

文章编号: 1000-5013(2009)01-0056-06

HD TMA 有机高岭土对甲基异柳磷的吸附性能

高叶松, 欧阳通, 张姣灵, 刘耀兴

(厦门大学 环境科学研究中心, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用十六烷基三甲基溴化铵(HD TMA)改性高岭土,研究制备条件对有机磷农药甲基异柳磷的吸附性能影响.结果表明,在室温(23~30℃)和pH值为4的条件下,用 $30\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 的HD TMA反应15min,改性制备的有机高岭土对甲基异柳磷的吸附效果最佳.改性高岭土吸附能力比未改性高岭土明显增强,吸附等温线符合Freundlich等温吸附方程.吸附反应速度较快,在最佳吸附条件下,即有机高岭土投加质量浓度为 $10.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,溶液中甲基异柳磷初始质量浓度为 $30\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,吸附平衡时间为40min.在所选pH=5~9的范围内,有机改性高岭土对甲基异柳磷的吸附率均能保持在80%左右.

关键词: 有机高岭土;十六烷基三甲基溴化铵;甲基异柳磷;吸附性能

中图分类号: TB 34; X 592

文献标识码: A

从水中将有机磷等农药残留成分进行有效去除,是当今国内外土壤和地下水有机污染修复的研究热点之一.在目前众多的有机污染修复计划中,利用表面活性剂改性天然粘土矿物,使其成为有机粘土矿物,用于修复有机污染土壤和地下水的研究受到了广泛的重视^[1].当粘土矿物处于湿润状态时,特别是在水溶液中,由于阳离子的强烈水合作用导致矿物表面覆盖有一层具有强烈亲水性的水膜,阻碍了其对于中性有机污染物的有效吸附^[2-4].采用有机物对粘土矿物进行改性,可大大增加粘土矿物从水中去除疏水性污染物的能力^[5].本文探讨十六烷基三甲基溴化铵(HD TMA)改性高岭土及其去除水中有机农药残留成分的性能.

1 实验部分

1.1 材料

有机改性试剂选用十六烷基三甲基溴化铵(HD TMA,分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司);高岭土为经过粗选提纯的试剂(化学纯,氯化钡法测定阳离子交换量(CEC)约为 $50\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$,中国医药集团上海化学试剂公司);甲基异柳磷(乳油体积分数为40%,山东青岛丰邦农化有限公司);HCl(体积分数为36%~38%),NaOH(分析纯,广东汕头市西陇化工厂).

1.2 仪器

FT-IR Spectrometer Spectrum 2000 型傅里叶红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司), Philips Powder Diffraction system 型 XRD 射线衍射仪(荷兰 Philips 公司), HP8453 型紫外可见分光光度系统(美国安捷伦公司), NSKY-2102C 型恒温培养振荡器(上海苏坤实业有限公司), DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司), DL-5C 型离心机(上海安亭科学仪器厂), HH-6 型恒温水浴锅(江苏金坛市新航仪器厂), GI54D/ GI36D 型高温灭菌锅(福建厦门致微仪器有限公司), RO-130JB 型抗菌型反渗透净水机(广东深圳安吉尔饮水产业集团有限公司), Inolab pH-720 型实验室台式 pH 值测定仪(德国 WTW 公司).

1.3 有机高岭土的制备

根据高岭土样品的 CEC 值,将 5.0 g 高岭土样品与不同体积的浓度为 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HD TMA 溶

收稿日期: 2008-03-11

通信作者: 欧阳通(1963-),男,教授,主要从事环境化学和水污染控制的研究. E-mail: yz3t@xmu.edu.cn

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(D0510005)

液混合,调成糊状,充分搅拌 15 min,使之充分浸润进行交换反应.将交换反应后的土样离心($3\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)分离 10 min 后,水洗,直至 AgNO_3 检测无 Br^- . 于 100°C 下烘干活化 10 h,研磨过 100 目筛,制备成为对应于原高岭土不同用量的 HDTMA 有机改性高岭土吸附剂.

1.4 甲基异柳磷吸附静态试验

采用间歇吸附实验进行吸附性能评价,评价内容包括 pH 值、吸附剂投加量的影响和吸附等温线.在 100 mL 聚乙烯瓶中,加入 50 mL 一定浓度(以磷元素计)的含甲基异柳磷水溶液,用 NaOH 和 HCl 调节溶液的 pH 值.准确称取一定量的有机改性高岭土吸附剂粉末加入上述溶液中,在恒温振荡器中以一定的转速($150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)振荡一定时间后,取上清液经中速滤纸过滤,测定上清液中甲基异柳磷的残余浓度.

