

阳-非离子混合表面活性剂对沉积物吸附硝基苯的影响

朱利中, 杨坤, 董舒

(浙江大学环境科学系, 杭州 310028, E-mail: zlz@zju.edu.cn)

摘要:研究了非离子表面活性剂 Triton X-100、阳离子表面活性剂氯化十六烷基吡啶(CPC)及其混合物在沉积物上的吸附行为,探讨了它们对沉积物吸附硝基苯的影响。结果表明,CPC和Triton X-100在沉积物上的吸附等温线均为非线性,吸附量随着平衡浓度的增加急剧增加,并迅速达到最大吸附量。低浓度CPC能明显增加Triton X-100在沉积物上的吸附,而高浓度的CPC则显著降低Triton X-100在沉积物上的吸附。Triton X-100略微降低CPC在沉积物上的吸附。在表面活性剂浓度较低的实际环境中,无论是阳离子或非离子表面活性剂,将主要被土壤或沉积物吸附并固定。硝基苯在沉积物上的吸附等温线为线性。CPC和Triton X-100促进沉积物对硝基苯的吸附,CPC-Triton X-100混合表面活性剂溶液能进一步增强沉积物对硝基苯的吸附。因此,阳离子和非离子混合表面活性剂可增强土壤或沉积物对有机污染物的吸附固定能力,也可以用来制备有机膨润土以提高其吸附处理废水的性能。

关键词:表面活性剂;吸附;沉积物;硝基苯

中图分类号:X131.3 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2004)03-0164-04

Adsorption of Cation-nonionic Mixed Surfactants onto Sediment and Their Effects on Adsorption of Nitrobenzene from Water

ZHU Li-zhong, YANG Kun, DONG Shu

(Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China, E-mail: zlz@zju.edu.cn)

Abstract: Adsorption behaviors of nitrobenzene, a nonionic surfactant (Triton X-100), a cation surfactant (CPC) and their mixture onto a sediment were investigated. The adsorption of Triton X-100 onto the sediment is enhanced with increasing of co-existed CPC at relatively low concentrations but decreased at relatively high concentrations. The adsorption of CPC onto the sediment decreased a little with increasing of co-existed Triton X-100. In natural waters, cation surfactants and nonionic surfactants will be largely adsorbed by soils or sediments. The adsorption of nitrobenzene onto sediment is linear and enhanced by the co-existed Triton X-100 or CPC, and will be significantly enhanced by the mixture of CPC-Triton X-100. Therefore, cation-nonionic mixed surfactants are potentially used to enhance adsorption of organic contaminants onto soils or sediments and to prepare organobentonite for improving their performance in wastewater treatment.

Key words: surfactant; adsorption; sediment; nitrobenzene

土壤和沉积物的吸附是影响有机污染物在水环境中的归宿、迁移和生物生态效应的主要因素。实际水体是多种有机污染物共存的复合环境,因此,国内外学者在大量研究土壤和沉积物对单一有机物吸附的基础上开始探讨各种有机物共存时的吸附行为^[1~4]。表面活性剂具有增溶等特性,其在土壤/沉积物上的吸附及对共存有机物的吸附影响引起了广泛的关注^[1~10]。研究表明,阳离子表面活性剂能提高土壤/沉积物对有机物的吸附能力,非离子表面活性剂在平衡浓度较低时能增加土壤/沉积物对有机物的吸附能力,而在平衡浓度较高时则明显降低土壤和沉积物对有机物的吸附能力。因此,研究者们提出了用阳离子表面活性剂改性土壤、沉积物和膨润土以提高它们对有机物的吸附固定或去除水中有机污染物的能力,而用非离子表面活性剂增溶洗脱吸附在土壤上的有机物,以达到修复有机污染土壤的

目的^[1~10]。然而,目前的研究主要集中在单一表面活性剂在土壤和沉积物上的吸附行为及其对共存有机物吸附的影响^[1~11],对混合表面活性剂在土壤和沉积物上的吸附行为及其对共存有机物吸附的影响则研究较少。

硝基苯是一种常见的染料中间体,生产量大,应用广泛。印染废水中常常含有大量的非离子表面活性剂和阳离子表面活性剂,它们和硝基苯等有机物在水环境中共存。为了解这些有机污染物在环境中的复合污染行为及归宿,有必要研究它们共存时在土壤和沉积物上的吸附行为。本文以氯化十六烷基

