

纳米 SiO₂ 和纳米高岭土对阿特拉津的吸附

李滢^{1,2}, 芦家娟², 石宝友^{2*}, 吴玉英¹

(1. 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要:随着纳米材料的广泛应用, 其生态环境效应及其在环境中对有机污染物迁移转化过程的影响逐渐引起人们的重视. 应用振荡平衡法研究了纳米 SiO₂ 和纳米高岭土对阿特拉津(AT)的吸附, 并讨论了离子强度、吸附剂浓度和 pH 值对吸附过程的影响. 结果表明, 纳米 SiO₂ 和纳米高岭土对 AT 的吸附量都随离子强度的增大而减小. 在离子强度 0.001 ~ 0.1 mol·L⁻¹ 范围内, 纳米 SiO₂ 吸附 AT 的 Freundlich 系数(K_f)由 25.55 降低到 18.35, 而纳米高岭土则由 85.85 降至 20.57. 不同浓度纳米 SiO₂ 对 AT 吸附量的影响不明显, 而随吸附剂浓度的增高, 纳米高岭土吸附 AT 的 K_f 由 5 g·L⁻¹ 的 71.55 降低至 20 g·L⁻¹ 的 37.22, 浓度效应显著. 随着溶液碱性的增强, AT 在 2 种纳米吸附剂上的吸附量明显呈下降趋势. AT 的存在形态对其在 2 种纳米颗粒上的吸附起主导作用.

关键词:阿特拉津; 纳米 SiO₂; 纳米高岭土; 吸附

中图分类号: X131.2; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1687-06

Sorption of Atrazine onto Nano-SiO₂ and Nano-kaolin Particles

LI Ying^{1,2}, LU Jia-juan², SHI Bao-you², WU Yu-ying¹

(1. College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: With the widespread application of nano-materials, more and more attentions are paid to the potential environmental effects of the nano-materials and their roles in the transport and transformation processes of organic pollutants. The sorption behaviors of atrazine onto nano-SiO₂ and nano-kaolin were studied using a batch equilibration method, and the influences of ionic strength, sorbents concentration and pH were also investigated. The results showed that the sorption of atrazine onto nano-SiO₂ and nano-kaolin decreased with the increase of ionic strength. Freundlich coefficient (K_f) of nano-SiO₂ and nano-kaolin decreased from 25.55 to 18.35 and from 85.85 to 20.57 respectively when ionic strength increased from 0.001 mol·L⁻¹ to 0.1 mol·L⁻¹. The variation in concentration of nano-SiO₂ had no significant influence on the sorption of atrazine. However, K_f decreased from 71.55 to 37.22 when the concentration of nano-kaolin increased from 5 g·L⁻¹ to 20 g·L⁻¹. With the increase of pH, the sorption of atrazine onto the two nano-particles decreased obviously, which indicated the speciation change of atrazine was the dominant factor controlling its sorption processes on two nanoparticles.

Key words: atrazine; nano-SiO₂; nano-kaolin; sorption

随着纳米材料生产规模和应用范围的不断扩大, 纳米材料将会不可避免地进入到环境中. 但目前人们对纳米材料的生态环境效应及其在环境中对其它污染物的迁移转化过程的影响却知之甚少. 纳米二氧化硅和高岭土是目前应用较为广泛的 2 种纳米材料, 可用于橡胶、化纤、塑料、油墨、催化剂、造纸、涂料、精密陶瓷等行业. 近两年来, 有研究人员采用 SiO₂ 作为吸附剂, 针对不同污染物进行吸附过程及机制的研究^[1~3]. 在毒理学研究中, SiO₂ 也经常被用作毒性检测的本底材料, 但 Adams 等^[4]研究发现, 纳米二氧化硅在一定浓度下也存在抑制细菌生长的现象.

