表面活性剂对苯系物在静水面挥发的影响

沈学优[1], 孙俊杰[1], 马战宇[2], 罗晓璐[3]

(1. 浙江大学环境科学系, 杭州 310028; 2. 浙江省环境监测中心站, 杭州 310012; 3. 杭州电子科技大学机电工程分院, 杭州 310018)

摘要: 以苯、甲苯和乙苯为苯系物(BTEX)的目标化合物, 研究了十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和月桂醇聚氧乙烯(4)醚(Brij30)共存时, BTEX 在静水面的挥发及机理, 为复合污染的水体中表面活性剂对有机物挥发的影响提供理论依据. 结果表明, 在所测浓度范围内, 表面活性剂浓度大于临界胶束浓度(CMC)且分别达到 1 000 mg/L、2 000 mg/L 和 3 000 mg/L 时, 乙苯、甲苯和苯的挥发速率分别开始变小, 挥发半衰期值($t_{1/2}$)变大. 胶束的形成, 减小了 BTEX 在液膜和液相中的浓度比(α), 使 BTEX 在静水面的挥发速率降低. CTMAB 和 Brij30 对苯系物在静水面挥发速率的抑制作用明显强于 SDBS. 相同表面活性剂对 BTEX 挥发速率的抑制作用与 BTEX 的辛醇-水分配系数(K_{ow})和亨利系数(H)均呈正相关.

关键词: 表面活性剂; 挥发; 苯系物

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)01-0122-05

Effect of Surfactant on the Evaporation of BTEX from Static Water

SHEN Xue-you[1], SUN Jun-jie[1], MA Zhan-yu[2], LUO Xiao-lu[3]

(1. Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China; 2. Zhejing Environmental Monitoring Centre, Hangzhou 310012, China; 3. School of Mechanical Electronic Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Effect of surfactant on the evaporative loss of benzene, toluene and ethylbenzene from static water was researched and the mechanism of surfactant was studied, so as try to supply theoretical reference for the effect of surfactant on the evaporation of complex pollution in water system. Sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS), cetyltrimethyl ammonium bromide (CTMAB) and polyoxyethylene(4) lauryl ether (Brij30) were used in the experiment. The results show when the surfactant concentrations exceeded their critical micelle concentrations (CMCs) and were set above 1 000 mg/L, 2 000 mg/L and 3 000 mg/L respectively, the evaporative loss velocity of ethylbenzene, toluene and benzene began to decrease and their half-lives prolonged consequently. The main reason for the decrease of the evaporative loss velocity of BTEX was surfactant micelles formed and it caused the ratio of the concentration of BTEX at the liquid surface to that at the bulk liquid phase to diminish. Comparing CTMAB and Brij30 with SDBS, the evaporative loss of BTEX from static water decreased more evidently in CTMAB and Brij30 solutions. The positive relation was found between the restraining ability of a surfactant and the octanol-water partition coefficients or Henry's law constants of BTEX.

Key words: surfactant; evaporation; BTEX

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是环境科学领域热点研究的化合物之一, 其在环境中的源和分布倍受关注[1~3]. 苯系物(benzene, toluene, ethylbenzene and xylene, BTEX)是典型的挥发性有机污染物, 在湖泊等水体中普遍存在[4~7]. 挥发是 BTEX 在环境中跨介质迁移的重要过程, 且受共存物质的影响较大. 表面活性剂是一类对 VOCs 有增溶作用[8,9]并能降低溶液表面张力的化合物, 其被广泛使用后, 不断汇入水环境, 使水体污染更加复杂. 表面活性剂是否会通过对 BTEX 分子的作用, 改变其在水相中的浓度梯度, 从而影响 BTEX 在水/气界面的挥发? 该影响与表面活性剂和 BTEX 的结构和性质之间有何关系? 目前, 对于这方面的研究报道较少.

