

苯胺在水体悬浮颗粒物上吸附特征*

雷志芳 叶常明

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085 E-mail: leizhf@mail.rcees.ac.cn)

摘要 通过批量平衡法实验, 比较了作为有机碱离子化有机污染物之一的苯胺在酸性、天然水和碱性水体中悬浮颗粒物上的吸附特征, 并观察了水体颗粒物中腐殖酸含量对苯胺吸附行为的影响。结果表明, 苯胺在水体悬浮颗粒物上的吸附遵守 Freundlich 方程: 在 pH5—10 范围内苯胺被吸附的能力随介质 pH 值和颗粒物中有机质含量的升高而增大。

关键词 苯胺, 水体, 悬浮颗粒物, 吸附。

Adsorption Character of Aniline on Suspended Particles in Water

Lei Zhifang Ye Changming

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

E-mail: leizhf@mail.rcees.ac.cn)

Abstract Through batch equilibrium experiment method in lab, the adsorption character of aniline as one of the alkali ionizable organic pollutants on suspended particles in acidic, natural and basic simulated waters was compared, and the effect of humic acid content in the particles of water on aniline adsorption behavior was observed. The results show that the adsorption of aniline on suspended particles in the water accords with Freundlich equation; the capacity of aniline adsorption at the range of pH5_10 increases with increasing of pH of water and organic matter content in particles.

Keywords aniline, waters, suspended particles, adsorption.

近年来对于在特定离子强度环境里, 在酸性和中性 pH 条件下, 苯胺在纯粘土类颗粒物上吸附特性方面的研究有一些报道^[1, 2], 在酸性范围内, 并且有足够的钙和钠离子共存时, 在 pH 4.45—5.08 (苯胺离子化反应时的 pH 值) 会产生最大限度的吸附。然而由于大多数天然水都接近中性和偏碱性, 且排放苯胺工厂的废水常成碱性, 至今还鲜见在天然水体和偏碱性水体苯胺吸附特性的报道。本文通过实验比较了苯胺在酸性、天然水体和碱性水体中悬浮颗粒物上的吸附等温线的特征, 并研究了介质的不同 pH 和作为水体颗粒物重要组成部分的腐殖酸在不同含量下, 对苯胺在水体悬浮颗粒物上吸附特征的影响。

1 实验

1.1 实验材料和仪器

(1) 颗粒物来源及其悬浮液的制备 取河北省张家口市下花园区上花园村稻田灌渠的底泥, 室温下风干, 研磨后过 200 目筛网。将其用含 1‰叠氮化钠的蒸馏水在振荡器上震荡 2h 的条件下配制成颗粒物悬浮液, 用重量法测定悬浮液中颗粒物的浓度。

通过加入不同量的腐殖酸制备 3 个底泥样品, 使原始底泥中有机碳的含量分别为 13.03mg/g、20.31mg/g 和 35.20mg/g, 进行腐

* 国家自然科学基金资助课题 (Project Supported by National Natural Science Foundation of China): 29477280
雷志芳: 女, 56 岁, 高级工程师
收稿日期: 1998-01-21

殖酸对苯胺吸附影响的实验。

(2) 苯胺标准液的配制 取适量的苯胺(分析纯, 含量不小于 99.5%; 北京昌平石鹰化工厂产)溶于二次蒸馏水中, 配成 1mg/ml 的储备液, 于棕色瓶中存放在冰箱备用。实验时, 用蒸馏水稀释, 得到所需浓度的苯胺溶液。

(3) 分析方法 用 HPLC 分析水中的苯胺。日本岛津公司生产的 LC-3A 高效液相色谱仪和 C-R1A 色谱数据处理机, Zorbax-CN 不锈钢柱(0.25m × 4.6mm); 流动相为甲醇-水 氯仿-乙醚(1:1) NaCl(1mol/L)= 375:125:7.5:0.45(V/V); 流速为 0.7ml/min; 紫外检测波长为 254nm; 进样量 10μl。

