

西湖底泥对水中苯胺、苯酚的吸附性能及机理*

朱利中, 徐霞, 胡松, 邹忠利, 鲍卫民, 陈宝梁(浙江大学环境科学系, 杭州 310028, E-mail: lzzhu@mail.hz.zj.cn)

摘要: 研究了杭州西湖 5 个不同采样点底泥对水中苯胺、苯酚的吸附性能及机理, 初步探讨了 pH 和振荡时间对吸附的影响. 结果表明, 西湖底泥中有机碳含量较高(5.66% ~ 11.90%), 对水中苯胺的吸附作用及其去除率与底泥的有机碳含量成正相关($r = 0.998$); 对苯酚的吸附作用及其去除率与底泥的比表面积成正相关($r = 0.942$).

关键词: 底泥, 吸附, 苯胺, 苯酚, 西湖.

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)-02-0028-04

Adsorption and Partition of Aniline and Phenol on West Lake's Sediments

Zhu Lizhong, Xu Xia, Hu Song, Zou Zhongli, Bao Weimin, Chen Baoliang(Department of Environmental Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China E-mail: lzzhu@mail.hz.zj.cn)

Abstract: Sorption properties and mechanisms of aniline and phenol to five West Lake's sediments in different sites were investigated in detail. Effects of pH and shaking time on aniline and phenol sorption to sediments from water were evaluated. The organic carbon contents of West Lake's sediments were 5.66% ~ 11.90%. Aniline sorption to sediments from water was proportional to the organic carbon contents of sediments. Sorption and removal rates of phenol from water were proportional to the specific surface areas of sediments.

Keywords: sediments, sorption, aniline, phenol, West Lake.

沉积物是水中各种污染物的源和汇, 其对有机化合物吸附主要有 2 种机理, 即分配作用(partition)和表面吸附作用(adsorption). 研究表明^[1~3], 底泥对水中疏水有机物的富集主要是分配作用所致, 与底泥(沉积物)中有机物的结构和有机碳含量有关^[4~6]. 但迄今研究较多的是底泥对非极性有机物的吸附作用及机理, 也有一些对极性或可离子化有机污染物吸附性能及机理的研究^[7~8].

西湖水体富营养化及有机物污染严重. 但迄今人们还未研究过有机污染物在西湖底泥/水间的环境化学行为. 本文研究了西湖底泥对水中苯胺、苯酚的吸附作用, 探讨了底泥的有机碳含量及比表面积对吸附作用的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

(1) 底泥样品的采样及制备 5 个底泥样品分别取自西湖不同地点(图 1)的表层泥(0~20cm), 去除碎石、败叶等杂物; 经空气自然风干, 样品用研钵捣碎研细、过 100 目孔径筛, 备用.

(2) 仪器及试剂 THZ-82 型恒温调速振荡器, LD4-2 低速离心机, 722 型光栅分光光度计. 苯胺、苯酚等均为分析纯试剂.

1.2 水中有机物的测定

水中苯胺、苯酚的测定分别用盐酸萘乙二胺和 4-氨基氮替比林分光光度法, 其检测限分别为 0.03mg/L 和 0.05mg/L.

1.3 吸附实验方法

* 浙江省自然科学基金青年科技人才培养专项资金资助项目
作者简介: 朱利中(1959~): 男, 浙江上虞人, 教授, 主要研究方向有污染控制化学、环境污染化学和环境分析化学.
收稿日期: 1999-07-26

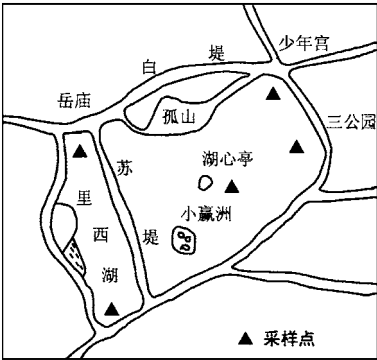


图 1 西湖底泥采样点分布

都选择 10h. 从表 2 可以看出, 在 pH 7~ 12 范围内, 底泥对水中苯酚(200 mg/L) 的去除率在 13% 左右; 考虑到实际水环境的状况, 故选 pH 为 7.

