\text{m}$  的 COM、COD 晶体的吸附曲线为 S 型,而 50 nm、100 nm、1  $\mu\text{m}$  的 COM、COD 晶体的吸附曲线为直线型。加入 NP-40 后, $\zeta$  电位绝对值与各晶体的吸附密度成正相关。提出了草酸钙晶体吸附 NP-40 的分子模型。晶体尺寸越小,对 NP-40 的吸附量越大。非离子表面活性剂虽然自身不带电荷,但吸附到 COM、COD 晶体表面后可以通过位阻斥力来增加晶体悬浮液的稳定性,有利于抑制草酸钙结石的形成。

**关键词:** 草酸钙;晶体尺寸;非离子表面活性剂;表面吸附;吸附模型

中图分类号: R69; R329; O614.23+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)10-2021-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.266

## Adsorption of Nonionic Surfactant NP-40 on Micron/Nano Calcium Oxalate Monohydrate and Dihydrate Crystals

WEN Xiao-Ling GAN Qiong-Zhi OUYANG Jian-Ming\*

(Institute of Biomineralization and Lithiasis Research, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

**Abstract:** In order to study the formation mechanism of calcium oxalate ( $\text{CaO}_x$ ) stones, the adsorption amount of COD and COM with different sizes to NP-40 was detected by UV-Vis spectroscopy. Crystal phase transformation before and after adsorption was analyzed by XRD and FT-IR.  $\zeta$  potential of crystals after the adsorption of various concentration of NP-40 ( $c_{\text{NP-40}}$ ) was measured by  $\zeta$  potential analyzer. The adsorption capacity of COM and COD with different size to NP-40 was: 50 nm>100 nm>1  $\mu\text{m}$ >>3  $\mu\text{m}$ >10  $\mu\text{m}$ . The adsorption quantity of COM was greater than COD of the same size. The adsorption curves of COM and COD with size of 3  $\mu\text{m}$  and 10  $\mu\text{m}$  are S-type, while the curves of COM and COD with size of 50 nm, 100 nm and 1  $\mu\text{m}$  were linear-type. The absolute values of  $\zeta$  potential of crystals were positively related to the adsorption density to NP-40. The molecular model of NP-40 adsorbed on  $\text{CaO}_x$  crystals was proposed in this study. The smaller the crystal size is, the greater the adsorption amount of  $\text{CaO}_x$  crystals to NP-40 possess. Although nonionic surfactant itself is uncharged, it can be adsorbed onto COM and COD crystals and increase the stability of crystals suspension by steric hindrance, which is conducive to inhibiting the formation of  $\text{CaO}_x$  stones.

**Key words:** calcium oxalate; crystal size; nonionic surfactant; surface adsorption; adsorption model

收稿日期:2015-03-24。收修改稿日期:2015-08-26。

国家自然科学基金(No.21371077)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: toyjm@jnu.edu.cn

## 0 前言

泌尿系结石已经成为威胁人类健康的一种常见病和多发病,目前还没有十分有效的预防方法,80%以上的尿结石患者病因不清<sup>[1-2]</sup>。导致尿石形成的主要因素包括尿液中成石物质的过饱和、晶体成核、聚集和生长,抑制剂减少或促进剂增多以及肾小管上皮细胞的受损。尿液组分和尿微晶性质与结石的形成密切相关<sup>[3-4]</sup>。研究表明,尿液中含有许多可以吸附在晶体表面的物质,虽然它们在尿液中的含量非常低,对尿石盐的过饱和度影响较小,但能改变晶体表面的荷电性质,从而改变晶体生长习性和聚集速度<sup>[5]</sup>。人体尿液中存在的蛋白质、氨基酸、胆汁盐等在处于等电点时会具有非离子表面活性剂的性质<sup>[6-7]</sup>。

草酸钙有 3 种水合物形式,即一水草酸钙(COM)、二水草酸钙(COD)和三水草酸钙(COT),其中 COM 是热力学最稳定的形式,COD 次之,COT 热力学最不稳定,在尿石中也很少见。COT 很容易在溶液中发生晶相转变;相比之下,COM 和 COD 是肾结石的主要成分<sup>[8]</sup>。

表面活性物质的类型和浓度均会影响尿石盐如草酸钙( $\text{CaO}_x$ )晶体的生长动力学过程和晶体的最终形貌。例如,阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)能影响 COM 晶体的形貌,生成蝴蝶状的 COM 晶体<sup>[9]</sup>,且随 CTAB 浓度的增加,生成的晶体尺寸会减小;而阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)不仅能影响草酸钙的形貌,还能诱导亚稳态的 COD 的形成。二辛基磺基琥珀酸钠(AOT)可以优先吸附在一水草酸钙(COM)的(101)和(010)晶面上,改变 COM 晶体的形貌,生成的 COM 晶体变得更薄、更长<sup>[10]</sup>,并能抑制或延缓 COM 晶体的生长,同时促进 COD 晶体的形成。在阴、阳离子混合表面活性剂形成的囊泡体系中制备的 COM 为十二面体和星形<sup>[11]</sup>,且比没有添加表面活性剂时的尺寸更大。

与阴离子表面活性剂相比,非离子表面活性剂乳化能力更高,且在水中不发生电离,因而具有离子型表面活性剂所不具有的某些特性,如在水中和有机溶剂中都有较好的溶解性,在溶液中稳定性高,不会影响溶液的离子强度,也不易受强电解质(如无机盐、酸、碱)的影响。因此,近年来越来越多的人研究非离子表面活性剂。Sharma 等<sup>[12]</sup>研究了非离子表面活性剂九乙二醇单十二醚( $\text{C}_{12}\text{E}_9$ )在  $\text{SiO}_2$  纳米粒子表面的吸附,加入  $\text{C}_{12}\text{E}_9$  后可以使  $\text{SiO}_2$  的团聚成为一

个可逆的过程,而  $\text{SiO}_2$  在水溶液中的团聚是不可逆的。加入非离子表面活性剂六乙二醇单十二醚( $\text{C}_{12}\text{E}_6$ )后, $\text{SiO}_2$  的稳定性也会随  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  的浓度增大而增大<sup>[13]</sup>。Paria 等<sup>[14]</sup>研究了 4 个壬基酚聚氧乙烯醚(NP)系列的非离子表面活性剂在砂上的吸附动力和吸附平衡,发现 NP 的吸附量大小与非离子表面活性剂的头部面积和乙二醇(EO)的数量有关。非离子表面活性剂 Tween 80 可以吸附在草酸钙表面,阻碍草酸钙的团聚,从而抑制草酸钙的沉积<sup>[15]</sup>。 $\text{C}_{16}\text{E}_8$  能聚集草酸根离子,从而促进 COM 的成核和初期生长,当晶体生长到临界大小,由于表面活性剂的吸附,进一步的生长会减缓<sup>[9]</sup>。可见,非离子表面活性剂与尿液中微晶的吸附有可能影响尿结石的形成。