本文以苯、甲苯和乙苯为 BTEX 的目标化合物, 研究了十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和月桂醇聚氧乙烯(4)醚(Brij30)存在下, BTEX 在静水面的挥发, 探讨了在无动力因素存在时, 表面活性剂对 BTEX 在静水面挥发的影响规律及机理.

1 实验部分

1.1 试剂和药品

苯和甲苯, 均为色谱纯; 乙苯, 化学纯(经色谱检

收稿日期: 2004-01-08; 修订日期: 2004-04-06
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(2077032, 200477036); 浙江省基金资助项目(GJ0202)
作者简介: 沈学优(1958~), 男, 学士, 教授, 主要从事环境污染化学和环境化学等方面的研究.

验无干扰峰) ;表面活性剂:SDBS(日本) ,CTMAB, Brij30(美国) ,均为分析纯,其性质见表 1 .

表 1　表面活性剂的性质[1)]

Table 1　Characters of surfactants

表面活性剂	化学式	分子量/g	疏水基	亲水基	CMC[1)]/mg·L^{-1}
SDBS	$C_{18}H_{29}SO_3Na$	348.48	十二烷基	$-SO_3^-$	522[10]
CTMAB	$C_{19}H_{42}BrN$	364.47	十六烷基	$-N(CH_3)_3^+$	335[11]
Brij30	$C_{20}H_{42}O_5$	362.54	十二烷基	$-(CH_2CH_2O)_n^-$	15[12]

1) 临界胶束浓度,critical micelle concentration

1.2　仪器和装置

DHZ-D 冷冻恒温振荡器(太仓) ;WHM5 温湿度表(天津) ;福立 9790 气相色谱仪配 FID 检测器(温岭) .

实验装置如图 1 所示 .DHZ-D 冷冻恒温振荡器作控温设备,内设上下开口的有机玻璃罩,保证内环境的静风状态,温湿度仪随时记录内环境的温度和湿度变化 .挥发容器是特制的平底圆口玻璃容器(容器间对溶质挥发的影响误差小于 0.01 %) .

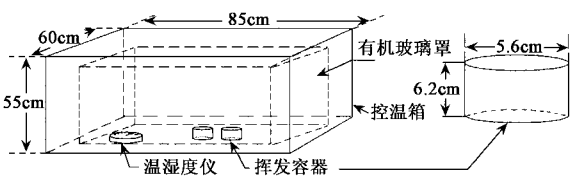

图 1　挥发实验装置

Fig.1　Experimental apparatus of evaporation

1.3　实验方法

(1) 色谱分析条件　色谱柱:DNP + Bentone 2 m × 3 mm 不锈钢;载气(N_2) :50 mL/min;H_2 流速:30 mL/min;空气流速:300 mL/min;进样口温度:200 ℃;柱温:80 ℃;检测室温度:200 ℃ .

(2) BTEX 的等温挥发速率曲线　在 25 ℃控温室里,根据 BTEX 的溶解度不同称取一定质量的 BTEX(苯、甲苯 0.06g,乙苯 0.03g) 于 250 mL 容量瓶中,用密封膜封紧后,充分溶解;移取一定体积(苯、甲苯 25 mL,乙苯 50 mL) 的初始液到 100 mL 容量瓶中,配成含 BTEX 和不同浓度表面活性剂的待测液,BTEX 初始浓度约为 50 mg/L;移取 30 mL 待测液于挥发容器中 .在 25 ℃ ±1 ℃,一定湿度条件下,用气相色谱仪,每隔 30 min,取 10μL 水样,测定溶液中 BTEX 的浓度,计算溶液中 BTEX 的残留浓度,每组实验至少重复 3 次 .实验表明,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) .因此在本实验中,不计这个因子的影响 .

2　结果与讨论

2.1　表面活性剂对 BTEX 等温挥发速率的影响

试验了 25 ℃ ±1 ℃,湿度(R.H.) = 65 % ~ 75 % 时,表面活性剂对 BTEX 的挥发速率的影响 .稳定的湿度条件下,BTEX 的等温挥发速率曲线见图 2 .