阿特拉津(2-氯-4-乙胺基-6-异丙胺基-1, 3, 5-三氮苯, Atrazine, AT)又名莠去津, 是一种选择性内吸传导型除草剂^[5]. 20 世纪 50 年代以来, AT 在全世界

的广泛使用造成了地下水的污染. 目前各国水环境中 AT 的污染水平已不容忽视. 长期以来, 研究者对 AT 在土壤中的吸附-解吸方面已作了大量工作, 建立了比较完整的研究方法和理论. 如 Chingombe 等^[6~10]分别采用不同的吸附剂对 AT 进行吸附过程的研究, 并讨论了影响吸附的多种因素.

本研究选用纳米级 SiO₂ 和高岭土作为吸附剂, 分析其对 AT 的吸附过程, 并探讨颗粒物浓度、离子强度及 pH 值对吸附过程的影响. 本研究的结果可

收稿日期: 2007-06-14; 修订日期: 2007-07-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(20537020)

作者简介: 李滢(1984~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为颗粒物对有机物的吸附. E-mail: liying8403@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: byshi@rcees.ac.cn

以为纳米颗粒物的安全性评价提供科学依据,并为探讨有机污染物在纳米颗粒物表面的复合吸附行为与机理提供基础.

1 材料与方法

1.1 实验材料

阿特拉津标准品,纯度 100%(美国 Accustandard 公司);阿特拉津工业级产品,纯度 97.7%(无锡瑞泽农药有限公司).甲醇为色谱纯,超声 30 min 后供

高效液相色谱(HPLC, Waters 1525, 美国)使用.

纳米高岭土和纳米 SiO₂ 分别由厦门紫金科技公司及 Degussa (Aerosil 200, 德国)提供. 2 种纳米吸附剂的理化性质列于表 1. 其中比表面积(BET)由氮气吸附法测定;实验条件下纳米颗粒物的表观粒径分布用激光粒度仪测定(Mastersizer 2000, Malvern, 英国);阳离子交换容量(CEC)的测定方法见文献[11]. 表面吸附位(H_s)及等电点(pH_{zpc})由电位滴定实验确定,具体方法见文献[12].

表 1 纳米吸附剂的理化特征
Table 1 Properties of nano-sorbents

吸附剂	纯度/%	颗粒粒径/nm	水中表观粒径 $d_{50}/\mu\text{m}$	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	CEC $/\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$
纳米 SiO ₂	> 99.8	20 ~ 30	53.6	200	2.81
纳米高岭土	> 95.0	≤ 100 (至少一维)	3.0	20	1.25

1.2 吸附实验

称取 0.1 g 纳米 SiO₂ 或纳米高岭土于玻璃离心管中,准确移取 10 mL 含一定量 NaNO₃ 的不同浓度 AT 溶液(含 100 mg·L⁻¹ NaN₃),快速用有特富龙衬垫的盖子将离心管密封,置于 HZQ-C 型恒温振荡器中振荡,吸附达到平衡后取出,于 Bekman 冷冻离心机中离心 30 min(4 000 r·min⁻¹),用 HPLC 对上清液中 AT 含量进行定量测定,分析条件为: C₁₈ 色谱柱(Waters Co.),流动相 甲醇/水 = 85/15,流速 1 mL·min⁻¹,柱温 35℃,检测波长为 223 nm. 此条件下 AT 的保留时间约为 4.2 min. 实验过程中做“吸附质”空白(空白不加入纳米颗粒物,其余步骤与样品处理相同)以确定离心和吸附实验过程中样品挥发的影响. 为减小误差,所有样品和空白均做 2 个平行样. 吸附平衡时间通过吸附动力学实验确定,吸附剂对 AT 吸附量的计算按照下式进行.

$$c_s = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}$$

式中, c_s 为 AT 在吸附剂上的吸附量($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); c_0 为空白样中 AT 的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_e 为液相平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液总体积(mL); m 为吸附剂的质量(g). 采用 Freundlich 吸附等温方程式对实验数据进行拟合,即:

$$c_s = K_f c_e^n$$

式中, c_e 为液相平衡吸附质浓度, c_s 为吸附量, K_f 为 Freundlich 系数,表征吸附剂吸附容量的大小, n 为 Freundlich 指数,表征偏离线性吸附的程度.

