

黄河兰州段沉积物对 DAP 吸附特性研究

郭宏栋, 杨一青, 周敏, 张媛, 童丹, 陈慧* (甘肃省高分子重点实验室, 西北师范大学化学化工学院, 甘肃兰州 730070)

摘要 [目的] 更好地掌握持久性有机毒物在黄河中上游的迁移转化及其归趋。[方法] 利用固相萃取-高效液相色谱和紫外分光光度法讨论黄河兰州段沉积物对水体中邻苯二甲酸正二戊酯的吸附行为及各种因素如温度、离子强度、pH 值和有机物含量对其吸附行为影响。[结果] 结果表明, 吸附等温线呈现较为明显的“S”形, 采用 Freundlich 方程拟合的相关性比 Langmir 方程好, 表明为多分子层吸附; 当温度升高时, 吸附量增大, 吸附反应为吸热过程; 离子强度, 水体环境 pH 和沉积物中有机质含量都对其有一定的影响。[结论] 该研究为持久性有机毒物在黄河中上游的迁移转化及其归趋提供了一定的理论基础。

关键词 邻苯二甲酸正二戊酯; 黄河兰州段; 沉积物; 吸附

中图分类号 X131 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2007)31-0993-03

Study on Adsorption Characteristics of Diamyl Phthalate by Sediment at Lanzhou Section of Yellow River

GUO Hong-Dong et al (Gansu Key Laboratory of Polymer Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou, Gansu 730070)

Abstract [Objective] The research aimed to master migration, transformation and fate of permanent organic toxin in middle and upper reaches of Yellow River better. [Method] Adsorption behavior of Diamyl phthalate (DAP) by sediment of Yellow River (Lanzhou section) was discussed by solid phase extraction, high performance liquid chromatography and UV spectrophotometry method. The effects of temperature, ionic strength, pH and organic matter content of sediment on adsorption were also discussed. [Result] The adsorption isotherms showed obvious S shape and the relativity fitted with Freundlich equation was better than that with Langmir equation, which indicated that the adsorptive behavior could be contributed to multi molecular adsorption. The adsorption quantity was increased when temperature ascended and adsorption reaction was an endothermic process. The ionic strength, pH in water body environment, and organic matter content of sediment had certain effects on the adsorption of DAP. [Conclusion] This study provided definite theoretical foundation for migration, transformation and fate of permanent organic toxin in middle and upper reaches of Yellow River.

Key words Diamyl phthalate (DAP); Yellow River (Lanzhou section); Sediment; Adsorption

邻苯二甲酸正二戊酯(DAP)作为酰胺脂类化合物,是一种能对人体产生严重危害的持久性有机污染物。它具有致癌、致畸、致突变作用,能干扰人体的内分泌作用^[1-2]。塑料工业、化妆品行业的迅速发展,使邻苯二甲酸酯类化合物广泛存在于环境中,目前,沉积物、水体和空气中均能检测到该类物质的存在^[3]。由于这些物质不易降解,可通过食物链累积进入人体,对人体健康具有严重危害。沉积物对有机污染物的吸附作用是研究水体中污染物环境行为的重要内容。黄河兰州段位于黄河中上游^[4],水体沉积物对水体中各类有机污染物具有一定的吸附能力,从而影响它们在水中的存在形式及迁移和转化规律。笔者应用固相萃取-反相高效液相色谱法研究了黄河兰州段沉积物对 DAP 吸附的理论模型及其各种影响因素,为更好地掌握持久性有机毒物在黄河中上游的迁移转化及其归趋提供了一定的理论基础。

1 材料与方 法

1.1 仪器 美国 Wers1515 型高效液相色谱仪, Waters2487 双波长紫外检测器, Empowerpro 色谱数据处理工作站。Waters 公司的 OASIS HLB(6 nm, 200 ng) 小柱。美国 Coulter 公司的 Omisorp360 型自动吸附仪。PHS-2TC 型精密数显酸度计, 紫外-可见分光光度计(型号 UV-2100 光谱仪) THZ-C 恒温振荡器(江苏太仓市实验设备厂)。实验使用的所有玻璃器皿,均以洗液-自来水-蒸馏水-丙酮顺序清洗,然后再放在烘箱中以 100℃ 烘烤 2 h, 以降低空白值。

1.2 试剂 DAP(沪试, CP), 甲醇 HPLC 级, 30% 的过氧化氢, 无水硫酸钠(AR), 使用前在马弗炉中 400℃ 烘烤 4 h 后, 转置干燥器中保存备用。乙醚(AR), 0.45 μm 的有机滤膜。试验

