

表面活性剂对萘在静水面挥发的影响

沈学优*,马战宇,孙俊杰,顾红波 (浙江大学环境科学系,浙江 杭州 310028)

摘要: 研究了十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十二烷基硫酸钠(SDS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和 Brij30 对萘在静水面挥发的影响规律和机理.结果表明,表面活性剂浓度大于临界胶束浓度(C_{mc})时,萘在稳态过程中的气/液分配比减小.表面活性剂单体及其单体形成的低聚物的存在,能降低萘的挥发速率,而表面活性剂胶束的形成并增加,是萘在静水面挥发速率降低的主要原因;浓度为相同 C_{mc} 倍数的表面活性剂存在时,亲水性的表面活性剂对降低萘的挥发速率的能力明显强于亲油性的表面活性剂.

关键词: 表面活性剂; 萘; 挥发

中图分类号: X131

文献标识码: A

文章编号: 1000-6923(2004)02-0196-05

Influence of surfactants on the evaporation of naphthalene from static water. SHEN Xue-you, MA Zhan-yu, SUN Jun-jie, GU Hong-bo (Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China). *China Environmental Science*, 2004,24(2): 196~200

Abstract: The influence rule and mechanism of sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS), sodium dodecyl sulfate (SDS), cetyltrimethyl ammonium bromide (CTMAB) and Brij30 on the evaporation of naphthalene from static water was studied. The gas/liquid distribution rate of naphthalene in stable process decreased, when the surfactant concentration was above critical micelle concentration (C_{mc}). The evaporative loss velocity of naphthalene decreased owing to the surfactant monomers and dimers or trimers which aggregated by monomers. While the main reason for the decrease of evaporative velocity of naphthalene from static water was the formation and increase of the surfactant micelle. The ability of hydrophilic surfactants on diminishing the evaporative velocity of naphthalene was stronger markedly than that of lipophilic surfactants, when the surfactants had concentrations of same C_{mc} multiple.

Key words: surfactant; naphthalene; evaporation

挥发是污染物在环境中跨介质迁移的重要过程.近水面空气扰动、大气压、温湿度和共存物质等诸多因素均影响污染物在水/气界面的挥发行为及其挥发模型的建立^[1].水中营养盐、难挥发有机物等共存物质的浓度、成分可变性大,对水中污染物的挥发影响复杂.随着水体中表面活性剂不断汇入,研究其对水中污染物挥发的影响,对正确预测污染物在环境中的归趋具有重要意义.已有的研究表明,表面活性剂的存在能降低溶液的表面张力,其胶束对疏水性有机物(HOCs)包括一些低分子量的挥发性有机物(VOCs)有显著的“增溶”^[2-4]和“增流”^[5,6]作用.而表面活性剂的这些特性对 HOCs 在水-气介面的挥发是否有影响,其规律如何,目前研究较少.

多环芳烃(PAHs)是一类具有致癌作用的污染物,其在环境中的迁移和分布倍受关注.作者以

萘为目标化合物,研究了不同浓度的阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十二烷基硫酸钠(SDS)、阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和非离子表面活性剂 Brij30 存在下,萘在静水面的挥发行为.试图在无动力因素的理想条件下,探明表面活性剂对萘在水面挥发的影响规律及机理.

1 实验部分

1.1 试剂与药品

SDS,化学纯(日本进口分装);SDBS,分析纯(日本);CTMAB,分析纯;Brij30,分析纯(美国);萘,

收稿日期: 2003-06-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20277032); 浙江省自然科学基金资助项目(GJ0202)

* 责任作者, 教授, shenxueyou@cers.zju.edu.cn

分析纯(经重结晶提纯).表面活性剂的 C_{mc} 值为 SDBS 522mg/L^[7], SDS 1455mg/L^[2], CTMAB 335.3mg/L^[8], Brij30, 15mg/L^[9].