离子强度影响的吸附实验:将 AT 溶液中 NaNO₃ 浓度分别调至 0.001、0.01 和 0.1 mol·L⁻¹,以探讨离子强度对吸附过程的影响,其余操作步骤同上.

pH 影响的吸附实验:将 10 mL AT 溶液(0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃, 100 mg·L⁻¹ NaN₃)加入纳米吸附剂中,用一定量的 HNO₃ 或 NaOH 调节溶液 pH 至一定值,密封后于摇床上振荡平衡一定时间,离心后测定上清液中 AT 含量及 pH.

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 和纳米高岭土的电位滴定

通常认为矿物表面都带羟基基团,电位滴定可以测定 H⁺ 与矿物表面的反应. 应用碱量反滴定法^[12]进行电位滴定,实验数据用格氏作图法进行处理,相关计算公式如下.

酸一侧:

$$G = (V_0 + V_{AT} + V_B) \cdot 10^{-\text{pH}}$$

碱一侧:

$$G = (V_0 + V_{AT} + V_B) \cdot 10^{-(13.8 - \text{pH})}$$

$$H_s = \frac{(V_{e2} - V_{e1}) \cdot c_B - (V'_{e2} - V'_{e1}) \cdot c_B}{V_0}$$

$$\text{TOTH} = \frac{-(V_B + V_{e1}) \cdot c_B}{(V + V_{AT} + V_B)}$$

式中, V_0 是被滴定体系的初始体积, V_{AT} 和 V_B 分别为调节 pH 所加 HNO₃ 和 NaOH 的体积, c_B 为 NaOH 的浓度, TOTH 为碱量反滴定过程中每一点上所消耗质子总浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), H_s 为表面位浓度

(mol·L⁻¹). 对于每个样品和空白体系, 用格氏作图法可以得到酸一侧和碱一侧与 X 轴的 2 个交点 (V_{e1} , V_{e2} 或 V'_{e1} , V'_{e2}). 纳米 SiO₂ 和纳米高岭土的 pH-TOTH 曲线见图 1, H_s 计算结果见表 2. 从图 1 可以看

出, 纳米 SiO₂ 的等电点(pH_{zpc})要高于纳米高岭土, 分别为 4.4 和 3.6. 在 3 种离子强度(I)条件下, 纳米 SiO₂ 的 H_s 值都远大于纳米高岭土, 这与纳米 SiO₂ 较小的粒径和较大的比表面有关.

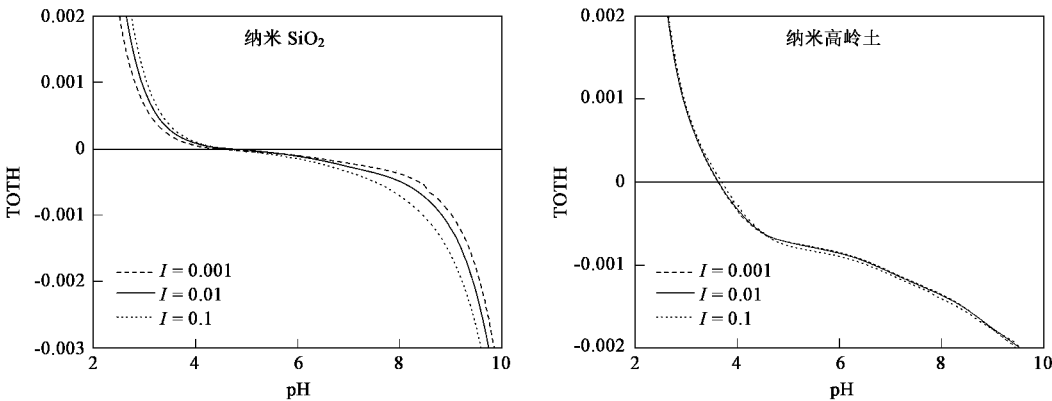


图 1 纳米 SiO₂ 和纳米高岭土在不同离子强度下的 pH-TOTH 变化曲线
Fig.1 pH-TOTH curves for nano-SiO₂ and nano-kaolin at various ionic strengths

