# 胶束形态对十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) 增溶 典型苯系物行为的影响<sup>\*</sup>

# 蒋 蕾 田森林\*\* 何宗良 宁 平

(昆明理工大学,环境科学与工程学院,昆明,650093)

摘 要 研究了 30℃条件下,浓度为  $1.2 \times 10^{-4}$  mol· $1^{-1}$ —2.88 ×  $10^{-2}$  mol· $1^{-1}$ 的阳离子表面活性剂十六烷基三 甲基溴化铵(CTAB)溶液的吸光度及相应浓度条件时对典型苯系物(苯、甲苯和乙苯)的增溶作用.利用表面 活性剂的紫外吸收随浓度变化这一特性,从其不同的拐点处求得 CTAB 的第一、第二临界胶束浓度分别为 7.2×10<sup>-4</sup> mol· $1^{-1}$ 和 9.6×10<sup>-3</sup> mol· $1^{-1}$ .在实验浓度范围内,CTAB 溶液对苯、甲苯和乙苯的表观溶解度增溶曲 线上同样得到两个拐点,即苯 7.2×10<sup>-4</sup> mol· $1^{-1}$ 和 9.6×10<sup>-3</sup> mol· $1^{-1}$ ,即苯 7.2×10<sup>-4</sup> mol· $1^{-1}$ 和 7.2×10<sup>-3</sup> mol· $1^{-1}$ 以及乙苯 7.2×10<sup>-4</sup> mol· $1^{-1}$ 和 9.6×10<sup>-3</sup> mol· $1^{-1}$ ,这与第一、第二临界胶束浓度相等或相近.由于溶 液中 CTAB 胶束形态随浓度增加而变化,表明胶束形态对 CTAB 增溶苯系物的行为有显著影响. 关键词 胶束形态,十六烷基三甲基溴化铵,增溶,苯系物.

由于表面活性剂所形成的胶束对憎水性有机物具有显著的增溶效果 表面活性剂在土壤、地下水修 复和有机废气吸收等环境污染治理中得到了广泛的应用<sup>[1-2]</sup>.对于表面活性剂增溶能力的研究有很多 相关报道<sup>[3-6]</sup>,但浓度范围仅限于表面活性剂形成球形胶束时的浓度<sup>[7]</sup>,即第一临界胶束浓度(critical micelle concentration ,CMC)附近 ,最高不超过 10 倍 CMC; 而对于较高浓度条件下 ,如由球形胶束转变为 棒状胶束时的第二临界胶束浓度时<sup>[7]</sup>,表面活性剂增溶能力的变化则鲜有研究.

本研究选择典型阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为增溶试剂,采用紫外分光 光度法测定了其第一和第二 CMC,绘制了相对应浓度条件下 CTAB 对典型苯系物(苯、甲苯和乙苯)的 增溶曲线,并研究其胶束形态对增溶苯、甲苯和乙苯行为的影响,试图以最小的增效试剂用量达到最大 的增溶效果,以解决在土壤、地下水修复和有机废气吸收等环境污染治理中表面活性剂用量的问题.

1 实验部分

1.1 CMC 测定<sup>[8]</sup>

准确称量十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,AR,国药集团化学试剂有限公司)) 配制 0.10 mol·l<sup>-1</sup>的 CTAB标准储备液,用二次蒸馏水按比例稀释标液,配制不同浓度的CTAB待测液.在30℃下UV2100紫 外分光光度计(上海UNICO)测得不同浓度的CTAB溶液的紫外吸收图谱,从最大吸收波长处的吸光度 和CTAB浓度的双对数图的曲线上得到两个拐点,拐点处的浓度即为CTAB溶液的第一和第二 CMC 值.

1.2 增溶曲线的绘制<sup>[9]</sup>

准确称量 CTAB 配制 0.10mol·1<sup>-1</sup>的 CTAB 标准储备液 ,用二次蒸馏水按比例稀释标液 ,配制不同 浓度的 CTAB 溶液.移取 25ml 不同浓度的 CTAB 溶液于 40 ml 顶空瓶中 ,分别加入过量的苯、甲苯和乙 苯(AR 国药集团化学试剂有限公司),在 120r•min<sup>-1</sup>和 30℃条件下 ,恒温振荡 48h ,然后 ,在 5000 r•min<sup>-1</sup>和 30℃条件下 ,离心 1h ,取下层清液 ,在吸收波长为 256nm 271nm 和 274nm 条件下 ,紫外分析

<sup>2009</sup>年11月20日收稿.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目(20607008); 云南省中青年学术带头人后备人才培养经费(2007PY01-08); 云南省教育厅科学研究基金项 目(07Y11138).

<sup>\*\*</sup>通讯联系人, Tel: 13987623344; E-mail: tiansenlin@yahoo.com.cn

苯、甲苯和乙苯.

### 2 结果与讨论

2.1 紫外法测定 CTAB 溶液的临界胶束浓度

CTAB 的紫外吸收光谱随着浓度增加出现增色效应,即 CTAB 的最大吸收波长随浓度增大而发生红 移 图 1 所示为不同浓度时 CTAB 的紫外吸收光谱. 从图 1 中可以看出,CTAB 浓度从 7.2 ×  $10^{-4}$  mol· $1^{-1}$  增至 2.88 ×  $10^{-2}$  mol· $1^{-1}$ 时,其最大吸收波长和吸光度显著增大. 测定不同浓度时 CTAB 溶液的紫外图 谱,确定各浓度条件下 CTAB 溶液的最大吸收波长. 采用最大吸收波长处吸光度的对数值与溶液浓度的 对数值作图,可以看到有两个明显的拐点,如图 2 所示,这两个拐点处的浓度值即为 CTAB 的第一和第 二 CMC,分别为 7.2 ×  $10^{-4}$  mol· $1^{-1}$ 和 9.6 ×  $10^{-3}$  mol· $1^{-1}$ .



