

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0563

刁静茹,赵保卫,马锋锋,等.2014.新型螯合型表面活性剂增溶菲的热力学和动力学研究[J].环境科学学报,34(8):2022-2026

Diao J R,Zhao B W, Ma F F, *et al.* 2014. Thermodynamics and kinetics of phenanthrene solubilization by novel chelating surfactant[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(8):2022-2026

新型螯合型表面活性剂增溶菲的热力学和动力学研究

刁静茹,赵保卫*,马锋锋,汪莹

兰州交通大学环境与市政工程学院,兰州 730070

收稿日期:2013-11-01 修回日期:2013-12-13 录用日期:2013-12-28

摘要:采用批平衡试验法,研究了新型螯合型表面活性剂 N-十二酰基乙二胺三乙酸钠(N-LED3A)增溶菲的性能,并探讨了其增溶热力学和动力学特征.结果表明:N-LED3A 可有效增溶菲,菲的表现溶解度 S_w^* 及其在表面活性剂单体和胶束相的分配系数 K_{mn} 和 K_{mc} 均随温度升高而增大;N-LED3A 的临界胶束浓度(CMC)随温度的升高(15、25、35、45 °C)呈现先减小后增大的趋势;菲在 N-LED3A 单体/水、胶束/水的表现摩尔分配焓变 ΔH_{mn}^* 、 ΔH_{mc}^* 分别为 18.30、13.12 kJ·mol⁻¹,菲在水、N-LED3A 单体和胶束中的表现摩尔溶解热分别为 18.87、37.17 和 31.99 kJ·mol⁻¹,均为吸热过程,故温度升高有利于菲在 N-LED3A 单体和胶束中的分配作用,菲在水、N-LED3A 单体和胶束中的溶解量随温度升高而增大.动力学方程拟合结果表明,一级动力学方程最适合描述 N-LED3A 对菲的增溶过程.

关键词:螯合型表面活性剂;菲;增溶作用;热力学;动力学

文章编号:0253-2468(2014)08-2022-05 中图分类号:X703.1 文献标识码:A

Thermodynamics and kinetics of phenanthrene solubilization by novel chelating surfactant

DIAO Jingru, ZHAO Baowei*, MA Fengfeng, WANG Xuan

School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070

Received 1 November 2013; received in revised form 13 December 2013; accepted 28 December 2013

Abstract: The performance of a novel chelating surfactant sodium N-lauroylethylenediaminetriacetate (N-LED3A) for phenanthrene (PHE) solubilization and the characteristics of its thermodynamics and kinetics were investigated using the batch equilibrium experimental method. It was observed that the solubility of PHE could be enhanced by N-LED3A solution. The apparent solubility and the partition coefficients, K_{mn} and K_{mc} , of PHE in monomer/water or micelle/water system increased with temperature. Given the experimental temperature at 15, 25, 35 and 45 °C, the critical micelle concentration (CMC) of N-LED3A decreased when the temperature was less than 35 °C and then increased at 45 °C. It was also found that the enthalpy changes of distribution, ΔH_{mn}^* and ΔH_{mc}^* , of PHE in N-LED3A monomer/water or micelle/water system were 18.30 kJ·mol⁻¹ and 13.12 kJ·mol⁻¹, respectively. The apparent enthalpy changes of solubilization of PHE in water, N-LED3A monomer and micelle were 18.87, 37.17 and 31.99 kJ·mol⁻¹, respectively, which implied that the solubilization of PHE were endothermic processes. As a result, increasing temperature favored partitioning aqueous PHE into N-LED3A monomer or micelle as well as dissolving PHE solid into aqueous solution, N-LED3A monomer and micelle. The data showed that solubilization of PHE in N-LED3A solution fitted a pseudo-first-order kinetic equation well.