1.2 仪器与装置

DHZ-D 冷冻恒温振荡器(江苏太仓);UV-2401 PC 紫外分光光度计(日本岛津);WHM5 温湿度表(天津);KQ-100 超声清洗器(江苏昆山).

实验装置如图 1 所示.DHZ-D 冷冻恒温振荡器作控温设备(容量 85cm×60cm×55cm),内设上下开口的有机玻璃罩,保证内环境的静风状态,温湿度仪记录内环境的湿度变化.挥发容器是特制的平底圆口玻璃容器(高 6.2cm,内径 5.6cm).

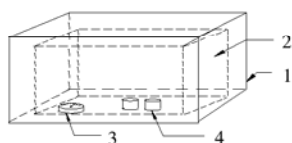


图 1 挥发实验装置

Fig.1 Experimental apparatus of evaporation

1.控温箱 2.有机玻璃罩 3.温湿度仪 4.挥发容器

1.3 实验方法

1.3.1 表面活性剂对萘的增溶曲线 在容量约为 8mL 的离心管中加入 5mL 一系列浓度的表面活性剂溶液和稍过量的固体萘,将管口封紧,在 25±0.5℃ 和 150r/min 条件下,振荡 48h,4000r/min,离心 20min.准确移取一定量上清液于 10mL 比色管中,定容,用紫外分光光度计测定吸光度,扣除表面活性剂的空白,计算萘的表观溶解度.测定条件: pH 值 6.6~7.3,1cm 比色皿,测定波长为 276nm,检测限为 8×10⁻³ g/mL.

1.3.2 萘的等温挥发速率曲线 称取 0.0115g 萘于 500mL 容量瓶中,用密封膜封紧后超声溶解,配成 100mL 含不同浓度表面活性剂的混合液于挥发容器中,萘的初始浓度为 18.5mg/L.在 25℃,一定湿度条件下,用紫外分光光度计,每隔 20min 直接快速地测定溶液中萘的浓度,扣除表面活性剂空白,计算溶液中萘的残留浓度.测定条件同上,

每组实验至少重复 3 次.

实验表明,挥发容器的容器误差小于 0.01%;不同浓度的表面活性剂对水的挥发影响小于 0.1%(含容器误差).因为 UV 直接测定,故将测定液缓缓倒回母液,避免体积差引起挥发速率的变化;测定前后萘的损失分析表明,该过程引起萘的浓度变化低于检测限.因此在本实验中,不计这 3 个因子的影响.

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂对萘的增溶作用

试验了表面活性剂 SDS、SDBS、CTMAB 和 Brij30 从低于 C_{mc} 到高于 C_{mc} ($X_{max}=10$ 倍 C_{mc}) 浓度范围内对萘的增溶作用(图 2).由图 2 可见,表面活性剂浓度大于 C_{mc} 时,对萘的增溶作用显著.

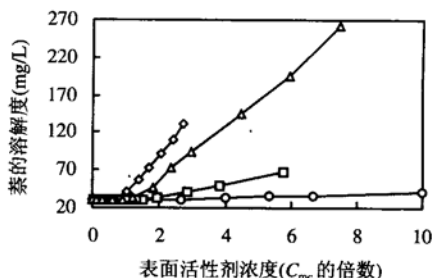


图 2 表面活性剂对萘的增溶作用

Fig.2 Solubility enhancement of naphthalene by surfactants

—□— SDBS —○— Brij30 —◇— SDS —△— CTMAB

表面活性剂对萘的增溶可用下式^[10]描述:

$$S_w^*/S_w = 1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc} \quad (1)$$

式中: S_w^* 为表面活性剂总浓度 X ($X=X_{mn}+X_{mc}$) 时萘的表观溶解度; S_w 为萘在纯水中的溶解度; X_{mn} 为表面活性剂单体浓度; X_{mc} 是以胶束形式存在的表面活性剂浓度; K_{mn} 是萘在表面活性剂单体和水之间的分配系数; K_{mc} 是萘在表面活性剂胶束和水之间的分配系数.增溶曲线方程及 K_{mn} 、 K_{mc} 、 S_w 见表 1.从 K_{mc} 值分析,表面活性剂浓度为相同 C_{mc} 倍数时,胶束对萘的增溶能力大小为 SDS>CTMAB>SDBS>Brij30.

