

文章编号:1009-038X(2001)05-0510-05

超滤法测定表面活性剂临界胶束浓度

宗李燕, 蔡琨, 刘雪峰, 方云

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214036)

摘 要: 对超滤法测定表面活性剂的临界胶束浓度(CMC)的单点式超滤法、超滤曲线法、双点式超滤法进行了研究, 比较了理想与真实超滤曲线, 对超滤膜用于超滤法测定 CMC 的适用性及容积效应进行了考察, 初步探讨了用双点式超滤法代替作超滤曲线法测定 CMC 的可行性和准确性, 并与单点式超滤法进行了比较。试验结果表明, 用双点式超滤法测定 CMC 具有准确性较高、操作简便、节省时间和节约样品用量等优点。用双点法测得的 SDS 和 SLAS 的 CMC 分别为 6.70 mmol/L 和 1.40 mmol/L; 与超滤曲线法得到的 CMC 相比, 偏差分别为 2.9% 和 3.4%。

关键词: 超滤法; 中空纤维膜; 表面活性剂; 临界胶束浓度

中图分类号: O 647.2

文献标识码: A

Determination of Critical Micelle Concentration by Ultrafiltration

ZONG Li-yan, CAI Kun, LIU Xue-feng, FANG Yun

(School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Ideal ultrafiltration curve was compared with real one for determining Critical Micelle Concentration of surfactants. Applicability of ultrafiltration membrane and effect of solution volume on determination of CMC were examined. The applicability and accuracy of determination of CMC by single-point, double-point and multi-point methods were discussed. The experimental results showed that determination of CMC by the double-point method had many advantages such as higher accuracy, easier operation, shorter period and less sample. The CMC of SDS and SLAS determined by double-point method were 6.70 mmol/L and 1.40 mmol/L respectively, and the deviations from that of ultrafiltration curves were 2.9% and 3.4% respectively.

Key words: ultrafiltration; hollow fiber membrane; surfactant; critical micelle concentration

临界胶束浓度(CMC)是表面活性剂重要和主要的理化指标, 由于表面活性剂的一些理化性质在胶束形成前后会发生突变, 因而可能借助此类变化来表征表面活性剂的 CMC 所在。常用的 CMC 测定方法有表面张力法、光散射法、染料增溶性、电导率法等^[1]。但是, 不同理化性质对表面活性剂总浓度

变化的响应范围和灵敏度不同, 导致用不同方法测得的 CMC 的文献报导值也各有不同。因此, 一般认为 CMC 是表面活性剂溶液的一个浓度区域, 由各种方法测得的 CMC 数值只要处于同一量级, 绝对值相近即可以被接受。

作者曾报导过一种由超滤膜测定表面活性剂

收稿日期: 2001-04-06; 修订日期: 2001-09-07。

基金项目: 教育部高等学校骨干教师资助计划(2000-65)资助课题。

作者简介: 宗李燕(1979-), 女, 江苏如皋人, 应用化学硕士研究生。

的 CMC 的新方法^[2,3]。该法基于胶束尺寸与单体尺寸相差悬殊,且胶束尺寸落入超滤膜截留粒子的范畴(1~20 nm),因此选用合适孔径的超滤膜可以将胶束聚集体与单体分开。对一种已知 CMC 的表面活性剂,配制适当浓度,即超过 CMC 值 0.5~1.0 倍的溶液,用选定的超滤膜进行单点式超滤,并选择合适的定量方法测定超滤液中表面活性剂单体的浓度,即可以作为该种表面活性剂的 CMC 值,实验也证明了这种方法的可行性。作者在对多点式超滤曲线进行全面研究的基础上,建立了比单点法合理,比多点法简单的双点式超滤法,获得了较为满意的结果。