Keywords: chelating surfactant; phenanthrene; solubility enhancement; thermodynamics; kinetics

1 引言(Introduction)

疏水性有机污染物在土壤系统中多以吸附态或液态形式存在,在水中不溶或微溶,不易被土壤

微生物利用并降解.多环芳烃(PAHs)是常见的一类疏水性有机化合物(HOCs),由于具有致癌、致畸、致突变作用其迁移转化和控制治理一直备受关注,受其污染土壤的修复问题也成为研究热点(Zhao

基金项目:国家自然科学基金(No.41261077);甘肃省自然科学基金(No.1010RJZA070)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41261077) and the Natural Science Foundation of Gansu Province (No. 1010RJZA070)

作者简介:刁静茹(1977—),女,E-mail:diaojingru@163.com; *通讯作者(责任作者),E-mail:baowei.zhao@yahoo.com

Biography: DIAO Jingru (1977—), female, E-mail: diaojingru@163.com; * Corresponding author, E-mail: baowei.zhao@yahoo.com

et al., 2011; *Chen et al.*, 2012; *Kobayashi et al.*, 2012; *Li et al.*, 2012). 当前, 土壤有机污染修复方法主要有物理修复、化学修复和生物修复(朱利中, 1999; 陈怀满, 2005). 其中, 表面活性剂增效修复(SER)技术是众多修复方式中颇具潜力的实用化学修复技术(*Park et al.*, 2005; *Bandala et al.*, 2010), 其原理是利用表面活性剂等增效试剂对憎水性污染物的增溶和增流作用, 洗脱土壤中的污染物, 增大水相中有机物的浓度, 提高有机物污染的生物可利用性, 加速其生物降解过程, 从而达到修复的目的. 为提高增效修复能力, 各种表面活性剂及类表面活性物质已被用于增溶修复土壤有机污染物的研究(*Zhu et al.*, 2003; *Conte et al.*, 2005; *Zhao et al.*, 2007; 郭利果等, 2009; 吴应琴等, 2009).

N-烷(酰)基乙二胺三乙酸盐(ED3A)类表面活性剂是近年来为解决三聚磷酸钠所引起的环境问题而发展起来的新型螯合型表面活性剂, 已在合成洗涤剂、化学工业及农牧业中广泛应用(王军, 2009). 它是优良螯合剂ED3A为母体, 引入一个脂肪酰基或烷基合成的系列衍生物(*Parker et al.*, 1996; 牛瑞霞等, 2011), 分子中含有几个相邻的离子型亲水基(螯合部分)和一个长链烷(酰)基亲油基, 具有表面活性、螯合性、耐硬水、易于生物降解等优越性能. 将其用于土壤污染化学修复, 有望实现单一试剂对土壤有机污染物和重金属的同时去除, 并可减少自身对土壤的污染.

近年来, 关于表面活性剂对疏水性有机污染物的增溶已有许多定量描述(*Kurt et al.*, 1997; *Sailaja et al.*, 2003), 但用新型螯合型表面活性剂作增效试剂增溶疏水性有机物的研究国内外鲜有报道. 因此, 本文选用N-十二酰基乙二胺三乙酸钠(以下简称N-LED3A)为增效试剂, 以菲为研究对象, 探讨菲在N-LED3A溶液中的增溶性能及其热力学和动力学特征, 以期为今后开展螯合型表面活性剂修复土壤有机污染的研究工作提供理论参考.

2 实验部分(Experimental section)

2.1 试剂与仪器

试剂: 螯合型表面活性剂N-LED3A(摩尔质量为 $482 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 纯度为95%)购自杭州生物科技有限公司, 菲(摩尔质量 $178 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 分析纯)购自美国Aldrich Chemical Co., 甲醇为HPLC级, 超纯水.

仪器: Thermo Fisher LCQ Advantage 4000 型液

质联用仪的Surveyor 高效液相色谱系统, SHZ-82 气浴恒温振荡器, Anke TDL80-2B 离心机, FA2004N 分析天平, DG 超声波清洗器.

2.2 实验方法

2.2.1 增溶平衡实验 分别移取20 mL 一系列浓度的N-LED3A溶液于50 mL 磨口碘量瓶中, 然后加入稍过量的菲晶体, 同时以去离子水代替表面活性剂做空白试样, 盖紧塞子, 在一定温度(15、25、35、45 $^{\circ}\text{C}$)和 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速条件下振荡24 h(预实验表明24 h已足够)平衡后, 将溶液转入10 mL 离心管中, 加盖密封后以 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心30 min, 完全分离未溶解的菲. 移取一定量的上清液于25 mL 比色管中, 往其中加入10 mL 甲醇后用去离子水定容, 定容后的待测液过 $0.22 \mu\text{m}$ 的注射器滤膜到进样瓶中, 用HPLC分析水溶液中菲的浓度. 同时做2组平行样, 根据工作曲线算出溶质的表观溶解度求平均值. 绘制菲的表观溶解度和表面活性剂浓度关系曲线.