在实验条件下,BTEX 的等温挥发速率曲线基本符合指数方程:

$$Q = Ke^{-wt} \tag{1}$$

式(1) 中:Q 为挥发量(%) ,t 为挥发时间(h) ,K 和 w 为特定系数 .在理想状态下($K = 100$) ,w 与溶质的挥发速率呈正相关 .通过方程拟合得到的相关系数 R 和 BTEX 的挥发半衰期($t_{1/2}$) 见表 2 .

由图 2 和表 2 可见,拟合方程的相关系数 R 均在 0.97 以上 .随着表面活性剂浓度的增大,BTEX 的挥发速率变小,$t_{1/2}$ 值变大 .当表面活性剂浓度分别达到 1 000、2 000 和 3 000 mg/L 时,乙苯、甲苯和苯的挥发速率开始减小 .不同表面活性剂对 BTEX 挥发速率的影响不同,其中 CTMAB 和 Brij30 对 BTEX 挥发的抑制作用明显强于 SDBS .相同表面活性剂对不同 BTEX 挥发的抑制作用也不同,其中乙苯最强,甲苯次之,苯最弱 .如表面活性剂浓度为 4 000 mg/L 时,以纯水为对照,3 h 内乙苯在 SDBS 和 Brij30 溶液中的挥发速率分别比苯降低了 12 %和 36 %,相应的 $t_{1/2}$ 值分别增大了 0.51 h 和 2.19 h .

2.2　机理探讨

2.2.1　表面活性剂对 BTEX 在水中混匀度(α) 的影响

用公式 $\alpha_i = c_i^* / c_i$ (组分 i 在液膜 c_i^* 与溶液中的浓度 c_i 比) 来定义有机组分在水中的混匀度 .在稳定的系统扰动条件下,根据 Cary T.Chiou 等[13] 提出的溶质挥发的修正 Knudsen 方程 $Q_i = \beta_i \alpha_i P_i (M_i/2\pi RT)^{1/2}$,可以计算 α_i 值:

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

式(2) 中:Q_i 是组分 i 单位时间单位面积的损失量;β_i 是稳定大气压和空气扰动下组分 i 的挥发系数(1.98×10^{-5}) ;P_i 是组分 i 在 c_i 浓度时的分压;M_i 是组分 i 的分子量 .