用水均为新制二次蒸馏水。沉积物来源于兰州黄河段银滩大桥处(0~10 cm), 自然风干, 过 100 目筛, 装在干燥的玻璃试剂瓶中。

1.3 色谱条件 定性定量分析的色谱条件为 Waters 2487 双波长紫外检测器, 波长为 254 nm, 柱温为 25℃, 进样体积为 25 μl, 流速为 1.0 ml/min。流动相为 V(甲醇)/V(水) = 80/20, 全部的分析时间为 15 min。

1.4 沉积物孔径测试 在美国 Coulter 公司的 Omisorp360 型自动吸附仪上采用经典氮气吸附, 脱附等温线测试。测试条件: 350℃/4 h, 133.3 × 10⁻⁵ Pa。

1.5 吸附试验 称取 1.00 g 沉积物, 放入离心管中, 加入一定浓度的 DAP 标准甲醇溶液。在不同温度、浓度、pH 和离子强度的基础电解质 CaCl₂ 的条件下振荡 12 h, 达到吸附平衡。离心分离, 用有机滤膜过滤。然后用 Waters 公司的 OASIS HLB(6 nm, 200 ng) 小柱对平衡液中 DAP 进行富集, 再用 V(甲醇)/V(乙醚) = 15/85 的洗脱剂洗脱, 无水硫酸钠脱水, 高纯氮气吹至 0.3 ml 左右, 再用甲醇定容。最后用液相色谱和紫外-可见分光光度计(225 nm) 进行检测, 平行 2 次, 取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 颗粒物理化性质表征 测得黄河兰州段沉积物(0~10 cm) 中有机质的含量为 0.23%, 沉积物的 pH 值为 7.79(水的体积土的质量 = 10/1), 阳离子交换容量为 5.578 × 10⁻² mmol/g, 机械组成为砂粒 29.4%, 粉粒 16.5%, 黏粒 54.1%。沉积物孔径分布、孔体积、比表面积数据分析: BET 比表面积 3.055 6 m²/g; 总比表面积 2.947 3 m²/g; 微孔比表面积 0; 总体积 0.010 91 ml/g; 微孔体积 0; 大中孔体积 0.010 91 ml/g; 孔径分布 20~10、10~3、3~2、2~1 nm, 分别为 37.72%、46.6%、10.90%、5.53%。

2.2 邻苯二甲酸正二戊酯在沉积物上的吸附等温线 试验发现, 黄河沉积物对 DAP 的吸附等温线呈现明显的“S”形(图 1), 可初步判定 DAP 在沉积物上的吸附可能属于多分子层吸

基金项目 甘肃省自然科学基金资助项目(3ZS051-A25-097); 甘肃省教育厅科研基金项目(0501-07)。

作者简介 郭宏栋(1981-), 男, 甘肃靖远人, 硕士研究生, 研究方向: 环境污染化学。* 通讯作者。

收稿日期 2007-05-22

附^[5]。将试验数据分别依照 Langmir、Freundlich、Linear 方程进行拟合(表1),从线性相关程度上看, Freundlich 方程的线性相关系数明显比 Langmir 方程的高,这说明,用描述不均匀表面的多分子层吸附的 Freundlich 等温线来描述黄河兰州段沉积物对 DAP 的吸附行为比用来描述均匀表面单分子层吸附的 Langmir 方程更加合适,沉积物的孔径分布也对吸附有明显的影响。对于颗粒物中的超微孔和极微孔,孔径通常比较小,是分子直径的几倍,在吸附时,孔壁可包围吸附分子,孔

内 vander Waals 吸附势最强。而黄河兰州段沉积物的中大孔占绝大多数,孔径比吸附分子的直径大10倍以上,容易发生经典的毛细管凝聚^[6]。

温度对有机污染物在沉积物上的吸附有重要影响,当平衡吸附实验的温度由25 升高到35 及45 时,可以发现 DAP 的吸附能力逐渐增强,45 时的吸附趋势明显大于35 和25 时的吸附趋势,可见黄河沉积物对 DAP 吸附过程是吸热反应。

表1 DAP 在沉积物上等温吸附方程的特征值

条件	Linear($C_s = a + kC_e$)			Freundlich($C_s = kC_e^{1/n}$)			Langmir[$C_s = q_{max} C_e / (C_e + 1/k)$]		
	a	k	r	k	1/n	r	1/k	q_{max} mg/g	r
25 + m SOM	- 48.92	3.292	0.969 6	- 6.906	3.097	0.985 2	45.19	13.18	0.950 0
25	- 37.24	3.114	0.965 3	- 4.709	2.509	0.991 0	44.81	16.03	0.953 3
35	- 43.48	3.520	0.965 2	- 4.553	2.503	0.987 2	42.90	17.37	0.958 0
45	- 35.54	3.641	0.966 0	- 3.132	2.153	0.991 1	41.48	22.13	0.962 5

沉积物中的有机质对吸附也有一定影响。在天然沉积物中加入 H_2O_2 , 尽可能地去沉积物中的有机质后,发现 DAP 吸附等温线的吸附趋势没有明显变化,但吸附量有一些降低,如图1 所示。