液相色谱分析条件: AT-LICHROM ODS2 C18 反相色谱柱($250 \text{ mm}\times 4.6 \text{ mm}\times 5 \mu\text{m}$), 流动相为甲醇:水(80:20), 流速 $0.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 进样量 $10 \mu\text{L}$, 检测波长 250 nm .

2.2.2 增溶动力学实验 在初始浓度为 $6.224 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的N-LED3A溶液中加入稍过量的菲晶体, 用上述方法进行增溶实验, 增溶温度为 $(25\pm 1) \text{ }^{\circ}\text{C}$, 分别在1、2、4、6、10、12、16、20、24、30、40 h时取相应振荡时间试样测定菲的浓度. 同时做2组平行样, 求平均值. 绘制菲的表观溶解度与振荡时间的关系曲线, 拟合增溶动力学方程, 计算表观增溶速率常数.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 温度对N-LED3A增溶菲的影响

3.1.1 菲在N-LED3A溶液中的增溶 在一定浓度的N-LED3A溶液中, 试验了不同温度下N-LED3A对菲的增溶作用, 结果见图1. 由图可知, 菲在表面活性剂溶液中的表观溶解度随表面活性剂浓度的升高而增加. 增溶曲线可分段描述如下: 当表面活性剂浓度较低时, 菲的表观溶解度随着表面活性剂浓度的增加呈线性增加但增加量较小且不明显; 随表面活性剂浓度的不断增加, 达到临界胶束浓度CMC后, 由于溶液中出现了胶团, 根据相似相容原理, 疏水性有机物菲很快在胶团相和水相之间进行分配而进入胶团, 导致表面活性剂浓度大于CMC时, 菲

的表观溶解度与 N-LED3A 溶液浓度也呈线性关系。可见,菲的增溶曲线与表面活性剂浓度呈现双线性变化关系,曲线上的转折点对应的浓度值即为表面活性剂的 CMC 值,由溶解度法计算得到不同温度下的 CMC 值(赵喆等,2010)列于表 1。

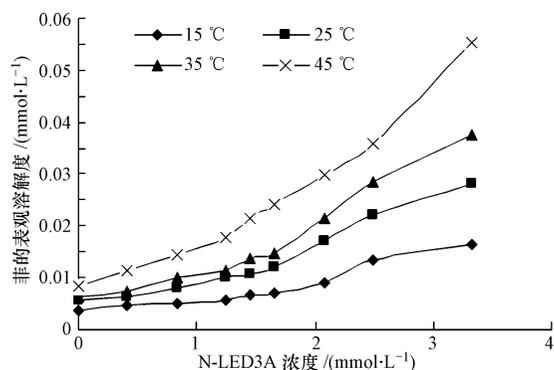


图 1 不同温度下 N-LED3A 对菲的增溶曲线

Fig.1 Effects of temperature on solubility enhancement of phenanthrene by N-LED3A solution

表面活性剂对有机物增溶作用的程度与表面活性剂单体、胶束浓度和溶质在单体/水、胶束/水

表 1 不同温度下 N-LED3A 对菲增溶曲线的线性回归数据及 CMC、 S_w 、 K_{mn} 、 K_{mc} 值

Table 1 Linear regression data of solubility enhancement of phenanthrene by N-LED3A at different temperatures and their corresponding CMC, S_w , K_{mn} , K_{mc} values