1.2 实验操作

(1) pH 对苯胺紫外吸收影响的观察 在磨口三角瓶中, 用 5 种 pH 值(3—10)的蒸馏水配制 2 种浓度苯胺的标准液, 避光放置, 然后隔夜用 HPLC 测定这些标准液的紫外吸收, 结果表明配制浓度与测定浓度之间的最大相对误差为 ±1.0%。这说明在实验的 pH 范围内, pH 对苯胺的紫外吸收的影响可以忽略。

(2) 室内光线及容器壁吸附对苯胺紫外吸收影响的观察 配制一系列 3 组平行苯胺的标准溶液, 其中 1 组在避光条件下放置, 另 2 组在振荡器上振荡 10h, 然后用 HPLC 测定所有样品的紫外吸收, 结果表明苯胺的标准溶液与振荡液测定值之间的最大相对误差为 ±3.0%, 说明其影响也不算大。

(3) 吸附实验 参照文献[3]所规范的操作步骤和温度条件(25 ± 2)进行吸附实验(包括 pH 和腐殖酸对苯胺在水体悬浮颗粒物上吸附影响的实验)。在一系列 100ml 磨口三角瓶中加入已知浓度的苯胺和一定量悬浮沉积物, 并调节一定的 pH 值, 然后加塞振荡 10h, 离心, 用 0.45μm 微孔滤膜过滤, 在 HPLC 上测定滤液中苯胺的浓度, 并计算出吸附在悬浮颗粒物上苯胺的浓度。

2 结果与讨论

2.1 pH 对苯胺吸附的影响

文献报道表明, 离子化有机化合物在水体悬浮颗粒物上的吸附特征与体系的 pH 值和离子强度密切相关, 这是因为苯胺的质子化程度主要取决于溶液的 pH 和离子强度^[2]。悬浮颗粒物中的粘土矿物一般都呈负电性, 溶液中的阳离子如 Ca^{2+} , K^{+} 和 Na^{+} 等阳离子的存在, 会通过静电作用与粘土矿结合。当苯胺处于质子化状态时, 可以置换附着在粘土矿上的 Ca^{2+} 等阳离子, 而被吸附到颗粒物上, 所以离子化有机化合物在颗粒物上的吸附与溶液的离子强度有密切的关系。为了观察体系 pH 对苯胺吸附的影响, 本实验作了 pH 为 5.9, 8.0(天然水)和 9.5 的 3 个不同值的吸附等温线, 见图 1。从图 1 看出, 在 pH5—pH10 的范围内苯胺在颗粒物上的吸附能力随体系 pH 的升高而增大。

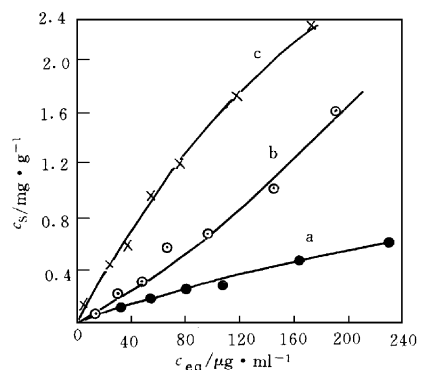


图 1 pH 对苯胺吸附等温线的影响

pH a. 5.9 b. 8.0 c. 9.5

有文献报道^[2], 对苯胺在 Ca^{2+} 饱和了的纯粘土矿如蒙托石、蛭石和高岭土上所作的吸附实验表明, 在苯胺的质子化 pH 条件下所测得吸附常数大于在 pH7 时所测得吸附常数, 甚至 Ca^{2+} 饱和了的有机质土壤对苯胺的吸附也得到同样的结果。本实验目的主要研究在天然水体中的吸附行为和机理, 没有人为地加入钙和钠离子, 所以尽管在质子化酸度下进行吸附试验, 但像文献[2]报道的阳离子交换作用显得很弱, 仍是物理吸附占主导地位, 表现出去质子化状态下的吸附常数大于质子化酸度下的吸附常数, 然而它又与非极性有机化合物的吸附有很大的不同, 前者的吸附能力随 pH 的升高而增

加, 后者的吸附能力则很少随 pH 变化.

2. 2 腐殖酸含量的影响

为了研究腐殖酸在苯胺吸附中的作用, 配制了含腐殖酸的沉积物, 使沉积物中的有机质含量分别为 13. 03%、20. 31% 和 35. 20%, 体系的 pH 在 7.00 ± 0.60 , 然后进行常规吸附实验. 图 2 和表 1 分别给出在不同有机质含量下所测的得吸附等温线和吸附常数.

