

微乳液对部分难溶芳烃的增溶作用及机理*

赵保卫 朱利中**

浙江大学环境科学系, 杭州 310028

摘要 比较研究了 Triton X-100(TX100)溶液和 TX100-正己烷-水微乳液对 1, 4-二氯苯(1, 4-DCB)、1, 2, 3-三氯苯(1, 2, 3-TCB)、联苯(BP)和芘(Py)的增溶作用及机理, 提出了微乳液中溶质分配系数(K_{em})的计算方法. TX100 浓度相同时, 微乳液对难溶芳烃的增溶容量显著大于胶束溶液, 溶质的表观溶解度分别与微乳液中 TX100 和正己烷的浓度呈正相关.

关键词 表面活性剂 微乳液 增溶 芳香烃

微乳液是油和水在表面活性剂存在下形成的分子有序组合体, 在日用化工、农药、三次采油、药物合成和纳米材料制备等方面有着广泛的研究和应用^[1~3]. 作为重要的微环境介质, 其特性之一在于增溶难溶有机物的能力远大于胶束溶液. 近年来, 表面活性剂增效修复土壤有机污染的技术已成为环境科学研究的热点之一^[4~7]. 增大难溶有机物溶解度、减少表面活性剂用量是增效修复技术的关键. 因此, 选择合适的配方形成微乳体系并用于污染土壤的增效修复, 有望获得较单一表面活性剂更好的修复效果.

在一定条件下, 进入环境中的表面活性剂与有机污染物(如石油、废油等)易形成微乳液, 从而进一步影响水环境乃至土壤环境中有机污染物的迁移转化行为^[8]. 本文以 TX100、正己烷与水形成微乳液, 研究其对 1, 4-二氯苯(1, 4-DCB)、1, 2, 3-三氯苯(1, 2, 3-TCB)、联苯(BP)和芘(Py)的增溶作用, 试图为微乳液应用于土壤有机污染的增溶修复提供理论基础, 同时为研究微乳体系对环境污染物质迁移转化的影响提供参考.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

TX100 (Sigma Chemical Co.); 正己烷(分析纯, 杭州炼油厂); 1, 4-DCB(分析纯, 上海化学试剂公司); 1, 2, 3-TCB(分析纯, Merck-Schuchardt, Ger-

many); BP(分析纯, Merck-Schuchardt, Germany); Py(分析纯, Aldrich Chem. Co.); UV2401 PC 紫外分光光度计(日本, 岛津); THZ-C 恒温振荡器(江苏太仓市实验设备厂); Biofuge 高速冷冻离心机(Heraeus, Switzerland); 实验用水均为二次蒸馏水.

1.2 TX100-正己烷-水微乳液的制备^[9]

保持体系总质量不变, 固定 TX100 质量分数为 10%, 准确称取一定量的 TX100、正己烷和水于 Corex 离心管中, 旋紧密封盖. (25 ± 1) °C 下振荡 48 h. 在转速 120 r/min、加速度保持离心为 10⁴ g, 离心分离 1 h. 观察离心管中不同相数, 选择正己烷质量分数最大的“水包油”单相体系作为配方. 贮备微乳液中 TX100 和正己烷浓度分别为 200 mmol/L 和 203.6 mmol/L.

1.3 表面张力测定

采用环法测定溶液的表面张力, 同一浓度溶液平行测定 3 次, 取平均值. 绘制表面张力曲线, 由曲线折点计算临界胶束浓度.

1.4 增溶平衡试验

分别移取 25 mL 不同浓度的 TX100 溶液或 TX100-正己烷-水微乳液于 Corex 离心管中, 加入稍大于溶解量的固体溶质, 加盖密封后在 (25 ± 1) °C 下振荡 48 h, 取出后保持温度 25 °C、转速 5000 r/min 离心分离 1 h. 在 25 mL 比色管中移入一定量的甲醇、TX100 溶液或 TX100-正己烷-水溶液和离心

2002-12-24 收稿, 2003-03-28 收修改稿

* 国家杰出青年科学基金(批准号: 20125719)和国家自然科学基金(批准号: 20077025)资助项目

** 联系人, E-mail: lzzhu@mail.hz.zj.cn

分离后的上层清液，稀释至刻度，混匀稍置后，以相应空白为参比，在紫外分光光度计上用1 cm比色皿测定溶液吸光度，并根据工作曲线求出溶质的表观溶解度。测定波长：1, 4-DCB, 223.6 nm；1, 2, 3-TCB, 223.3 nm；BP, 247.0 nm；Py, 334.5 nm。