我们的前期研究<sup>[16-17]</sup>表明,尿液中既存在微米级的晶体,也存在纳米级的晶体。由于晶体尺寸的不同会导致晶体比表面积、表面能和  $\zeta$  电位等存在差异,因而影响其与尿液中存在的各种物质(如蛋白质、葡胺聚糖等大分子和表面活性剂等小分子)的吸附能力,使得尿微晶的生长、聚集及其与肾上皮细胞的粘附受到影响,并最终影响结石的形成。但目前已有的报道主要是针对微米级的草酸钙晶体,对纳米尺寸草酸钙晶体的吸附研究未见报道。此外,各尺寸草酸钙晶体与非离子表面活性剂的作用存在怎样的差异还不清楚。基于此,本文选取纳米、微米 COM 和 COD 为研究对象,研究了 NP-40 对不同尺寸 COM、COD 的吸附特性。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

壬基酚聚氧乙烯醚(NP-40, Aladdin 公司)为分析纯试剂,氯化钙( $\text{CaCl}_2$ )、草酸钾( $\text{K}_2\text{O}_x$ )、碘化钾(KI)、柠檬酸三钠( $\text{Na}_3\text{cit}$ )、硫酸镁( $\text{MgSO}_4$ )和氯化钾(KCl)等均为分析纯试剂。试验用水均为二次蒸馏水。

Varian Cary 500 型紫外可见分光光度计(美国 Varian 公司)。Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)。Zetasizer Nano-ZS 型纳米粒度-Zeta 电位分析仪(英国 Malvern 公司)。D/max2400X 射线粉末衍射仪(日本理学)。

### 1.2 不同尺寸 COM、COD 晶体的合成、表征

通过改变反应物浓度、反应温度、搅拌速度、滴加方式和溶剂,可以控制 COM 和 COD 的尺寸。例如,反应物浓度越大,反应温度越低,搅拌速度越快,生成的晶体尺寸越小。具体制备过程如下。

COM 晶体: 不同尺寸的 COM 晶体由  $\text{CaCl}_2$  溶液与  $\text{K}_2\text{O}_x$  溶液直接反应获得。以无水乙醇-水混合溶液( $V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{乙醇}}=1:1$ )为溶剂,将浓度均为  $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{K}_2\text{O}_x$  溶液各 50 mL 在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  快速混合,高速搅拌( $1\,250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ )反应 6 min 后离心,产物用无水乙醇超声洗 2 次,抽滤,干燥,得到尺寸 50 nm 的 COM 晶体。以水为溶剂,改变反应物浓度为  $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,得到尺寸 100 nm 的 COM 晶体。改变反应物浓度为  $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,升高温度至  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,得到尺寸  $1\text{ }\mu\text{m}$  的 COM 晶体。降低反应物浓度至  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,升高温度至  $75\text{ }^\circ\text{C}$ ,混合方式改为逐滴滴加,得到尺寸  $3\text{ }\mu\text{m}$  的 COM 晶体。COM- $10\text{ }\mu\text{m}$  制备方法同 COM- $3\text{ }\mu\text{m}$ ,仅减慢滴加速度和搅拌速度。晶体后处理方法均同 50 nm 的 COM 晶体。

COD 晶体: 不同尺寸 COD 晶体的制备需要加入  $\text{pH}=6.8$  的缓冲溶液,其组成为: $19.26 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_3\text{cit}$ 、 $23.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgSO}_4$  和  $12.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 。将  $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{CaCl}_2$  溶液 12 mL 加入 188 mL 缓冲溶液( $\text{pH}=6.8$ )中,在  $5\text{ }^\circ\text{C}$ 、快速搅拌( $1\,250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ )下直接倒入 50 mL  $5\text{ }^\circ\text{C}$  的  $250 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{O}_x$  溶液,反应 5 min 后离心,二次水洗 2 次,无水乙醇洗 2 次,抽滤,干燥,得到尺寸 50 nm 的 COD 晶体。COD-100 nm 的制备方法同 COD-50 nm,仅将反应温度由  $5\text{ }^\circ\text{C}$  增加到  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。将  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{K}_2\text{O}_x$  的浓度分别降低至  $14.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $3.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,反应温度降低至  $5\text{ }^\circ\text{C}$ ,搅拌速度降低至  $500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,得到尺寸  $1\text{ }\mu\text{m}$  的 COD 晶体。COD- $3\text{ }\mu\text{m}$  的制备方法同 COD- $1\text{ }\mu\text{m}$ ,仅将反应温度及陈化温度由  $5\text{ }^\circ\text{C}$  增加至  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。COD- $10\text{ }\mu\text{m}$  的制备方法同 COD- $1\text{ }\mu\text{m}$ ,但反应物最终浓度为  $c_{\text{CaCl}_2}=12.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , $c_{\text{K}_2\text{O}_x}=6.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,反应温度为  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

X 射线粉末衍射(XRD)和红外光谱(FIR)表明合成的晶体为纯的目标产物。采用 Image Pro Plus 5.02 图像软件(Media Cybernetics, USA)分析晶体的数量和尺寸,得出各晶体的平均尺寸分别为 50 nm、200 nm、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $3\text{ }\mu\text{m}$  和  $10\text{ }\mu\text{m}$ 。为了方便起见,我们采用上述整数表示。

各晶体的比表面( $S_{\text{BET}}$ )和孔径测定在全自动比表面积及孔隙度分析仪 (Tristar 3000, Micromeritics, USA)上进行,以  $\text{He}$  作为载气, $\text{N}_2$  为被吸附气体。仪器自动对数据进行 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)方法处理,得到晶体的孔容、孔径和比表面积。

