

自 溶 液 中 的 吸 附

——XIV. 硅胶自 Triton X-100和几种烷基硫酸钠的混合水溶液中的吸附

高月英 顾卫民 卢三燕 岳钦艳 顾惕人

(北京大学化学系)

摘 要

本文测定了硅胶自水中对 Triton X-100 的吸附,其吸附等温线呈不平常的 S 型,极限吸附量相当于 $1.00\text{nm}^2/\text{分子}$,约比气液界面上的大一倍.加入 0.1M 的 NaCl 和改变 pH 对吸附无可察觉的影响.

硅胶基本不吸附烷基硫酸钠.当 Triton X-100 的浓度低于其在混合溶液中的 CMC 时,烷基硫酸钠的存在对 Triton X-100 的吸附无影响;但其极限吸附量则随烷基硫酸钠浓度的增大而降低;烷基硫酸钠的碳氢链越长,这种效应就越显著.根据相分离模型,以及只有分子状态的 Triton X-100 被吸附而胶团不被吸附的假设,可以解释所得结果.

一、引 言

表面活性剂在固液界面的吸附有许多重要的应用,例如矿物乳选、水处理、润滑、防腐、固体颗粒在液体中的分散、染色、土壤调节以及三次采油等都是.虽然应用时涉及的几乎皆是混合物,但关于固体自混合表面活性剂溶液中的吸附研究却很少.从实用角度看,特别重要的是离子型和非离子型表面活性剂的混合溶液.从理论角度看,由于它们具有本质上不同的亲水基团,这类混合溶液的吸附性质也是很值得研究的. Schwuger 和 Smolka^[1] 曾研究活性炭, Scamhorn 等^[2] 曾研究高岭土和氧化铝自阴离子型和非离子型表面活性剂混合溶液中的吸附.但因这几种吸附剂都能吸附这两类表面活性剂,故此除了溶液中的相互作用之外,还必须考虑表面上的竞争吸附,这就为估价溶液中的相互作用究竟在多大程度上影响吸附造成了困难.

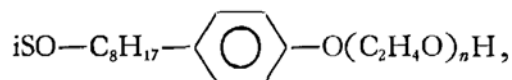
本文选用硅胶为吸附剂,研究了自非离子型 (Triton X-100) 和阴离子型 (C_8 , C_{10} 和 C_{12} 的烷基硫酸钠) 表面活性剂混合水溶液中的吸附.因硅胶在水中不吸附烷基硫酸钠,故可不考虑 Triton X-100 和烷基硫酸钠在硅胶表面上的竞争吸附,有利于单独考察溶液性质的变化对硅胶吸附 Triton X-100 的影响.

二、实验部分

1. 原料

所用硅胶是自制的^[3,4], 使用前在 200°C 活化 4h, 用 BET 氮吸附法测得其比表面为 417 m²/g, 平均孔半径为 4.6nm. 此硅胶还曾通过对多种有机蒸气的吸附测定了孔径分布, 结果表明其最可几孔半径与平均孔半径颇为一致^[4,5].

Triton X-100 (一种辛烷基苯酚和环氧乙烷的加成物, 其分子式是



n 的平均值约为 9.5) 是英国 B. D. H. 公司的产品. 用表面张力法测得其在水中的临界胶团浓度(CMC) 为 $2.9 \times 10^{-4}M$, 与文献值相符. 我们还曾应用国产的同类样品作了比较研究, 所得结果基本一致.

为比较碳氢链长短不同的烷基硫酸钠对硅胶吸附 Triton X-100 的影响, 我们选择了 C₈, C₁₀ 和 C₁₂ 三种烷基硫酸钠, 分别以 SOS, SDS 和 SDDS 代表之; 三种样品均经小心提纯, 其在水中的 CMC 分别为 0.140, 0.032 和 0.0085M, 它们的表面张力-浓度曲线皆无最低点. 因为实用时皆使用未经纯化的烷基硫酸钠商品, 故为了考察样品纯度对结果的可能影响, 我们选用英国 B. D. H. 公司生产的 SDDS 作了对比实验.

所用的水是离子交换水, 再经重蒸馏, 其表面张力与文献相符, pH 是 5.6. 在研究 pH 对吸附的影响时, 以 HCl 和 NaOH 调节溶液的 pH. 氯化钠是分析纯产品, 使用前经过烘烤.