表 1 底泥的有机碳含量、比表面积及阳离子交换容量

No.	采样点	$f_{oc}/\%$	$SA/m^2 \cdot g^{-1}$	$CEC/meq \cdot 100g^{-1}$
1	湖 心	11.90	0.87	62.94
2	少年宫	9.99	2.19	91.20
3	三公园	8.84	3.97	66.60
4	里西湖	6.10	4.56	71.22
5	岳 庙	5.66	5.69	98.00

表 2 pH 对苯酚去除率的影响

pH	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0
去除率/%	8.8	13.9	12.4	13.2	15.0	15.6	13.6

在一系列 150ml 磨口三角锥瓶中, 加入已知浓度的苯胺或苯酚溶液和 1.0g 底泥样品, 加塞密封后, 在 25℃ 下, 振摇 10h, 振荡后静置 30min, 在低速离心机上离心 (3500r/min) 5min; 用分光光度法测定其上清液中苯胺或苯酚的残留浓度(平衡浓度); 计算出底泥对苯胺或苯酚的吸附量. 试验表明, 实验过程中苯胺、苯酚挥发及光解等损失非常小, 可忽略不计.

2 结果与讨论

2.1 底泥的基本性质

分别用丘林法、N₂-BET 法和 NH₄Cl-C₂H₅OH 法测定了 5 种底泥的有机碳含量 (f_{oc})、比表面积 (SA) 和阳离子交换容量 (CEC), 其结果见表 1. 实验表明, 西湖底泥的有机碳含量很高, 有机质主要以腐殖质的形态存在, 其中胡敏素的相对含量最高 (53% ~ 61%), 其次为胡敏酸 (9% ~ 20%). 结果还表明, 从底泥 1 号到 5 号, 有机碳含量逐渐降低, 但其比表面积 (SA) 逐渐上升, 即底泥中有机碳含量 (f_{oc}) 与比表面积 (SA) 成负相关, 而与 CEC 无明显关系.

2.2 底泥吸附有机物的适宜条件

试验了振荡时间及 pH 值对西湖底泥吸附苯胺、苯酚性能的影响. 结果表明, 随着振荡时间的增加, 底泥对水中苯酚、苯胺的吸附量逐渐上升, 苯酚在 7h 后达到平衡, 苯胺在 6h 后达到平衡; 故在以下实验中, 苯酚、苯胺的振荡时间

2.3 底泥对苯胺、苯酚的吸附性能及机理

(1) 等温吸附曲线 在 25℃、pH = 7、振荡时间为 10h 的条件下, 分别做了 5 种西湖底泥对苯胺、苯酚的吸附实验, 绘制了苯胺、苯酚的等温吸附曲线, 如图 2 和图 3 所示.

将吸附实验数据进行回归分析, 发现底泥对苯胺、苯酚的吸附曲线均基本符合线性方程:

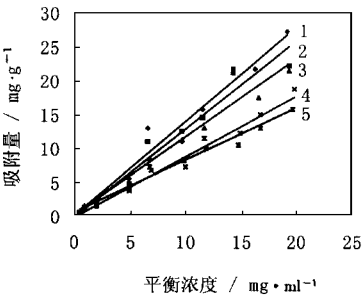
$$Q = Kc_e + A \tag{1}$$

式中, Q 为吸附量, c_e 为平衡浓度, K 和 A 为待定系数. 5 种西湖底泥对苯胺、苯酚吸附的线性方程及相关系数见表 3.

苯胺、苯酚的等温曲线表明: 西湖底泥对苯胺的等温吸附曲线呈线性, 直线的斜率与底泥中有机碳含量成正相关 (相关系数大于 0.97), 即有机碳含量较高的底泥对苯胺有较强的吸附能力和吸附容量. 而底泥对苯酚的等温吸附曲线也呈线性 (相关系数大于 0.98), 直线的斜率与底泥中有机碳含量成负相关, 而与底泥的比表面积成正相关; 如在 5 个底泥样品中, 5 号底泥的比表面积最大, 它对苯酚的吸附能力和吸附容量最大.