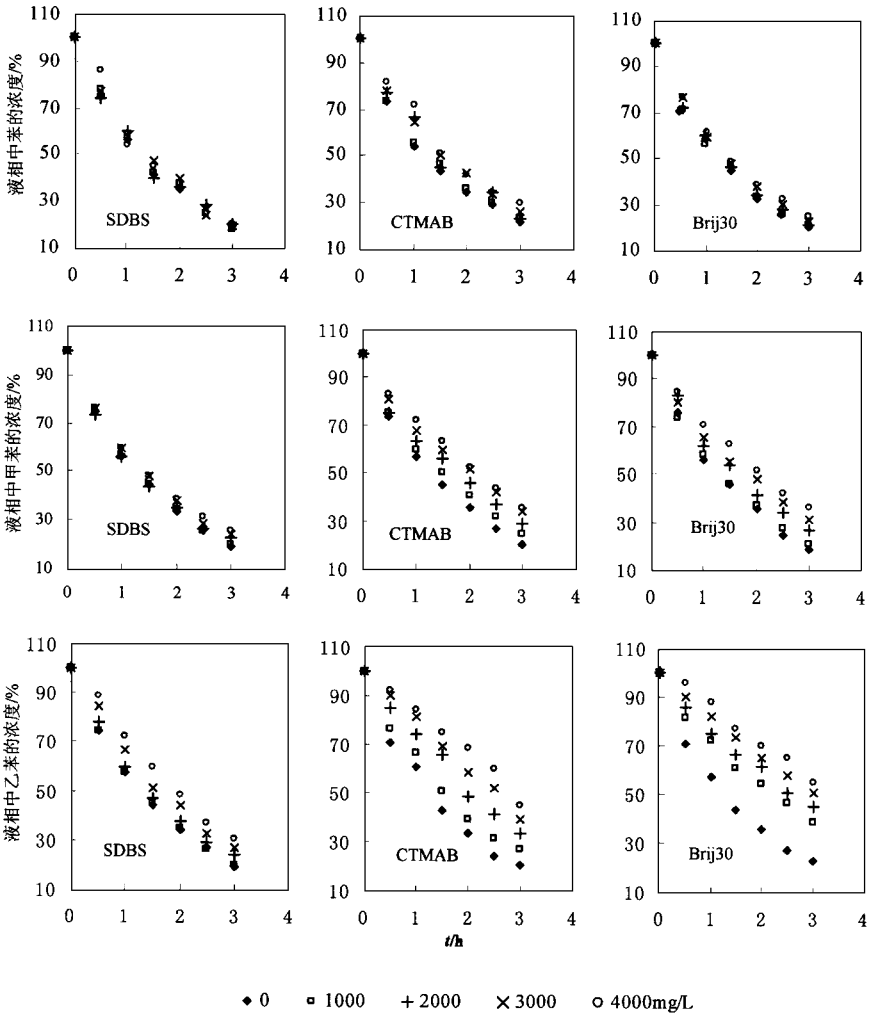

图 2 不同浓度表面活性剂存在下 BTEX的挥发(t = 25 ℃ ±1 ℃ , R.H. ≈ 70 %)

Fig.2 The evaporative loss of BTEX from surfactant solutions with different concentrations at 25 ℃ ±1 ℃ and about 70 % relative humidity

表 2 BTEX的等温挥发速率方程和挥发半衰期 $t_{1/2}$

Table 2 Equations of BTEX isothermal evaporative loss velocity and calculational half-lives

表面活性剂	浓度 / mg·L^{-1}	苯			甲苯			乙苯		
		拟合方程	R	$t_{1/2}$/ h	拟合方程	R	$t_{1/2}$/ h	拟合方程	R	$t_{1/2}$/ h
SDBS	0	$Q=97.798e^{-0.5266t}$	0.997	1.27	$Q=98.884e^{-0.5388t}$	0.999	1.26	$Q=98.918e^{-0.5356t}$	0.999	1.26
	1000	$Q=102.04e^{-0.5551t}$	0.996	1.28	$Q=97.315e^{-0.5267t}$	0.999	1.27	$Q=98.61e^{-0.5293t}$	0.999	1.28
	2000	$Q=97.627e^{-0.5168t}$	0.995	1.29	$Q=94.893e^{-0.4947t}$	0.997	1.29	$Q=98.219e^{-0.4782t}$	0.999	1.41
	3000	$Q=103.04e^{-0.5439t}$	0.991	1.32	$Q=97.575e^{-0.4744t}$	0.999	1.41	$Q=102.73e^{-0.4468t}$	0.998	1.61
	4000	$Q=102.62e^{-0.5422t}$	0.995	1.33	$Q=96.152e^{-0.4465t}$	0.998	1.46	$Q=106.13e^{-0.4076t}$	0.996	1.84
CTMAB	0	$Q=93.971e^{-0.4857t}$	0.996	1.28	$Q=97.681e^{-0.5199t}$	0.999	1.28	$Q=97.244e^{-0.5336t}$	0.997	1.24
	1000	$Q=94.424e^{-0.4697t}$	0.997	1.35	$Q=97.355e^{-0.4538t}$	0.998	1.47	$Q=98.685e^{-0.4459t}$	0.998	1.52
	2000	$Q=99.552e^{-0.4609t}$	0.990	1.49	$Q=96.263e^{-0.3861t}$	0.996	1.69	$Q=104.1e^{-0.3688t}$	0.993	1.98
	3000	$Q=98.581e^{-0.4309t}$	0.999	1.58	$Q=98.284e^{-0.3434t}$	0.997	1.99	$Q=105.61e^{-0.3034t}$	0.987	2.46
	4000	$Q=100.46e^{-0.4161t}$	0.994	1.68	$Q=100.79e^{-0.3373t}$	0.997	2.08	$Q=105.13e^{-0.2461t}$	0.974	3.01
Brij30	0	$Q=96.207e^{-0.5234t}$	0.998	1.26	$Q=100.54e^{-0.5500t}$	0.998	1.27	$Q=94.095e^{-0.4874t}$	0.997	1.29
	1000	$Q=96.436e^{-0.5123t}$	0.998	1.28	$Q=97.591e^{-0.5058t}$	0.999	1.32	$Q=97.948e^{-0.3060t}$	0.998	2.19
	2000	$Q=97.591e^{-0.5059t}$	0.999	1.32	$Q=100.15e^{-0.4347t}$	0.998	1.59	$Q=98.776e^{-0.2596t}$	0.997	2.62
	3000	$Q=98.496e^{-0.4771t}$	0.999	1.43	$Q=98.144e^{-0.3788t}$	0.998	1.78	$Q=101.66e^{-0.2268t}$	0.998	3.13
	4000	$Q=97.645e^{-0.4493t}$	0.999	1.48	$Q=100.51e^{-0.3397t}$	0.999	2.06	$Q=104.32e^{-0.2005t}$	0.990	3.67