表 1 表面活性剂对萘的增溶曲线方程和 K_{mn} 、 K_{mc} 、 S_w 值

Table 1 Equations of naphthalene solubility enhancement by surfactants and calculation value of K_{mn} 、 K_{mc} 、 S_w

表面活性剂	$X<1C_{mc}$		$X>1C_{mc}$		K_{mn}	K_{mc}	$S_w(\text{mg/L})$
	回归方程	R	回归方程	R			
SDS	$y=2.454x+29.29$	0.968	$y=52.50x-14.71$	0.999	8.35×10^{-2}	1.79	29.36
CTMAB	$y=1.434x+29.28$	0.983	$y=36.27x-14.40$	0.999	4.88×10^{-2}	1.24	29.36
SDBS	$y=0.643x+29.45$	0.964	$y=8.192x+18.73$	0.991	2.19×10^{-2}	0.28	29.36
Brij30	$y=0.391x+29.34$	0.978	$y=1.192x+28.75$	0.999	1.33×10^{-2}	0.04	29.36

2.2 表面活性剂对萘的气/液分配比的影响

用有量纲亨利定律常数 $H(\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol})$ 表示萘在稳态过程中气/液分配比 K , H 值与 K 值呈正相关.

$$H=P_{vp}/S \tag{2}$$

式中: P_{vp} 为萘的饱和蒸气压(Pa); S 为萘的表观溶解度(mol/m^3).表面活性剂存在下, H 与 S 有关:

$$H^* = \frac{P_{vp}^*}{S_w + S_{\text{增溶}}} \tag{3}$$

式中: H^* 和 P_{vp}^* 分别表示表面活性剂存在下萘的亨利定律常数和饱和蒸气压; $S_{\text{增溶}}$ 为萘增溶于溶解态表面活性剂的浓度(mol/m^3).

用萘在 325K 蒸气压($130\text{Pa}^{[11]}$), $P_{vp}=P_{vp}^*$ 条件下,根据式(3)与增溶数据计算得 H^* 值(表 2).从表 2 可知,在 $X<1C_{mc}$ 时, H^* 变化不大; $X>1C_{mc}$ 时, H^* 明显减小. H 的降低幅度因表面活性剂不同而差异明显,如 SDS(2.06 倍 C_{mc})、CTMAB(1.79 倍 C_{mc})、SDBS(1.92 倍 C_{mc})和 Brij30(2.67 倍 C_{mc})的 H^*/H 值分别为 0.32、0.64、0.87、0.92.

表 2 萘在表面活性剂溶液中的亨利系数 H^*

Table 2 The Henry coefficient H^* of naphthalene in surfactants

SDBS			SDS			CTMAB			Brij30		
表面活性剂	S	H^*	表面活性剂	S	H^*	表面活性剂	S	H^*	表面活性剂	S	H^*
浓度(mg/L)	(mol/m^3)	($\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$)	浓度(mg/L)	(mol/m^3)	($\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$)	浓度(mg/L)	(mol/m^3)	($\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$)	浓度(mg/L)	(mol/m^3)	($\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$)
0	0.229	569.4	0	0.229	569.4	0	0.229	569.4	0	0.229	569.4
200	0.232	561.3	600	0.235	554.2	200	0.235	554.2	10	0.231	564.4
300	0.233	559.3	800	0.237	549.2	300 [#]	0.237	549.2	13	0.231	564.4
400	0.233	559.3	1000	0.244	535.0	400	0.257	507.6	15 [#]	0.232	561.3
500 [#]	0.234	556.3	1500	0.316	412.4	600	0.359	362.7	20	0.236	552.2
600	0.238	547.2	2000	0.457	285.7	800	0.580	224.9	40	0.249	524.9
800	0.247	528.9	2500	0.573	227.0	1000	0.731	178.3	60	0.262	497.5
1000	0.262	497.5	3000	0.718	181.4	1500	1.127	115.5	80	0.275	475.2
1500	0.313	416.4	3500	0.862	151.0	2000	1.522	86.1	100	0.286	456.0
2000	0.378	344.5	4000	1.029	126.7	2500	2.035	63.8	150	0.317	411.4