### 1.3 NP-40 吸附实验

用移液管移取不同体积的 NP-40 溶液于 100 mL 的容量瓶,加入二次蒸馏水定容,配置成起始浓度( $C_0$ )分别为 0、30、60、90、120、150、180、210、250、300、350、400、450  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NP-40 标准溶液。准确称取 13 份 50 mg 的 COM 和 13 份 50 mg 的 COD 分别置于 26 个 25 mL 的烧杯中,分别加入上述 NP-40 标准溶液 15 mL。超声 10 min 使晶体完全分散后,放入  $37\text{ }^\circ\text{C}$  恒温干燥箱中,吸附 24 h 后取出离心,取上清液测定剩余的 NP-40 浓度  $c_{\text{eq}}$ ,同时测量悬浮液的  $\zeta$  电位。根据公式  $Q_{\text{ads}}=\frac{V(c_0-c_{\text{eq}})}{m}$  计算出

晶体对 NP-40 的吸附量  $Q_{\text{ads}}$ 。以  $c_0$  为横坐标, $Q_{\text{ads}}$  为纵坐标绘制吸附等温线。NP-40 的浓度( $c_{\text{NP-40}}$ )测定参照文献<sup>[18]</sup>,其标准曲线线性方程为  $y=0.007\,2x-0.010\,4$ , $R^2=0.998\,5$ 。

### 1.4 吸附前后晶体的 XRD 和 FTIR 表征

尺寸 50 nm、100 nm、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $3\text{ }\mu\text{m}$  和  $10\text{ }\mu\text{m}$  的 COM、COD 晶体与 NP-40 吸附 24 h 后,将各悬浮液离心,去除上清液,晶体涂抹在洁净的石英片上,放入  $55\text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中,干燥后进行 XRD 和 FTIR 测试。

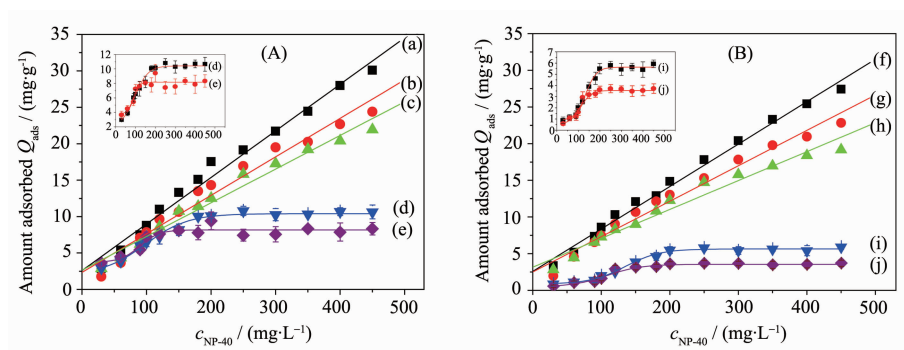
### 1.5 草酸钙晶体的稳定性实验

称取 5 mg 的 COM 或 COD 晶体于 2 个 25 mL 的烧杯中,分别加入浓度为 0 和  $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NP-40 溶液,超声 10 min 至完全分散。用 UV-Vis 分光光度计在波长 620 nm 处测定 COM、COD 悬浊液在静置不同时间后的光密度( $A_t$ )。并参照文献<sup>[19-20]</sup>中聚集系数的计算方法,将静置时间  $t$  的光密度( $A_t$ )与静置前( $t=0$ )的光密度( $A_0$ )的差值称为沉降系数(SC),即:  $\text{SC}=(A_0-A_t)\times 100$ ,式中 100 是为了使 SC 由小数转化为整数,SC 越大表示悬浊液中晶体的沉降程度越大。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同尺寸 COM 对 NP-40 的吸附曲线

图 1A 为不同尺寸 COM 晶体对 NP-40 的吸附曲线,出现 2 种情况:对于 3 种尺寸较小的 COM 晶体,即 COM-50 nm、COM-100 nm 和 COM- $1\text{ }\mu\text{m}$  晶体,其对 NP-40 的吸附量随  $c_{\text{NP-40}}$  的增加几乎呈直线增加(图 1a-1c);而对于 2 种大尺寸 COM,即 COM- $3\text{ }\mu\text{m}$  和 COM- $10\text{ }\mu\text{m}$ ,其吸附曲线为 S 型(图 1d, 1e),且其吸附量小于 3 个小尺寸的 COM。各尺寸 COM 对 NP-40 的吸附能力为:50 nm>100 nm>1



(A) COM crystals; (B) COD crystals; (a,f) 50 nm; (b,g) 100 nm; (c,h) 1  $\mu\text{m}$ ; (d,i) 3  $\mu\text{m}$ ; (e,j) 10  $\mu\text{m}$

图 1 不同尺寸 COM、COD 晶体的吸附量随 NP-40 浓度的变化

Fig.1 Absorption amount change of various sizes of COM and COD crystals with the concentration of NP-40

$\mu\text{m} \gg 3 \mu\text{m} > 10 \mu\text{m}$ 。

(1) COM-3  $\mu\text{m}$  和 COM-10  $\mu\text{m}$  对 NP-40 的吸附曲线为 S 型吸附曲线,可大致分为 3 个阶段:

在浓度较低的阶段 1,即在  $c_{\text{NP-40}} < 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,晶体表面的吸附量随  $c_{\text{NP-40}}$  增加而缓慢增加。此时主要是由范德华力 (归因于非离子表面活性剂的高极性和高的分子质量)产生的单层吸附,此时 NP-40 分子间无相互作用。在阶段 1 开始时,COM 晶体表面吸附的 NP-40 分子很少(图 2a);而阶段 1 完成时,晶体表面基本被平躺的 NP-40 分子铺满(图 2b)。阶段 1 基本不涉及表面活性剂的性质和晶体表面的性质。

在阶段 2 中,即  $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < c_{\text{NP-40}} < 180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,吸附量迅速增加(见图 1A 中插图)。在阶段 2 刚开始时,NP-40 分子的亲水基团与 COM 表面有很强的吸引力,使得疏水烷基链慢慢翘向上面(图 2c);随着  $c_{\text{NP-40}}$  增加,被吸附的 NP-40 分子中的烷基链逐渐聚集在一起(图 2d),但亲水基仍平躺于界面上,分子紧密有序排列。当  $c_{\text{NP-40}}$  继续增加时,新增的 NP-40 分子烷基链会与已经吸附在晶体表面的 NP-40 分子外露的烷基链相互作用,形成双分子层(图 2e),或 NP-40 分子通过聚集优化表面的总曲率,来减小表面活性剂极性链间的空间排斥,形成胶束(图 2f)。

阶段 3 中,即  $c_{\text{NP-40}} > 180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,吸附量达到