1 实验

1.1 实验原料

SDS(Sodium Dodecyl Sulfate), Acros Oganics 公司产品,99.0%; SAS(Sodium Dodecyl Sulfonate), 实验室自制,99.0%; 皂类均采用进口单碳酸盐为原料,实验室自制,99.0%; SLS(Sodium Lauroyl Sarcosinate)及 SMS(Sodium Myristoyl Sarcosinate)均由美国 Greese 公司提供;以上样品均经纯化至 γ -lgC 曲线无最低点。Hyamine 1622 (Benzethonium Chloride), Sigma; 溴甲酚绿(Bromocresol Green), Sigma, 指示剂; 刚果红(Congo Red), Fluka, 指示剂; 磷钨酸(Phosphotungstic Acid Hydrate), Fluka. SCS(Sodium Cocoyl Sarcosinate), SLAS(Sodium Linear Alkylbenzene Sulfonate)、SD-MS(Sodium Dodecyl-Myristic Sulfate 85:15)均为混合碳链产品,未经纯化。其它试剂均为分析纯。实验用水为超滤水,电导率 7.8×10^{-7} S/cm。

1.2 实验仪器

超滤膜组件为中空聚砜纤维非对称膜,有效内表面积 0.026 m²,对于相对分子质量为 23 000 的牛

胰蛋白酶,1 μ 膜的截留率为 92%,2 μ 膜的截留率为 70%。

1.3 实验方法

配制一定量所需浓度的待测表面活性剂水溶液倾入恒温池中。当池中样品达到试验温度时开启蠕动泵,采用内压膜超滤方式操作。将经膜组件分离的截留液(浓缩液)和超滤液导回恒温液池,循环 0.5 h 后开始收集超滤液。用两相滴定法测定超滤液中表面活性剂的浓度,作 c_{UF} (超滤液浓度)与 c (总浓度)关系图。

2 结果与讨论

2.1 单点式超滤法

单点式超滤测定 CMC 基于下述原理:在表面活性剂浓度超过其 CMC 值 0.5~1.0 倍的胶束溶液中,由于胶束聚集体与单分散表面活性剂分子处于平衡状态,平衡时的单分散表面活性剂分子浓度即为 CMC 值,因此与此相应的超滤液中表面活性剂浓度直接表征被测表面活性剂的 CMC 值。用表面张力法和超滤法测得的几种典型阴离子型、阳离子型和两性离子型表面活性剂的 CMC 数据列于表 1,同表列出了表面张力法的文献报道值。由表 1 可见,超滤法测定的 CMC 值与用表面张力法测定的 CMC 值相差较小,与文献值也在同一数量级(由于表面张力的温度效应,数据间有差异)。实验结果表明:对于已知 CMC 范围的表面活性剂品种,只要配制超过其 CMC 值 0.5~1.0 倍的溶液,将超滤膜分离与表面活性剂的容量法定量分析手段相结合,采用单点法便可以成功地测定其 CMC 值。单点式超滤法测定 CMC 的重复性较好,本实验中对每种表面活性剂在同一条件下重复测试 3 次,相对误差均小于 1.0%。

表 1 由单点法和表面张力法测得的一些表面活性剂的 CMC 值

Tab. 1 Values of CMC of some surfactants determined by single-point ultrafiltration and surface tension methods

表面活性剂	CMC/(mmol/L)		
	单点法	表面张力法	文献值
Potassium Laurate	31.6(40 ℃)	31.2(40 ℃)	33.6(45 ℃) ^[1]
Potassium Myristate	7.17(40 ℃)	7.86(40 ℃)	8.75(45 ℃) ^[1]
Potassium Palmitate	1.73(40 ℃)	1.65(40 ℃)	2.28(45 ℃) ^[1]
Potassium Oleate	1.01(25 ℃)	1.09(25 ℃)	1.2(50 ℃) ^[1]
Sodium Laurate	30.8(40 ℃)		26(25 ℃) ^[1]
Sodium Oleate	0.967(40 ℃)		

续表 1

表面活性剂	CMC/(mmol/L)		
	单点法	表面张力法	文献值
SCS	9.99(20℃)		
SLS	16.40(20℃)	16.10(25℃)	15.0(20℃) ^[4]
SMS	2.55(20℃)		3.0(20℃) ^[4]
SDS	7.90(25℃)	8.32(40℃)	8.2(25℃) ^[4]
SD/MS	6.90(25℃)		
SAS	11.50(34℃)	9.78(40℃)	11.4(40℃) ^[5]
SLAS	1.17(20℃)		1.2*(60℃) ^[5]