注: # 为表面活性剂 1 倍 C_{mc} 的浓度

2.3 表面活性剂对萘的挥发速率的影响

试验了 25℃,湿度(R.H.)=60%~75%时,表面活性剂对萘的挥发速率的影响(图 3).在低浓度时,表面活性剂虽然降低了溶液的表面张力,但是对萘的挥发速率基本无影响;随着表面活性剂浓

度的增大,萘的挥发速率变小.不同表面活性剂影响萘的挥发速率的能力不同,在所测浓度范围内,萘在 1000(0.68 倍 C_{mc})SDS,400(1.19 倍 C_{mc})CTMAB,1600(3.06 倍 C_{mc})SDBS 和 120(8.00 倍 C_{mc})Brij30 存在时,挥发速率开始变小,在约 2 倍

C_{mc} 的浓度点,5h 内萘在 SDS,CTMAB 中的平均挥发速率比在纯水中分别降低了 34%和 42%,而在 SDBS 和 Brij30 溶液中基本无影响。

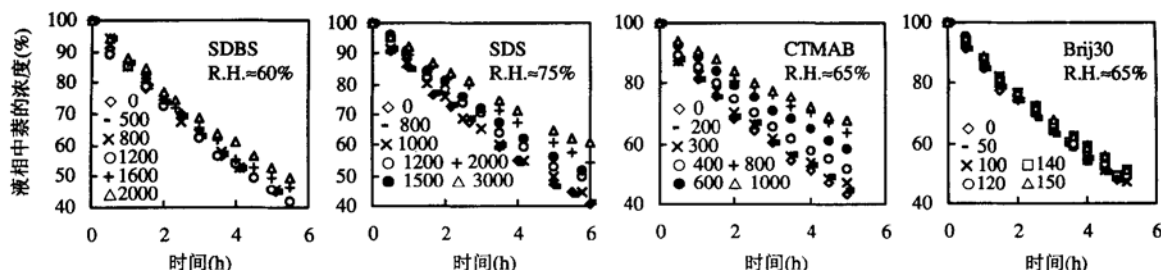


图3 不同浓度表面活性剂对萘的挥发速率的影响

Fig.3 Influence of surfactant with different concentrations on the evaporative loss velocity of naphthalene

2.4 表面活性剂对萘挥发速率的影响

萘的挥发损失率可由下式^[12]计算:

$$Q_i = \beta_i \alpha_i P_i (M_i / 2\pi RT)^{1/2} \quad (4)$$

式中: Q_i 为组分 i 单位时间单位面积的损失量; β_i 为一定大气压和空气扰动下组分 i 的挥发系数, (1.98×10^{-5}) ; $\alpha_i (\alpha_i = C_i^*/C_i)$ 为组分 i 在液膜(C_i^*)与溶液中的浓度(C_i)比; P_i 为组分 i 在浓度为 C_i 时的分压; M_i 为组分 i 的分子量; R 为摩尔常数; T 为溶液绝对温度。