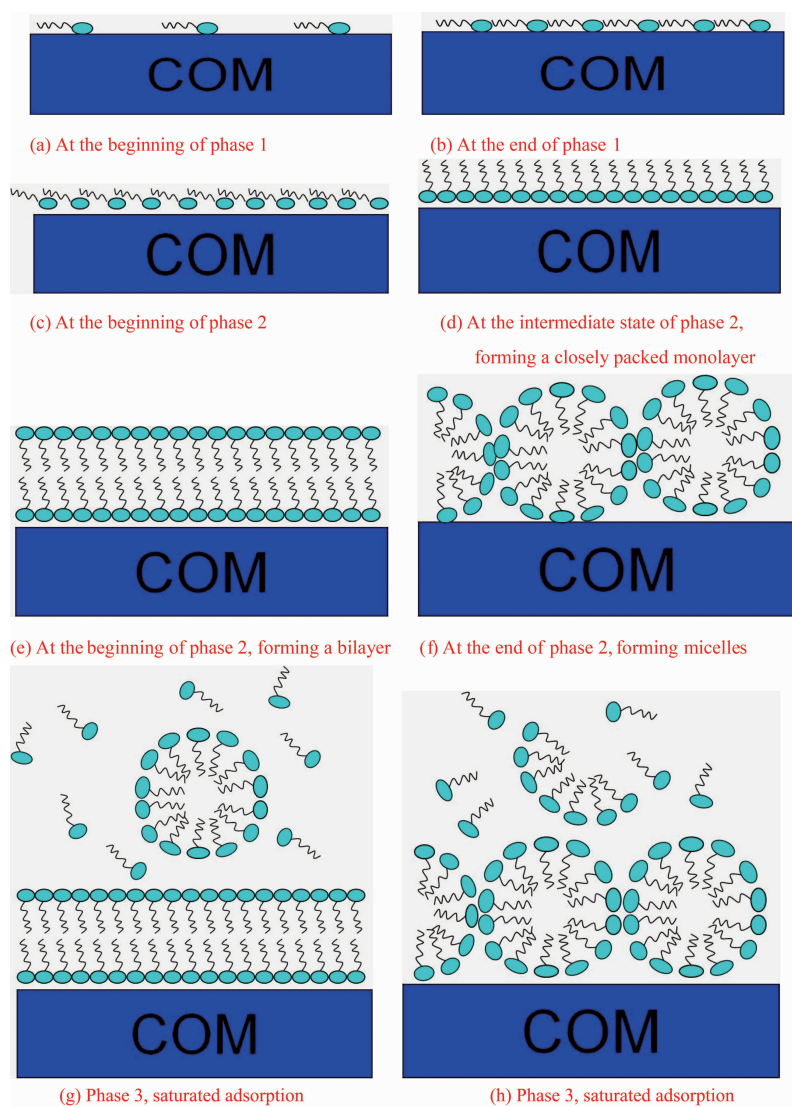
表 1 不同尺寸 COM 和 COD 的比表面积以及对 NP-40 的最大吸附量和吸附密度

Table 1 Specific surface area of COM and COD with different sizes as well as the maximum adsorption quantity and adsorption density of NP-40

| Sample               | Specific surface area<br>$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | Maximum adsorption quantity<br>$Q_{\text{max}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | Adsorption density<br>$\Gamma^* / (\text{N} \cdot \text{nm}^{-2})$ |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| COM-50 nm            | 26                                                                           | 30.1                                                                              | 1.12                                                               |
| COM-100 nm           | 15                                                                           | 24.4                                                                              | 1.57                                                               |
| COM-1 $\mu\text{m}$  | 14                                                                           | 21.9                                                                              | 1.62                                                               |
| COM-3 $\mu\text{m}$  | 2                                                                            | 9.65                                                                              | 6.24                                                               |
| COM-10 $\mu\text{m}$ | 1                                                                            | 8.34                                                                              | 9.81                                                               |
| COD-50 nm            | 41                                                                           | 27.42                                                                             | 0.66                                                               |
| COD-100 nm           | 21                                                                           | 22.83                                                                             | 1.04                                                               |
| COD-1 $\mu\text{m}$  | 9                                                                            | 19.19                                                                             | 2.05                                                               |
| COD-3 $\mu\text{m}$  | 1                                                                            | 5.93                                                                              | 4.26                                                               |
| COD-10 $\mu\text{m}$ | 1                                                                            | 3.72                                                                              | 4.54                                                               |

\* Adsorption density  $\Gamma$  ( $\text{N} \cdot \text{nm}^{-2}$ ) is the number of NP-40 molecules adsorbed on per square nanometer<sup>[22]</sup>. The calculation formula is:  $\Gamma = \frac{Q_{\text{max}} \cdot N_A}{S_{\text{BET}} \cdot M_{\text{NP-40}}}$ , where  $Q_{\text{max}}$  is the adsorption quantity of crystal in  $c_{\text{NP-40}} = 450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $N_A$  is Avogadro constant ( $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ );  $S_{\text{BET}}$  is the specific surface area of crystal;  $M_{\text{NP-40}}$  is the molar mass of NP-40 ( $616.82 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )





(a, b) Phase 1:  $c_{\text{NP-40}} < 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , monolayer adsorption; (c, d, e, f) Phase 2:  $60 < c_{\text{NP-40}} < 180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the alkyl chain upturned and bilayer or micelle formed; (g, h) Phase 3:  $c_{\text{NP-40}} > 180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , saturated adsorption

图 2 NP-40 分子吸附在 COM-3  $\mu\text{m}$  或 COM-10  $\mu\text{m}$  晶体表面的结构示意图

Fig.2 Structural diagrams of NP-40 molecules adsorbed on surface of COM-3  $\mu\text{m}$  or COM-10  $\mu\text{m}$

饱和和稳定阶段。此时,随着非离子表面活性剂浓度的增加,溶液中会继续形成胶束或半胶束,但不会吸附在晶体表面(图 2g)。

(2) COM-50 nm、COM-100 nm 和 COM-1  $\mu\text{m}$  对 NP-40 的吸附曲线为直线型

一般而言,当非离子表面活性剂通过亲水基吸附在固体表面,其吸附曲线为 S 型;而当其通过疏水基吸附在固体表面时,吸附曲线为 Langmuir 型,即 L 型。虽然 3 和 10  $\mu\text{m}$  的 COM 晶体与 NP-40 的吸附曲线属于 S 型归因于 NP-40 的亲水基与 COM 吸附,但 3 个小尺寸 COM 晶体 (50 nm、100 nm 和 1  $\mu\text{m}$ ) 与 NP-40 的吸附曲线为直线型却并不是因为