1.5 甲基异柳磷残余浓度的测定

反应后混合液离心,量取一定体积上清液于 50 mL 比色管中,用去离子水定容至 25 mL,加入 4 mL 质量浓度为 $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液,于 120°C 消解 30 min.采用钼锑抗分光光度法测定滤出液中总磷质量浓度^[6],并计算单位吸附剂的甲基异柳磷吸附量.即

$$q = V \times (i - f) / m \quad (1)$$

式(1)中, m 为吸附剂质量, i , f 分别为初始和终态水溶液中的甲基异柳磷质量浓度, V 为甲基异柳磷溶液体积.实验结果表明,当甲基异柳磷质量浓度在 $0\sim 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,通过高温消解、显色后,吸光度与溶液浓度具有良好的线性关系^[7].

2 结果与讨论

2.1 有机高岭土的制备条件

2.1.1 HDTMA 用量 在反应温度为 90°C 、反应时间为 0.5 h 的条件下,按 HDTMA 质量摩尔浓度(b)分别为 10,15,30,50,150,250,400,500 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 制备有机改性高岭土.取 0.50 g 制备后的有机高岭土,加入 50 mL 初始质量浓度为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲基异柳磷溶液,溶液 pH 值为 7.0,在振荡器($150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)振荡反应 2 h,温度为 25°C .测得不同 HDTMA 用量改性制备后的有机高岭土对甲基异柳磷的吸附去除率(η),结果如图 1 所示.

由图 1 可知,在有机高岭土制备 HDTMA 用量为 $10\sim 150\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 范围内,甲基异柳磷的去除率随着有机高岭土制备时 HDTMA 用量的增加而增加.这是因为在一定范围内,随着表面活性剂用量的增加,结合在高岭土表面的 HDTMA 量更多,从而更有利于与农药结合.在 HDTMA 用量为 $30\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,改性得到

的有机高岭土对甲基异柳磷的吸附去除率达到 65 % 以上.随着 HDTMA 用量的继续增加,改性后的有机高岭土的吸附性能提高不大;在 HDTMA 用量增加到 $150\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,去除率仅比 HDTMA 用量为 $30\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 时稍微提高了 4 % ~ 5 %;当 HDTMA 用量超过 $150\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,甲基异柳磷的去除率反而下降.这可能是由于高岭土吸附过多 HDTMA 时会发生解吸现象^[6],反而影响了改性后吸附剂的吸附性能.因此,高岭土有机改性时,HDTMA 的用量控制在 $30\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 为最佳.

2.1.2 反应温度 根据上述相同的吸附反应条件,考察不同反应控制温度(T)下,有机高岭土对水溶液中的甲基异柳磷的吸附,结果如图 2 所示.由图 2 可知,随着制备反应温度由 10°C 升高到 30°C ,制备得到的有机高岭土对甲基异柳磷的吸附能力逐渐增强,温度继续升高,吸附能力反而呈下降趋势.这可能是由于在较低温度下,表面活性剂分子热运动相对较弱,反应速率较慢,在 0.5 h 的反应时间内无法达到吸附反应平衡.

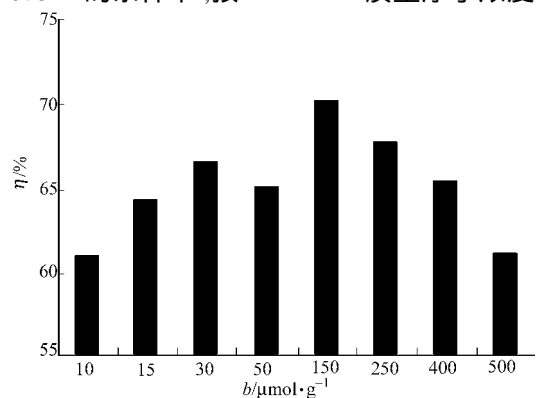


图 1 HDTMA 用量对改性效果的影响

Fig. 1 Effect of HDTMA dosage on modification of kaolin

随着制备反应温度的升高,表面活性剂分子热运动逐渐增强,从而使与高岭土结合的表面活性剂分子数量增加,表现为对甲基异柳磷的去除效果增强.温度继续升高,表面活性剂分子热运动继续增强,从而使高岭土表面的复合反应难以达到静电吸附平衡,使表面结合的表面活性剂 HD TMA 量减少,影响了制备材料的吸附能力.

