

吐温 80 对硝基苯的增溶作用和无机电解质作用机理研究

李隋, 赵勇胜*, 徐巍, 戴宁

(吉林大学环境与资源学院, 长春 130026)

摘要: 研究了在 10℃ 条件下, 非离子表面活性剂吐温 80 对硝基苯的增溶作用. 结果表明, 吐温 80 在临界胶束浓度(CMC)以上能够显著提高硝基苯的溶解度, 对硝基苯的增溶曲线呈线性关系, MSR 值为 5.093, $\lg K_m$ 为 3.499. 硝基苯的增溶作用为吐温 80 胶束中聚氧乙烯链形成的聚醚微环境作用的结果. 并考察了 4 种无机电解质 NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂ 对硝基苯增溶作用的影响, 结果表明, 4 种高浓度($\geq 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)无机电解质的加入, 均使吐温 80 溶液中硝基苯的浓度有所增加, 增溶曲线仍呈线性关系. 在吐温 80 与无机电解质质量比为 2:1、5:1 和 10:1 时, 增溶曲线的 MSR 值与 $\lg K_m$ 值均有提高, 硝基苯在吐温 80 胶束中的分配增强. 原因为随着无机电解质与吐温 80 胶束发生盐析作用, 吐温 80 胶束体积变大, 为硝基苯提供了更大的增溶空间. 非离子表面活性剂-无机电解质复配体系可以作为表面活性剂强化修复中的一种冲洗液, 提高非离子表面活性剂的使用效率, 降低成本.

关键词: 表面活性剂强化修复; 吐温 80; 硝基苯; 无机电解质; 盐析作用

中图分类号: X53; X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-0920-05

Solubilization of Nitrobenzene in Micellar Solutions of Tween 80 and Inorganic Salts

LI Sui, ZHAO Yong-sheng, XU Wei, DAI Ning

(College of Environment and Resource, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: The solubilization of nitrobenzene by a nonionic surfactant Tween 80 was investigated at 10℃. Experimental results indicated that the solubility of nitrobenzene in water was greatly enhanced by Tween 80 at surfactant concentration above CMC(critical micelle concentration) and a linear relationship was obtained between surfactant concentration and nitrobenzene concentration from the solubility curve. The molar solubilization ratio (MSR) value was 5.093 and $\lg K_m$ was 3.499. The solubilization was attributed to the ethoxylation group in Tween 80 micellar. Effect of four inorganic salts such as NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ on water solubilities of nitrobenzene in Tween 80 micellar solutions was also investigated by a matrix of batch experiments. Mix the Tween 80-inorganic salts at the total mass ratios of 2:1, 5:1 and 10:1. The results show that the inorganic salts at a high concentration($\geq 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) can enhance the solubilization capacities of Tween 80 micellar solution and increase the value of MSR and $\lg K_m$. Because of the salting-out effect between the micellar of Tween 80 and inorganic salts, the volume of micelle turns bigger, which may provide larger solubility volume for nitrobenzene. The mixture of nonionic surfactant and inorganic salts can be used in subsurface remediation as a flushing solution.

Key words: surfactant enhanced remediation; Tween 80; nitrobenzene; inorganic salts; salting-out effect

随着工业的发展, 大量的非水相液体(non aqueous phase liquids, NAPLs) 由于在生产、运输、储存、使用过程中泄露与排放, 对土壤和地下水存在潜在的或已造成严重污染. 按照密度大小, 可以分为 LNAPLs 和 DNAPLs. 其中 DNAPLs 由于水溶性较低, 生物降解性差, 密度大于水, 能够穿透含水层滞留在含水层底部, 其迁移和修复比 LNAPLs 更为复杂, 被称为修复研究面临的难点与挑战^[1].

表面活性剂强化修复技术(surfactant enhanced remediation)被认为是最有希望解决 DNAPLs 污染场地的实用技术^[2, 3], 既可以用于含水层的原位清洗, 也可以用于包气带的原位清洗. 修复原理为增溶作用(solubilization)和增流作用(mobilization). 然而, 此种方法表面活性剂用量较大, 成本高, 如何提高表面

活性剂的使用效率, 减少表面活性剂用量, 降低成本, 正成为此种技术研究的焦点. 因此有学者研究混合表面活性剂体系对难溶有机物的协同增溶作用^[4~6], 也有学者研究利用乳液和微乳液作为冲洗液来提高 DNAPLs 的流动性^[7~12].