NP-40 通过疏水基吸附在晶体表面,而是归因于小尺寸晶体的吸附能力很强,在本实验的 NP-40 浓度范围内 ( $< 450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),吸附还没有达到饱和所致。

随着晶体尺寸的不断减小,其比表面积显著增加(表 1),吸附位点增加,晶体表面能及表面结合能都迅速增大,因此对表面活性剂的吸附量显著增加。此外,晶体尺寸越小,处在表面的原子数越多,这些表面原子周围缺少相邻的原子,有许多悬空键,具有不饱和性质,易与其它原子相结合而稳定下来,故具有很大的化学活性。例如当粒径尺寸为 1 nm 时,其表面原子数可达到总原子数的 99%<sup>[21]</sup>。因此,在最大实验浓度  $c_{\text{NP-40}} = 450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,3 个小尺寸 COM 晶

体的吸附仍然没有达到平衡状态(即它们还可以进一步吸附 NP-40)。从表 1 中各尺寸 COM 晶体的吸附密度亦可以看出,在最大浓度  $c_{\text{NP-40}}=450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,3 个小尺寸 COM 的吸附密度( $1.12 \sim 1.62 \text{ N} \cdot \text{nm}^{-2}$ )远小于 2 个大尺寸的 COM 晶体( $6.24 \sim 9.81 \text{ N} \cdot \text{nm}^{-2}$ ),这也间接说明了小尺寸 COM 晶体在  $c_{\text{NP-40}}=450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时还未达到饱和。

## 2.2 不同尺寸 COD 对 NP-40 的吸附曲线

不同尺寸 COD 晶体与 NP-40 的吸附曲线(图 1B)与 COM 晶体的相似。对于 3 种小尺寸晶体(COD-50 nm、COD-100 nm 和 COD-1  $\mu\text{m}$ ),其吸附曲线亦为直线型,且在  $c_{\text{NP-40}}=450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时均未达到吸附饱和。而对于 2 种大尺寸晶体(COD-3  $\mu\text{m}$ 、COD-10  $\mu\text{m}$ ),其吸附曲线为 S 型,且吸附量均小于 3 个小尺寸的 COD,归因于其比表面积小于 3 个小尺寸的 COD 所致(表 1)。各尺寸 COD 对 NP-40 的吸附能力为:50 nm>100 nm>1  $\mu\text{m}$ >>3  $\mu\text{m}$ >10  $\mu\text{m}$ 。

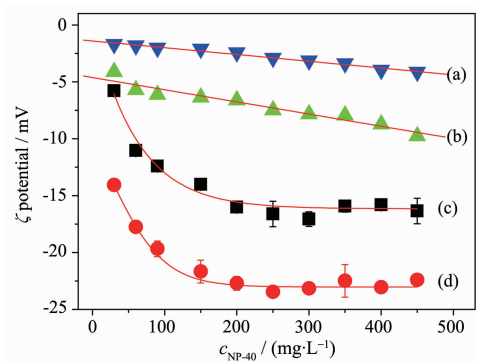
## 2.3 吸附 NP-40 后 COM 和 COD 晶体的 $\zeta$ 电位变化

为了表征各尺寸 COM 和 COD 吸附 NP-40 后晶体表面的电荷变化,测定了他们的  $\zeta$  电位。根据各尺寸晶体的吸附曲线类型(图 1),分别选取 50 nm 和 3  $\mu\text{m}$  的 COM、COD 作为代表,其结果如图 3 所示。可以看出, $\zeta$  电位随  $c_{\text{NP-40}}$  变化呈现 2 种不同情况:

对于微米级的 COM-3  $\mu\text{m}$  和 COD-3  $\mu\text{m}$  晶体,在浓度较低时,其  $\zeta$  电位绝对值随着  $c_{\text{NP-40}}$  增加而迅速增加,并在  $c_{\text{NP-40}}=180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时达到最大。这是因为大尺寸 COM 晶体对 NP-40 的吸附量先随着  $c_{\text{NP-40}}$  增加而增加,然后达到了吸附饱和。可见,悬浮液中晶体  $\zeta$  电位的变化情况与晶体对 NP-40 吸附量的变化趋势(图 1)基本一致,这也进一步验证了晶体对于 NP-40 的吸附。

对于纳米级的 COM-50 nm 和 COD-50 nm 晶体,随着  $c_{\text{NP-40}}$  不断增加,其  $\zeta$  电位均不断缓慢变负,因为纳米晶体对 NP-40 的吸附量随  $c_{\text{NP-40}}$  的增大而不断增大(图 1)。

加入中性 NP-40 后, $\zeta$  电位变化本应不大,但是  $\zeta$  电位绝对值随  $c_{\text{NP-40}}$  增大而增大,说明吸附在 COM、COD 表面的 NP-40 提供了足够的空间稳定性来保持 COM、COD 悬浮液的稳定,这是因为 NP-40 醚键的氧原子(-O-)可与草酸钙表面的钙离子形成了配位键,提供位阻斥力,从而改变  $\zeta$  电位和晶体的电荷面密度所致。NP-40 结构式如图 4b 所示,其分子量为 616.82,吸附在 COM、COD 表面的 NP-40 分子占据了较大的空间,在晶体周围提供的一层空间屏障,可阻止颗粒相互团聚,使颗粒分散,增加颗粒的稳定性<sup>[23]</sup>。Katepalli 等<sup>[24]</sup>与 Han 等<sup>[25]</sup>的研究结果表明,如果吸附的非离子表面活性剂能够增加粒子的稳定性,则  $\zeta$  电位会变负<sup>[25]</sup>;若不能增加粒子的稳定性,则  $\zeta$  电位变化不大<sup>[24]</sup>。表 2 为  $c_{\text{NP-40}}=150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时 COM 和 COD 晶体的吸附密度和晶体表面  $\zeta$  电位变化值,两者呈正相关。例如,COM-3  $\mu\text{m}$  的吸附密度最大( $5.31 \text{ N} \cdot \text{nm}^{-2}$ ),NP-40 提供的位阻斥力最明显,所以  $\zeta$  电位的变化值最大。正因为相同的  $c_{\text{NP-40}}$  时微米级晶体对 NP-40 的吸附密度大于纳米级晶体,因此,在相同  $c_{\text{NP-40}}$  时,微米晶体的  $\zeta$  电位绝对值大于纳米晶体。