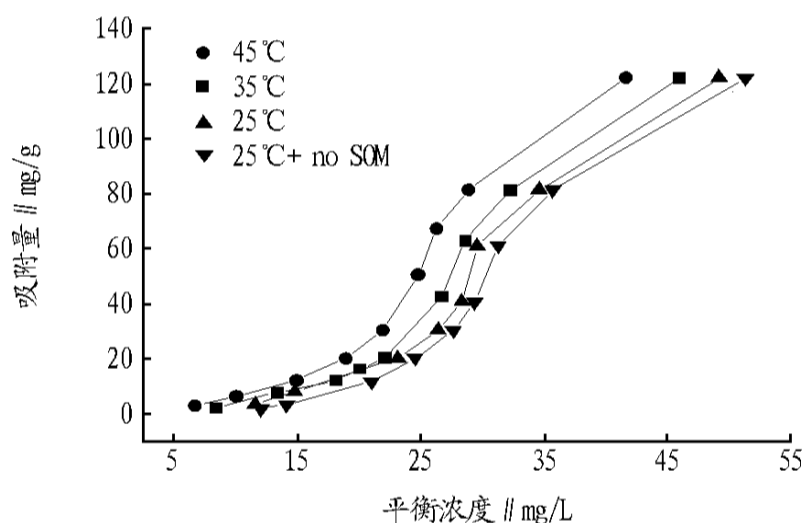


图1 不同条件下 DAP 的吸附等温线

当沉积物中的有机质降低时,沉积物对 DAP 的吸附量的趋势也减小。可能的原因是土壤有机质 SOM 的组分以腐殖质为主,约占(70% ~80%)^[7]。腐殖质表面基团多为亲水性的,但也有一定量的芳香环、脂肪酸酯及其他疏水性物质。亲水基团和疏水基团的共同作用使腐殖质具有一定的表面活性。腐殖质中的亲水含氧基团(- COOH、- OH、- C=O)在降低水的表面张力中起到重要作用,它对 DAP 有很高的吸附活性。因此,除去有机质会降低沉积物对 DAP 的吸附量,但由于黄河上游沉积物中有机质含量很低,这一影响并不显著。

2.3 离子强度对吸附的影响 将试验溶液的背景电解质 $CaCl_2$ 的浓度调节在0 ~2.162 mmol/L, DAP 在不同 $CaCl_2$ 浓度下在沉积物上的吸附能力有较大的变化,当溶液中 $CaCl_2$ 的浓度为1.08 mmol/L 时,吸附量达到最大(图2)。

当溶液中 $CaCl_2$ 的浓度小于1.08 mmol/L 时,吸附量随着离子强度的增大而增加。刚开始时,增大的速率较快,随之增大的速率减小。这说明一定程度上增大溶液的离子强度,能够增大 DAP 在沉积物上的吸附容量,对吸附过程有促进作用。当达到最大吸附时,吸附量随 $CaCl_2$ 浓度的增大而降低。可能的原因是沉积物中胶体颗粒吸附了溶液中大量的阳离子,从而降低了沉积物对 DAP 的吸附^[7],并且由于土壤胶体对阳离子有一定的亲和力,过量的 Ca^{2+} 会与 DAP 产生竞争吸附作用,将吸附的部分 DAP 交换下来,从而使 DAP 的吸附量

减小^[8]。

2.4 pH 值对吸附的影响 将不同溶液的 pH 值调节在2 ~12, DAP 在不同的 pH 条件下,吸附量也不同。当 pH 值等于10 时吸附量最大(图3)。