2 结果与讨论

2.1 溶液的表面张力

图1表明，TX100的临界胶束浓度(C_{MC})为0.2 mmol/L，TX100-正己烷-水微乳体系的表面张力曲线与TX100溶液相似，TX100浓度为0.2 mmol/L时表面张力亦出现明显转折。这表明正己烷对TX100的表面活性和 C_{MC} 的影响不大，在微乳体系中TX100的临界胶束浓度(C_{MC})仍为0.2 mmol/L。

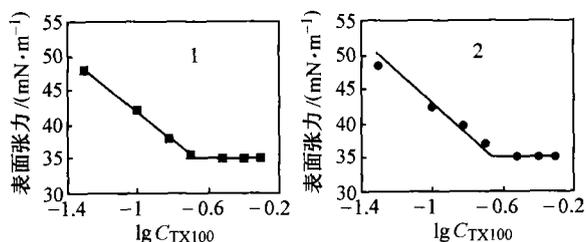


图1 溶液表面张力(1 TX100体系；
2 TX100-正己烷-水体系)

2.2 增溶作用的比较

试验了0~10 mmol/L浓度范围内TX100体系和TX100-正己烷-水微乳体系对1, 4-DCB、1, 2, 3-TCB、BP和Py的增溶作用。在临界胶束浓度以下，两体系对溶质的增溶程度相同，溶质表观溶解度相对于水溶解度均未明显增大。当微乳体系中TX100浓度小于 C'_{MC} 时(实际为单分子TX100和正己烷的水溶液)，少量的正己烷对溶液极性环境的影响不大，因而与TX100体系的增溶程度相同。图2显示在 C_{MC} 以上，TX100胶束溶液对溶质具有增溶作用，溶质的表观溶解度与TX100浓度呈线性关系；TX100-正己烷-水微乳液对溶质的增溶作用明显优于TX100胶束溶液，溶质的表观溶解度相对于胶束溶液显著增大，并与微乳液中TX100浓度呈线性关系。图3表明溶质的表观溶解度与微乳液中正己烷浓度亦呈正相关。

表面活性剂对溶质增溶容量的大小可用摩尔增溶比(MSR)衡量，即溶液中增大单位摩尔表面活性剂所增溶的溶质摩尔数，其值可从增溶曲线斜率求

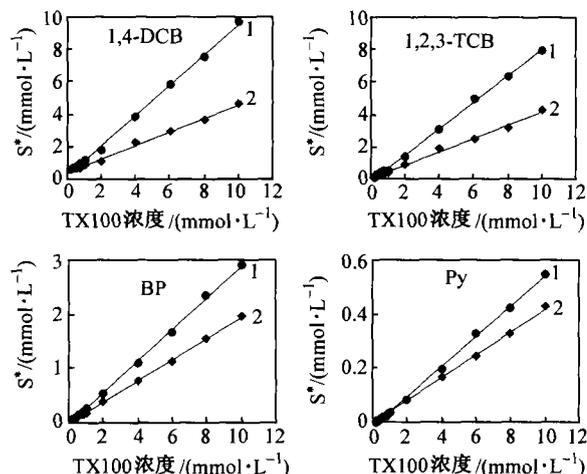


图2 TX100-正己烷-水微乳液(1)和TX100胶束溶液(2)的增溶作用

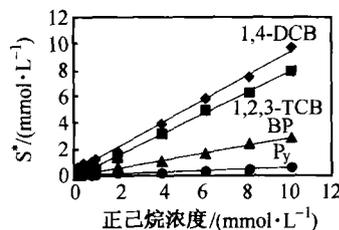


图3 表观溶解度和微乳液中正己烷浓度的关系

出。对于胶束体系，当表面活性剂浓度大于 C_{MC} 时，

$$MSR = (S_w^* - S_{w,mc}^*) / (C_s - C_{MC}), \quad (1)$$

S_w^* 是表面活性剂浓度为 C_s 时溶质的表观溶解度， $S_{w,mc}^*$ 为 C_{MC} 时溶质的表观溶解度。定义溶质在胶束相与水相之间的分配系数为^[10]：

$$K_{mc} = X_{mc} / X_a, \quad (2)$$

式中 X_a 为水相中溶质的摩尔分数， X_{mc} 为胶束相中溶质的摩尔分数， X_{mc} 可表示为：

$$X_{mc} = (S_w^* - S_{w,mc}^*) / [(C_s - C_{MC}) + (S_w^* - S_{w,mc}^*)] = MSR / (1 + MSR). \quad (3)$$

X_a 由下式近似计算

$$X_a \approx S_{w,mc}^* V_w, \quad (4)$$

由此可得

$$K_{mc} = [MSR/(1 + MSR)]/S_{w,mc}^* V_w, \quad (5)$$

V_w 为水的摩尔体积, 其值为 0.01805 L/mol(25℃).