目前, 国内对于表面活性剂强化修复技术的研究多集中在利用表面活性剂冲洗液对土壤中有机物的原位清洗和提高有机物的生物可利用性上, 而对于含水层中 DNAPLs 的研究还鲜见报道. 含水层和

收稿日期: 2007-04-30; 修订日期: 2007-06-19

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418505); 国家自然科学基金项目(50478006)

作者简介: 李隋(1981~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水、土环境污染控制与治理.

* 通讯联系人, E-mail: zhaoyongsheng@jlu.edu.cn

土壤条件不同,其中温度差异对表面活性剂的使用有很大影响,含水层温度一般为 8~12℃.如冲洗液中含有阴离子表面活性剂,含水层温度低于其 Krafft 温度,阴离子表面活性剂会失去活性.

硝基苯是一种常见的染料中间体,被列为我国水中优先控制的污染物^[13].本试验以硝基苯作为研究对象,选用在食品工业,化妆品和医药工业中广泛应用的非离子表面活性剂吐温 80 为增溶剂,分析了在 10℃(模拟含水层温度)条件下,吐温 80 溶液对硝基苯的增溶作用;为了提高吐温 80 的使用效率,选用 4 种环境中常见的无机电解质 NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂ 与吐温 80 溶液进行复配,考察了无机电解质在较高浓度时对增溶作用的影响,探讨了无机电解质对增溶体系的影响机理,以期降低成本提供一种途径.

1 材料与方法

1.1 实验材料和仪器

硝基苯为分析纯,密度:1.2 g•mL⁻¹,分子量:123.06 g•mol⁻¹,20℃ 纯水中溶解度为:1900 mg•L⁻¹^[14];吐温 80 又名聚氧乙烯(20)失水山梨醇单油酸酯,化学纯,HLB 值为 15.0,临界胶束浓度 CMC(critical micelle concentration):13~15 mg•L⁻¹,平均分子量:1310 g•mol⁻¹;实验用水为蒸馏水;721 分光光度计;水平恒温振荡机;恒温培养箱.

1.2 实验方法

在一系列 250 mL 锥形瓶中加入不同浓度的吐温 80 水溶液 100 mL,再加入纯硝基苯 2 mL,封闭瓶口,在水平恒温振荡机(10℃)振荡 2 h,将混合液移入 125 mL 分液漏斗,恒温培养箱内 10℃ 静置 24 h,排出分液漏斗底部硝基苯液滴,利用还原-偶氮分光光度法^[15]测定剩余溶液中硝基苯浓度.

称取一定量的无机电解质固体溶于吐温 80 溶液中,配成含有无机电解质的不同浓度吐温 80 溶液,溶液中吐温 80 与无机电解质质量比为 1:1、2:1、5:1 和 10:1.按上述步骤测定硝基苯浓度.

2 结果与讨论

2.1 吐温 80 对硝基苯的增溶作用

吐温 80 对硝基苯的增溶曲线见图 1.由图 1 可见,吐温 80 在 CMC 以上浓度对硝基苯的增溶曲线呈线性关系.表面活性剂的增溶能力可以利用摩尔增溶比 MSR(molar solubilization ratio)^[16]来定量描述,也可以利用有机物在胶束相/水相间的分配系数 K_m

的对数 $\lg K_m$ 的值表示.实验测得硝基苯在 10℃ 蒸馏水中溶解度为 1807 mg•L⁻¹.通过计算得出吐温 80 溶液中硝基苯的 MSR=5.093, $\lg K_m=3.499$.可见 $\lg K_m>0$,即硝基苯在胶束相的分配作用较强,高于其辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}=1.85$).