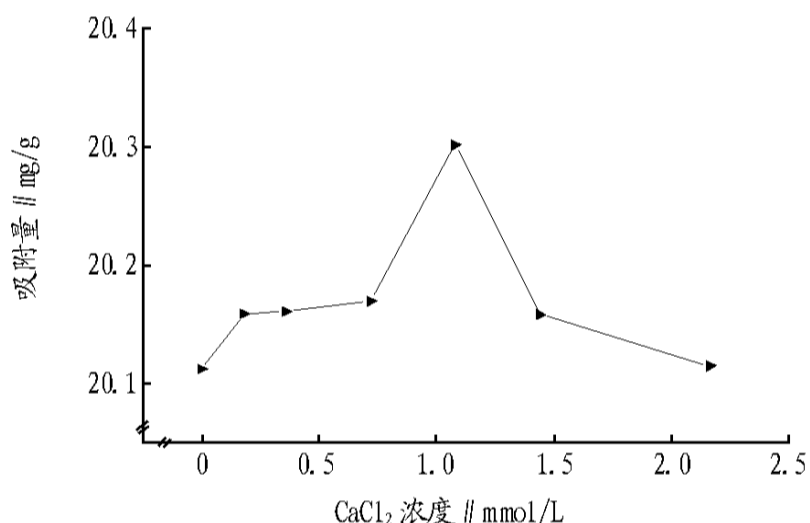


图2 离子强度对 DAP 吸附的影响

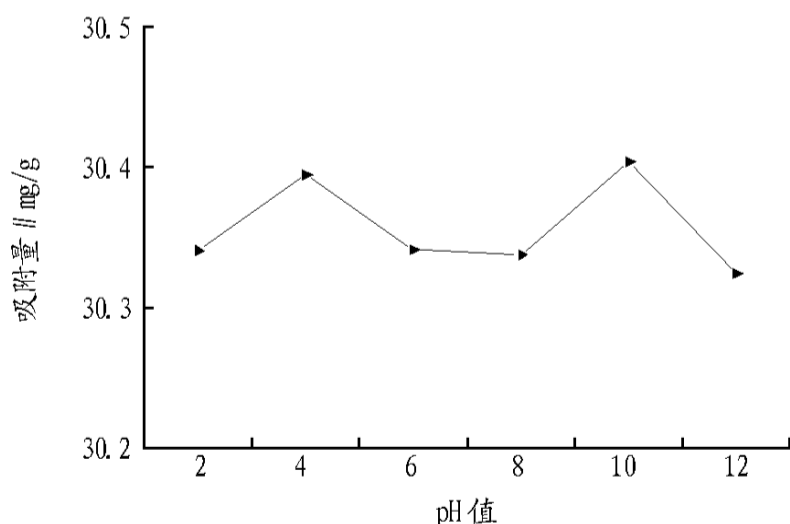


图3 pH 对 DAP 吸附的影响

从图3 可知,当溶液的 pH 值大于8 时,吸附在沉积物中的 DAP 随着其 pH 值的提高而增加。其原因可能是在弱碱性条件下的 DAP 接受质子带正电荷,从而在粘土矿物或有机质的表面被吸附。当溶液的 pH 值等于10 或4 时,接近其质子化的共轭酸的 pKa(- OH 的 pKa 值为9 ~12, - COOH 的 pKa 值为3 ~5),所以吸附量达到最大。但当 pH 值大于10 后,质子化的 DAP 数量少,也有部分吸附在沉积物中的 DAP 可能发生了水解反应,从而使吸附量明显降低。由于沉积物胶体通常带负电荷,沉积物中的有机质也带负电荷或不带电荷,溶液中的 H^+ 较多,可与质子化的 DAP 竞争吸附点位,从而使吸附量

降低。故酸性条件下吸附量比较小。

3 结论

(1) 兰州黄河段沉积物对 DAP 的等温线为“S”型, 沉积物的吸附属于多分子层吸附, 其吸附行为可用 Freundlich 方程较好地拟合。

(2) 由于沉积物中有机质的含量很低, 天然沉积物和去除有机质后的沉积物对 DAP 的吸附能力有较明显的差别, 因此可推断沉积物中 SOM 对吸附具有一定的贡献。

(3) 溶液的 pH 对吸附有较大的影响。接近其质子化的共轭酸的 pKa 时, 可发生最大吸附。当 pH 值较高时, 质子化的分子数降低, 吸附量也随之降低; pH 值降低时, 吸附量增大, 而 pH 值低于 pKa 时, 溶液中的 H⁺ 增多, 与质子化的 DAP 竞争吸附点位, 从而使吸附 DAP 的量减小。

(4) 当溶液中 CaCl₂ 的浓度接近于 1.08 mmol/L 时, 沉积物可对 DAP 发生最大吸附。

参考文献

- [1] KAMBA K, DINET, GRESSIER B, et al. High performance liquid chromatographic method for the determination of di(2-ethylhexyl) phthalate in total parenteral nutrition and in plasma[J]. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 2001, 755(2): 297-303.
- [2] KATHERINE MS, SOPHEJ B, DANAB, et al. Pediatric exposure and potential toxicity of phthalate plasticizers[J]. Pediatrics Evanston, 2003, 111(6): 88-93.
- [3] 郭栋生, 袁小英, 杨艳, 等. 万家寨引黄工程水源地水质调查分析[J]. 环境化学, 2002, 21(3): 271-275.
- [4] 汪磊, 吴颖虹, 戴树桂. 黄河兰州段悬浮颗粒物对菲的吸附行为的研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(4): 1-3.
- [5] 王兆同, 王郁, 胥峥, 等. 黄浦江底泥对多环芳烃(菲)的吸附过程模拟[J]. 华东理工大学学报, 1999, 25(4): 156-159.
- [6] 近藤精一, 石川达雄. 吸附科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 13-15.
- [7] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 19-32.
- [8] 郭瑾, 马军, 刘嵩, 等. 天然有机物在氧化铝表面的吸附机理研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(1): 111-117.