* $p\text{-n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$

2.2 理想与真实超滤曲线

图1为用1#膜对500 mL SLAS溶液的超滤曲线,图中虚线为理想的超滤曲线,实线为真实的超滤曲线.理想的中空纤维膜应该对表面活性剂无吸附作用,对胶束没有泄漏现象.因此,理想超滤曲线在转折点前是一条斜率为1的直线,转折点后是一条斜率为0的水平线.转折点在 c_{UF} 轴上的投影即为CMC值,同理,转折点在 c 轴上的投影也应该等于CMC值.但是,由于超滤膜的非理想性和实际操作带来的误差,实际的超滤曲线却会偏离理想的超滤曲线.这些偏差使转折点前的超滤曲线成为一条斜率小于1的直线,这主要是由膜对表面活性剂单体的吸附造成的;转折点后超滤曲线成为一条具有正斜率的直线,这主要是由膜对胶束的泄漏造成的.由图1可见,使用1#膜的SLAS的超滤曲线偏离理想状态不远,以 c_{UF} 代表的CMC的值为1.45 mmol/L,与此相应的 c 值为1.50 mmol/L. c_{UF} 与表面张力法测得的CMC 1.20 mmol/L(60℃)也相近^[5].

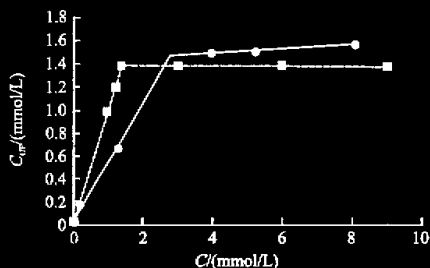


图1 SLAS的超滤曲线(1#膜, 20℃)

Fig.1 Ultrafiltration curve of SLAS(membrane No.1, 20℃)

以1#膜对500 mL SDS溶液超滤得到的超滤曲线见图2,由 c_{UF} 代表的CMC为6.90 mmol/L,与此相应的 c 值为8.00 mmol/L.由表面张力法测得

的CMC为8.20 mmol/L(25℃)^[5].

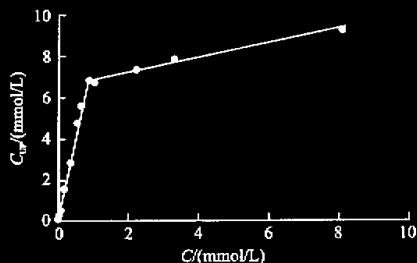


图2 SDS的超滤曲线(1#膜, 25℃)

Fig.2 Ultrafiltration curve of SDS(membrane No.1, 20℃)

2.2.1 容积效应 以1#膜测定不同体积(V)和不同浓度(c)的SLAS溶液得到的 c_{UF} - V 曲线见图3.显然,稀溶液的 c_{UF} 值基本没有容积效应.但当待滤液浓度接近或超过CMC时,有很明显的容积效应,且随待测液容积减少而增大.这种效应可能是由于待测液太少引起溶液浓缩化而造成的.当溶液体积达到或超过500 mL时,由于仪器中因滞留、吸附、浓缩等因素造成的影响已很小,基本可以认为消除了容积效应.

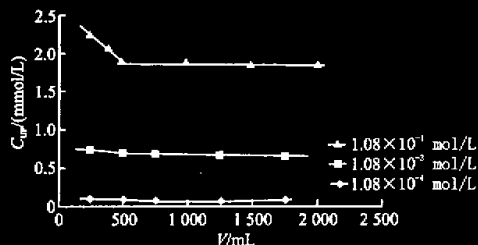


图3 超滤法的容积效应

Fig.3 Effect of solution volume on results of ultrafiltration

2.3 双点式超滤法

2.3.1 理论及实验结果 由超滤曲线的拐点求取 CMC 的方法具有可信、准确的优点,但这一方法与采用表面张力法、光散射法、染料增溶法或电导率法等方法测定 CMC 一样,都需要配制一系列不同浓度的溶液(一般超过 7 个实验点)进行测定,描绘性质-总浓度曲线突变点才能求得 CMC 范围,该方法耗时长、工作量大,因此,有必要利用超滤曲线的特点将超滤法进行简化。