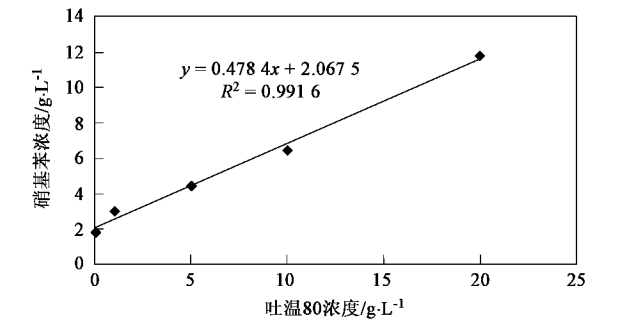


图 1 吐温 80 对硝基苯的增溶曲线(10℃)

Fig.1 Solubility of nitrobenzene in aqueous solutions of Tween 80 at 10℃

吐温 80 为聚氧乙烯类非离子表面活性剂,亲水基为聚氧乙烯链,疏水基为碳氢链.由于其极性端基的性质,胶束体积相对较大的聚氧乙烯链部分存在于栅状层区,聚氧乙烯链的蓬松状态显示其亲水性从胶束的核心向外部溶液呈螺旋状排列.因此,靠近核的栅状层区域被聚氧乙烯链拥堵,其化学环境类似于聚醚^[17].硝基苯为极性有机物,溶于乙醇、乙醚、苯等多数有机溶剂,优先增溶于该区域.硝基苯的可能增溶方式见图 2.吐温 80 不同浓度的水溶液为透明溶液,与硝基苯混合后的混合溶液为半透明雾状溶液,这正是由于硝基苯增溶在栅状层区胶束的体积变大,使透光性发生了变化.

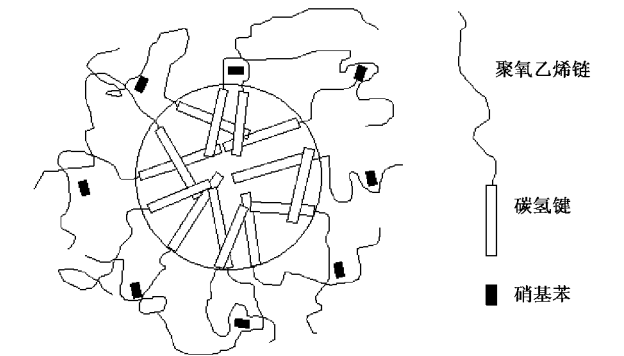


图 2 硝基苯在吐温 80 胶束中的增溶方式示意

Fig.2 Mode of nitrobenzene solubilization in Tween 80 micellar

2.2 无机电解质对增溶作用的影响

无机电解质在浓度较低时,非离子表面活性剂

的表面活性几乎没有显著变化,只有在浓度较高时表面活性才显示变化^[18].因此,实验考察了4种环境中常见的无机电解质(NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2)在较高浓度时($\geq 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)对增溶作用的影响.吐温80浓度为 $5000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,与无机电解质的质量比为1:1、2:1、5:1和10:1.溶液中不同无机电解质浓度对硝基苯增溶作用的结果见图3.由图3可见,随着无机电解质浓度的升高,都使吐温80溶液中的硝基苯浓度先升高后趋于稳定,浓度均高于加无机电解质前浓度;在表面活性剂与无机电解质相同比例下,不同种类的无机电解质影响程度不同,其中 MgCl_2 对硝基苯的增溶作用影响显著.

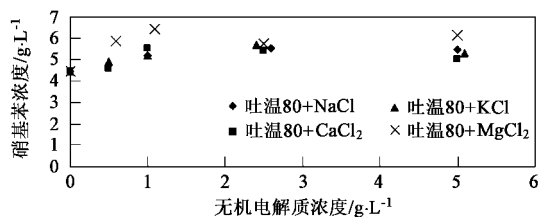


图3 不同浓度无机电解质对增溶作用的影响(10°C)

Fig.3 Trend of nitrobenzene in mixed Tween 80 and inorganic salts solutions at 10°C

选用吐温80与无机电解质质量比为2:1、5:1和10:1时,绘制增溶曲线(见图4~6).添加了无机电解质的吐温80溶液,对硝基苯增溶作用的增溶曲线仍呈线性关系.回归方程和 $\lg K_m$ 值见表1. MSR值和 $\lg K_m$ 均有提高,即硝基苯向胶束中的分配作用增强.

