
* 研究简报 *

烷烃与海水界面张力的研究*

陈国华 余敬曾 郭玲 黄健
朱茜 刘清锐 杨文利

(青岛海洋大学化学系, 青岛 266003)

提要 于1991年3月—1992年6月间用滴体积法较系统地测定正己烷、正庚烷、正辛烷、异辛烷、正十二烷、正十六烷和煤油与海水在不同的温度(16—40℃)和盐度(10—40)范围内的界面张力,测定值的相对误差 $\leq 0.5\%$ 。对数据进行统计处理后,归纳出所研究烷烃—海水界面张力与温度和盐度的经验关系式,计算值与实验值相对误差 $\leq 0.5\%$ 。

关键词 烷烃—海水界面 界面张力 经验关系式

碳氢化合物与海水界面张力的研究迄今尚未见系统报道,继芳烃—海水和环烷烃—海水界面张力研究之后(陈国华等,1994,1995),本文对若干烷烃—海水界面张力性质进行系统研究,这对于研究探讨石油及其产品在海洋表面扩散,与海水间的乳化作用及消除海洋油污染途径等均有指导意义。

1 试剂与实验装置

1.1 试剂与试剂处理 实验用化学试剂有正己烷(优级纯,杭州炼油厂)、正庚烷(分析纯,上海试剂一厂)、正辛烷(实验试剂,北京化工厂)、异辛烷(分析纯,杭州炼油厂)、正十二烷(分析纯,上海化学试剂采购供应站分装厂)、正十六烷(化学纯,上海试剂一厂)和煤油(灯用)。上述试剂分别进行了如下处理:正己烷、正辛烷、正十二烷、正十六烷和煤油等先在常温下用浓硫酸磺化处理,用10%NaOH中和后,用蒸馏水洗至中性,再经无水CaCl₂干燥。然后将正己烷、正辛烷和煤油进行常压蒸馏取其中间馏分(煤油取205—210℃馏分);正十二烷取333Pa压力,71—72℃蒸馏的中间馏分;正十六烷取67—133Pa压力,112—114℃蒸馏的中间馏分。正庚烷直接重蒸,取98.0—98.4℃时中间馏分。蒸馏所得产品经色谱分析得知正己烷的纯度由原来的99.92%提高到99.99%,正十二烷由94.84%提高到99.55%,正十六烷由97.24%提高到97.76%。