2. 实验方法

吸附量系根据吸附前后浓度的变化而算得的. 将已知重量的硅胶与一定体积浓度已知的溶液置于密封瓶中, 在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的空气恒温箱中振荡 24 h, 以保证吸附平衡. Triton X-100 的浓度以上海分析仪器厂 751 型分光光度计测定, 烷基硫酸钠的浓度采用电导法测定. 溶液的表面张力系用 Du-Noüy 环法张力计测定, 温度是接近 25°C 的室温. 表面活性剂的 CMC 系根据表面张力-浓度对数曲线的转折点求得的. 虽然对于表面活性剂溶液的表面张力测定, 环法不是最理想的, 但并不影响 CMC 的确定.

三、结果和讨论

1. Triton X-100 的吸附等温线

单纯 Triton X-100 在硅胶上的吸附等温线呈不平常的 S 型 (图 1 和图 2)¹⁾, Furlong 和 Aston^[6], Aston 等^[7]曾测定硅胶对壬烷基苯酚与烷氧乙烷的加成物的吸附, 也得到这类形状的等温线. 图 1 指示, 开始时吸附只随浓度缓慢上升 (I 区), 但浓度增至一定值后, 吸附量即迅速升高 (II 区). 浓度增大至 CMC 以后, 吸附量的增加又逐渐减缓 (III 区), 最后趋于极限值 (IV 区). Somasundaran 和 Fuerstenau^[8] 曾确立了离子型表面活性剂在氧化铝上相当特征的吸

1) 图 1 和图 2 所用的硅胶有所不同, 但吸附等温线的形状是相似的.

附等温线形状。近来, Scamehorn 等^[2]发展了一种结合双层吸附、侧面相互作用和二维相变的小块表面吸附模型,可以描述浓度小于 CMC 时的吸附等温线,但是对于非离子型表面活性剂的吸附图象迄今尚未很好确立,因此扼要讨论 Triton X-100 的吸附机构是适宜的。

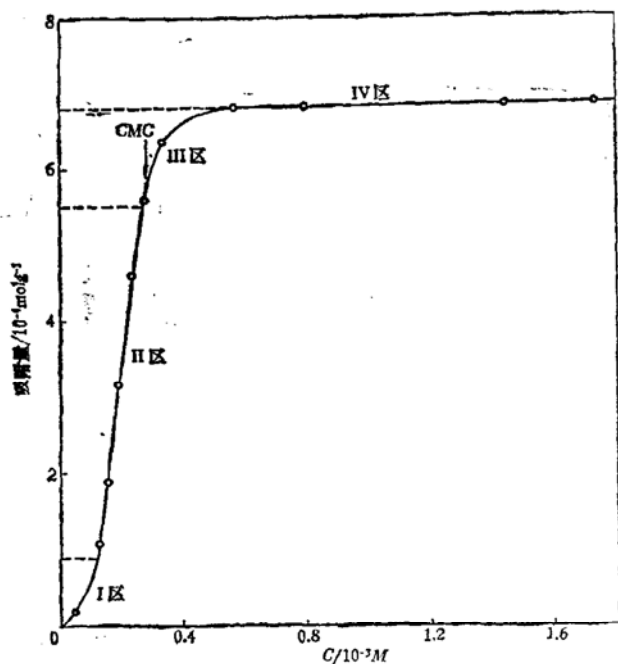


图1 硅胶对 Triton X-100 的吸附-不同吸附区的说明

图1 中低浓区等温线的形状(凹形)说明吸附剂-吸附质的相互作用较吸附质-吸附质的弱。这是因为表面活性剂复盖度增加时,相邻分子的憎水基团之间的侧面相互作用增强,结果导致吸附量的反常增加,吸附曲线向上弯曲(II区)。

根据相分离模型^[9],在 CMC 以上时,单分子状态的浓度应是常数,而胶团的浓度应与表面活性剂的总浓度成正比。Scamehorn 等^[2]认为离子型或非离子型表面活性剂在 CMC 以上时吸附量不变这一事实,与相分离模型和只有单分子状态的表面活性剂被吸附而胶团不被吸附的假设相符。但应指出,在我们的情况下,吸附达到极限的浓度不在 Triton X-100 的 CMC,而是大于 CMC。