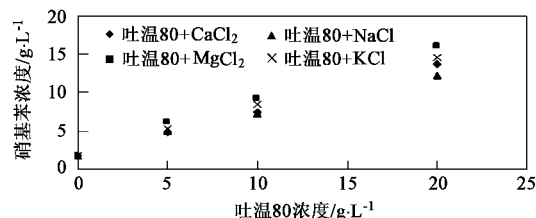


图4 吐温80-无机电解质体系(10:1)

对硝基苯的增溶曲线(10°C)

Fig.4 Solubility of nitrobenzene in aqueous solutions of mixed Tween 80 and inorganic salts at the mass ratios of 10:1 at 10°C

实验中观察到,加入电解质后的表面活性剂溶液和硝基苯混合后,溶液的透光性发生了变化.未加入无机电解质前,吐温80与硝基苯形成的混合溶液为半透明雾状;加入无机电解质后,混合溶液雾状更加明显.

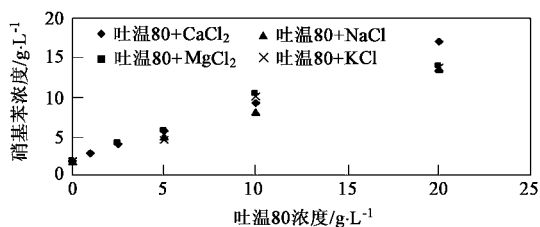


图5 吐温80-无机电解质体系(5:1)

对硝基苯的增溶曲线(10°C)

Fig.5 Solubility of nitrobenzene in aqueous solutions of mixed Tween 80 and inorganic salts at the mass ratios of 5:1 at 10°C

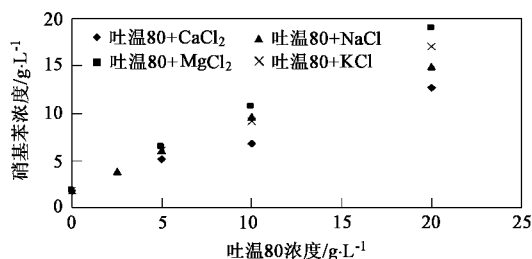


图6 吐温80-无机电解质体系(2:1)

对硝基苯的增溶曲线(10°C)

Fig.6 Solubility of nitrobenzene in aqueous solutions of mixed Tween 80 and inorganic salts at the mass ratios of 2:1 at 10°C

无机电解质对非离子表面活性剂的作用主要是对疏水基的盐析和盐溶作用,而不是对亲水基的作用.起盐析作用时,CMC降低,起盐溶作用时,CMC升高.无机电解质加入后,由于盐析作用,可以降低非离子表面活性剂的浊点^[19,20],它与降低CMC和增加胶束聚集数相应,使表面活性剂缔合成更大的胶束^[18].由于添加无机电解质后MSR值和 $\lg K_m$ 均有提高,所以吐温80与无机电解质发生了盐析作用.吐温80胶束的体积增大,由于亲水基聚氧乙烯链并未受到影响,其距离胶束核心半径也增大,为硝基苯提供的增溶空间增大,即聚氧乙烯链形成的聚醚微环境的扩大,增溶后的胶束体积也相应变大,溶液的透光性随之降低,胶体体系由胶束→膨胀胶束→微乳转变.胶体体系的尺寸见图7^[17].

虽然盐析作用能够降低CMC和增加胶束聚集数,使胶束的体积增大,但是在表面活性剂浓度一定的情况下,此种作用是有限的,因为聚集数增加到一定程度不会再继续增加.图2显示的结果说明,随着无机电解质浓度的增加,硝基苯的浓度并没有持续的升高,即胶束为硝基苯提供的增溶空间不会持续增大.非离子表面活性剂受温度的影响为浊点,在非离子表面活性剂浊点温度以上使用,溶液中的非离