温度/ °C	$X < \text{CMC}$			$X > \text{CMC}$			CMC/ (mmol·L ⁻¹)	S_w / (mmol·L ⁻¹)	K_{mn} / (mL·mol ⁻¹)	K_{mc} / (mL·mol ⁻¹)
	K_1	b_1	R^2	K_2	b_2	R^2				
15	1.9×10^{-3}	0.0037	0.8974	5.8×10^{-3}	-0.0023	0.9566	1.54	3.838×10^{-3}	4.95×10^5	1.51×10^6
25	3.7×10^{-3}	0.0054	0.9764	9.6×10^{-3}	-0.0030	0.9830	1.42	5.752×10^{-3}	6.43×10^5	1.67×10^6
35	4.3×10^{-3}	0.0061	0.9766	1.3×10^{-2}	-0.0063	0.9884	1.36	6.312×10^{-3}	6.81×10^5	2.12×10^6
45	9.2×10^{-3}	0.0076	0.9710	2.1×10^{-2}	-0.0148	0.9891	1.89	8.474×10^{-3}	1.08×10^6	2.48×10^6

注: K_1 、 K_2 、 b_1 、 b_2 分别为回归直线的斜率和截距, R^2 为计算增溶曲线斜率时的线性回归系数。

由表 1 可见,随着温度的升高,N-LED3A 溶液对菲的增溶能力(K_{mn} 和 K_{mc})增大,而相应温度下的 CMC 值呈现先减小后增大的趋势.15、25、35 和 45 °C 时的 K_{mn} 分别为 4.95×10^5 、 6.43×10^5 、 6.81×10^5 和 1.08×10^6 mL·mol⁻¹, K_{mc} 分别为 1.51×10^6 、 1.67×10^6 、 2.12×10^6 和 2.48×10^6 mL·mol⁻¹.由此可见,菲在水中表观溶解度 S_w^* 的增大是由于其在表面活性剂 N-LED3A 单体或胶束中分配作用所致,分配系数随温度升高而增大,使得相同初始表面活性剂浓度下菲的 S_w^* 随温度的升高而增大,虽然温度升高使菲的疏水性减弱, S_w 也有所增加,但其增加量很小.总体来说,N-LED3A 单体及胶束作为菲的增溶介质,使菲的增溶量($S_w^* - S_w$)和增溶程度 S_w^*/S_w 随着温度的升高而增大.例如,在 N-LED3A 浓度为 3.320

介质间的分配系数有关,具体表达如下(Kile *et al.*, 1989):

$$S_w^*/S_w = 1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc} \quad (1)$$

式中, S_w^* 是表面活性剂浓度为 X ($X = X_{mn} + X_{mc}$) 时菲的表观溶解度 (mmol·L⁻¹); S_w 是菲在纯水中的溶解度 (mmol·L⁻¹); X_{mn} 是表面活性剂单体的浓度 (mmol·L⁻¹); X_{mc} 是以胶束形式存在的表面活性剂浓度 (mmol·L⁻¹); K_{mn} 是溶质在表面活性剂单体和水之间的分配系数 (mL·mol⁻¹); K_{mc} 是溶质在在表面活性剂胶束与水之间的分配系数 (mL·mol⁻¹). K_{mn} 和 K_{mc} 与增溶曲线的线性斜率 K_1 和 K_2 的关系如下:

$$K_{mn} = K_1 \times 10^6 / S_w \quad (2)$$

$$K_{mc} = K_2 \times 10^6 / S_w \quad (3)$$

式中, K_1 、 K_2 分别为表面活性剂浓度在 CMC 前、后增溶曲线线性回归方程的斜率。

根据溶解度法,由 N-LED3A 在 CMC 前后的增溶曲线线性回归方程可求出不同温度下 N-LED3A 的 CMC 值;由式(2)和式(3)可计算得到 K_{mn} 、 K_{mc} , 结果列于表 1。

mmol·L⁻¹时,不同实验温度下(15、25、35 和 45 °C), $S_w^* - S_w$ 分别为 0.013、0.022、0.031 和 0.047 mmol·L⁻¹, S_w^*/S_w 分别为 4.25、4.90、5.97 和 6.54. 表 1 显示,15、25、35 和 45 °C 下,N-LED3A 的 CMC 分别为 1.54、1.42、1.36 和 1.89 mmol·L⁻¹, CMC 随温度的升高呈现先减小后增大的趋势,但变化范围不大.这是因为温度对表面活性剂亲水基和疏水基有不同的影响,温度升高削弱了亲水基的水合作用,有利于胶团的形成,促使临界胶团浓度降低;而温度升高又引起疏水基周围水的结构破坏,这不利于胶团形成,促使临界胶团浓度升高.表面活性剂临界胶团浓度随温度变化情况是这两个因素综合作用的结果,温度对亲水基的影响在较低温度时起主要作用,而它对疏水基的影响在较高温度时起主要作