在 50 ℃ 下,所制备的有机高岭土(质量浓度为 $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)对甲基异柳磷的去除率只有 67%,而在室温条件下制备的有机高岭土,其去除率可以达到 73%.当反应温度进一步升高,有机高岭土对甲基异柳磷的去除率变化不大.因此,制备有机高岭土时的反应温度控制在室温为最佳.

2.1.3 改性反应时间 根据上述相同的吸附反应条件,考察不同的反应时间(t)制备的有机高岭土对甲基异柳磷的吸附,结果如图 3 所示.由图 3 可知,反应时间为 10 min 制备的得到的吸附剂即能达到较好的吸附效果.随着制备反应时间延长至 15 min,吸附率达到最大值,继续延长制备反应时间,去除效果反而有所下降.这可能是由于 HD TMA 主要与高岭土发生表面阳离子交换,并没有进入到高岭土的层间结构,因而反应进行得较快,在较短的时间即达到反应平衡.如果反应时间过长,可能会出现表面活性剂的解吸,因此,实验中制备反应时间以控制在 15 min 为最佳.

2.1.4 pH 值 根据上述相同的吸附反应条件,考察不同制备反应溶液 pH 值下制备的有机高岭土去除甲基异柳磷的效果,结果如图 4 所示.

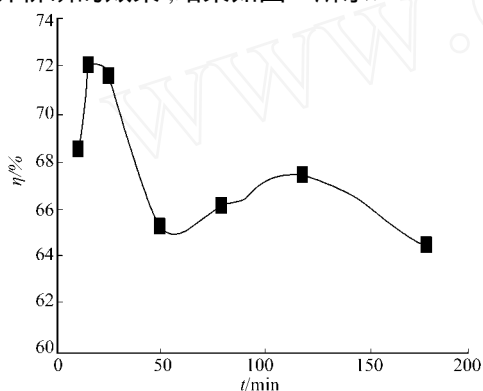


图 3 反应时间对改性效果的影响

Fig. 3 Effect of reaction time of modification of kaolin

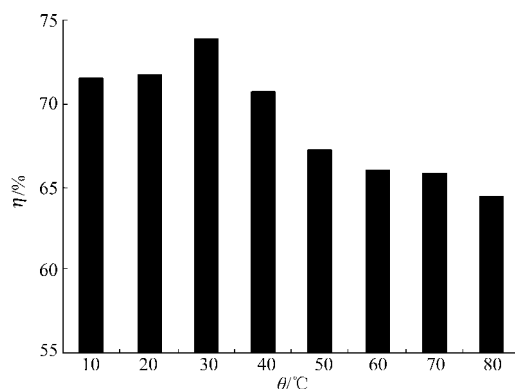


图 2 反应温度对改性效果的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on modification of kaolin

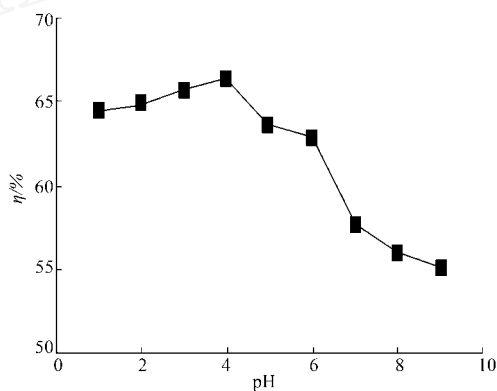


图 4 pH 值对改性效果的影响

Fig. 4 Modification of kaolin under different pH values

从图 4 可知,随着反应体系溶液 pH 值升高,有机高岭土对甲基异柳磷的去除效果在 $\text{pH} = 4$ 时达到最佳,之后呈下降趋势.这可能由于在高岭土表面带负电荷,在较低 pH 值条件下有利于高岭土表面的阳离子溶出;但是若 pH 值太低,又会导致一些与表面活性剂结合的位点被氢离子占据,从而影响表面活性剂在高岭土表面的负荷.随着 pH 值升高,虽然氢离子浓度降低,但阳离子溶出量减少,与表面活性剂结合的活性位点数量也减少.因此,制备反应的溶液 pH 值控制在 4.0 为最佳.