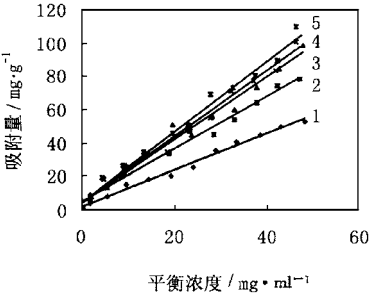
(2) 底泥对苯胺、苯酚吸附性能及机理初探

根据表 3 所列的线性方程可以求得 5 种西湖底泥对苯胺、苯酚的吸附常数 K (见表 4). 一般有机物在底泥 (沉积物) 上的吸附系数常以有机



1. 湖心 2. 少年宫 3. 三公园 4. 里西湖 5. 岳庙

图 2 苯胺的等温吸附曲线



1. 湖心 2. 少年宫 3. 三公园 4. 里西湖 5. 岳庙

图 3 苯酚的等温吸附曲线

表 3 苯胺、苯酚的线性等温吸附曲线方程

底 泥	苯 酚		苯 胺	
	线性方程	<i>r</i>	线性方程	<i>r</i>
湖心	$Q = 1.099c_e + 1.999$	0.995	$Q = 1.395c_e + 0.042$	0.984
少年宫	$Q = 1.582c_e + 5.146$	0.989	$Q = 1.294c_e - 0.042$	0.977
三公园	$Q = 1.867c_e + 5.026$	0.990	$Q = 1.162c_e + 0.095$	0.973
里西湖	$Q = 1.997c_e + 3.453$	0.994	$Q = 0.894c_e - 0.161$	0.991
岳 庙	$Q = 2.130c_e + 4.494$	0.992	$Q = 0.779c_e + 0.524$	0.984

碳活化过的分配系数(K_{oc})表示, 即

$$K_{oc} = K/f_{oc} \tag{2}$$

式中, K_{oc} 为底泥有机碳活化过的分配系数, f_{oc} 为底泥中有机碳的百分含量. 5 种西湖底泥对苯胺、苯酚吸附的 K_{oc} 值见表 4.

表 4 底泥吸附苯胺、苯酚的吸附常数

底 泥	苯 酚		苯 胺	
	<i>K</i>	K_{oc}	<i>K</i>	K_{oc}
湖 心	1.10	9.24	1.40	11.76
少年宫	1.58	15.82	1.29	12.91
三公园	1.87	21.15	1.16	13.12
里西湖	2.00	32.79	0.89	14.59
岳 庙	2.13	37.63	0.78	13.78

研究结果表明, ① 西湖底泥对水中苯胺、苯酚的吸附(sorption)作用机理并不相同, 苯胺的吸附系数与西湖底泥中有机碳的含量成正相关(图 4), 相关系数为 0.988, 即有机碳含量较高的底泥对苯胺的吸附能力较强; 而苯酚的吸附系数与底泥中有机碳含量成负相关, 与比表面积(SA)成正相关, 其相关系数为 0.979(图 5). ② 苯胺的 K_{oc} 值在 11.76~ 14.59 之间(平均值为 13.23), 基本为一常数; 而苯酚的 K_{oc} 值在 9.24~ 37.63 之间, 相差 4 倍多; 其原因是苯胺

为碱性有机物, 它与底泥中腐殖质等酸性物质结合, 而苯酚则不能. 因此, 可认为西湖底泥对苯胺的吸附主要是分配作用(partition), 分配作用的强弱与底泥中有机碳含量成正相关; 底泥对苯酚的吸附可能由表面吸附作用(adsorption)所致, 吸附作用的大小与底泥的比表面积成正相关, 其吸附机理有待进一步探讨.

为证实底泥对苯胺、苯酚吸附作用的机理, 利用 1.00g 不同底泥分别处理 200mg/L 的苯胺或苯酚水溶液, 计算有机物的去除率, 并将底泥对苯胺、苯酚的去除率分别对 f_{oc} 、SA 作回归分析. 图 6 表明, 底泥对水中苯胺的去除率与其有机碳含量(f_{oc})成正相关($r = 0.996$), 即底泥有机碳含量越高, 对苯胺的去除率越高. 图 7 则表明, 底泥对苯酚的去除率与其比表面积成正相关($r = 0.959$). 这进一步说明, 底泥对水中苯胺的吸附以分配作用为主, 而对苯酚的吸附可能以表面吸附为主.