P_i 与 P_i^0 存在如(3)关系[13]:

$$P_i x_i = P_i^0 \gamma_i \tag{3}$$

式(3)中: x_i 是组分 i 的摩尔分数, P_i^0 是组分 i 的饱和蒸气压, γ_i 是组分 i 在 x_i 浓度时的活度系数.

因为水中 BTEX 和表面活性剂的亨利系数(H)差异显著,所以式(3)中 $x_i = 1$, $\gamma_i = 1$[13],得 $P_i = P_i^0$.对于纯物质的挥发, $\alpha = 1$,因此根据 BTEX 在 3h 内从纯水中的平均挥发速率 $\overline{Q_0}$,计算得到苯、甲苯和乙苯(初始浓度均为 50 mg/L)的平均分压 $\overline{p_i}$ 分别为 32.5 Pa、37.5 Pa 和 35.9 Pa,将 $\overline{p_i}$ 代入式(2),并根据实验所得的 $\overline{Q}$ 值,计算得到表面活性剂存在下 BTEX 的 α 值见表 3.

表 3　BTEX 在不同表面活性剂溶液中的 α 值

Table 3　The value of α of BTEX in different surfactant solutions

表面活性剂	浓度/ mg·L^{-1}	苯	甲苯	乙苯
SDBS	0	1	1	1
	1000	1	0.99	0.99
	2000	1	0.96	0.94
	3000	1	0.94	0.90
	4000	0.98	0.92	0.86
CTMAB	1000	1	0.98	0.92
	2000	0.98	0.89	0.84
	3000	0.98	0.85	0.76
	4000	0.94	0.83	0.69
Brij30	1000	0.99	0.96	0.83
	2000	0.99	0.89	0.74
	3000	0.97	0.84	0.67
	4000	0.95	0.78	0.61

从表 3 可见,除在 SDBS 溶液中苯的 α 值基本无变化外,其它体系中, α 值随着表面活性剂浓度的增大而变小.这是因为胶束随表面活性剂浓度的增大而增多,BTEX 分子以不同的形式被胶束束缚(吸着于胶束/水界面或进入胶束)[11],破坏了纯物质体系的内驱散力,增大了 BTEX 在液膜和液相中的浓度梯度,使其 α 变小.在无搅拌等动力介入时,液相中 BTEX 分子因受胶束的牵制,无法及时补充液膜中因挥发而减小的 BTEX 的浓度,同时液膜中 BTEX 分子逃逸液面的能力也因胶束的包结而减弱,导致 BTEX 的挥发速率变小.