表 2 2 种纳米颗粒的电位滴定和 H_s 计算结果

Table 2 Acid-base titration data and the calculated H_s values of the two nano-particles

样品名称	离子强度(I)	V_{e1} /mL	V_{e2} /mL	V'_{e1} /mL	V'_{e2} /mL	H_s /mol·L ⁻¹
纳米 SiO ₂	0.001	1.78	3.08	1.79	2.26	9.94×10^{-4}
	0.01	1.72	2.92	1.64	2.01	9.86×10^{-4}
	0.1	1.71	3.13	1.59	2.52	5.84×10^{-4}
纳米高岭土	0.001	1.74	3.75	1.70	3.52	2.69×10^{-4}
	0.01	1.72	3.65	1.72	3.44	2.47×10^{-4}
	0.1	1.79	3.72	1.73	3.55	1.23×10^{-4}

2.2 吸附实验结果

2.2.1 纳米 SiO₂ 和纳米高岭土对 AT 的吸附动力学

2 种纳米吸附剂吸附 AT 的速率曲线见图 2(其中 Q 为 AT 的吸附量). 在实验时间范围内, 纳米高岭土对 AT 的吸附量变化不明显, 在 1 d 内就基本达到吸附平衡; 而纳米 SiO₂ 对 AT 的吸附在 3 d 左右才基本达到平衡, 故在以后实验中, 纳米高岭土和纳米 SiO₂ 的吸附平衡时间分别确定为 1 d 和 3 d. 另外也发现, 在同样溶液条件下, 纳米 SiO₂ 对 AT 的吸附量比纳米高岭土高很多, 这可能因为纳米 SiO₂ 的颗粒粒径明显小于纳米高岭土, 其比表面积也比纳米高岭土高 1 个数量级, 纳米 SiO₂ 表面有更多的吸附位.

2.2.2 吸附剂浓度对吸附的影响

选择 5、10 和 20 g·L⁻¹ 3 个吸附剂浓度, 探讨了其对 AT 吸附量的影响(图 3). 可以看出, 在实验浓

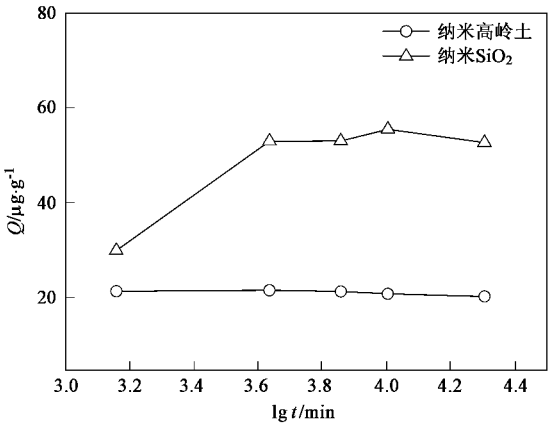


图 2 纳米 SiO₂ 和纳米高岭土对 AT 的吸附动力学曲线
Fig.2 Kinetic sorption curves of atrazine on nano-SiO₂ and nano-kaolin

度范围内, 不同浓度 SiO₂ 对 AT 吸附量的影响相对于高岭土体系较小. 这可能是因为所选浓度条件下, 纳米 SiO₂ 的聚集程度变化不大, 其表面特性变

化较小. 而对纳米高岭土而言, 随着吸附剂浓度的增高, K_f 呈下降趋势, 当吸附体系中高岭土浓度为 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, K_f 为 71.55 ; $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, K_f 为 44.75 ; $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, K_f 为 37.22 . 当固体浓度增大时, 吸附在固

体上的 AT 部分向液相中转移, 这部分物质通常以溶解态存在于溶液中, 在离心过程中不能将其从液相中去除, 且其在液相中的量很大程度上可能与固相的量成正比^[13].