收稿日期:2003-07-11;修订日期:2003-09-12

基金项目:国家杰出青年基金项目(20125719);国家自然科学基金项目(20077025)

作者简介:朱利中(1959~),男,教授,博士生导师,主要研究方向为污染控制化学。

吡啶(CPC)和 Triton X-100 分别为阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂的代表,研究了它们在沉积物上的复合吸附行为及其对硝基苯吸附的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

沉积物取自杭州东苕溪,去除碎石,败叶等,经自然干燥,并用研钵捣碎研细,过 100 目孔径筛备用,其有机碳含量(f_{OC})、阳离子交换容量(CEC)和粘土矿物含量分别为 0.63%、19 meq/100g 和 42.1%。硝基苯、CPC 和 Triton X-100 等试剂均为分析纯。硝基苯的水溶解度和辛醇-水分配系数分别为 1936 mg/L 和 1.85。CPC 和 Triton X-100 的分子量分别为 $385 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $628 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,临界胶束浓度(CMC)分别为 $346.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $125.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.2 仪器

THZ-82 型恒温调速振荡器,LD4-2 低温冷冻离心机,UV-2401 PC 紫外分光光度计。

1.3 实验步骤及测定方法

在一系列碘量瓶中加入一定量的沉积物样品,以及不同浓度的有机物溶液 20 mL,加塞密封,在 $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温振荡 12 h 至吸附平衡,离心 15 min (3000 r/min),取上层清液测定有机物平衡浓度。为了提高吸附等温线的准确性,通过调整水土比使有机物被吸附去除率控制在 20%~80% 的范围内。硝基苯、CPC 和 Triton X-100 的测定波长分别为 268 nm、259 nm 和 275 nm。对于混合表面活性剂溶液,根据双波长公式计算平衡浓度:

$$\begin{cases} A_1 = \varepsilon_{x1} c_x + \varepsilon_{y1} c_y \\ A_2 = \varepsilon_{x2} c_x + \varepsilon_{y2} c_y \end{cases}$$

式中: A_1 、 A_2 为在 2 个波长 λ_1 、 λ_2 下测得的吸光度; ε_{x1} 、 ε_{y1} 分别为表面活性剂 x 和 y 在波长 λ_1 时的摩尔吸光系数; ε_{x2} 、 ε_{y2} 分别为 x 和 y 在波长 λ_2 时的摩尔吸光系数。同时测定表面活性剂沉积物空白的吸光度,以校正吸附量。有机物空白实验表明,有机物的挥发、生物降解和碘量瓶壁吸附等可以忽略。根据有机物初始浓度(c_0)与平衡浓度(c_e)之差,可以计算沉积物对有机物的吸附量(Q)。

2 结果和讨论

2.1 CPC 和 Triton X-100 在沉积物上的吸附

单一 CPC 和 Triton X-100 在沉积物上的吸附等温线见图 1。由图可知,CPC 的吸附量要远远高于 Triton X-100 的吸附量。CPC 和 Triton X-100 的吸

附等温线均为非线性,它们在沉积物上的吸附量随着其平衡浓度的增加急剧增加,在平衡浓度约为 CMC 时达到最大吸附状态。表面活性剂在实际环境中的浓度通常较低(小于其 CMC),因此,无论阳离子或非离子表面活性剂主要被沉积物和土壤吸附,在水相中的浓度将会非常小。

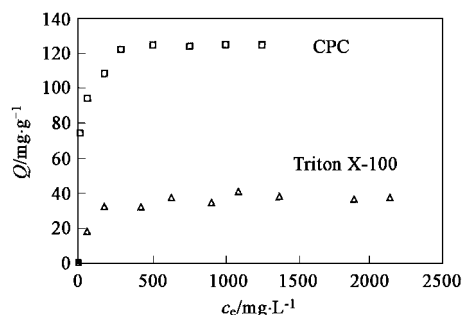


图 1 CPC 和 Triton X-100 在沉积物上的吸附等温线

Fig.1 Isotherms of CPC and Triton X-100 on the sediment

2.2 CPC 和 Triton X-100 混合表面活性剂在沉积物上的吸附

由图 2 可知,低浓度 CPC 促进 Triton X-100 在

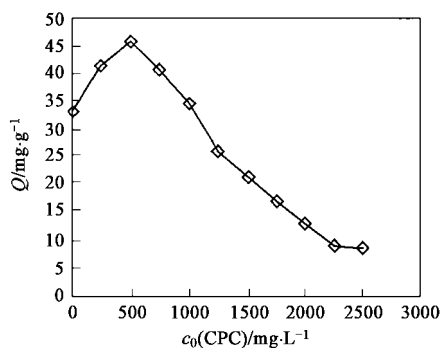


图 2 CPC 对 Triton X-100 在沉积物上吸附的影响

(Triton X-100 初始浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;水土比为 100)