用。说明 N-LED3A 的 CMC 最低点出现在温度 35 °C 附近。

3.1.2 菲在 N-LED3A 溶液中的增溶热力学 从热力学角度说,增溶现象是一种溶解平衡,在一定的温度、压力下,菲在水中的溶解焓及菲在 N-LED3A 单体和胶束中的溶解焓变化可以用克劳修斯-克拉佩龙方程来计算(陈宝梁等,2006):

$$\ln K = -\Delta H_t / RT + C \quad (4)$$

式中, R 为气体摩尔常数,取值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为热力学温度(K); C 为常数; ΔH_t 为表观摩尔溶解焓($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$); K 为菲的表观溶解平衡常数,分为

表 2 温度对菲在水中、N-LED3A 单体和胶束中平衡溶解系数影响曲线的线性回归数据及 ΔH_w 、 ΔH_{mn} 、 ΔH_{mc} 值

Table 2 Linear regression data of equilibrium solubilization coefficients of phenanthrene in aqueous solution and N-LED3A solution at different temperatures and their corresponding ΔH_w , ΔH_{mn} , ΔH_{mc} values

方程	R^2	$\Delta H_w /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	方程	R^2	$\Delta H_{mn} /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	方程	R^2	$\Delta H_{mc} /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$y = -2.2697x + 2.357$	0.9542	18.87	$y = -4.47x + 9.2636$	0.9447	37.17	$y = -3.8473x + 8.2147$	0.9954	31.99

注:线性回归方程中 x 表示 $1/T(10^{-3} \text{ K}^{-1})$, y 表示 $\ln K$ (K 分别等于 K_w 、 K_1 、 K_2)。

表 2 中菲在纯水中的表观摩尔溶解焓 $\Delta H_w = 18.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 菲在 N-LED3A 单体和胶束中的表观摩尔溶解焓变 $\Delta H_{mn} = 37.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{mc} = 31.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\Delta H_w > 0$ 、 $\Delta H_{mn} > 0$ 、 $\Delta H_{mc} > 0$, 溶解热均为正,证明菲在 N-LED3A 溶液中的增溶过程为吸热过程,可见温度升高有利于菲在水、N-LED3A 单体和胶束中的溶解. 菲在 N-LED3A 单体和胶束中的表观摩尔分配焓变可表示为:

$$\Delta H_{mn}^* = \Delta H_{mn} - \Delta H_w \quad (5)$$

$$\Delta H_{mc}^* = \Delta H_{mc} - \Delta H_w \quad (6)$$

经计算, $\Delta H_{mn}^* = 18.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{mc}^* = 13.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明均为吸热过程. 因此,温度升高有利于菲在 N-LED3A 单体和胶束中的分配作用. 另外,不同温度下菲的 $\ln K_{mn}$ 或 $\ln K_{mc}$ 与 $\ln S_w$ 之间呈现较好的线性关系, 回归方程分别为 $\ln K_{mn} = 0.9597 \ln S_w + 18.386$ ($R^2 = 0.9226$, $n = 4$) 和 $\ln K_{mc} = 0.6404 \ln S_w + 17.753$ ($R^2 = 0.8656$, $n = 4$). 说明随温度升高,菲在水中溶解度的增大对菲在 N-LED3A 溶液中增溶能力的增强有一定的促进作用,但并非主因,这在 3.1.1 节中已有所讨论.