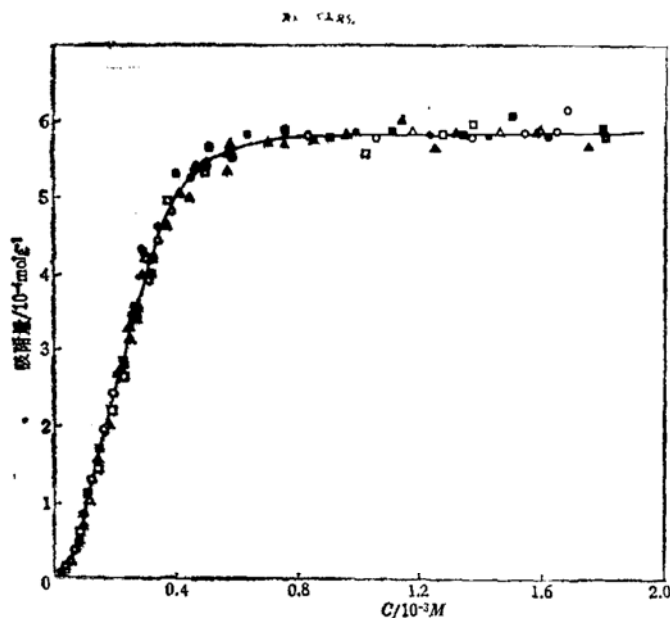


图2 在 0.1M NaCl 存在下和不同 pH 时硅胶对 Triton X-100 的吸附

NaCl 浓度	pH
○—0	1.8
●—0.1M	1.8
△—0	5.6
▲—0.1M	5.6
□—0	8.6
■—0.1M	8.6

Furlong 和 Aston^[6] 也曾报道以硅胶为吸附剂时,随着乙氧基平均数 (n) 的增加 ($n = 9, 13, 20$ 和 40),壬烷基苯酚与环氧乙烷的加成物在 CMC 时的表面复盖度 (吸附量/极限吸附量) 由 0.25 增至 1. 这种在浓度大于 CMC 时出现的吸附量继续增加的事实,似乎与胶团不被吸附的假设相矛盾. 我们认为有两种可能的解释: (1) 对 Triton X-100 这样的非离子型表面活性剂,其乙氧基链长有一定的分布^[10,11],也就是说它实际上是一种乙氧基链长不同的分子混合物. 因此它所形成的胶团实际上是乙氧基链长不同的分子组成的混合胶团^[12]. 关于这种多分散性表面活性剂胶团的研究^[12,13]指示,当浓度大于混合物的 CMC 时,乙氧基数小于平均值 n 的单体分子浓度将降低,而大于 n 的单体分子浓度会升高. 这显然会影响到实测的“总”吸附等温线的形状. 实际上,这是一个固体与胶团自混合溶液中竞争各种单体分子的问题. (2) 胶团未必是一样大小的,特别在 CMC 附近,很可能会有象 McBain 和 McHan^[14] 所建议的由几个分子聚集而成的小胶团,这种小型胶团仍有被吸附的可能. 但自现有的结果,还不能对上述两种可能性作出抉择.

由 Triton X-100 的极限吸附值可估得在硅胶表面上每个分子约占 1.00nm^2 . 应用 Gibbs 吸附公式于表面张力-浓度数据可求得 Triton X-100 在气液界面极限吸附时每个分子约占 0.51nm^2 ^[7]. 由此可见 Triton X-100 在硅胶表面上的排列没有象在气液界面上的那么紧密. 一种可能的原因是 Triton X-100 的分子较大,因此硅胶表面微孔的内表面不能充分利用.

2. 加盐(氯化钠)和改变 pH 对硅胶吸附 Triton X-100 的影响

在研究混合溶液的吸附时,其中的烷基硫酸钠是离子型表面活性剂,而且可能会引起 pH 的变化. 为此我们研究了强电解质 ($0.1M$ 的 NaCl) 和 pH ($1.8, 5.6$ 和 8.6) 对硅胶吸附 Triton X-100 的影响. 实验证明无论是加入 $0.1M$ NaCl 还是改变 pH, 对 Triton X-100 的吸附皆无可以察觉的影响(图 2). 因此,如果烷基硫酸钠的加入对于 Triton X-100 的吸附有影响,一定另有原因.