2.2.2　表面活性剂对 BTEX 挥发的影响与化合物性质间的关系

在表面活性剂浓度相同时,BTEX 的 α 值与表面活性剂的 CMC 值呈正相关,在 Brij30、CTMAB 和 SDBS 溶液中 α 值变小的趋势依次减弱.因为 CMC 值越小,等浓度表面活性剂的胶束个数越多,对 BTEX 的作用力越强,而 CTMAB 有较疏松的胶团[11],其对 BTEX 的作用力与 Brij30 相近.

在相同浓度时,表面活性剂对苯、甲苯和乙苯 α 值的影响显著不同.从图 3 ~ 4 可见,表面活性剂浓度为4 000 mg/L时,BTEX 的 α 值的倒数与其 lg K_{ow}(苯、甲苯和乙苯的 lg K_{ow} 值[14]分别为 2.13、2.73 和 3.15)和 H(苯、甲苯和乙苯的 H 值[14]分别为 5.55×10^{-2}、6.44×10^{-2} 和 8.25×10^{-2} Pa·m^3/mol)呈较好的线性关系,可知相同表面活性剂对 BTEX 挥发的抑制作用与 BTEX 辛醇-水分配系数(K_{ow})和 H 均呈正相关.

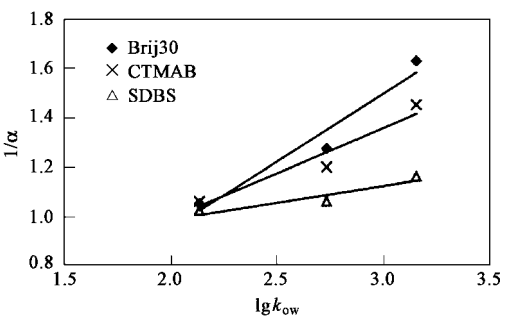

图 3　BTEX 的 lg K_{ow} 与 1/α 的关系

Fig.3　Relation between 1/α and lg K_{ow} of BTEX

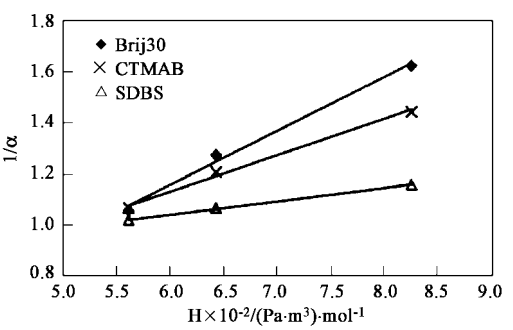

图 4　BTEX 的 H 与 1/α 的关系

Fig.4　Relation between 1/α and H of BTEX

3　结论

(1) 表面活性剂浓度大于 CMC 时,BTEX 的挥发速率随表面活性剂浓度的增大而变小,挥发的半衰期($t_{1/2}$)值变大.乙苯、甲苯和苯在表面活性剂浓度分别达到 1 000、2 000 和 3 000 mg/L 时,其挥发速率开始变小.相同表面活性剂对 BTEX 挥发的抑制作用:苯最弱,甲苯次之,乙苯最强;CTMAB 和

Brij30 对 BTEX 挥发的抑制作用比 SDBS 显著.

(2) 表面活性剂抑制 BTEX 挥发的主要原因是胶束的存在并增多,减小了 BTEX 在液膜和液相中的浓度比(α).表面活性剂浓度相同时,其对 BTEX 挥发的抑制作用与表面活性剂胶束的增溶能力、BTEX 的 K_{ow}和 H 均呈正相关.

参考文献:

[1] Busoon S, Patrick B, Wonho Y. Volatile organic compounds concentrations in residential indoor and outdoor and its personal exposure in Korea[J]. Environmental International, 2003, **29**(1):79~85.