3 结 论

西湖底泥有机碳含量较高, 底泥对水中苯胺的吸附(sorption)主要是分配作用

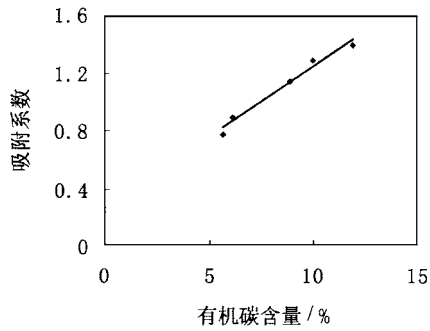


图 4 底泥对苯胺的吸附系数(K)与有机碳含量(f_{oc})的关系

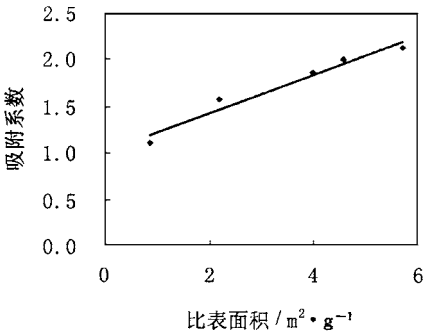


图 5 底泥对苯酚的吸附系数(K)与比表面积(SA)的关系

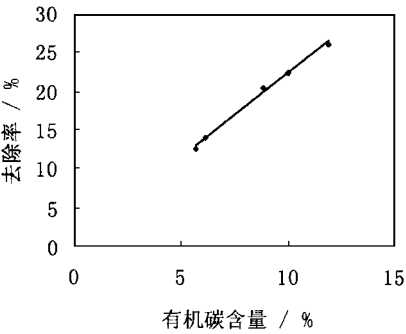


图 6 底泥对苯胺的去除率与有机碳含量的关系

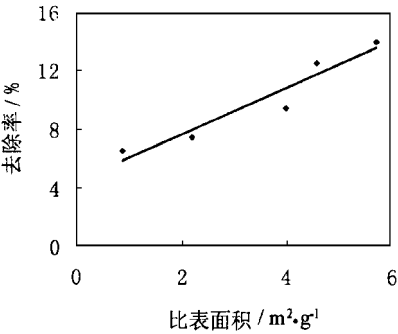


图 7 底泥对苯酚的去除率与比表面积的关系

(partition), 吸附作用的大小及底泥对苯胺的去除率与其有机碳含量成正相关; 底泥对苯酚的吸附主要为表面吸附(adsorption), 吸附作用的大小及底泥对水中苯酚的去除率与其比表面积成正相关.

参考文献

1 Xu S, Sheng G and Boyd S A. Use of organoclays in pollution abatement. *Advances in Agronomy*, 1997, **59**: 25 ~ 62.

2 Chiou C T, McGroddy S E and Kile D K. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**(2): 264~ 269.

3 Smith J A and Galan A. Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites

from water. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**(3): 685 ~ 692.

4 Chiou C T, Porter P E, Schmedding D W. Partition equilibrium of nonionic organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.*, 1983, **17**: 227~ 231.

5 李晖, 邹惠仙, 许欧泳. 土壤和沉积物的有机质组分对水中非离子有机物吸着的影响. *环境化学*, 1995, **14**(2): 124 ~ 127.

6 Kile D E, Chiou C T, Zhou H, Li H, Xu O. Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29** (5): 1401 ~ 1406.

7 李铁, 叶常明. 酚类化合物在水体颗粒物上的吸附实验. *环境化学*, 1997, **16**(3): 227~ 232.

8 雷志芳, 叶常明. 苯胺在水体悬浮颗粒物上的吸附特征. *环境科学*, 1998, **19**(6): 70~ 72.