(a) COD-50 nm; (b) COM-50 nm; (c) COM-3  $\mu\text{m}$ ; (d) COD-3  $\mu\text{m}$

图 3 不同尺寸 COM 和 COD 晶体表面  $\zeta$  电位随 NP-40 浓度的变化

Fig.3  $\zeta$  potential change of different sizes of COM and COD crystals with concentration of NP-40

表 2 在  $c_{\text{NP-40}}=150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时微/纳米 COM 和 COD 晶体的  $\zeta$  电位和吸附密度

Table 2  $\zeta$  potential and adsorption density of micron/nano COM and COD in presence of  $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  NP-40

| Sample              | $\zeta$ in aqueous solution / mV | $\zeta$ at $c_{\text{NP-40}} / \text{mV}$ | Changed value of $\zeta / \text{mV}$ | Adsorption density / ( $\text{N} \cdot \text{nm}^{-2}$ ) |
|---------------------|----------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| COD-50 nm           | -1.68                            | -2.1                                      | 0.42                                 | 0.29                                                     |
| COM-50 nm           | -4.11                            | -6.36                                     | 2.25                                 | 0.49                                                     |
| COD-3 $\mu\text{m}$ | -16.0                            | -21.7                                     | 5.61                                 | 2.80                                                     |
| COM-3 $\mu\text{m}$ | -5.77                            | -14.0                                     | 8.23                                 | 5.31                                                     |

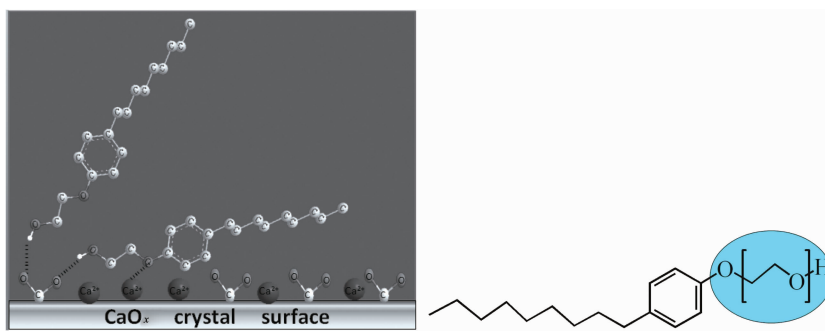
## 2.4 不同尺寸 COM、COD 晶体对 NP-40 的吸附量比较

比较图 1A 与图 1B 可以看出,在相同条件下,COD 的吸附量均小于相应的 COM 晶体。在  $c_{\text{NP-40}} = 450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时各晶体的吸附量见表 1。这一方面是因为在制备 COD 时必须加入缓冲溶液,从而引入了  $\text{Mg}^{2+}$  和柠檬酸根离子,使得 COD 表面可能吸附了少量的  $\text{Mg}^{2+}$  和柠檬酸根离子<sup>[6]</sup>。柠檬酸根含有 3 个非平面的羧基和 1 个羟基,能分别与草酸钙晶体表面的钙离子和草酸根离子形成配位键和氢键<sup>[26]</sup>,从而降低了 NP-40 与 COD 晶体表面的作用位点。另一方面是因为 COM 和 COD 的表面离子结构不一样,COD 晶面暴露大量草酸根离子和水分子<sup>[23]</sup>,增加了 COD 的亲水性,掩蔽了其表面的其他吸附。

尿液中的大分子(如蛋白质)与草酸钙晶体之间存在相互作用。疏水作用、静电作用、化学作用和氢键作用均可促进表面活性剂的吸附<sup>[27]</sup>。蛋白质分子可以通过静电作用与荷电表面结合;通过疏水作用与疏水表面结合;或通过氢键作用与亲水表面结

合<sup>[28]</sup>。Farmanesh 等<sup>[29]</sup>指出,富含酸性基团(如  $-\text{COO}^-$ )的晶体生长抑制剂通过钙桥与草酸钙晶体表面的  $\text{Ca}^{2+}$  离子连接,形成“ $(\text{COM})\text{COO}^- \cdots \cdots \text{Ca}^{2+} \cdots \cdots \text{OOC}(\text{抑制剂})$ ”,而阳离子基团(如  $-\text{NH}_3^+$ )则通过静电作用与晶体表面带负电荷的草酸根结合,形成“ $(\text{COM})\text{COO}^- \cdots \cdots \text{H}_3\text{N}(\text{抑制剂})$ ”。由于草酸钙是亲水的,而 NP-40 不带电荷,因此草酸钙与 NP-40 的吸附不可能通过疏水作用和静电作用。文献<sup>[30]</sup>报道乙氧基化表面活性剂可通过氢键吸附到二氧化硅表面,因此可以推测,NP-40 分子中的羟基可以与草酸钙表面的草酸根形成氢键(图 4),而 NP-40 中的醚键氧原子( $-\text{O}-$ )还可以与晶体表面的钙离子形成配位键,这导致了吸附 NP-40 后晶体表面的  $\zeta$  电位下降(图 3)。

由于不同尺寸的 COM 和 COD 晶体吸附 NP-40 后可以稳定晶体在尿液中的存在,这提示尿液中不带电荷的物质(如处于等电点的蛋白质、氨基酸)也可以吸附到晶体表面,通过位阻斥力来增强尿微晶的稳定性,从而抑制草酸钙结石的形成。



(Larger black spheres represent  $\text{Ca}^{2+}$ , middle gray spheres represent O, middle white spheres represent C, and small white spheres represent H). The schema showed that H-bonding interactions occurred between hydroxyl group of NP-40 and oxalate of crystal surface, while coordinative bond interactions occurred between ester oxygen atoms of NP-40 and calcium ions on crystal surface

图 4 草酸钙晶体吸附 NP-40 的分子模型(a)和 NP-40 的分子结构(b)

Fig.4 Schema of NP-40 adsorbed on calcium oxalate crystal (a) and the molecular structure of NP-40 (b)