从图 1 和图 2 可以看出,总浓度超过转折点后,超滤曲线成为一条接近水平的直线,膜的理想性愈好,此段超滤曲线愈接近水平线。如图 4 所示,作 SLAS 超滤曲线的延伸线与 c_{UF} 轴相交,得 $c_{UF}' = 1.40 \text{ mmol/L}$,若以此值代替 c_{UF} 值作为 CMC 的度量,则两者间的相对误差为:

$(c_{UF} - c_{UF}')/c_{UF} = 3.4\%$ 同理可得 SDS 的 $c_{UF}' = 6.70 \text{ mmol/L}$,相对误差为 2.9%。因此有理由在超过转折点的浓度范围内选择两点浓度 c_1 和 c_2 ,测定其相应的超滤液浓度,在 $c_{UF} - c$ 曲线上作过两个点的连线,并延伸与 c_{UF} 轴相交得 c_{UF}' ,将 c_{UF}' 值作为 CMC 的近似值。此法称作测定 CMC 的双点式超滤法(图 5)。由双点式超滤法获得的 SDS 和 SLAS 的 CMC 值列于表 2。

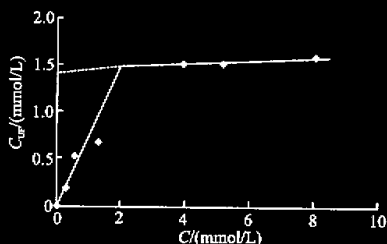


图 4 对 SLAS 超滤曲线的延伸处理

Fig. 4 Extended treatment to ultrafiltration curve of SLAS

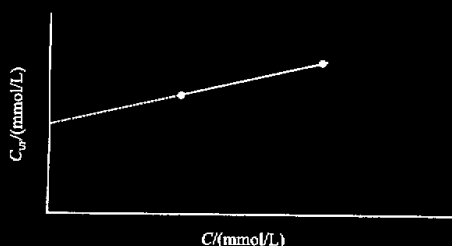


图 5 双点式超滤法的理论曲线

Fig. 5 Theoretical curve of double-point ultrafiltration

表 2 双点式超滤法的 CMC 值

Tab. 2 Values of CMC obtained from double-point ultrafiltration

品种	CMC/(mmol/L)	相对偏差/%
SDS	6.70(25℃)	2.9
SLAS	1.40(20℃)	3.4

2.3.2 单点法、双点法与超滤曲线法的比较

表 3 列出了由单点法(1% 溶液)、双点法和超滤曲线法(多点法)得到的 SDS 和 SLAS 的 CMC 值。

表 3 由单点法、双点法和超滤曲线法得到的 CMC 值

Tab. 3 Values of CMC obtained from single-point, double-point and curve of ultrafiltration respectively

品种	CMC/(mmol/L)			
	表面张力法	单点法(c_{UF}')	双点法(c_{UF}')	多点法(c_{UF})
SDS	8.20(25℃)	7.70(25℃)	6.70(25℃)	6.90(25℃)
SLAS	1.20(60℃)	1.70(20℃)	1.40(20℃)	1.45(20℃)

将 3 种测定方法得到的 CMC 之间的关系示意性地表现在图 6 中。

由图 6 可见,三者间的关系满足下述关系 $c_{UF}'' > c_{UF} > c_{UF}'$,故无论是以 c_{UF}' 值还是以 c_{UF}'' 值代替 c_{UF} 值作为 CMC 值,均会存在误差。但是由 c_{UF}' 代替 c_{UF} 的误差是一定值,对 SDS 是 2.9%,对 SLAS 是 3.4%;而由 c_{UF}'' 代替 c_{UF} 的偏差是不确定的,取决于所配溶液的浓度,浓度愈高, c_{UF}'' 偏离 c_{UF} 的偏差愈大。因此,用双点法代替作超滤曲线求取 CMC 比用单点法代替更合理。由此可见,双点法比作超滤曲线更简便,比单点法更准确。