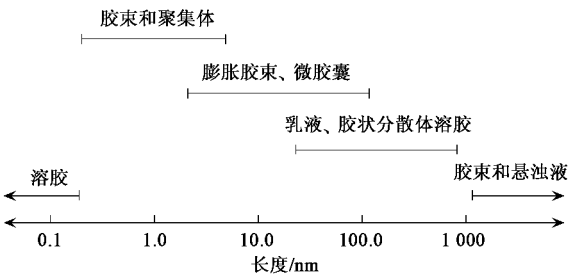


图 7 胶体体系尺寸
Fig.7 Dimension of colloid system

子表面活性剂会析出.当吐温 80 浓度为 5 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,实验测得吐温 80 浊点为 93℃,而吐温 80 在此浓度下与 MgCl_2 质量比为 5:1 时,吐温 80 的浊点为 83℃.这就有可能为非离子表面活性剂对 DNAPLs 冲洗后的混合液进行热分离,实现表面活性剂的回用,使修复的成本大大降低.

本实验中,选用了 4 种无机电解质与吐温 80 进行复配,在无机电解质质量相同的情况下,其离子强度大小顺序为: $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{KCl}$,而实验结果表明,吐温 80 对硝基苯的增溶结果并不按此顺序.吐温 80 的亲水性是由链中的氧原子通过氢键与 H_2O 或 H_3O^+ 结合所致,从而使其带有一定的正电性.因此,无机电解质中的阴离子在降低 CMC 和降低浊点中起主要作用.阴离子作用大小顺序为: $1/2\text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$;阳离子作用大小顺序为^[18]: $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > 1/2\text{Ca}^{2+}$.

考虑到在进行含水层修复时尽可能地不引起二次污染,实验中只选用了 Cl^- 为阴离子.选用吐温 80 与 KCl 和 NaCl 比例均为 5:1 和吐温 80 与 MgCl_2 和 CaCl_2 比例均为 10:1,实验结果可以比较在吐温 80 和 Cl^- 浓度相同的情况下阳离子的作用大小顺序.由表 1 中的 MSR 值可见: $1/2\text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ \approx 1/2\text{Ca}^{2+}$.

表 1 吐温 80-无机电解质体系对硝基苯增溶曲线的拟合方程、MSR 值和 $\lg K_m$

Table 1 MSR and $\lg K_m$ of nitrobenzene in surfactant solutions					
溶液	质量比	回归方程	R^2	MSR	$\lg K_m$
吐温 80 + KCl	2:1	$y = 0.751\,9x + 1.909\,7$	0.998 0	8.004	3.526
	5:1	$y = 0.616\,6x + 2.166\,2$	0.954 1	6.564	3.515
	10:1	$y = 0.640\,5x + 1.945\,7$	0.999 4	6.818	3.517
吐温 80 + NaCl	2:1	$y = 0.653\,5x + 2.329\,5$	0.988 9	6.957	3.518
	5:1	$y = 0.591\,1x + 1.950\,2$	0.999 2	6.292	3.513
	10:1	$y = 0.515\,5x + 2.094\,2$	0.996 2	5.488	3.504
吐温 80 + MgCl_2	2:1	$y = 0.854\,3x + 1.981\,7$	0.999 5	9.094	3.531
	5:1	$y = 0.609\,9x + 2.584\,8$	0.958 5	6.493	3.514
	10:1	$y = 0.701\,4x + 2.166\,2$	0.996 5	7.467	3.522
吐温 80 + CaCl_2	2:1	$y = 0.533\,3x + 1.905\,2$	0.992 3	5.677	3.506
	5:1	$y = 0.750\,7x + 1.965\,2$	0.999 2	7.991	3.525
	10:1	$y = 0.591\,4x + 1.756\,7$	0.998 6	6.296	3.513
吐温 80		$y = 0.478\,4x + 2.067\,5$	0.992 3	5.093	3.499

3 结论

(1) Tween 80 在 CMC 以上对硝基苯的增溶曲线呈线性关系,MSR 值为 5.093, $\lg K_m$ 值为 3.499,大于其辛醇-水分配系数 $\lg K_{ow}$.在模拟含水层温度 10℃条件下,吐温 80 对极性有机物硝基苯的增溶是有效的,增溶作用为吐温 80 胶束中亲水基聚氧乙烯链作用的结果.

