

分析测试

循环伏安法测定复配反相微乳液的液滴大小

邢臻真, 朱宏

(南京工业大学材料科学与工程学院纳米技术研究所, 江苏南京 210009)

摘要: 采用循环伏安法测定了以铁氰化钾为水相的司盘 80/吐温 80/正丁醇/异辛烷复配反相微乳液的扩散系数, 并结合黏度测试, 建立了推算复配反相微乳液液滴大小的新方法。测试结果表明, 该复配反相微乳体系在工作电极上的电化学反应是扩散控制的可逆过程; 推算结果表明, 该复配反相微乳体系液滴都在纳米范围内, 符合理论液滴大小, 且液滴大小随含水量的变化规律可理论解释, 证明了采用循环伏安法测定复配反相微乳液液滴大小的可行性。

关键词: 反相微乳液; 循环伏安法; 液滴大小

中图分类号: O657.1; TQ423

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)06-0088-03

Compound reverse microemulsion drop sizes determination by cyclic voltammetry

XING Zhen-zhen, ZHU Hong

(Nano-technology Research Institute, College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Diffusion coefficients of Span 80/Tween 80/butanol/isoctane compound reverse microemulsion with potassium ferricyanide as water phase are measured by cyclic voltammetry, and a new method of calculating drop sizes of compound reverse microemulsion is established combined with viscosity test. The test results show that the electrochemical behavior of compound reverse microemulsion system in the working electrode is diffusion-controlled reversible process. The calculating results show that the drop sizes of compound reverse microemulsion are in the nanometer scale and consistent with the theoretical value. The variation of water content with drop size could be explained theoretically, that could prove the feasibility of determination of drop size of compound reverse microemulsion using cyclic voltammetry.

Key words: cyclic voltammetry; reverse microemulsion; drop size

复配反相微乳液具有稳定性高、HLB 可调等优点^[1], 常作为“反应容器”用于制备纳米材料, 其液滴大小直接影响所制备材料的颗粒大小。研究微乳液液滴大小的测定方法, 可为特定颗粒大小纳米材料的制备提供重要的实验依据。目前主要采用准弹性光散射 (QELS)、小角中子散射 (SANS) 等方法研究微乳液液滴大小, 但 these 方法需要结合大量的理论计算^[2-4]。近年来, 可见循环伏安法测定微乳液物理化学性质的研究^[5-7], 但未见对复配反相微乳液的研究。笔者采用循环伏安法研究以电化学探针为水相的复配反相微乳液在工作电极上的电化学反应, 由 Randles-Sevcik 方程计算扩散系数, 并结合黏度测试, 建立推算复配反相微乳液液滴大小的新方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI660C 电化学综合分析仪 (上海辰华仪器公司); 带鲁金毛细管的三口电解槽; 三电极体系: 铂

电极为工作电极 (面积 0.25 cm²), 饱和甘汞电极为参比电极, 铂片为辅助电极; 铁氰化钾 [K₃Fe(CN)₆] 为电化学探针, 氯化钾 (KCl) 为支持电解质。反相微乳体系: 司盘 80 (Span80) 和吐温 80 (Tween80) 为表面活性剂, 正丁醇为助表面活性剂, 异辛烷为油相; 磁力搅拌器 (上海志威仪器公司); 甘油。除表面活性剂为药用级外, 所有试剂均为分析纯。

1.2 复配反相微乳液的配制

采用 Shah 法, 将 Span80/Tween80 (复配 HLB 为 12)、正丁醇、异辛烷按一定质量比混合均匀, 以 0.005 mol/L 的 K₃Fe(CN)₆ 和 0.5 mol/L 的 KCl 混合溶液为水相, 边搅拌边缓慢滴加水相。所有配制都在室温下进行。

1.3 循环伏安测试

将配制好的微乳液倒入电解槽, 静置一段时间, 确保电解槽的三管内液面相平以及鲁金毛细管内液体流动顺畅, 按要求装好各电极。接通电源测试, 设定电位扫描范围为 -0.2 ~ 0.8 V。所有测试均在室温下进行。

1.4 黏度测试

采用实验室简单易行、适合较大黏度透明液体的落球法。将一定量甘油装入玻璃圆筒(直径0.5 cm),用镊子取小球(半径0.3 cm,质量0.82 g)在油筒中心轴线处放入油中,确定小球在圆筒中开始匀速降落的位置,用秒表测出小球通过定长(匀速降落区40 cm)的时间,重复测3次取平均值。将微乳液装入玻璃圆筒,确保每次装入量等高,重复上述操作。所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 复配反相微乳液的电化学行为