Fig.2 Effect of CPC on the adsorption of Triton X-100 by the sediment at a constant $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of Triton X-100; the experimental ratio of water to sediment is 100:1 (mL:g)

沉积物上的吸附,当 CPC 浓度大于 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (水土比为 100) 时,抑制 Triton X-100 在沉积物上的吸附。由图 3 可知,Triton X-100 的吸附等温线随着 CPC 浓度的增加而逐渐趋向线性,这表明 Triton X-100 在沉积物上的吸附由以表面吸附为主逐渐趋向以分配作用为主。分配作用在沉积物吸附 Triton X-100 中的贡献增加主要是由于吸附在沉积物上吸附态的 CPC 具有强的分配能力。由图 4 可知,Triton X-100 对 CPC 在沉积物上吸附的影响不大,随着 Triton X-100 浓度增大,CPC 的吸附量略有下降。由图 5 可以看出 Triton X-100 对 CPC 的最大吸附量

影响并不大,但是 Triton X-100 的存在导致 CPC 达到最大吸附量时的平衡浓度显著变大.因此,在表面活性剂浓度通常较低的实际水环境中,阳离子表面

活性剂能极大地促进非离子表面活性剂在沉积物上的吸附,而非离子表面活性剂对阳离子表面活性剂吸附的影响较小.

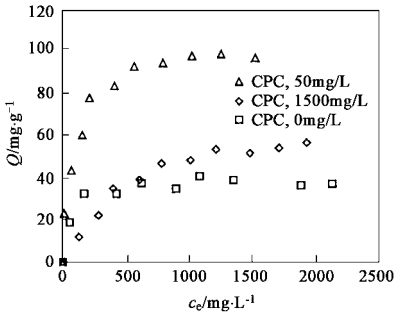


图 3 不同 CPC 浓度下 Triton X-100 在沉积物上吸附等温线(水土比为 100)

Fig.3 Isotherms of Triton X-100 on the sediment in the presence of CPC;the experimental ratio of water to sediment is 100:1 (mL: g)

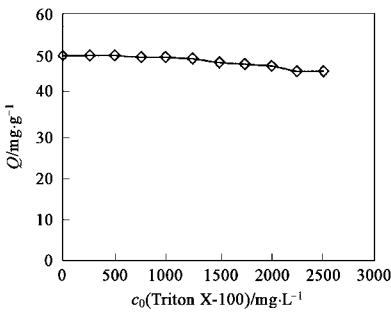


图 4 Triton X-100 对 CPC 在沉积物上吸附的影响(CPC 初始浓度为 500 mg·L⁻¹;水土比为 100)

Fig.4 Effect of Triton X-100 on the adsorption of CPC by the sediment at a constant 500 mg·L⁻¹ of CPC;the experimental ratio of water to sediment is 100:1 (mL: g)

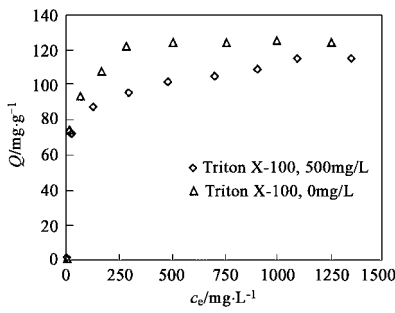


图 5 不同 Triton X-100 浓度下 CPC 在沉积物上吸附等温线(水土比为 100)

Fig.5 Isotherms of CPC on the sediment in the presence of Triton X-100;the experimental ratio of water to sediment is 100:1 (mL: g)

2.3 混合表面活性剂对硝基苯在沉积物上的吸附影响

图 6 为 CPC 和 Triton X-100 存在下硝基苯在沉积物上的吸附等温线.由图可知,无论是 Triton X-100 或 CPC 都能显著增加沉积物对硝基苯的吸附,而混合表面活性剂溶液能进一步提高硝基苯在沉积物上的吸附.硝基苯在沉积物上的吸附等温线为线性,可以用线性方程很好地拟合(线性拟合结果见表 1): $Q = K_d \times c_e$

式中: K_d 为沉积物对硝基苯的吸附系数(mL·g⁻¹). K_d 越大,表明沉积物的吸附能力越强.图 6 和表 1 的线性吸附等温线表明,沉积物吸附硝基苯的主要机理为分配作用.