3.2 菲在 N-LED3A 溶液中的增溶动力学

在温度 $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 下, $6.224 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ N-LED3A 溶液增溶菲的动力学曲线如图 2 所示. 结果表明,开始阶段增溶很快,2 h 时菲的表观溶解度已达到

以下 3 种情况:①当 K 为菲在水中的溶解平衡常数 K_w 时, ΔH_t 用 ΔH_w 表示;②当 K 为菲在 N-LED3A 单体中表观增溶平衡常数时(表 1 中 CMC 以下拟合直线斜率 K_1), ΔH_t 用 ΔH_{mn} 表示;③当 K 为菲在 N-LED3A 胶束中表观增溶平衡常数时(表 1 中 CMC 以上拟合直线斜率 K_2), 其表观摩尔溶解焓变则用 ΔH_{mc} 表示. 若不考虑温度对 ΔH_t 的影响,将式(4)的 $\ln K$ (K 分别取 K_w 、 K_1 、 K_2) 与 $1/T$ 作图,由线性回归方程的斜率可求出相应的 ΔH_t (ΔH_w 、 ΔH_{mn} 、 ΔH_{mc}) 值,数据如表 2 所示.

$0.044 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 随后的增加幅度逐渐变慢,20 h 基本达到增溶平衡,增溶过程趋于平稳. 因此,将 20 h 确定为菲的最佳增溶平衡时间.

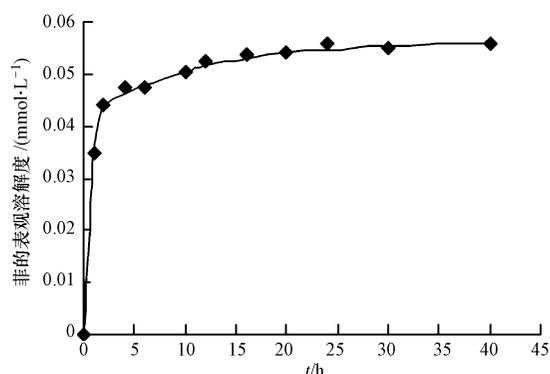


图 2 N-LED3A 对菲的增溶动力学曲线

Fig.2 Solubilization kinetics of phenanthrene in N-LED3A solution

将菲在 N-LED3A 溶液中的增溶动力学过程分别用动力学一级方程(7)、Elovich 方程(8)、双常数方程(9)进行拟合,结果见表 3. 由表 3 可知,一级动力学方程最适合描述 N-LED3A 对菲的增溶过程,由方程斜率确定其表观增溶速率常数为 0.1023 h^{-1} (25°C , N-LED3A 浓度 $6.224 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).

$$\ln(1 - S/S_m) = -kt + a \quad (7)$$

$$S = a + b \ln t \quad (8)$$

$$\ln S = a + b \ln t \quad (9)$$

式中, t 为反应时间(h); S 是 t 时间内菲在 N-LED3A

溶液中的表观溶解度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$); S_m 是非在 N-LED3A 溶液中的最大表观溶解度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$); k 为表观增溶速率常数 (h^{-1}); a, b 为常数.

表 3 菲在 N-LED3A 溶液中的增溶动力学方程参数

Table 3 Kinetics parameters for solubilization of phenanthrene in N-LED3A solution

	动力学方程	R^2
一级动力学方程	$\ln(1-S/S_m) = -0.1023t - 1.3225$	0.9723
Elovich 方程	$S = 0.0053 \ln t + 0.0383$	0.9289
双常数方程	$\ln S = 0.1141 \ln t - 3.2583$	0.8943

4 结论 (Conclusions)

1) 螯合型表面活性剂 N-LED3A 可有效增溶菲, 菲的表观溶解度随表面活性剂浓度的升高而增加, 这是由于菲在 N-LED3A 单体或胶体中分配所致, K_{mn} 和 K_{mc} 均随温度升高增大, 增溶能力随温度升高而增强.

2) N-LED3A 的 CMC 随温度的升高 (15、25、35 和 45 °C) 呈现先减小后增大的趋势, 但变化范围并不大, 其值分别为 1.54、1.42、1.36、1.89 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3) 菲在 N-LED3A 单体/水和胶束/水的摩尔分配焓变分别为 18.30 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 13.12 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 温度升高有利于菲在 N-LED3A 单体和胶束中的分配作用; 菲在水、N-LED3A 单体和胶束中的表观摩尔溶解热分别为 18.87、37.17 和 31.99 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 均为吸热过程, 故温度升高菲在水、N-LED3A 单体和胶束中的溶解量增大.