根据式(4)可得:

$$\alpha_i = \frac{Q_i}{\beta_i P_i (M_i / 2\pi RT)^{1/2}} \quad (5)$$

P_i 与 P_i^0 存在如下关系^[12]:

$$P_i x_i = P_i^0 \gamma_i \quad (6)$$

式中: x_i 为组分 i 的摩尔分数; P_i^0 为组分 i 的饱和蒸气压; γ_i 为组分 i 在 x_i 浓度时的活度系数。

因为水中萘和表面活性剂的 H 差异显著,所以式(6)中 $x_i=1$, $\gamma_i=1$ ^[12], 得 $P_i=P_i^0$ 。对于纯物质的挥发, $\alpha=1$, 因此可根据萘从纯水中的挥发速率 Q , 通过式(4)计算得 $P_i=12.5\text{Pa}$; 将 $P_i=12.5\text{Pa}$ 代入式(5), 并根据实验所得的 Q 值, 计算表面活性剂存在下的 α 值(图4)。由图4可知, 表面活性剂浓度增大到一定值时, α 值明显降低。当 $X > 1C_{mc}$ 时, 且浓度为相同 C_{mc} 倍数的表面活性剂存在下, 比较萘的 α 与 K_{mc} 值, 可知表面活性剂对萘挥发的抑制

作用随 K_{mc} 的增大而增强。

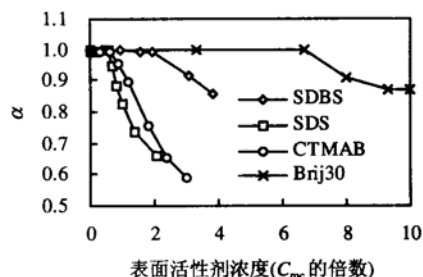


图4 表面活性剂不同浓度下的 α 值

Fig.4 The value of α in surfactants with different concentration

α 值开始减小时, SDS 和 CTMAB 的浓度点分别约为 0.68 和 0.89 倍 C_{mc} ; 在该浓度下, SDS 和 CTMAB 对萘的增溶倍数分别为 0.06 和 0.04。可见, $X < 1C_{mc}$ 时, α 值的减小与表面活性剂单体及其单体形成的低聚物有关, 且 SDS 和 CTMAB 单体及其低聚物对萘的作用力比 SDBS 和 Brij30 明显, 减弱了体系中萘分子的内驱力, 增大了液相中的浓度梯度, 引起萘的挥发速率降低。

$X > 1C_{mc}$ 时, 萘分子被表面活性剂胶团加溶, 胶团对萘的作用更加明显, 是萘在静水面挥发速率降低的主要原因。但是 α 值显著减小的浓度点在 SDBS 和 Brij30 中分别约为 2.3 和 8.0 倍 C_{mc} , 可见 SDBS 和 Brij30 胶束对萘的作用力弱于 SDS 和 CTMAB。

在 SDBS 体系中加入 0.1mol/L NaCl 的实验(图 5)进一步表明,0.1mol/L NaCl 的存在,使 SDBS 胶团的双电层压缩,减小了离子头间的互斥,胶团的聚集数急剧增加,同时可能引起胶团的不对称性,出现棒状胶团^[8].胶束对萘的作用力增强,萘的挥发速率进一步降低.而在 0,100, 200mg/L 这 3 个浓度点,萘的挥发速率大于纯水,是因为在低浓度 SDBS 存在时,NaCl 离子对萘和水分子的溶剂化作用差异明显,增大了萘的相对挥发速率(盐效应),随着 SDBS 浓度的增大, SDBS 对萘的作用力增强,盐效应减弱.