(2) 4 种无机电解质的加入,均使吐温 80 溶液中硝基苯的浓度有所增加,增溶曲线仍呈线性关系.在吐温 80 与无机电解质在质量比为 2:1、5:1 和 10

:1 时,MSR 值与 $\lg K_m$ 值均有所提高,因为无机电解质与吐温 80 溶液发生盐析作用,使吐温 80 胶束体积变大,为硝基苯提供的增溶空间增大所致;盐析作用能够使吐温 80 的浊点降低,这可能为非离子表面活性剂对 DNAPLs 冲洗后的混合液进行热分离,实现表面活性剂的回用,使修复的成本大大降低.

(3) 不同无机电解质对增溶作用的影响程度不同,在 Cl^- 质量浓度相同的情况下,阳离子作用大小顺序为 $1/2\text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ \approx 1/2\text{Ca}^{2+}$.

(4) 非离子表面活性剂-无机电解质体系可以作为环境修复中的一种冲洗液,提高非离子表面活性

剂的使用效率,降低成本。

参考文献:

- [1] Interstate Technology and Regulatory Council Dense Nonaqueous Phase Liquids Team, DNAPL Source Reduction: Facing the Challenge[R]. 2002. <http://www.itrcweb.org/Documents/DNAPLS-2.pdf>
- [2] Brown C L. Design of a field scale project for surfactant enhanced remediation of a DNAPL contaminated aquifer[D]. Dissertation Abstracts International, Volume: 65-08, 2004. 4214.
- [3] Fountain J C. Technologies for Dense Nonaqueous Phase Liquid Source Zone Remediation; Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center[R]. TE-98-02, GWRTAC-E-Series Technology Evaluation Report. 1998. 17-22. <http://www.gwrtac.org/html/tech-eval.html>.
- [4] 朱利中,冯少良.混合表面活性剂对多环芳烃的增溶作用及机理[J].环境科学学报,2002,22(6):774-778.
- [5] 余海粟,朱利中.混合表面活性剂对菲和芘的增溶作用[J].环境化学,2004,23(5):485-489.
- [6] Zhu L, Chiou C T. Water solubility enhancements of pyrene by single and mixed surfactant solutions[J]. J Environ Sci, 2001, 13: 491-496.
- [7] Martel R, Gelinis P J, Desnoyers J E. Aquifer washing by micellar solutions: Optimization of alcohol-surfactant-solvent solution[J]. J Contam Hydrol, 1998, 29: 319-346.
- [8] Ouyang Y, Mansell R S, Rhue R D. Flow of gasoline-in-water microemulsion in saturated soil column[J]. Groundwater, 1995, 33: 399-406.
- [9] Ouyang Y, Mansell R S, Rhue R D. A microemulsification approach for removing organolead and gasoline from contaminated soil[J]. J Hazard Mater, 1996, 46: 23-35.
- [10] Gupata D, Mohant K. A Laboratory Study of Surfactant Flushing of DNAPL in the Presence of Macroemulsion[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 2836-2843.
- [11] 赵保卫,朱利中.微乳液对难溶有机物的增溶作用及影响因素[J].中国环境科学,2003,23(5):493-497.
- [12] 赵保卫,朱利中.微乳液对部分难溶芳烃的增溶作用及机理[J].自然科学进展,2003,13(8):870-873.
- [13] 周文敏,傅德黔,孙宗光.水中优先控制污染物黑名单[J].中国环境监测,1990,6(4):1-3.
- [14] U.S. EPA. OPPT Chemical Fact Sheets: Nitrobenzene Fact Sheet: Support Document, 1995. CAS No. 98-95-3.
- [15] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002.467-470.
- [16] Edwards D A, Luthy R G, Zhong B L. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions[J]. Environ Sci Technol, 1991, 25: 127.
- [17] Myers D. 表面、界面和胶体——原理及应用[M].(第二版).北京:化学工业出版社,2005.302-307.
- [18] 蒋庆哲,宋昭峥,赵密福,等.表面活性剂科学与应用[M].北京:中国石油化工出版社,2006.167-168.
- [19] 张治国,尹红.添加剂对非离子表面活性剂 AEO-9 浊点的影响[J].石油学报(石油加工),2005,21(5):67-72.
- [20] 莫小刚,刘尚营.非离子表面活性剂浊点的研究进展[J].化学通报,2001,8:483-487.