#### 2.2 紫外法测定 CTAB 表观溶解度

考察了 30℃条件下,浓度为 0.00012—0.024 mol·l<sup>-1</sup>的 CTAB 溶液对苯、甲苯和乙苯的增溶作用. 由图 3 可见,在第一 CMC 附近,CTAB 溶液对三种苯系物的增溶曲线上有一个明显的拐点,均为 7.2 ×  $10^{-4}$  mol·l<sup>-1</sup>. 同样,在图 4 中,CTAB 溶液对三种苯系物的增溶曲线上也有一个明显的拐点,苯为9.6 ×  $10^{-3}$  mol·l<sup>-1</sup>,甲苯为 7.2 ×  $10^{-3}$  mol·l<sup>-1</sup>以及乙苯 9.6 ×  $10^{-3}$  mol·l<sup>-1</sup>.



(a) 第一 CMC; (b) 第二 CMC

Fig. 3 The apparent solubility solubilization curve of CTAB-BTE near CMC

比较图 2、图 3 中拐点的值可以看出 图 3 中增溶曲线拐点的值和第一 CMC 值相等. 当 CTAB 浓度 小于 7.2 ×  $10^{-4}$  mol· $1^{-1}$ 时 胶束尚未形成 CTAB 以单分子状态分散在水中 此时表面活性剂溶液对三种

苯系物的增溶作用较低,斜率较小. 当 CTAB 浓度大于 7.2×10<sup>-4</sup> mol·1<sup>-1</sup>且小于 9.8×10<sup>-4</sup> mol·1<sup>-1</sup>时, CTAB 形成球状胶束,此时 CTAB 分子处在胶束中,环境极性比水中小,苯系物从极性水环境中大量转变 到非极性的胶束内核,增溶能力大大提高,斜率达到最大. 当浓度超过 9.8×10<sup>-4</sup> mol·1<sup>-1</sup>时,溶液中胶束 由球形转变为棒状,胶束中心分子排列更加紧密,胶束中心的极性变得更小,但由于亲水头基间相互作 用更强,阻碍了苯系物分子更多地进入胶束内核. 因此,虽然溶液的增溶能力有所提高,但斜率却有所 减小.

## 3 结论

在实验浓度范围内,CTAB 溶液随着浓度的增加会出现两个明显拐点,即第一和第二 CMC. 同样, CTAB 溶液对苯、甲苯和乙苯的增溶曲线上也出现两个拐点,其值分别与第一 CMC 和第二 CMC 相等或 相近.由于 CTAB 溶液浓度在达到第一和第二 CMC 值时,胶束形态发生了明显变化,说明 CTAB 胶束的 形态对其增溶苯系物的行为具有一定影响.

#### 参考文献

- [1] 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
- [2] 衣新字,赵修华,朱登磊.表面活性剂吸收法治理甲苯废气的中试实验[J].日用化学工业,2004,34(3):157-169
- [3] 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
- [4] 杨建刚 刘翔 余刚 筹. 非离子表面活性剂溶液中多环芳烃的溶解特性[J]. 环境科学 2003,24(6):79-82
- [5] 赵保卫,朱利中. 蓖麻油衍生微乳液对菲德增溶和洗脱作用及其对菲污染土壤的修复机理[J].环境工程学报 2007 2:130-134
- [6] 宋文吕 徐小清. 阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵对酞酸酯类化合物增溶性研究[J].环境化学 2001 2(4):344-350
- [7] Ma C S , Li G Z , Xu Y M , et al. Determination of the first and second CMCs of surfactants by adsorptive voltammetry [J]. Colloids Surf A , 1998 ,143:89-94
- [8] Suzuki H. Determination of critical micelle concentration of surfactant by ultraviolet absorption spectra [J]. J Am Oil Chem Soc , 1970 47: 273-277
- [9] 赵保卫. 增效试剂对难降解有机物的增溶作用、机理及生物可利用性影响[D]. 浙江大学博士学位论文, 2004

# EFFECT OF CTAB MICELLE CONFIGURATION ON THE SOLUBILIZATION OF TYPICAL BTE

JIANG Lei TIAN Senlin HE Zongliang NING Ping

(Faculty of Environmental Science and Engineering , Kunming University of Science and Technology , Kunming , 650093 , China)

#### ABSTRACT

The absorbance of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and the solubility enhancements of benzene , toluene and ethylbenzene (BTE) by CTAB were investigated at 30 °C and initial CTAB concentration from  $1.2 \times 10^{-4}$  mol·l<sup>-1</sup> to  $2.88 \times 10^{-2}$  mol·l<sup>-1</sup>. The maximum UV absorbance of the surfactant varies with its concentration , which was utilized to calculate the first and second critical micelle concentrations (CMC) of CTAB at different inflection points , with values of  $7.2 \times 10^{-4}$  mol·l<sup>-1</sup> and  $9.6 \times 10^{-3}$  mol·l<sup>-1</sup> respectively. Similar concentration were obtained from the apparent solubility solubilizations curves of CTAB-BTE for benzen  $(7.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot 1^{-1} \text{ and } 9.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot 1^{-1})$ , toluene  $(7.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot 1^{-1} \text{ and } 7.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot 1^{-1})$  and ethylbenzene  $(7.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot 1^{-1} \text{ and } 9.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot 1^{-1})$ . The close similarity with the first and second CMC of CTAB indicates that the CTAB micelle forms have great influence on the solubilization of BTE.

**Keywords**: micelle configuration, cetyltrimethylammonium bromide, solubilization, benzene, toluene and ethylbenzene (BTE).