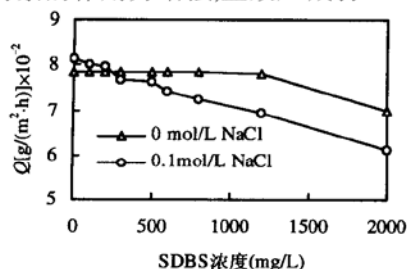


图 5 NaCl 存在下表面活性剂对萘的挥发速率的影响
($t=25^{\circ}\text{C}$, $R.H.\approx 70\%$)

Fig.5 The evaporative loss velocity of naphthalene effected by SDBS with 0.1mol/L NaCl. The solution was at 25°C and about 70% relatively humidity

比较 4 种表面活性剂的亲水-亲脂平衡系数 (HLB)值,CTMAB、SDS、SDBS 和 Brij30 分别为 100^[13]、40^[8]、11.7^[13]和 9.5^[8],等浓度(相同 C_{mc} 倍数)表面活性剂降低 α 值的能力与 HLB 基本呈正相关(CTMAB 与 SDS 作用相近).

3 结论

3.1 表面活性剂单体及单体形成的低聚物存在时,能减小萘在液膜与溶液中的浓度比,并由此降低萘的挥发速率;而表面活性剂胶束的形成并增加,是萘在静水面挥发速率降低的主要原因;胶束对萘的作用力越大,萘的挥发速率降低得越明显.

3.2 表面活性剂的浓度为相同 C_{mc} 倍数时,其胶束对萘的增溶能力的大小为 $\text{SDS}>\text{CTMAB}>\text{SDBS}>\text{Brij30}$,使得萘在稳态过程中的气/液分配

比(K)明显不同.

3.3 表面活性剂以相同 C_{mc} 倍数的浓度存在时,亲水性的表面活性剂对降低萘的挥发速率的能力明显强于亲油性的表面活性剂.

参考文献:

- [1] Sartori E. A critical review on equations employed for the calculation of the evaporation rate from freewater surfaces [J]. Solar Energy, 2000,68(1):77-89.
- [2] Zhu Li-zhong, Chiou C T. Water solubility enhancements of pyrene by single and mixed surfactant solutions [J]. Journal of Environmental Science, 2001,13(4):491-496.
- [3] Butterfield M T, Agbaria R A, Warner I M. Extraction of volatile PAHs from air by use of solid cyclodextrin [J]. Analytical Chemistry, 1996,68(7):1187-1190.
- [4] Huang Hsiao-Liu, Lee Grace Whei-May. Enhanced naphthalene solubility in the presence of sodium dodecyl sulfate: effect of critical micelle concentration [J]. Chemosphere, 2001,5(44):963-972.
- [5] Shiou B J, Sabatini P A, Harwell J H. Properties of food grade (edible) surfactants affecting subsurface remediation of chlorinated solvents [J]. Environmental Science and Technology, 1995,29(12):2929-2935.
- [6] Paterson I F, Chowdhry B Z, Leharne S A. Predicting surfactant modified soil/water distribution coefficients using micellar HPLC [J]. Chemosphere, 1999,2(38):263-273.
- [7] Zhang Chun-long, Valsaraj K T, Constant W D, et al. Aerobic biodegradation kinetics of four anionic and nonionic surfactants at sub- and supra-critical micelle concentrations (CMCs) [J]. Water Research, 1999,1(33):115-124.
- [8] 赵国玺.表面活性剂物理化学 [M]. 北京:北京大学出版社,1984.
- [9] Kim S In, Park Jong-Sup, Kim Kyong-woong. Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using nonionic surfactant in soil slurry [J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(11-12):1419-1428.
- [10] Chiou C T, In Meyers R A. Encyclopedia of environmental analysis and remediation [M]. New York: Wiley, 1998.4517.
- [11] 周国泰,吕海燕,张海峰.危险化学品安全技术全书 [M]. 北京:化学工业出版社,1997.924.
- [12] Chiou C T. Evaporation of components from a miscible solution [J]. Environmental International, 1980,4(1):15-19.
- [13] 刘程,张万福.表面活性剂产品大全 [M]. 北京:化学工业出版社,1998.409-410.

作者简介:沈学优(1958-),男,浙江杭州人,浙江大学环境科学系教授,主要从事环境污染化学和环境分析化学等方面的研究.发表论文 50 余篇.