2.2 有机高岭土特征分析

2.2.1 X-射线衍射分析 在室温、反应溶液 pH 值为 4.0, HD TMA 用量为 $30 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 、反应时间为 15 min 条件下,制备的有机高岭土和高岭土原土的 XRD 分析谱图,如图 5 所示.对比改性前高岭土可以发现,改性后的有机高岭土的 XRD 谱图中没有出现新的衍射峰,说明改性前后高岭土在结构上并没有发生变化.这可能是由于高岭土矿物粒子片层间的可交换阳离子较少,表面活性剂分子 HD TMA 难以进入到层间结构,而是主要是以阳离子交换形式,在高岭土表面形成较稳定的有机-无机复合物.

2.2.2 红外光谱分析 根据上述相同的吸附反应条件,所制备的有机高岭土和高岭土原土的红外光谱(FIR)图,如图 6 所示.从图 6 可知,改性前后样品的谱图中都是在 3 620,3 696 cm⁻¹附近出现了外表面和内表面羟基伸缩振动峰,1 098,1 033 cm⁻¹处为 Si - O 伸缩振动峰,915 cm⁻¹处代表 Al - OH 振动

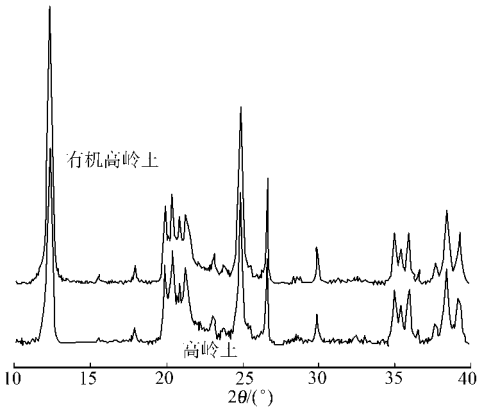


图 5 有机高岭土及原土 XRD 谱图
Fig.5 XRD spectra of kaolin before and after HDTMA modification

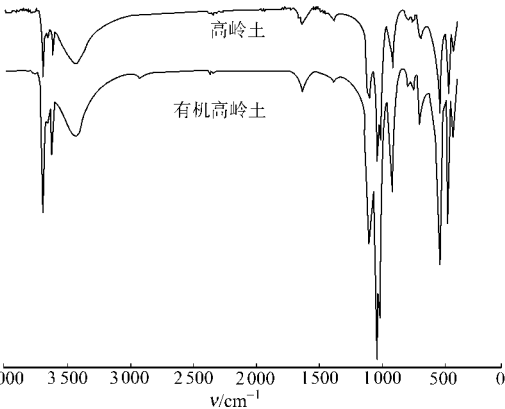


图 6 有机高岭土及原土红外光谱图
Fig.6 FT-IR spectra of kaolin before and after HDTMA modification

吸收.这同样可看出,高岭土的有机改性并没有使其层状硅酸盐的骨架结构发生改变.有机高岭土样品在波数 2 963,2 860 cm⁻¹附近出现由于 C - H 伸缩和弯曲振动的 - CH₃ 吸收峰,表明表面活性剂主要结合在高岭土表面.由于高岭土层间可交换阳离子较少,表面活性剂分子并没有深入到高岭土的层间结构.在 30 μmol · g⁻¹ HDTMA 用量下,与高岭土结合的 HDTMA 量较少,因此,在波数 2 963,2 860 cm⁻¹的吸收峰并不强.

2.3 吸附去除效果分析

2.3.1 吸附等温线 在室温,pH 值为 7,吸附时间 40 min,吸附剂投加质量浓度 10.0 g · L⁻¹的条件下,不同的甲基异柳磷浓度下的原土及有机高岭土对甲基异柳磷的吸附去除效果,如图 7 所示.结果表明,天然高岭土对甲基异柳磷几乎没有吸附效果,而通过 HDTMA 改性后制备的有机高岭土具有明显的吸附能力.当有机高岭土质量浓度为 10.0 g · L⁻¹,振荡反应 40 min 达到反应平衡后,在所研究的浓度范围内,有机高岭土的平衡吸附量随着甲基异柳磷的平衡质量浓度的增加而呈线性增加趋势.这是由于天然矿物存在着大量可交换的亲水性无机阳离子,使其表面形成一层薄薄的水膜,因而不能有效地吸附疏水性有机污染物.