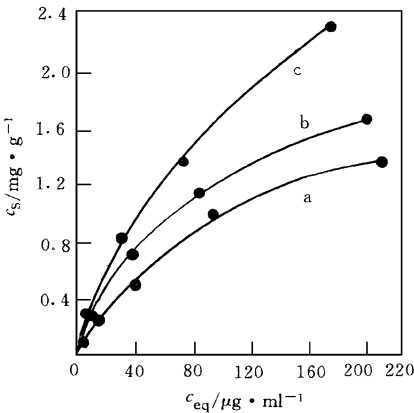


图 2 有机质含量不同的颗粒物对苯胺吸附等温线的影响
有机碳含量: a. 13. 03% b. 20. 31% c. 35. 20%

表 1 沉积物中存在腐殖酸时苯胺的吸附常数

样号	沉积物有机碳含量/ %	pH	吸附常数 K_d	常数 a
1	13. 03	7. 62	0. 0575	0. 606
2	20. 31	7. 40	0. 0638	0. 653
3	35. 20	7. 26	0. 0833	0. 644

水体沉积物中的有机质包括腐殖酸和其它有机化合物对非极性有机化合物在悬浮颗粒物上的吸附有显著的影响. 许多研究表明^[5, 6], 在沉积物对非极性有机物的吸附中, 沉积物起着双重的作用, 即溶解分配作用和物理吸附作用. 本实验证明可离子化有机化合物在沉积物上的吸附能力亦随沉积物中有机质含量升高而加强.

苯胺属于弱碱性有机化合物, 在酸性 pH 条件下易质子化, 但在接近中性条件下其质子化状态的量只占总量的 2%^[2], 所以在天然水

体中苯胺的吸附机理与非极性有机物吸附机理相同, 即与沉积物中有机质的含量有关, 沉积物中的腐殖酸部分是有机质中的主要吸附中心, 其作用如同有机溶剂, 这时分配机制占主导作用. 由于体系中水分子的极性作用, 水分子占据了矿物颗粒物表面的吸附位, 从而对非极性有机化合物的吸附起到一种抑制作用.

上述结果表明, 苯胺在含有腐殖酸悬浮颗粒物上的吸附符合 Freundlich 方程, 其吸附常数 K_d 随悬浮颗粒物中腐殖酸含量的升高而增大.

苯胺在悬浮颗粒物上的吸附作用主要是靠 2 种键, 即离子键和共价键. 质子化的苯胺和颗粒物上的阳离子交换位之间产生离子键, 而非质子化苯胺和颗粒物有机质功能团之间生成共价键^[4]. 已有的研究结果表明, 在降低介质的 pH 时, 苯胺可以通过中性分子的质子化而形成阳离子的形态, 这时体系的静电力可以提高颗粒物对它的吸附能力, 同时由于氢键产生的苯胺和苯胺的阳离子之间的相互作用强烈地影响着体系中苯胺的吸附行为.

参 考 文 献

1 Michael E E. Adsorption of Aniline and Poluidines on Montmorillonite. Soil Science, 1994, **158**(3): 181—188

2 Homenauth O P and McBride M B. Adsorption of Aniline on Layer Silicate Clays and Organic Soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 1994, **58**: 347—358

3 雷志芳, 杨克武, 莫汉宏等. 水体颗粒物以及土壤对有机物吸附常数的测定. 环境化学, 1994, **13**(3): 225—228

4 David S Kosson, Stephen V Byrne. Interactions of Aniline with Soil and Grandwater at an Industrial Spill Site. Environ. Health Perspect Suppl., 1995, **103**: 71—73

5 Chiou C T, Porter P E, Schmedding D W. Partition Equilibria of Nonionic Organic Compounds between Soil Organic Matter and water. Environ. Sci. Technol., 1983, **17**: 227

6 Chiou C T, Shoup T D. Soil Sorption of Organic Vapors and Effects of Humidity on Sorptive Mechanism and Capacity. Environ. Sci. Technol., 1985, **19**: 1196