表 1 硝基苯在沉积物上的线性吸附等温线

Table 1 Linear isotherms of nitrobenzene on the sediments

土样	回归方程 ($Q:\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}; c_e:\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	r^2
原土	$Q = 0.30 c_e$	0.9153
原土 + Triton X-100	$Q = 2.74 c_e$	0.9958
原土 + CPC	$Q = 14.9 c_e$	0.9988
原土 + Triton X-100 + CPC	$Q = 18.7 c_e$	0.9982

由图 7 ~ 9 可知,CPC、Triton X-100 和 CPC-Triton X-100 混合表面活性剂分别能将沉积物吸附硝基苯的能力 K_d 增强到 15 mL/g、2.74 mL/g 和 21 mL/g,分别是原土(K_d 约为 0.30 mL/g)的 50 倍、9.1 倍和 70 倍.表面活性剂增加硝基苯在沉积物的

吸附主要是由于被沉积物吸附的表面活性剂增加了沉积物的有机碳含量,从而提高了沉积物分配能力^[5,6,10~13].在混合表面活性剂溶液中沉积物吸附硝基苯的最大能力高于在单一 CPC 和 Triton X-100 溶液中最大能力的和,主要是因为 CPC 促进了 Triton X-100 在沉积物上的吸附,进一步提高了沉积物的有机碳含量(见图 3).高浓度 Triton X-100 存在下,沉积物吸附硝基苯的能力降低,其主要原因为水相中的 Triton X-100 对硝基苯产生了强的分配作用(见图 8 和图 9)^[1,2].

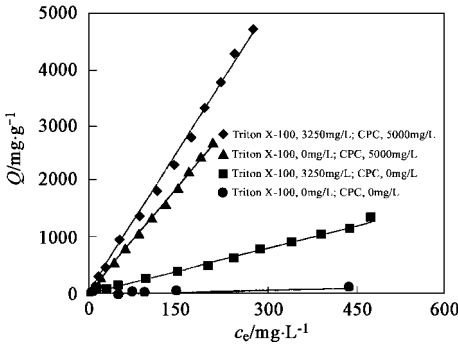


图 6 CPC 和 Triton X-100 存在下硝基苯在沉积物上的吸附等温线(水土比为 10)

Fig.6 Isotherms of nitrobenzene on the sediment in the presence of Triton X-100 and CPC;the experimental ratio of water to sediment is 10:1 (mL: g)

在实际环境中,阳离子或非离子表面活性剂在沉积物上大量吸附提高了沉积物的有机碳含量,并

显著增强沉积物吸附有机物的能力.如水环境中非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和有机物共存,这些表面活性剂将极大促进有机物在沉积物上的吸附.研究表明,用阳离子表面活性剂改性土壤/沉积物和膨润土,可以提高它们的有机碳含量,从而增强土壤/沉积物对有机物的吸附固定^[5,6]和膨润土对

有机物的吸附去除^[12,13].本文研究结果表明,阳-非离子混合表面活性剂能进一步提高沉积物的有机碳含量,并增强其吸附硝基苯的能力.因此,阳-非离子表面活性剂有望用来增强土壤/沉积物对有机污染物的吸附固定能力和提高膨润土对有机物的吸附去除性能.

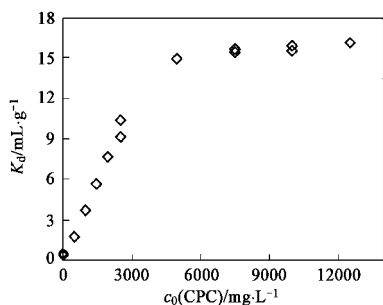


图7 CPC对硝基苯在沉积物上吸附的影响(水土比为10)

Fig.7 Effect of CPC on the adsorption of nitrobenzene by the sediment; the experimental ratio of water to sediment is 10:1 (mL:g)