[2] Lee S C, Chiu M Y, Ho K F, *et al*. Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong [J]. Chemosphere, 2002, **48**(3):375~382.

[3] Bianchi A P, Varney M S. Volatile organic compounds in the surface waters of a British estuary. Part 2. Fate processes[J]. Water Research, 1998, **32**(2):371~379.

[4] Gyula K, András G, Zoltán K, *et al*. Occurrence and determination of organic pollutants in aerosol, precipitation, and sediment samples collected at Lake Balaton[J]. Journal of Chromatography A, 1997, **774**(1,2):349~361.

[5] Roose P, Brinkman U. Determination of volatile organic compounds in marine biota[J]. Journal of Chromatography A, 1998, **799**(1,2):233~248.

[6] An Youn-Jooa, Kampbell D H, Sewell G W. Water quality at five marinas in Lake Texoma as related to methyl tert-butyl ether (MTBE)[J]. Environmental pollution, 2002, **118**(3):331~336.

[7] Wang Zhendi, Li K, Fingas M, *et al*. Characterization and source identification of hydrocarbons in water samples using multiple analytical techniques[J]. Journal of Chromatography A, 2002, **971**(1,2):173~184.

[8] 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.

[9] 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, **44**(5):963~972.

[10] 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, **33**(1):115~124.

[11] 赵国玺.表面活性剂物理化学[M].北京:北京大学出版社, 1984.

[12] 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.

[13] Chiou C T. Evaporation of components from a miscible solution [J]. Environmental International, 1980, **4**(1):15~19.

[14] Yaws C L. Chemical properties handbook[M]. 北京: McGraw-Hill Book Co, 1999.

中国自然科学类期刊影响因子均值分类排序(生态与环境科学)[1)]

序号	刊名	影响因子均值	即年指标均值	序号	刊名	影响因子均值	即年指标均值
1	生态学报	1.1800	0.1170	20	重庆环境科学	0.4059	0.0366
2	环境科学	**1.1711**	**0.1562**	21	中国环境监测	0.3763	0.0272
3	环境科学学报	0.9998	0.1460	22	生态科学	0.3193	0.0310
4	中国环境科学	0.9727	0.0826	23	世界环境	0.2574	0.0103
5	应用生态学报	0.9563	0.1513	24	环境导报	0.2334	0.0112
6	中国人口.资源与环境	0.8973	0.1291	25	云南环境科学	0.2321	0.0592
7	环境科学研究	0.8457	0.1812	26	四川环境	0.2211	0.0202
8	长江流域资源与环境	0.7671	0.1010	27	江苏环境科技	0.1717	0.0307
9	生态学杂志	0.7154	0.0777	28	环境监测管理与技术	0.1690	0.0149
10	城市环境与城市生态	0.6812	0.0632	29	环境技术	0.1431	0.0041
11	环境科学与技术	0.6704	0.0780	30	干旱环境监测	0.1070	0.0186
12	农村生态环境	0.6660	0.0818	31	陕西环境	0.0802	0.0294
13	生态环境	0.6339	0.1630	32	福建环境	0.0790	0.0059
14	环境科学动态	0.6096	0.0662	33	甘肃环境研究与监测	0.0763	0.0087
15	气候与环境研究	0.5945	0.1634	34	青海环境	0.0672	0.0144
16	上海环境科学	0.5459	0.0445	35	辽宁城乡环境科技	0.0622	0.0050
17	海洋环境科学	0.5437	0.0599	36	山东环境	0.0401	0.0194
18	环境工程	0.5357	0.0711	37	黑龙江环境通报	0.0305	0.0018
19	安全与环境学报	0.4751	0.1344	38	沿海环境	0.0045	0.0000

1)清华大学中国学术期刊(光盘版)电子杂志社,中国科学文献计量评价研究中心.中国学术期刊三年计量指标均值分类统计报告.2004-12.