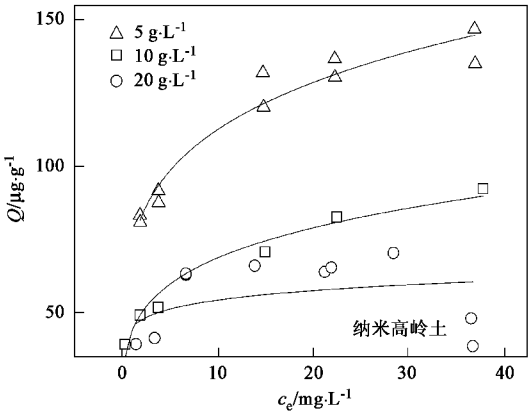
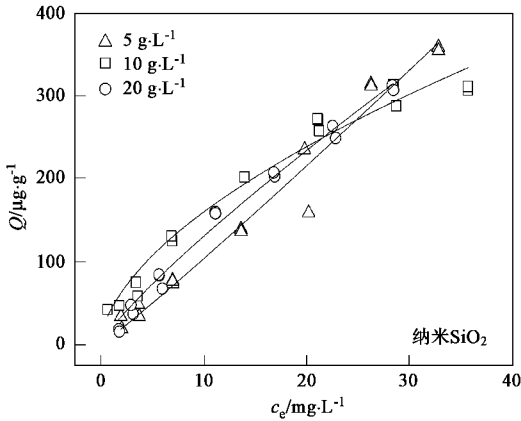


图 3 吸附剂浓度对 AT 吸附的影响

Fig. 3 Effect of solid concentration on the sorption of atrazine

2.2.3 离子强度对吸附的影响

离子强度会影响纳米 SiO_2 和纳米高岭土对 AT 的吸附(图 4). 实验结果表明, 随着溶液中 NaNO_3 的浓度从 $0.001\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 纳米 SiO_2 吸附 AT 的 K_f 由 25.55 降低到 18.35 , 而纳米高岭土则由 85.85 降至 20.57 . 有报道^[14]指出, 离子强度越大, AT 在水中的溶解度越小, 其在颗粒物上的吸附量越大. 而本研究中发现 2 种纳米吸附剂对 AT 的吸附量

随离子强度增大而减小, 其原因可能在于离子强度的增大造成了纳米吸附剂表面位浓度(H_s)的减小. 由电位滴定的结果可以看出, 2 种纳米材料的 H_s 均随离子强度的增大而减小. 通常吸附材料的 H_s 较高时, 对离子型物质的吸附能力较强. 而 AT 通常以阳离子和分子形式存在于溶液中, 故随离子强度的增大, 2 种纳米吸附剂对 AT 的吸附量降低.

2.2.4 pH 值对吸附的影响

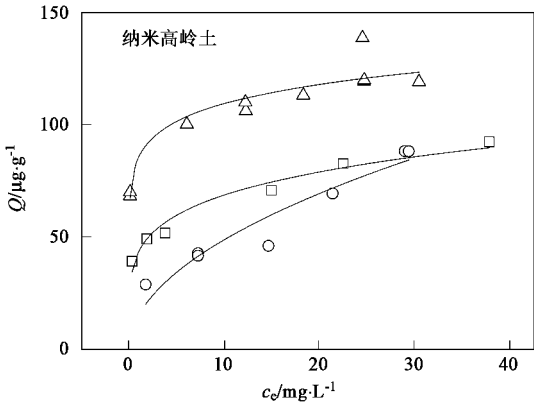
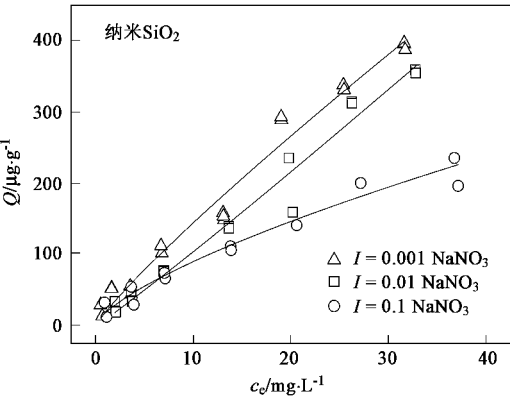