$K_3Fe(CN)_6$ 以水相的形式存在于微乳环境中,在循环伏安条件下随微乳液滴一同扩散,电化学行为如图1、图2所示(含水质量分数31.48%),图中呈现几乎可逆的氧化还原行为,改变扫描速率,氧化还原峰的电位基本不变,且氧化峰电流(I_{pa})与扫描速率的开方($v^{1/2}$)呈良好的线性关系(见图1,图2),图1、图2表明以 $K_3Fe(CN)_6$ 为水相的复配反相微乳液在工作电极上的电化学行为是扩散控制的可逆过程,证明采用循环伏安法测定复配反相微乳液扩散系数的可行性^[8]。图3是不同含水量 w 的循环伏安曲线。由图3可见,含水质量分数在2.63%~27.45%内皆未出现氧化还原峰,这是因为此时的含水量不足以形成反相微乳液滴, $K_3Fe(CN)_6$ 只能以分散液的形式在大量表面活性剂和油相间运动,由于空间位阻较大阻碍了 $K_3Fe(CN)_6$ 的扩散,因此无法推算对应微乳液的扩散系数和液滴大小;含水质量分数在30.19%~37.29%(37.29%为该体系最大水增容量)范围有氧化还原峰出现,表明在该含水量范围内可形成以 $K_3Fe(CN)_6$ 为水相的反相微乳液, $K_3Fe(CN)_6$ 存在于微乳液滴中随同外相(由油相和表面活性剂形成)一起扩散,可推算对应微乳液的扩散系数和液滴大小。

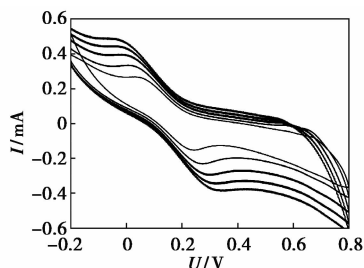


图1 复配反相微乳液不同扫描速率的循环伏安曲线

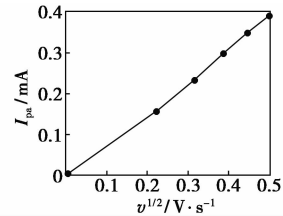
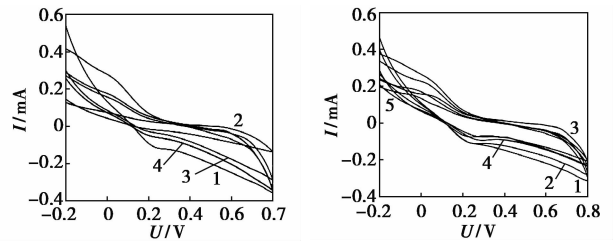


图2 I_{pa} 与 $v^{1/2}$ 的关系曲线



水含量/%:1—2.63;2—21.28; 3—24.49;4—27.45 (a) 水含量/%:1—30.19;2—31.48; 3—32.37;4—35.09;5—37.29 (b)

图3 不同含水量复配反相微乳液的循环伏安曲线

2.2 复配反相微乳液的黏度

落球法由 Stokes 黏滞阻力公式: $\eta = (m - \rho V)gt / 6\pi rL$ (Pa·s) 计算出动力黏度 η ,并由式: $v = \eta / \rho$ (m^2/s) 转换成运动黏度 v ,其中 m 为小球质量(g), ρ 为待测液密度(g/cm^3), V 为小球体积(cm^3), r 为小球半径(cm), L 为匀速下降区定长(cm), t 为小球通过 L 的时间(s)。甘油的作用为检验落球法测试的准确性,可查甘油 25℃ 的运动黏度为 $7.56 \times 10^{-4} m^2/s$,实验所测为 $7.59 \times 10^{-4} m^2/s$,两者较为接近,证明落球法可行。黏度测试结果见表1。测试结果与反相微乳的黏度随着含水量的增加而增加的结论一致^[9]。

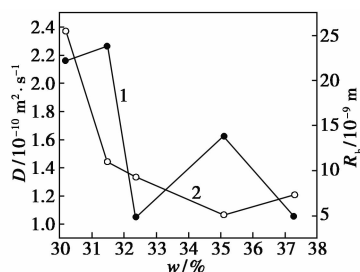
表1 不同含水量复配反相微乳液的黏度

样品	含水质量分数 $w/\%$	时间/s	运动黏度 $\eta / \times 10^{-4} m^2 \cdot s^{-1}$
1	30.19	1.8	0.399
2	31.48	4.0	0.882
3	32.37	10.2	2.258
4	35.09	12.0	2.653
5	37.29	13.0	2.874

2.3 复配反相微乳液的液滴大小

$K_3Fe(CN)_6$ 在复配微乳液环境中的氧化还原过程遵循 Randles - Sevcik 方程^[10]: $I = 4.6387 \times 10^6 n^{2/3} T^{-1/2} AC_0 D v^{1/2}$,由循环伏安测得的 I 值代入该方程可求得微乳液滴的扩散系数 D 。反相微乳液滴一般呈单分散的球状^[11],因此可由 Stokes - Einstein 公式: $D = kT / 6\pi\eta R_h$ 推得微乳液的液滴大小 R_h 。其中 I 为氧化峰电流(A), n 为电极反应时的电子转移