## 2.5 NP-40 对 COM、COD 悬浮液稳定性的影响

### 2.5.1 悬浮液的沉降

图 5 为 COM 和 COD 分散在 NP-40 的水溶液后溶液光密度值随时间的变化情况。加入 NP-40 后,晶体悬浮液的沉降系数(SC)减小,表明晶体的沉降变慢,即 NP-40 能增加草酸钙晶体悬浮液的稳定性。这与晶体吸附 NP-40 后的  $\zeta$  电位变化结果(图 3)一致。晶体吸附 NP-40 后,其表面的  $\zeta$  电位绝对值增大,晶体间排斥力增大,使得晶体的沉降速度变慢。由于  $3 \mu\text{m}$  的晶体重力较大,其沉降速度大于  $50 \text{ nm}$

的晶体。从图 5 可以看出,COM- $3 \mu\text{m}$  和 COD- $3 \mu\text{m}$  在  $t=30 \text{ min}$  时就已经沉降完全,SC 亦不再改变;而 COM- $50 \text{ nm}$  和 COD- $50 \text{ nm}$  在  $t=30 \text{ min}$  时还在继续沉降,SC 绝对值继续增大。

### 2.5.2 吸附后晶体的 FTIR 谱与 XRD 图

各尺寸 COM 和 COD 晶体吸附 NP-40 后的 XRD 图和 FTIR 谱如图 6 和 7 所示。在 XRD 图中,COM 晶体(图 6A) 均检测到晶面间距  $d=0.593$ 、 $0.365$ 、 $0.296$  和  $0.235 \text{ nm}$  归属于 COM 晶体( $\bar{1}01$ )、 $(020)$ 、 $(\bar{2}02)$  和  $(130)$  晶面的衍射峰(PDF 卡号:20-

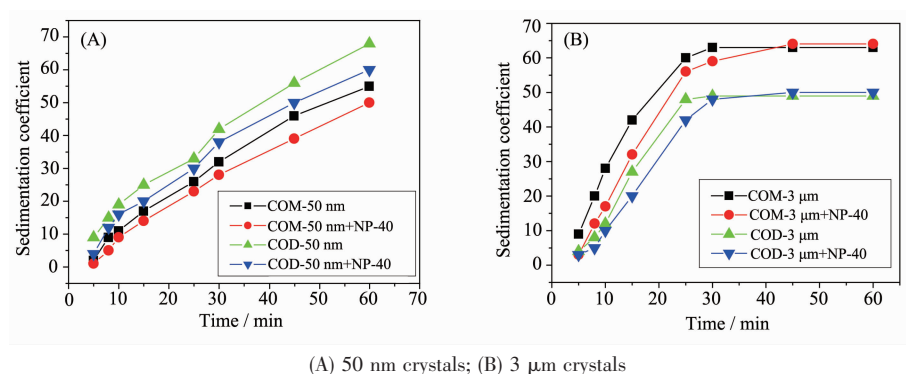
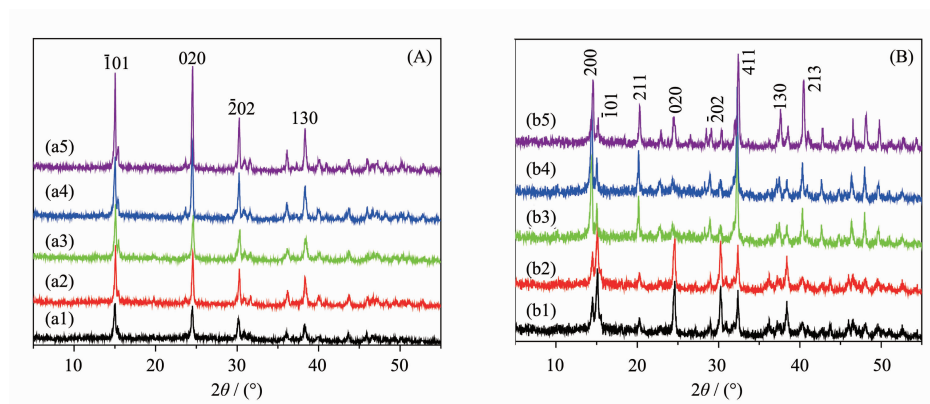


图 5 纳米、微米 COM、COD 晶体悬浊液在纯水和  $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  NP-40 溶液中放置不同时间后的沉降系数

Fig.5 Sedimentation coefficient of suspensions of nano-/ micron-sized COM and COD crystals in pure water and in presence of  $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  NP-40 after placed at different times

231)<sup>[31]</sup>。而各尺寸的 COD 晶体(图 6B)均检测到  $d=0.618, 0.442, 0.277$  和  $0.224 \text{ nm}$  依次归属于 COD 晶体(200)、(211)、(411)和(213)晶面的衍射峰(PDF 卡号: 17-541)<sup>[31]</sup>,但是在 COD 晶体中也检测到了晶面间距  $d=0.593, 0.365, 0.296$  和  $0.235 \text{ nm}$  归属于 COM 晶体

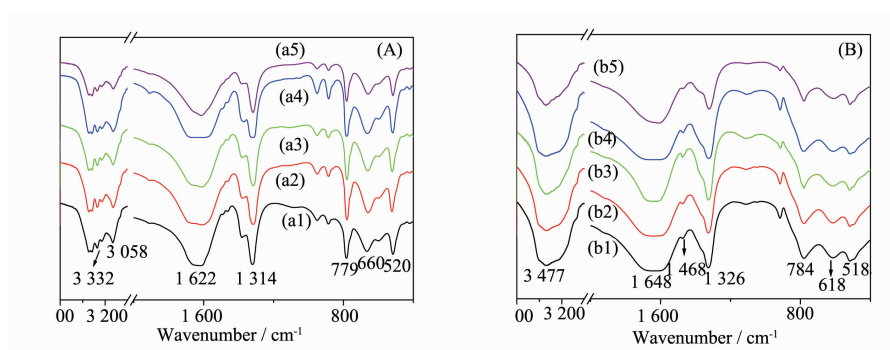
( $\bar{1}01$ )、(020)、( $\bar{2}02$ )和(130)晶面的衍射峰。说明部分 COD 晶体会转化为 COM 晶体,这主要是由于 COD 晶体不如 COM 晶体稳定,处于亚稳定状态<sup>[1]</sup>。Cody 等<sup>[32]</sup>研究表明 COD 表面单位面积内所具有的吸附位点最少,吸附能力最弱,所以抑制剂要想找到这些



(A) COM; (B) COD. (a1, b1) 50 nm; (a2, b2) 100 nm; (a3, b3)  $1 \mu\text{m}$ ; (a4, b4)  $3 \mu\text{m}$ ; (a5, b5)  $10 \mu\text{m}$ . Adsorption time: 24 h