海水为人工海水,用下列盐:NaCl, Na₂SO₄, NaHCO₃, KCl, KBr, MgCl₂,

* 国家自然科学基金及国家海洋局科技发展基金联合资助项目,49070272号。陈国华,男,出生于1938年2月,教授。

孙明昆教授协助精制烷烃,薛长湖副教授协助色谱分析,张增辉高工协助绘图,谨志谢忱。

收稿日期:1992年9月10日,接受日期:1994年8月23日。

CaCl₂, H₃BO₃, SrCl₂ (均为化学纯或分析纯试剂)与二次蒸馏水配制 (Riley et al., 1965)。盐度用盐度计测定。

1.2 仪器、实验装置及测定 WD-1 型盐度计, 精度 ± 0.001 (青岛海洋大学); 气相色谱仪 (美国惠普公司 HP5890 II 型); 恒温水浴, 精度 ± 0.02 °C (自装); 滴体积法界面张力测定装置 (自装, 朱步瑶等, 1981), 按其提供的公式 $r_{12} = V(\rho_1 - \rho_2)gF/D$, 计算烷烃 - 海水界面张力。式中 D 为滴体积管下端毛细管的外径 (约 2mm), 用读数显微镜准确测定 (精确至 ± 0.001 cm), 此值最后通过对已知表 (界) 面张力的液体测定加以检验和校准; ρ_1 为下层密度较大的纯水或海水的密度, 海水密度值根据海水盐度值和温度由 1980 年国际海水状态方程计算 (Millero et al., 1981); ρ_2 为上层烷烃密度, 由物理化学手册查得, 查不到的则用比重瓶法测定, 精度 $\pm 1.2 \times 10^{-2}$ kg/m³; V 为液滴体积, 由实验测定; F 为校正因子, 它与 V/D^3 有关 (朱步瑶等, 1981); g 为重力加速度, 取值 0.97985 m/s²。滴体积管刻度示值事先用纯水 (电导水) 校正。测定时在干净的套管中注入适量的具有一定盐度的人工海水或纯水, 插入滴体积管后再注入待测烷烃, 恒温 20min 后, 将滴体积管吸入人工海水或纯水, 然后将滴体积管下端的毛细管口上提到距烷烃液层 1—2cm 处固定。此时即可控制滴体积管内压力缓慢滴下海水或纯水, 记录开始与终了时刻度值和滴下的液滴数目, 计算每一液滴体积 V 。依次升高恒温浴温度, 测定不同恒温温度时各烷烃 - 海水 (或纯水) 界面张力。朱步瑶等 (1981) 认为, 当恒温温度变化 $\Delta t < 0.1$ °C 时, 该装置测定表面 (界面) 张力的相对误差 $\leq 0.5\%$ 。相对于本实验控温准确度 ± 0.02 °C, 足以满足实验要求。对一种烷烃测定完毕后滴体积管和其套管需仔细洗净后再换测另一烷烃。

2 结果与讨论

正己烷、正庚烷、正辛烷、异辛烷、正十二烷、正十六烷和煤油与海水界面张力测量结果见表 1, 其界面张力与温度及盐度的关系见图 1。由图 1 可见, 在实验的温度范围内, 在海水盐度恒定时, 除煤油以外, 各烷烃 - 海水界面张力与温度皆呈极好的线性关系, 而煤油 - 海水界面张力与温度呈曲线相关关系。

用计算机对各盐度条件下界面张力与温度 (t °C) 进行统计拟合处理, 可得出相应的经验关系式, 例如对正己烷处理结果如下:

$$S=0, r_s = 52.860 - 0.08185t, \text{ 相关系数 } R = -0.98$$

$$S=10.197, r_s = 52.991 - 0.081465t, \text{ 相关系数 } R = -0.999$$

$$S=25.140, r_s = 53.487 - 0.082375t, \text{ 相关系数 } R = -0.99$$

$$S=34.823, r_s = 53.949 - 0.092654t, \text{ 相关系数 } R = -0.99$$

可见都具有 $r_s = a + bt$ 形式, 以各式 a 与 b 对海水盐度作图, 发现有明显的直线相关趋势 (图略), 舍去明显偏离直线的点, 经统计处理得出:

$$a = 52.577 + 0.038416S, \text{ 相关系数 } R = 0.99$$

$$b = 0.081618 + 0.00002382S, \text{ 相关系数 } R = 0.70$$

综合上述各式得出正己烷 - 海水界面张力与温度及盐度的经验关系如下:

$$r = 52.577 + 0.038416S - 0.081618t - 0.00002382St \quad (1)$$

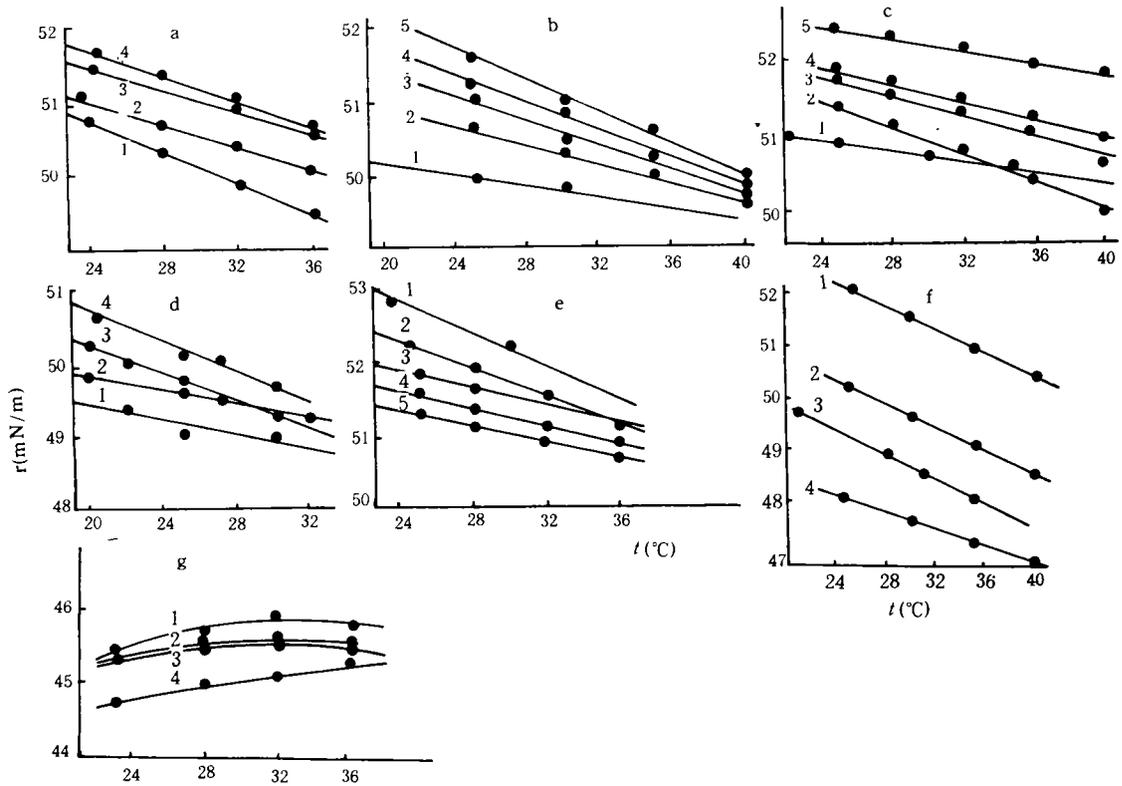


图1 各盐度条件下烷烃-海水界面张力与温度的关系

Fig. 1 Relationship between the interfacial tension of alkanes-seawater and temperature at different salinities

a. 正己烷; b. 正庚烷; c. 正辛烷; d. 异辛烷; e. 正十二烷; f. 正十六烷; g. 煤油。

a: 1. $s=0$; 2. $s=10.197$; 3. $s=25.140$; 4. $s=34.823$

b: 1. $s=0$; 2. $s=11.553$; 3. $s=19.706$; 4. $s=29.817$; 5. $s=38.956$

c: 1. $s=0$; 2. $s=10.115$; 3. $s=29.411$; 4. $s=34.823$; 5. $s=41.268$

d: 1. $s=0$; 2. $s=9.243$; 3. $s=19.616$; 4. $s=34.776$

e: 1. $s=0$; 2. $s=10.197$; 3. $s=25.140$; 4. $s=34.823$; 5. $s=41.268$

f: 1. $s=0$; 2. $s=10.197$; 3. $s=25.140$; 4. $s=34.823$

g: 1. $s=0$; 2. $s=10.197$; 3. $s=25.140$; 4. $s=34.823$

按类似上述处理, 可得出正庚烷、正辛烷、异辛烷和正十二烷与海水的界面张力与温度、盐度的经验公式如下:

$$\text{正庚烷 - 海水, } r = 51.397 + 0.07444S - 0.055071t - 0.001383St \quad (2)$$

$$\text{异辛烷 - 海水, } r = 53.631 - 0.0043933S - 0.11837t + 0.0017596St \quad (3)$$

$$\text{异辛烷 - 海水, } r = 51.130 + 0.04450S - 0.076356t - 0.0006834St \quad (4)$$

$$\text{正十二烷 - 海水, } r = 55.031 - 0.067707S - 0.098195t + 0.0014128St \quad (5)$$

正十六烷和煤油与海水界面张力、温度、盐度关系经计算机拟合, 得出如下关系:

$$r = a_1 + b_1 S + c_1 S^2 + d_1 S^3 + (a_2 + b_2 S + c_2 S^2 + d_2 S^3) t \quad (6)$$