如前所述, 微乳液中溶质的表观溶解度分别与 TX100 和正己烷浓度呈正相关. 对于本研究, TX100 和正己烷分别是微乳液中的表面活性剂组分和油组分. 因此可定义溶质相对于表面活性剂和油浓度的摩尔增溶比 MSR_s 和 MSR_o , 微乳液中表面活性剂浓度大于 C'_{MC} 时,

$$MSR_s = (S_{em}^* - S_{em,mc}^*)/(C'_s - C'_{MC}), \quad (6)$$

$$MSR_o = (S_{em}^* - S_{em,mc}^*)/(C'_o - C'_{o,mc}), \quad (7)$$

S_{em}^* 是微乳液中表面活性剂浓度为 C'_s 时溶质的表观溶解度, $S_{em,mc}^*$ 是微乳液中表面活性剂浓度等于 C'_{MC} 时溶质的表观溶解度, C'_o 和 $C'_{o,mc}$ 分别为微乳液中表面活性剂浓度等于 C'_s 和 C'_{MC} 时的油浓度. 定义 K_{em} 为溶质在微乳相与水相之间的分配系数, 则

$$K_{em} = X_{em}/X'_a \quad (8)$$

X_{em} 为溶质在微乳相的摩尔分数, X'_a 为水相中溶质的摩尔分数. 油和溶质在水相中的浓度低, 其摩尔数相对于水可忽略, 则 X'_a 表示为

$$X'_a \approx S_{em,mc}^* V_w \quad (9)$$

$$\begin{aligned} X_{em} &= (S_{em}^* - S_{em,mc}^*)/[(C'_s - C'_{MC}) + \\ & (C'_o - C'_{o,mc}) + (S_{em}^* - S_{em,mc}^*)] = \\ & 1/(1 + 1/MRS_s + 1/MRS_o) = \\ & MRS_s MRS_o / (MRS_s MRS_o + MRS_o + \\ & MRS_s), \end{aligned} \quad (10)$$

因此, K_{em} 可表示为

$$K_{em} = [MRS_s MRS_o / (MRS_s MRS_o + MRS_o + MRS_s)] / S_{em,mc}^* V_w \quad (11)$$

从表面张力和增溶试验可获得表面活性剂临界胶束浓度时体系各组分在水相中的浓度, 依据以上各式可分别计算溶质在两种体系中的分配系数和摩尔增溶比(表1). 分配系数的差别体现了不同溶质在微有机相(胶束或微乳液滴)和水相间分配作用的程度, 水溶解度越小、 $\lg K_{ow}$ 越大的溶质其分配作用越强, 对应的分配系数越大, 所产生的增溶程度

也越大. $\lg K_{em}$ 与 $\lg K_{mc}$ 相当, 即同一溶质在胶束相-水相和微乳相-水相的分配能力相近. 因此, 两种体系对溶质增溶程度的大小顺序相似: $Py > BP \sim 1, 2, 3\text{-TCB} > 1, 4\text{-DCB}$. MSR_s 大于 MSR_o , 表明使用同等量表面活性剂, 微乳液增溶容量更大; MSR_s 相对于 MSR_o 分别提高了 127% (1, 4-DCB)、99.6% (1, 2, 3-TCB)、55.7% (BP) 和 12.6% (Py), 增溶容量增大的程度与溶质水溶解度呈正相关、与 $\lg K_{ow}$ 呈负相关. 以 1, 4-DCB 为例, 若两体系分别增溶其浓度至 1.0 mmol/L, 胶束体系需 TX100 约 1.13 mmol (709.6 mg), 微乳体系需 TX100 约 0.91 mmol (571.5 mg)、正己烷 0.93 mmol (80.1 mg), 这表明单位质量微乳组分(TX100 + 正己烷)的增溶容量比胶束组分大.