3. 烷基硫酸钠的吸附

实验表明,硅胶自水中几乎不吸附烷基硫酸钠. 在浓度 (M) 相同时,三种烷基硫酸钠的吸附量都比 Triton X-100 的小二个数量级以上. 这个结果并不奇怪. 根据对微粒硅胶的显微电泳测定,知微粒硅胶在水中带负电,这可以说明为什么硅胶不吸附阴离子型的烷基硫酸钠. 由此可以推测,自 Triton X-100 和烷基硫酸钠的混合溶液中吸附时,它们之间的竞争吸附可能并不重要.

4. 自 Triton X-100 和烷基硫酸钠的混合溶液中的吸附

实验表明硅胶自这类混合溶液中吸附时,烷基硫酸钠的吸附也可以忽略不计. 由此可得结论: 倘若烷基硫酸钠的存在对于 Triton X-100 的吸附有影响,其原因当在溶液中的相互作用,而不在固液界面上的竞争吸附.

图 3—图 5 分别是硅胶自 SOS, SDS 和 SDDS 的溶液中吸附 Triton X-100 的结果,表 1 是 Triton X-100 在单纯和混合溶液中的 CMC^[15].

由图 3—图 5,可知硅胶自混合溶液中吸附 Triton X-100, 可以从两个方面来讨论:

(1) 当 Triton X-100 的浓度小于其在混合溶液中的 CMC 时,加入烷基硫酸钠对 Triton X-100 的吸附无影响 (如果烷基硫酸钠的浓度低于其本身的 CMC); 这时硅胶自不同浓度烷