式中 a, b, c, d 为常数, 列于表 2 中。

根据公式(1)至(6)可分别求出各烷烃和煤油与海水间界面张力的温度系数和盐度系数, 其中正己烷、正庚烷、正辛烷、异辛烷、正十二烷及正十六烷与海水的界面张力的温度系数是负的, 而煤油-海水界面张力温度系数比较复杂, 开始为正, 以后逐渐变为负值, 这可能与其成分比较复杂有关。正己烷、正庚烷、正辛烷和异辛烷与海水的界面张力的盐度系数为正值, 而正十二烷、正十六烷与海水的界面张力的盐度系数为负值。随烷烃碳链增加, 烷烃-海水界面张力盐度系数由正逐渐变为负。

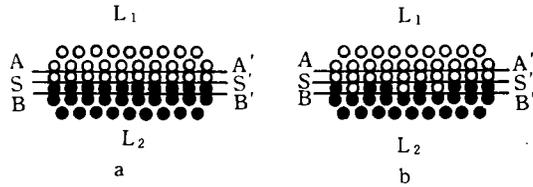


图 2 不互溶烷烃-海水界面模型

Fig.2 Diagram of the monolayers at alkanes-seawater
a. Fowkes, F.M 界面模型; b. 本文界面吸附模型。

表 2 烷烃-海水及煤油-海水界面张力经验公式中各常数值

Tab.2 The different constants of experimental equation for the interfacial tension of n-C₁₆ alkane or kerosene-seawater

烷烃	a_1	b_1	$10^3 c_1$	$10^4 d_1$	a_2	$10^3 b_2$	$10^5 c_2$	$10^5 d_2$
正十六烷	54.827	-0.347 46	19.405	-3.8913	-0.1103	2.3795	-28.702	7.2256
煤油	44.826	-0.042 22	50.518	-1.3559	0.028 90	-0.0786	-6.2324	2.1394

对于两种不互溶液体两相界面张力, Fowkes(1963)曾提出一个模型来解释(见图 2a), 每一种液体(L₁ 或 L₂)本体内部分子移到界面相, 除受本体相分子吸引力影响外, 还受两种液体分子吸引力合力的影响, 这种合力数值上等于两种液体色散表面张力(r_1^d, r_2^d)的几何平均值, 其界面张力可写为: $r_{12} = r_1 + r_2 - 2\sqrt{r_1^d r_2^d}$ 。

对于烷烃-海水界面, 当海水盐度增加时, 由于海水表面张力增大, 而色散表面张力变化小, 因此烷烃-海水界面张力将增加。正己烷、正庚烷、正辛烷或异辛烷等短链烃与海水界面张力随海水盐度变化服从这一规律。然而用此模型不能解释正十二烷、正十六烷或煤油等长链烃与海水界面张力随盐度增加而减小的规律。为此本文提出一种界面吸附模型来解释。由于海水表面张力大于烷烃的表面张力, 根据能量最低原理, 长链烷烃分子可能渗入到海水表面层形成吸附层(见图 2b), 使海水表面张力降低, 而且随海水盐度增大, 表面能增高, 对烷烃分子吸附趋势增加, 因而使海水表面张力降低得更多。不同烃类或有机物与海水间界面张力的变化规律, 还有待今后进一步研究探讨。

煤油-海水界面张力随温度升高开始增大, 经过一个最高点后逐渐降低, 这可能是由于煤油与海水(或纯水)有明显的溶解作用, 溶解作用可使两者界面张力明显降低, 然后随温度升高, 溶解作用逐渐减少, 因此其界面张力逐渐增大, 至一定温度后溶解作用影响已可忽略, 此时界面张力主要受单纯温度影响, 随温度增加分子间吸引力减小, 因而界面张力降低。

表 3 为根据公式(1)—(6)计算的各烷烃—海水界面张力在温度 20, 25, 30 ℃; 盐度 15, 30 和 35 时之值。其中正己烷、正庚烷、正辛烷与纯水界面张力测定值与能找到的几个烷烃—纯水界面张力的文献值(Rehfeld, 1967)比较, 相对误差分别为 0.1%, 0.2% 和 0.4%, 均在本实验相对误差 0.5% 以内。本文得出的经验公式计算值与实验值的相对误差, 除个别实验点以外, 也在 0.5% 以内。

表 3 在不同的温度和盐度时各烷烃—海水界面张力

Tab.3 The interfacial tension of six alkanes and kerosene—seawater at different temperatures and salinities