图 4 不同离子强度下纳米 SiO_2 和纳米高岭土对 AT 的吸附等温线

Fig. 4 Sorption isotherms of atrazine onto nano- SiO_2 and nano-kaolin under various ionic strengths

在自然条件下, 颗粒物往往因所处环境的不同而带有不同的电荷. 在实验中, 往往通过调节溶液 pH 值来改变颗粒物表面的电荷. 有研究表明, 纳米颗粒物对有机物的吸附量受溶液 pH 值的影响, 一

方面, pH 值影响纳米颗粒的团聚状态, 另一方面 pH 会影响有机物的存在形态. Dunphy-Guzman 等^[15]对纳米颗粒物团聚态进行了研究, 结果表明, pH 能明显影响纳米颗粒物的团聚程度. pH 越接近零电点

(pH_{zpc}), 纳米颗粒团聚体的粒径越大. 这可以解释为, 当溶液 pH 接近零电点时, 颗粒之间的排斥力减弱, 容易聚集成粒径更大的团聚体. 纳米 SiO₂ 和纳米高岭土的 pH_{zpc} 分别为 4.4 和 3.6, 所以在实验 pH 范围内(2.0~8.0)2 种纳米颗粒物团聚体的粒径应随 pH 值的升高先增大后减小. 而不同 pH 条件下纳米 SiO₂ 和纳米高岭土对 AT 的吸附实验结果表明(图 5), 2 种纳米材料对 AT 的吸附均随溶液碱性的

增强而降低, 这可能主要与 AT 在不同 pH 条件下的存在形态有关. 阿特拉津是一种弱碱性化合物, 在水中的溶解度随着 pH 值增大而减小, 如图 6 所示. 当溶液 pH 值接近其 pK_a (1.68)时, AT 一半是以阳离子形态存在, 另一半则以分子形态存在于溶液中, 而 AT 的吸附主要是以质子化羧基和分子态进行的, 所以此时 AT 的吸附量最大; 随着 pH 值增加, 阳离子形态减少, 因而吸附量也随之减少.

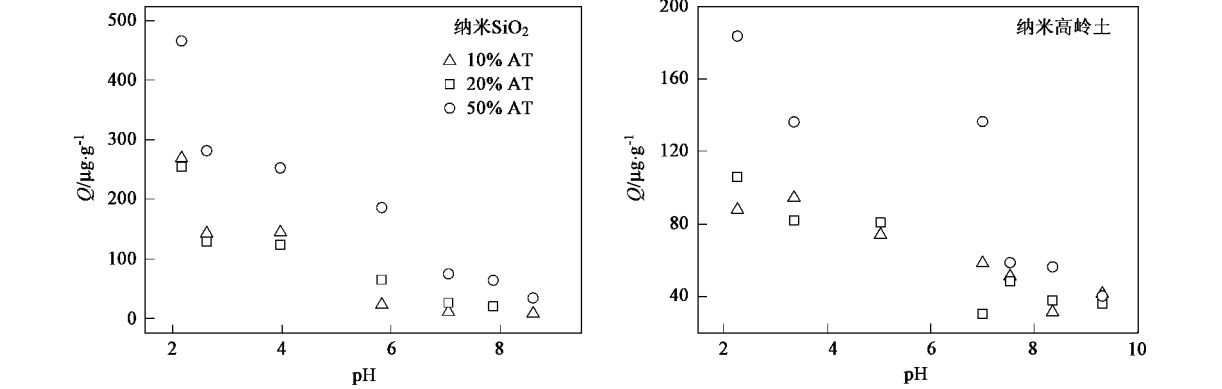


图 5 pH 对纳米 SiO₂ 和纳米高岭土吸附 AT 的影响
Fig.5 Effect of pH on the sorption of atrazine onto nano-SiO₂ and nano-kaolin