数, T 为绝对温度 (K), A 为工作电极面积 (m^2), C_0 为电子探针浓度 (mol/m^3), D 为扩散系数 (m^2/s), ν 为扫描速率 (V/s), R_h 为液滴流体力学半径 (m), η 为介质即微乳液的运动黏度 (m^2/s), k 为波尔兹曼常数 (1.38×10^{-23})。结合扩散系数和黏度推算出的复配反相微乳液的液滴大小如图 4 所示, 该图表明了可在形成反相微乳液的含水量范围内含水量 w 与扩散系数和液滴大小的关系: w 从 30.19% 增至 31.48%, 由于随着含水量增加参与形成反相微乳液滴的油相和表面活性剂也随着增加, 反相微乳液滴数量变多、浓度变大, 更多的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 分子以水相的形式随同微乳液滴扩散, 扩散系数变大, 乳化程度和稳定性变好, 微乳液滴变小, 这与 Bechold 等提出的微乳液稳定性随着液滴变小而增加直到临界尺寸的结论一致; w 在 32.37% ~ 37.29% 范围内, 扩散系数无规律变化, 表明微乳微环境有变化, 但氧化还原峰的出现说明反相微乳液滴仍存在, 该范围内的扩散系数较小, 这是由于当含水量的增加至微乳液滴饱和浓度时, 由于液滴到达临界尺寸, 随着水的进一步加入, 布朗运动加剧, 使微乳液滴间碰撞导致部分液滴界面膜破坏最后液滴结构破坏, 部分 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 被重新释放, 其扩散再次受到空间阻力的影响, 根据 Bechold 等当微乳液滴达到一定的临界尺寸后会随着含水量的增加而变大的结论, 认为



1—扩散系数; 2—液滴大小

图4 含水量与扩散系数和液滴大小的关系曲线

该微乳液液滴的临界尺寸是在 5.1 ~ 7.3 nm, 超过临界尺寸微乳将不稳定。由推算结果可知, 不同含水量配制的复配反相微乳液滴大小都在纳米范围内 ($<100 \text{ nm}$), 符合理论液滴大小, 表明该复配体系可用于制备纳米材料。

参考文献

- [1] 王金英, 张景林, 彭英健. Span80/Tween80 形成的 W/O 型微乳液体系研究[J]. 精细石油化工, 2007, 24(6): 12-15.
- [2] Dadalan E, Qqtubuddin S, Texter J. Diffusion coefficients of Di-/Tri-isopropyl naphthalene sulfonate micelles; Electrochemical and light scattering measurements [J]. J Colloid Interface Sci, 1993, 158: 249-251.
- [3] Marignan J, Appell J, Bassereau P, et al. Local structures of the surfactant aggregates in dilute solutions deduced from small-angle neutron scattering patterns [J]. J Phys, 1989, 50: 3553-3566.
- [4] 刘会洲. 微乳相萃取技术及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 55-57.
- [5] Chokshi K, Qutubuddin S, Hussam A. Electrochemical investigation of microemulsions [J]. J Colloid Interface Sci, 1989, 129: 315-326.
- [6] Mandal A B, Nair B U. Cyclic voltammetric studies on the ternary system decaglycerol dioleate-heptane-water [J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1991, 87: 133-136.
- [7] Mandal A B. Self-diffusion studies on various micelles using ferrocene as electrochemical probe [J]. Langmuir, 1993, 9: 1932-1933.
- [8] 颜振宁, 姜伟, 冶保献, 等. 2,6-二(5-甲基噁二唑)吡啶的电化学性质及离子识别性能研究[J]. 分析测试学报, 2008(3): 8-10.
- [9] 梁文平. 乳状液科学与技术基础[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 142-147.
- [10] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical methods: Fundamentals and applications [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 2000: 231.
- [11] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991: 156. ■

法国在阿赫玛亚洲展会 (Achemasia) 上展示丰富多彩的化学制品和加工工业技术

法国 19 家化学工业领域的知名公司参加了第八届国际化学工程、生物技术展览暨会议。参观者亲眼见证了法国在该领域的最新技术和产品, 设备操作和维修服务, 了解该工业领域的发展趋势。

在法国, 从事化学仪器和相应服务的公司提供的服务覆盖该领域的方方面面, 比如生产, 技术, 工程, 制药化学, 生物技术, 数据分析等等。提供新方案和创新技术的能力一直是法国工业发展和保持活力的重要因素, 也是其具备竞争实力的关键所在。

法国参展方除了大型公司, 如阿科玛公司 (Arke-

ma), 法国罗地亚公司 (Rhodia), (这两家公司的业务全部涉及石油化学), 法液空公司 (Air Liquide) 等等, 还有很多新发展起来的承包商和制造商, 这些公司把绝大多数收益投入到研发当中, 以使自身始终处于技术发展的前沿, 同时他们也不断改进自己的设备和服务, 以适应行业越来越大的挑战。

此次法国的参展的企业由法国企业国际发展局 (ubifrance) 在法国化学工业联合会 (Gifc) 的支持下组织法国展团参加这次展览的。(张玉涛)