烷 烃	20 ℃				25 ℃				30 ℃			
	盐度				盐度				盐度			
	0	15	30	35	0	15	30	35	0	15	30	35
正己烷	50.94	51.51	52.08	52.27	50.54	51.50	51.67	51.86	50.13	50.69	51.26	51.44
正庚烷	50.30	51.00	51.70	51.93	50.02	50.62	51.22	51.42	49.74	50.24	50.73	50.90
正辛烷	51.26	51.73	52.19	52.34	50.67	51.27	51.86	52.06	50.08	50.81	51.53	51.77
异辛烷	49.60	50.07	50.53	50.68	49.22	49.63	50.04	50.18	48.83	49.19	49.56	49.67
正十二烷	53.07	52.48	51.88	51.69	52.58	52.09	51.60	51.44	52.09	51.71	51.33	51.20
正十六烷	52.62	50.37	49.32	48.38	52.07	49.80	48.81	48.03	51.52	49.22	48.30	47.69
煤油	45.40	45.30	45.03	44.58	45.55	45.41	45.17	44.79	45.68	45.51	45.32	45.00

3 结论

本文用滴体积法首次较系统地测定了正己烷、正庚烷、正辛烷、异辛烷、正十二烷、正十六烷和煤油与海水在不同温度(16—40 ℃)、不同盐度(10—40)范围内的界面张力, 测定相对误差 $\leq 0.5\%$ 。结果表明, 在恒定海水盐度时, 所研究的烷烃—海水界面张力与温度呈线性相关; 在恒定温度时, 正己烷、正庚烷、正辛烷和异辛烷与海水的界面张力的盐度系数符号为正, 正十二烷、正十六烷和煤油与海水界面张力的盐度系数符号为负。并提出一种界面吸附模型解释了这些异常的变化规律。

煤油—海水界面张力的温度系数符号比较复杂, 高盐度时, 其值为正, 而在低盐时, 其值由正号(低温下)变化到负号(高温下)。

用计算机进行统计处理, 归纳出了所研究烷烃—海水界面张力与温度和盐度的经验关系式, 其计算值与实验值相对误差 $\leq 0.5\%$ 。

参 考 文 献

- 朱步瑶等, 1981, 化学通报, 6: 21—26。
 陈国华等, 1994, 青岛海洋大学学报, 24(3): 393—398。
 陈国华等, 1995, 海洋环境科学, 14(2): 6—11。
 Fowkes, F. M., 1963, *J. Phys. Chem.*, 67(12): 2538—2541。
 Millero, F. J. et al., 1981, *Deep-sea Res.*, 28(6A): 625—629。
 Rehfeld, S. J., 1967, *J. Phys. Chem.*, 71(3): 738—745。
 Riley, J. P. et al., 1965, *Chemical Oceanography*, vol.1, Academic Press (London and New York), p.648。

STUDY ON ALKANE-SEAWATER INTERFACIAL TENSION

Chen Guohua, She Jingzeng, Guo Ling, Huang Jian,

Zhu Qian, Liu Qingrui, Yang Wenli

(Department of Marine Chemistry, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003)

Abstract The respective alkane ($n-C_6$, $n-C_7$, $n-C_8$, $i-C_8$, $n-C_{12}$, $n-C_{16}$ and kerosene, respectively)-seawater interfacial tension (I.T.) in the temperature range of 16—40 °C and salinity range of 10—40 were determined with the drop-volume method by the authors from 1991 to 1992. The relative standard deviation of measured values $\leq 0.5\%$. Seven empirical equations obtained on the basis of these measurements directly relates the alkanes-seawater I.T. with the temperature and salinity. The results show that all the alkanes-seawater I.T. decrease linearly with the rise of temperature. The salinity coefficient of the ($n-C_6$, $n-C_7$, $n-C_8$ and $i-C_8$)-seawater I.T. is positive, negative for $n-C_{12}$ or $n-C_{16}$. A model of adsorption at the alkane-seawater interface is presented for interpretation of this change of I.T. with salinity.

Key words Alkane-seawater interface Interfacial tension Experimental equation