4) 动力学方程拟合结果表明, 一级动力学方程最适合描述 N-LED3A 对菲的增溶过程, 其表观增溶速率常数为 0.1023 h^{-1} , 最佳增溶平衡时间为 20 h.

责任作者简介: 赵保卫 (1968—), 男, 工学博士, 教授, 博士生导师. 主要从事污染控制化学方面的研究工作. E-mail: baowei.zhao@yahoo.com.

参考文献 (References):

Bandala E R, Aguila F, Torres L G. 2010. Surfactant-enhanced soil washing for the remediation of sites contaminated with pesticides [J]. *Land Contamination and Reclamation*, 18(2): 151-159

陈宝梁, 李菱, 朱利中. 2006. 温度和离子强度对 SDBS 增溶菲的影响及机理 [J]. *环境化学*, 25(6): 697-700

Chen B L, Yuan M X, Qian L B. 2012. Enhanced bioremediation of PAH-contaminated soil by immobilized bacteria with plant residue and biochar as carriers [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 12

(9): 1350-1359

陈怀满. 2005. 环境土壤学 [M]. 北京: 科学出版社. 397-441

Conte P, Agretto A, Spaccini R, *et al.* 2005. Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 135(3): 515-522

郭利果, 苏荣国, 梁生康, 等. 2009. 鼠李糖脂生物表面活性剂对多环芳烃的增溶作用 [J]. *环境化学*, 28(4): 510-514

Kile D E, Chiou C T. 1989. Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration [J]. *Environmental Science and Technology*, 23(7): 832-838

Kobayashi T, Kaminaga H, Navarro R R, *et al.* 2012. Application of aqueous saponin on the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soil [J]. *Journal of Environmental Science and Health (Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering)*, 47(8): 1138-1145

Kurt D P, Andrew M A, Linda M A, *et al.* 1997. Solubilization of dodecane, tetrachloroethylene and 1,2-dichloro-benzene in micellar solutions of ethoxylated nonionic surfactants [J]. *Environmental Science and Technology*, 31(5): 1382-1389

Li F M, Guo S H, Hartog N. 2012. Electrokinetics-enhanced biodegradation of heavy polycyclic aromatic hydrocarbons in soil around iron and steel industries [J]. *Electrochimica Acta*, 85: 228-234

牛瑞霞, 龙彪, 李柏林, 等. 2011. 螯合型表面活性剂 NaLED3A 的合成及性能 [J]. *精细石油化工*, 28(1): 45-49

Park S K, Bielefeldt A R. 2005. Non-ionic surfactant flushing of pentachlorophenol from NAPL-contaminated soil [J]. *Water Research*, 39(7): 1388-1396

Parker B A, Crudden J J. 1996. The commercial synthesis and characterization of novel multifunctional surfactant chelates [A]. 4th World Surfactant Conference [C]. Barcelona. 446-460

Sailaja D, Suhasini K L, Kumar S, *et al.* 2003. Theory of rate of solubilization into surfactant solutions [J]. *Langmuir*, 19(9): 4014-4026

王军. 2009. 功能性表面活性剂制备与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社

吴应琴, 陈慧, 王永莉, 等. 2009. 腐殖酸对萘的增溶作用及其影响因素 [J]. *环境化学*, 28(4): 515-518

Zhao B W, Jiang B. 2011. Aqueous dissolution of phenanthrene from loess soil using Triton X-100 and sodium dodecylbenzene sulfonate [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 23(9): 3859-3864

Zhao B W, Zhu K, Zhang C L. 2007. Solubility enhancements of trichloroethene and perchloroethene by mixed surfactant [J]. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 29(5): 421-426

赵喆, 王齐放. 2010. 表面活性剂临界胶束浓度测定方法的研究进展 [J]. *实用药物与临床*, 13(2): 140-144

朱利中. 1999. 土壤及地下水有机污染的化学与生物修复 [J]. *环境科学进展*, 7(2): 65-71

Zhu L Z, Feng S L. 2003. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nonionic surfactants [J]. *Chemosphere*, 53(5): 459-467