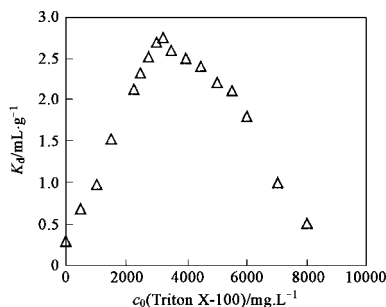


图8 Triton X-100对硝基苯在沉积物上吸附的影响(水土比为10)

Fig.8 Effect of Triton X-100 on the adsorption of nitrobenzene by the sediment; the experimental ratio of water to sediment is 10:1 (mL:g)

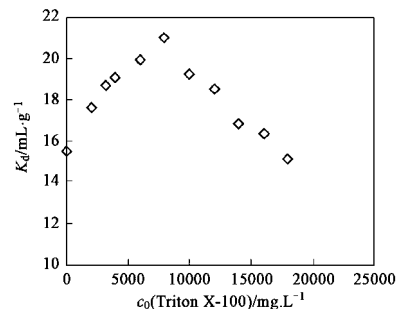


图9 CPC和Triton X-100混合表面活性剂对硝基苯在沉积物上吸附的影响(CPC初始浓度固定为5000 mg/L;水土比为10)

Fig.9 Effect of the mixture of CPC and Triton X-100 on the adsorption of nitrobenzene by the sediment; the experimental ratio of water to sediment is 10:1 (mL:g)

3 小结

(1) 低浓度CPC明显增加沉积物对Triton X-100的吸附,而高浓度CPC则显著降低沉积物对Triton X-100的吸附.Triton X-100对CPC在沉积物上吸附的影响不大.在实际环境中,无论是阳离子或非离子表面活性剂,将主要被沉积物和土壤吸附固定.

(2) CPC和Triton X-100能将沉积物吸附硝基苯的能力分别提高50倍和9.1倍,CPC-Triton X-100混合表面活性剂溶液则能将沉积物吸附硝基苯的能力提高70倍.因此,阳-非离子混合表面活性剂有望用来增强土壤/沉积物对有机污染物的吸附固定能力,也可以用来制备有机膨润土,以提高在水处理中的吸附性能.

参考文献:

- [1] Abur-Zweig M, Rudra RP, Dickinson WT, Evans LJ. Effect of surfactants on sorption of atrazine by soil[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1999, **36**:249~263.
- [2] Lee J, Liao P, Kuo C, Yang H, Chiou CT. Influence of a non-ionic surfactant (Triton X-100) on contaminant distribution between water and several soil solids[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, **229**:445~452.
- [3] John WW, Bao GB, Johnson WP, Stauffer TB. Sorption of

nonionic surfactant oligomers to sediment and PCE DNAPL: Effects on PCE distribution between water and sediment[J]. Environ. Sci. Technol., 2000, **34**:672~679.

- [4] 徐霞,朱利中.共存有机物对毒死蜱在沉积物上吸附的影响[J].中国环境科学,2003,**23**(4):399~402.
- [5] Boyd SA, Lee J, *et al*. Attenuating organic contaminant mobility by soil modification[J]. Nature, 1988, **333**:345~347.
- [6] 朱利中,陈宝梁,陶澍.溴化十四烷基吡啶增强固定土壤中萘及其机理[J].中国环境科学,2003,**23**(1):42~46.
- [7] Zheng ZM, Obbard JP. Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system[J]. Water Res., 2002, **36**:2667~2672.
- [8] Gullick RW, Weber WJ. Evaluation of shale and organoclays as sorbent additives for low-permeability soil containment barriers[J]. Environ. Sci. Technol., 2001, **35**(7):1523~1530.
- [9] Xu S, Sheng G, Boyd SA. Use of organoclays in pollution abatement[J]. Advances in Agronomy, 1997, **59**:25~62.
- [10] 陈宝梁,沈学优,朱利中,陶澍.溴化十四烷基吡啶对膨润土吸附萘的增强效应及机理[J].环境科学,2003,**24**(2):92~96.
- [11] Levitz PE. Adsorption of non ionic surfactants at the solid/ water interface[J]. Colloid and surface A. Physicochemical and Engineering Aspect, 2002, **205**:31~38.
- [12] 朱利中,陈宝梁,罗瑜.有机膨润土吸附水中多环芳烃的性能及机理研究[J].环境科学学报,2000,**20**(1):20~25.
- [13] Zhu L, Li Y, Zhang J. Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water[J]. Environ. Sci. Technol., 1997, **31**:1407~1410.