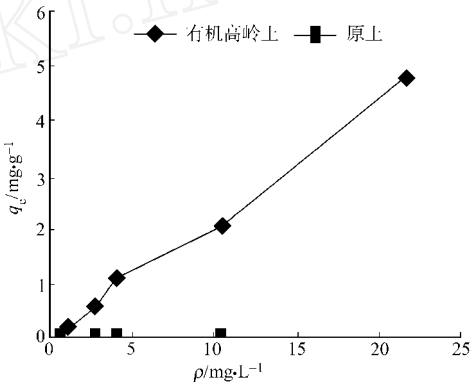


图 7 有机高岭土及原土对甲基异柳磷的吸附等温线
Fig.7 The adsonption of isofemhos-methyl on kaolin and HDTMA modification

高岭土被改性后,表面活性剂 HDTMA 的 N 端被交换吸附在带负电荷的粘土表面上,烷基链相互作用在一起形成有机相,可以提高粘土表面的疏水性,从而有效地吸附疏水性有机污染物^[5].因此,改性高岭土对甲基异柳磷的吸附效果对应高岭土原土显著增强.

有机农药成分在土壤中的吸附反应行为,通常采用 Freundlich 吸附等温方程式来进行描述,其吸附平衡方程为

$$q_e = K_f e^{1/n}, \tag{2}$$

$$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg e. \tag{3}$$

上式中,q_e 为平衡吸附量,e 为反应平衡时水相中甲基异柳磷的质量浓度.

在所采用质量浓度范围内,有机高岭土对甲基异柳磷的吸附可用 Freundlich 等温吸附方程进行较好地描述,结果如图 8 所示.在图 8 中,有机高岭土的吸附甲基异柳磷的 Freundlich 方程参数:K_f 为

$168.4 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$, $1/n$ 为 1.128, R^2 为 0.979 3.

2.3.2 有机高岭土投加量对吸附率的影响 在室温, pH 值为 7, 吸附时间 40 min, 甲基异柳磷初始质量浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 考察不同有机高岭土投加量对甲基异柳磷的吸附去除率和平衡吸附量的影响, 如图 9 所示.

从图 9 可知, 随着有机高岭土投加量 (m) 的增加, 去除率逐渐增大, 但投加量超过质量浓度为 $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 去除率的增加幅度逐渐变缓, 所能达到的最大去除率约为 90%. 在该浓度下, 难以达到对甲基异柳磷的 100% 去除, 这可能是由于有机高岭土对有机物的吸附以分配作用为主要机理. 天然矿物经

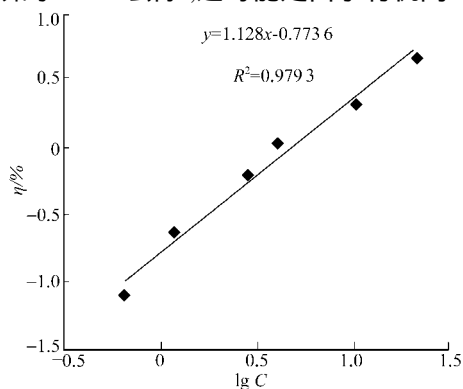


图 8 甲基异柳磷的 Freundlich 等温吸附线

Fig. 8 Freundlich plots for isofemhos-methyl adsorption

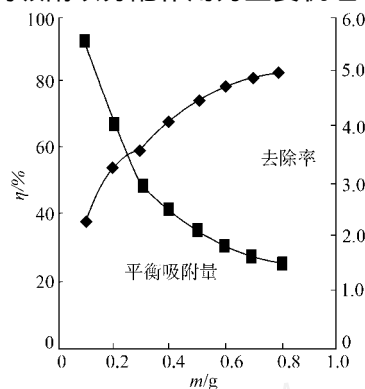


图 9 投土量对甲基异柳磷的吸附特性

Fig. 9 Effect of HDTMA dosage on the isofemhos-methyl adsorption

由表面活性剂有机改性后, 矿物表面形成有机分配相, 可以使有机物能很好的“溶解”在这层有机膜中, 最终在水相和表面活性剂两相间达到分配平衡^[8]. 因此, 排除溶剂效应, 有机物在两相间的分配系数的大小, 基本决定了采用此种表面活性剂改性高岭土对该种有机物去除率的程度.