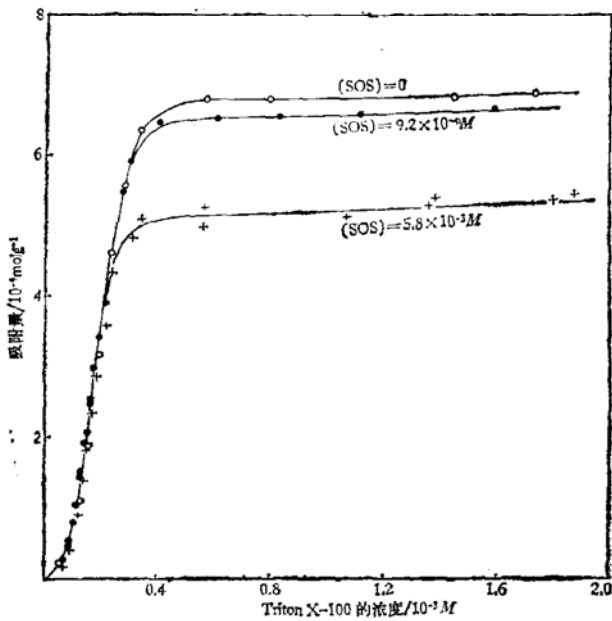


图3 Triton X-100 在 SOS 存在时的吸附

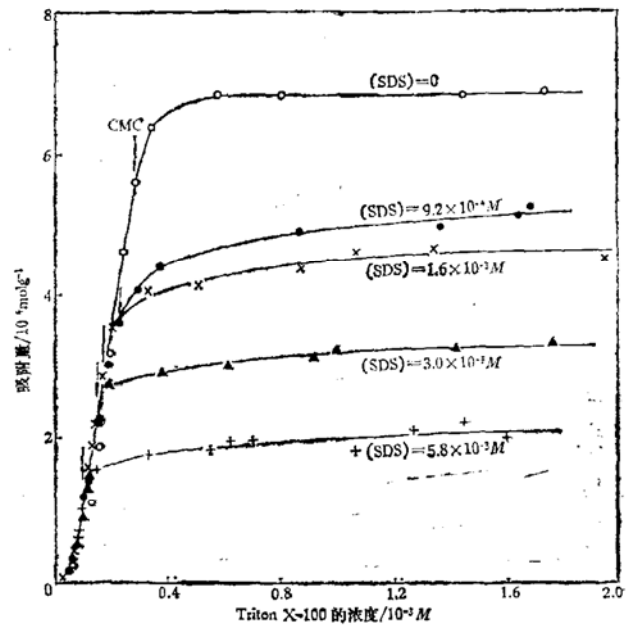


图4 Triton X-100 在 SDS 存在时的吸附

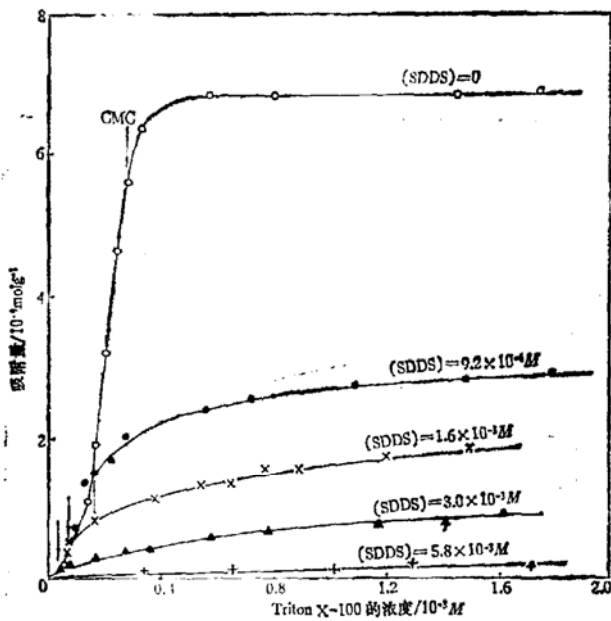


图5 Triton X-100 在 SDDS 存在时的吸附

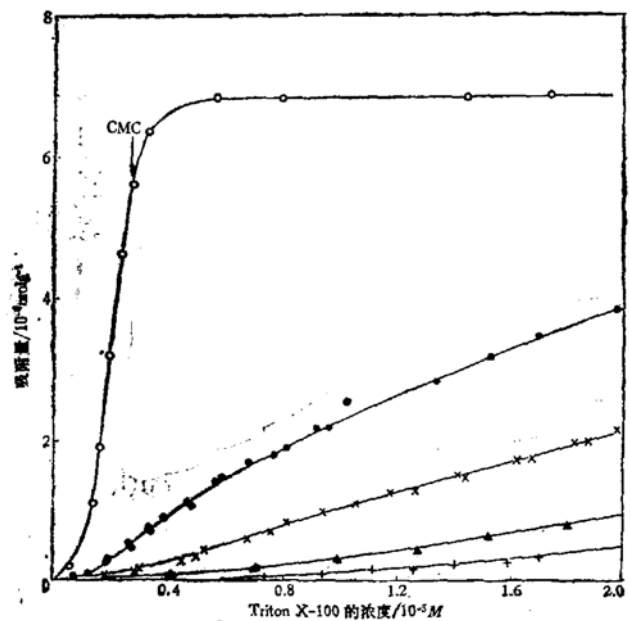


图6 Triton X-100 在有未纯化的商品 SDDS 存在时的吸附

(SDDS: ○—0, ●— $9.2 \times 10^{-4} M$, ×— $1.6 \times 10^{-3} M$, ▲— $3.0 \times 10^{-3} M$, +— $5.8 \times 10^{-3} M$)

基硫酸钠溶液中吸附 Triton X-100 的等温线皆与单纯 Triton X-100 的相重合。这一结果不难理解,因为在 CMC 以前,溶液中只存在自由的单体分子,分子之间的相互作用可以忽略,而烷基硫酸钠又不被吸附,因此 Triton X-100 的吸附量只是它自身浓度的函数。

(2) 当 Triton X-100 的浓度大于其在混合溶液中的 CMC 时, Triton X-100 的吸附逐

表 1 25°C 时 Triton X-100 在单纯和混合溶液中的 CMC

(SDS) $\times 10^3/M$	0	0.92	1.6	3.0	5.8	(SDDS) $\times 10^3/M$	0	0.92	1.6	3.0	5.8
CMC $\times 10^3/M$	0.29	0.23	0.17	0.15	0.10	CMC $\times 10^3/M$	0.29	0.16	0.068	0.029	0.0037