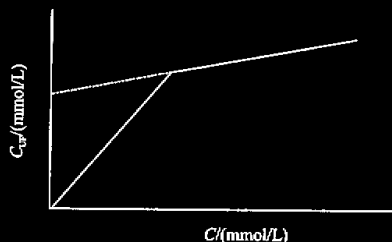


图 6 单点法、双点法与超滤曲线法的比较

Fig. 6 Comparison of single-point, double-point and curves of ultrafiltration

2.3.3 超滤膜的适用性 图 7 为用 1[#] 膜和 2[#] 膜分别对 SLAS 作出的超滤曲线。由图 7 可见,两根膜作出的超滤曲线均出现拐点 A 或 A'。按超滤曲线

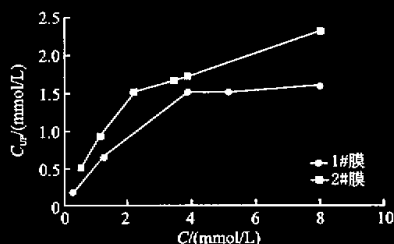


图7 超滤膜的适用性

Fig.7 Suitability of membrane to ultrafiltration

求取 CMC 时,两根膜得到的结果很相近,1[#]膜为 1.45 mmol/L,2[#]膜为 1.40 mmol/L,按双点法时则 CMC 有较大差别,1[#]膜为 1.40 mmol/L,2[#]膜为 1.17 mmol/L,误差分别为 3.4% 和 16.4%。这一结果表明,并不是所有的膜都适用于双点式超滤法求取 CMC,只有在多点法中拐点后的直线方程或双点法中两点连线方程的斜率接近于零的直线方程时,

该超滤膜才适用于双点式超滤法。因此,1[#]膜是合适的膜,2[#]膜是不合适的膜。2[#]膜的 A' 点推迟以及 A'B' 直线斜率偏离零都是由于膜孔太大致使部分胶束泄漏造成的。

3 结 论

实验结果表明,用超滤膜测定表面活性剂的 CMC 是可行的,只要选择合适的超滤膜并采用恰当的测试条件,将超滤过程与表面活性剂的定量方法结合起来便能测得 CMC。双点式超滤法比超滤曲线法或单点式超滤法具有明显的优越性,与前者相比,双点法更简便、快捷并节省样品量;与后者相比,双点法误差小,可信度高。用双点法测得的 SDS 和 SLAS 的 CMC 分别为 6.70 mmol/L 和 1.40 mmol/L,与超滤曲线得到的 CMC 相比,偏差分别为 2.9% 和 3.4%。

参考文献:

- [1] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京:北京大学出版社,1991.
- [2] 方云,夏咏梅,吴云兰等. 一种由超滤膜测定阴离子表面活性剂临界胶束浓度的新方法[J]. 高等学校化学学报,1998,19(9):1501~1503.
- [3] 方云,夏咏梅,吴云兰等. 表面活性剂/洗涤剂技术与经济进展[M]. 太原:山西经济出版社,1998.
- [4] ROSEN M J. Surfactants and Interfacial Phenomena [M]. New York: John Wiley & Sons,1988.

(责任编辑:朱 明)

(上接第 505 页)

参考文献:

- [1] 杜爱国,马宏明. 印染废水的脱色处理[J]. 印染,1997,22(5):34~39.
- [2] 张彭义,余刚,蒋展鹏. 固定化二氧化钛膜的制备及其光催化性能[J]. 中国环境科学,2000,20(5):436~440.
- [3] 程沧沧,胡德文. 太阳光的光催化降解耐酸大红染料的试验[J]. 上海环境科学,1998,17(8):36~41.
- [4] FURMAN P, GLUSZEK J, MASALSKI J. Titanium dioxide film obtained using the MOCVD method on 316 L steel[J]. Journal of Materials Science Letters,1997,16(6):471~472.
- [5] NATARAJAN C, NOGAMI G. Cathodic electrodeposition of nanocrystalline titanium dioxide thin films[J]. Journal of the Electrochemical Society,1996,143(5):1547~1550.
- [6] REEVES Petal. Photocatalytic destruction of organic dyes in aqueous TiO₂ suspensions using concentrated simulated and natural solar energy[J]. Sol Energy,1992,8(6):413~416.

(责任编辑:朱 明)