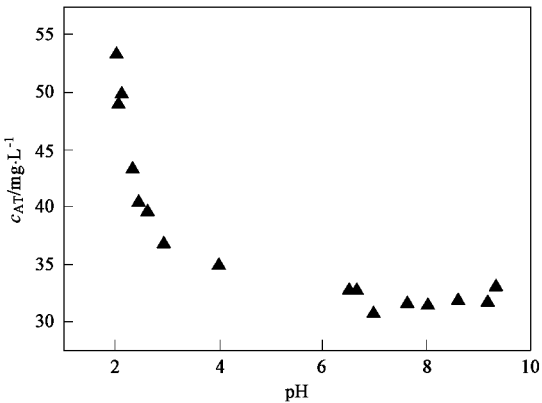


图 6 不同 pH 条件下 AT 的溶解度

Fig.6 Water solubility of atrazine under various pH

3 结论

纳米 SiO₂ 和纳米高岭土对 AT 的吸附分别在 3 d 和 1 d 内达到平衡, 纳米 SiO₂ 由于粒径小, 比表面积大, 因此对 AT 的吸附量比纳米高岭土高很多. 2 种纳米材料对 AT 的吸附量均随离子强度的增大而减小. 在 5~20 g·L⁻¹ 的吸附剂浓度范围内, 不同浓度纳米 SiO₂ 对 AT 吸附量的影响不明显, 而纳米高岭土浓度的改变对 AT 吸附量的影响却非常显著.

随着溶液碱性的增强, AT 的阳离子形态部分逐渐减少, 使得这种主要以质子化羧基团和分子态进行吸附的污染物在 2 种纳米吸附剂上的吸附量呈明显的下降趋势.

参考文献:

[1] Hernández M A, Velasco J A, Asomoza M, *et al.* Adsorption of benzene, toluene, and *p*-xylene on microporous SiO₂[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, **43**(7): 1779-1787.

[2] Hernández M A, González A I, Rojas F, *et al.* Adsorption of chlorinated compounds (chlorobenzene, chloroform, and carbon tetrachloride) on microporous SiO₂, Ag-doped SiO₂ and natural and dealuminated clinoptilolites [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, **46**(10): 3373-3381.

[3] Reimhult E, Zäch M, Höök F, *et al.* A multitechnique study of liposome adsorption on Au and lipid bilayer formation on SiO₂[J]. *Langmuir*, 2006, **22**(7): 3313-3319.

[4] Adams L K, Lyon D Y, Alvarez P J. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions [J]. *Water Research*, 2006, **40**(19): 3527-3532.

[5] Walker A, Crawford D V. *Isotopes and radiation in soil organic matter studies* [M]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1968. 91-108.

[6] Chingombe P, Saha B, Wakeman R J. Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **302**(2): 408-416.

- [7] Abate G, Masini J C. Adsorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto Fe(III) polyhydroxy cations intercalated vermiculite and montmorillonite [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2005, **53**(5): 1612-1619.
- [8] Urenú-Amate M D, Socías-Viciano M, González-Pradas E M, *et al.* Effects of ionic strength and temperature on adsorption of atrazine by a heat treated kerolite [J]. Chemosphere, 2005, **59**(1): 69-74.
- [9] 陶庆会, 汤鸿霄. 共存污染物对阿特拉津在天然沉积物上吸附的影响[J]. 环境科学学报, 2004, **24**(4): 696-701.
- [10] Ling W, Wang H, Xu J, *et al.* Sorption of dissolved organic matter and its effects on the atrazine sorption on soils [J]. Journal of Environmental Sciences, 2005, **17**(3): 478-482.
- [11] Hendershot W H, Duquette M. A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations [J]. Soil Science Society of America Journal, 1986, **50**(3): 605-608.
- [12] Zhou Y, Liu R, Tang H. Sorption interaction of phenanthrene with soil and sediment of different particle sizes and in various CaCl₂ solutions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **270**(1): 37-46.
- [13] 陶庆会, 汤鸿霄. 阿特拉津在天然水体沉积物中的吸附行为 [J]. 环境化学, 2004, **23**(2): 145-151.
- [14] Kovačios I D, Paraskeva C A, Koutsoukos P G, *et al.* Adsorption of atrazine on soils: model study [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, **299**(1): 88-94.
- [15] Dunphy-Guzman K A, Finnegan M P, Banfield J F. Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(24): 7688-7693.