图 6 吸附 NP-40 后不同尺寸 COM 和 COD 的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of COM and COD with different sizes after absorbed NP-40



(A) COM; (B) COD. (a1, b1) 50 nm; (a2, b2) 100 nm; (a3, b3)  $1 \mu\text{m}$ ; (a4, b4)  $3 \mu\text{m}$ ; (a5, b5)  $10 \mu\text{m}$ . Adsorption time: 24 h

图 7 不同尺寸 COM 和 COD 晶体吸附 NP-40 后的红外谱图

Fig.7 FTIR spectra of COM and COD with different sizes after absorbed NP-40



位点,必须增加抑制剂的浓度。由于 NP-40 通过氢键和配位键与 COD 的吸附位点键合,键合能力不强<sup>[27]</sup>,所以对晶相转化的抑制能力没有阴离子表面活性剂的强,会有部分 COD 转化成 COM。

在 FTIR 谱中,COM 和 COD 晶体均在  $3\,485\sim 3\,047\text{ cm}^{-1}$  处有一个宽的归属于结晶水 O-H 键的伸缩振动峰,差别在于 COM 在此区间内分裂成 5 个吸收峰,而 COD 只有一个宽的吸收峰<sup>[33]</sup>。COM 晶体中羧基( $\text{COO}^-$ )的不对称伸缩振动和对称伸缩振动分别在  $1\,622$  和  $1\,314\text{ cm}^{-1}$  附近,而 COD 晶体的分别在  $1\,648\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,326\text{ cm}^{-1}$  附近。

FTIR 谱没有检测到 NP-40 的吸收峰,归因于 NP-40 在 COM 和 COD 的吸附量很少,NP-40 的吸收峰被草酸钙的吸收峰所掩盖。例如,COM-50 nm 对 NP-40 最大吸附量( $30.1\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )也只占晶体的 3.01%,因此,红外难以检测到 NP-40 的吸收峰。

### 3 结 论

尺寸分别为 50 nm、100 nm、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $3\text{ }\mu\text{m}$  和  $10\text{ }\mu\text{m}$  的 COM 和 COD 晶体均可对非离子表面活性剂 NP-40 进行吸附。晶体尺寸越小,比表面积越大,对 NP-40 的吸附量越大。NP-40 可以通过配位键或氢键吸附到 COM、COD 晶体表面,导致  $\zeta$  电位绝对值增大,晶体悬浮液稳定性增加,沉降速度减慢,这有利于抑制草酸钙结石的形成。

#### 参考文献:

- [1] Zhao Z, Xia Y, Xue J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**,**14**(2): 450-458
- [2] Prywer J, Sadowski R R, Torzewska A. *Cryst. Growth Des.*, **2015**,**15**:1446-1451
- [3] Hussein N S, Sadiq S M, Kamaliah M D, et al. *Saudi J. Kidney Diseases Transplantation*, **2013**,**24**(3):630
- [4] Farmanesh S, Ramamoorthy S, Chung J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**(1):367-376
- [5] Hess B, Kok D J. *Kidney Stones: Mesical and Surgical Management*. Philadelphia: Lippincott-Raven Publishers, **1996**:3-32
- [6] Sikiri M, Filipovi-Vincekovi N, Babi-Ivani V, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **1999**,**212**(2):384-389
- [7] Saso L, Grippa E, Gatto M T, et al. *Int. J. Urol.*, **2001**,**8**(3): 124-127
- [8] Zhang D, Qi L, Ma J, Cheng H. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**(6): 2450-2457
- [9] Wei X, Yang J, Li Z, et al. *Colloidis Surf. A*, **2012**,**401**:107-115
- [10] Sikiri M D, Füredi-Milhofer H. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2006**,**128**:135-158
- [11] Dong R, Weng R, Dou Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2010**,**114** (6):2131-2139
- [12] Sharma K P, Aswal V K, Kumaraswamy G. *J. Phys. Chem. B*, **2010**,**114**(34):10986-10994
- [13] Thwala J M, Goodwin J W, Mills P D. *Colloids Surf. A*, **2008**, **331**(3):162-174
- [14] Paria S, Yuet P K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**,**46**(1):108-113
- [15] Berezin M B, Kustov A V, Smirnova N L, et al. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2011**,**56**(1):139-140
- [16] Gao J, Xue J F, Xu M, et al. *Int. J. Nanomed.*, **2014**,**9**:4399-4409
- [17] LIU Yi-Ming(柳一鸣), XIA Zhi-Yue(夏志月), OUYANG Jing-Ming(欧阳健明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(5):903-909
- [18] Brown D G, Jaffe P R. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**,**35**: 2022-2025
- [19] Kulaksizoglu S, Sofikerim M, Cevik C. *Int. J. Urol.*, **2007**,**14** (3):214-218
- [20] Christmas K G, Gower L B, Khan S R, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**,**256**(1):168-174
- [21] LI Quan(李泉), ZENG Guang-Fu(曾广赋), XI Shi-Quan(席时权). *Chemistry*(化学通报), **1995**(6):29-34
- [22] Fuangswasdi A, Charoensaeng A, Sabatini D A, et al. *J. Surfactants Deterg.*, **2006**,**9**(1):21-28
- [23] Tunik L, Füredi-Milhofer H, Garti N. *Langmuir*, **1998**,**14** (12):3351-3355
- [24] Katepalli H, John V T, Bose A. *Langmuir*, **2013**,**29** (23): 6790-6797
- [25] Han Z, Zhang F, Lin D, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, **42**(18):6869-6875
- [26] Qiu S R, Wierzbicki A, Salter E A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:9036-9044
- [27] Zhang R, Somasundaran P. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2006**, **123**:213-229
- [28] Shemetov A A, Nabiev I, Sukhanova A. *ACS Nano*, **2012**,**6** (6):4585-4602
- [29] Farmanesh S, Chung J, Sosa R D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**(36):12648-12657
- [30] Nevskaiia D M, Guerrero-Ru A, López-González J D. *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**,**205**(1):97-105
- [31] King M, McClure W F, Andrews L C. *International center for diffraction data: Newtown Square, PA*, **1992**.
- [32] Cody A M, Cody R D. *J. Cryst. Growth*, **1994**,**135**(1):235-245
- [33] Yao X Q, Ouyang J M, Peng H, et al. *Carbohydr. Polym.*, **2012**,**90**(7):392-398