表面张力试验表明, 微乳液中正己烷对 TX100 的表面活性和 C_{MC} 影响不大. 因此, 增溶容量增大并不是因为微乳液滴对溶质的分配系数 K_{em} 增大或微乳液中表面活性剂 C_{MC} 减小(聚集数增大). 非离子表面活性剂-油-水微乳体系可视为表面活性剂增溶油的胶束体系^[11], 根据胶束对有机化合物的增溶机理, 非极性正己烷是在胶束的内核被增溶. 增溶后胶束体积膨胀, 有利于芳香烃类有机物进入空间增大的聚氧乙烯外壳, 从而增大该类有机物的表观溶解度. 对于相同的增溶空间, 摩尔体积较小的溶质表现出较大的增溶程度^[11]. 本研究中的 4 种溶质, 摩尔体积 (mL/mol) 分别为 118 (1, 4-DCB), 121 (1, 2, 3-TCB), 148 (BP) 和 159 (Py)^[12]. 因此, 微乳液滴聚氧乙烯外壳相对于胶束聚氧乙烯外壳体积增大的部分可容纳 1, 4-DCB 的量最大, 可容纳 Py 的量最小, 即增溶容量增大的程度与溶质的摩尔体积呈负相关. 研究表明, 溶质的摩尔体积与其水溶解度和 $\lg K_{ow}$ 呈现良好的相关性^[12]. 由此, 增溶容量增大的程度与溶质的水溶解度呈正相关、与 $\lg K_{ow}$ 呈负相关. 从以上的分析可以看出, 微乳液滴比胶束具有更适宜的有机微环境, 可容纳更多的难溶有机物. 这说明, 进入水环境中的表面活性剂与石油、废油等形成微乳液, 其对环境中有机污染物迁移转化的影响与单纯表面活性剂的影响不同. 一般非离子表面活性剂具有较低的 C_{MC} , 且无毒、易降解, 如果选用易生物降解的油与非离子表面活性剂形成微乳液并用于土壤污染增效修复, 有望获得比单一非离子表面活性剂更好的增溶效果.

表 1 分配系数和摩尔增溶比 (25 °C)

溶质	水溶解度 ^{a)} mmol·L ⁻¹	TX100 体系			TX100-正己烷-水体系		
		lgK _{ow} ^{a)}	MSR	lgK _{mc}	MSR _s	MSR _o	lgK _{em}
1,4-DCB	5.44 × 10 ⁻¹	3.44	0.4094	4.44	0.9300	0.9138	4.49
1,2,3-TCB	9.12 × 10 ⁻²	4.11	0.4231	5.19	0.8443	0.8296	5.16
BP	4.54 × 10 ⁻²	4.12	0.1926	5.18	0.2999	0.2947	5.09
Py	6.40 × 10 ⁻⁴	4.88	0.04962	5.79	0.05589	0.05446	5.64

a) 水溶解度和 lgK_{ow}数据来自文献 [13]

3 结论

TX100-正己烷-水微乳液对 1, 4-DCB、1, 2, 3-TCB、BP 和 Py 具有显著的增溶作用, 溶质表观溶解度与微乳液中 TX100 和正己烷浓度呈正相关, 增溶程度的大小顺序为: Py > BP ~ 1, 2, 3-TCB > 1, 4-DCB; TX100 浓度相同时, 微乳液的增溶容量更大; 微乳液具有更适宜的有机微环境, 若用于土壤修复有望提高修复效率。

参 考 文 献

- Schwuger M J, et al. Microemulsions in technical processes. *Chem Rev*, 1995, 95: 849
- Ryan L D, et al. Alkyl polyglucoside microemulsion phase behavior. *Colloids and Surfaces A*, 2001, 176: 69
- Acosta E, et al. Formulating chlorinated hydrocarbon microemulsions using linker molecules. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(21): 4618
- 朱利中. 土壤及地下水有机污染的化学与生物修复. *环境科学进展*, 1999, 7(2): 65
- Hill A J, et al. Micellar solubilization of naphthalenes and phenanthrene from nonaqueous-phase liquids. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(18): 3901
- Mata-Sandoval J C, et al. Influence of rhamnolipids and Triton X-100 on the desorption of pesticides from soils. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(21): 4669
- Zhu L, et al. Water solubility enhancements of pyrene by single and mixed surfactant solutions. *J Environ Sci*, 2001, 13(4): 491
- Sun S, et al. Sorption of nonionic organic compounds in soil-water systems containing petroleum sulfonate-oil surfactants. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(7): 1340
- Shinoda K, et al. Conditions to produce so-called microemulsion: Factors to increase the mutual solubility of oil and water by solubilizer. *J of Colloid and Interface Science*, 1973, 42(2): 381
- Edwards D A, et al. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. *Environ Sci Technol*, 1991, 25(1): 127
- Chaiko M A, et al. Solubilization of single-component and binary mixtures of hydrocarbons in aqueous micellar solutions. *J of Colloid and Interface Science*, 1984, 99(1): 168
- 王连生, 等. 摩尔体积预测有机物水溶解度和辛醇/水分配系数. *环境化学*, 1992, 11(1): 55
- Yaws C A. *Chemical Properties Handbook*. Beijing: Beijing World Publishing Corporation, 1999