渐趋于极限值。此极限值随烷基硫酸钠浓度的增大而降低,但其效应随烷基硫酸钠的碳氢链长而增强,即 $SDDS > SDS > SOS$ 。有意思的是, Triton X-100 在混合溶液中的 CMC 也有类似的规律;也就是说,加入的烷基硫酸钠的碳氢链越长、浓度越大,则 Triton X-100 的 CMC 降低越多(表 1),同时也使 Triton X-100 的吸附等温线开始偏离单纯 Triton X-100 的等温线时的浓度越低。根据 Scamehorn 等^[2]的意见:(1)对于阴离子型和非离子型的表面活性剂,相分离模型是一种很好的近似;(2)胶团是不被吸附的。我们可以合理地期望,对于阴离子和非离子型表面活性剂的混合溶液也应基本符合这些假设。这样,自混合溶液中吸附时, Triton X-100 的吸附量也只是其单体浓度的函数。当 Triton X-100 的浓度大于其 CMC 时,其单体浓度约略等于 CMC。这可粗略解释为什么 Triton X-100 的浓度大于 CMC 时吸附渐趋极限值,以及为何加入烷基硫酸钠会降低此极限值。

应当指出,阴离子型和非离子型两种表面活性剂在溶液中共存时可能形成混合胶团。故此欲自理论预示表面活性剂混合溶液的各种性质,必须建立起能正确描述混合胶团与各种单体之间平衡的有效模型。但这并不影响上面的定性讨论。

最后,由于实际应用中使用的烷基硫酸钠皆是商品的,几乎总含有相当的杂质(如商品的 SDDS 常含有一些十二醇),故有必要考虑杂质的可能影响。为此我们用英国 B. D. H. 公司生产的 SDDS (未经提纯)作了对比实验(图 6)。比较图 5 和图 6,可见两者有很大的不同。加入不同浓度的 B. D. H. 商品 SDDS 后,各个 Triton X-100 吸附等温线在低浓区不再出现重叠的现象,在高浓区不再有明显的极限吸附值(图 6)。由此可见,表面活性剂所含杂质可能对结果有重大影响。无论在基础实验研究中,或是将所得结果推广到实际应用中去时,都必须考虑到这一点。

在实验中承马季铭、丁慧君、赵振国等同志协助,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Schwuger, M. J. and Smolka, H. G., *Colloid and Polymer Sci.*, **255**(1977), 589.
- [2] Scamehorn, J. F., Schechter, R. S. and Wade, W. H., *J. Colloid Interface Sci.*, **85**(1982), 463, 494.
- [3] Li Peisen, Gu Tiren, *Scienia Sinica*, **22**(1979), 12: 1384.
- [4] 戴国光、高月英、赵振国、顾惕人, *高等学校化学学报*, **2**(1981), 495.
- [5] 赵振国、顾惕人, *催化学报*, **5**(1984), 3: 295.
- [6] Furlong, D. N. and Aston, J. R., *Colloids and Surfaces*, **4**(1982), 121.
- [7] Aston, J. R., Furlong, D. N., Grieser, F., Scales, P. J. and Warr, G. G., *Adsorption at the Gas/Solid and Liquid/Solid Interface* (Eds. Rouquerol, J. and Sing, K. S. W.), Elsevier, Amsterdam, 1982, 97.
- [8] Somasundaran, P. and Fuerstenau, D. W., *J. Phys. Chem.*, **70**(1966), 90.
- [9] Shinoda, K., *Colloidal Surfactants* (Eds. Shinoda, K. Tamamushi, B. Nakagawa, T. and Isemura T.), Chap. 1., Academic Press, New York, 1963.
- [10] Shachar, N. and Greenwald, H. L., *Nonionic Surfactants* (Ed. Shick, M. J.), Chap. 2., Marcel Dekker, New York, 1967.

-
- [11] Enyeart, C. R., *Nonionic Surfactants* (Ed. Shick, M. J.), Chap. 3., Marcel Dekker, New York, 1967.
 - [12] Clint, J. H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, **71**(1975), 1327.
 - [13] Nakamura, M. and Tashiro, T., *J. Colloid Interface Sci.*, **83**(1981), 90.
 - [14] McBain, J. W., *Colloid Science*, Chap. 17. D. C. Heath and Co., Boston, 1950.
 - [15] Gao, Y., Yue, C., Lu, S., Gu, W. and Gu, T., *J. Colloid Interface Sci.*, **100**(1984), 581.