2.3.3 吸附反应时间对吸附率的影响 吸附反应时间对甲基异柳磷去除效果的影响, 如图 10 所示. 结果表明, 随着反应时间的延长, 去除率逐渐增大, 在 40 min 时达到最大值, 反应时间延长, 去除率反而下降. 这说明有机高岭土对甲基异柳磷的吸附过程, 主要是甲基异柳磷包裹在高岭土表面的 HDTMA 有机膜和水溶液两相中的分配过程, 可以在较短的时间达到平衡. 随着反应时间延长, 由于 HDTMA 可能发生解吸现象^[6], 使高岭土表面结合的表面活性剂量减少, 从而导致去除率下降.

2.3.4 溶液 pH 值对吸附率的影响 在室温 30°C 、吸附时间 40 min、吸附剂投加量 $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、甲基异柳磷初始质量浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 不同 pH 值溶液中的有机高岭土对甲基异柳磷的去除率, 如图 11 所示. 当 pH 值低于 5 或高于 9 时, 去除效果明显降低, 而在 pH 值为 5~9 的范围内则没有

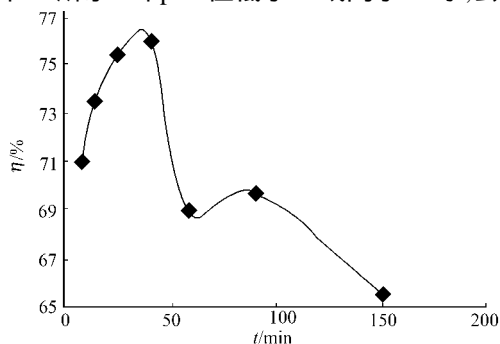


图 10 反应时间对去除率的影响

Fig. 10 Effect of reaction time of the isofemhos-methyl adsorption

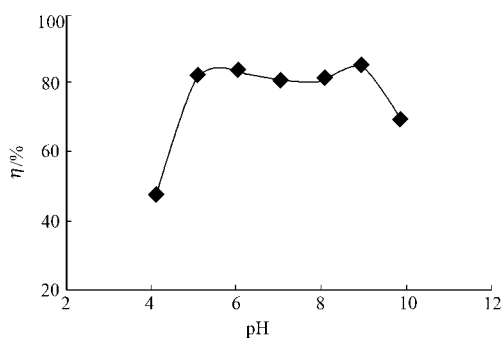


图 11 溶液 pH 值对去除率的影响

Fig. 11 Effect of HDTMA dosage on the isofemhos-methyl adsorption

什么明显变化, 均可以保持 80% 左右的去除率. 这是由于自然水体 pH 值范围一般为 5~9, 因此, 实际应用中无需对 pH 进行调节就可以保持稳定的吸附效果.

3 结束语

本文利用高岭土为原料,采用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(HD TMA)对其表面进行改性增效.以高毒性、环境停留期长的有机农药甲基异柳磷为有害目标物,探讨了采用有机改性高岭土去除水中有机农药残留成分的可行性.通过对改性条件的优化,在室温, pH 值为 4, HD TMA 为 $30 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 反应 15 min 条件下,所制备的有机高岭土对甲基异柳磷的吸附效果最佳,其吸附反应能较好地用 Freundlich 吸附模型进行描述.研究结果为治理有机农药污染提供了科学依据.

参考文献:

- [1] 施国涵,有机磷农药在土壤中的吸附与降解[J].环境科学,1982,3(4):69-72.
- [2] 盛光遥,斯蒂芬,博伊德.有机粘土矿物及土壤改性在污染防治和环境修复中的应用[J].自然杂志,1997,19(2):95-104.
- [3] YARON B, SAL TMAN S. Organo-clay formulations of pesticides: Reduced leaching and photo degradation[J]. Applied Clay Science, 2000, 18:309-326.
- [4] FAIZA B, GERHARD L. Surface modification of clay minerals[J]. Applied Clay Science, 2001, 19:1-3.
- [5] MORTLAND M M. Sorption of nonpolar organic compounds, inorganic cation and inorganic oxyanions by surfactant-modified zeolite[J]. American Chemical Society, 1995(12):54-64.
- [6] 庞艳华,丁永生,孙冰,等.有机高岭土的制备及对船舶压载水入侵生物的治理[J].大连海事大学学报:自然科学版,2007,33(2):58-62.
- [7] 杨宏伟,乌云其木格.快速测定水、土壤中有机磷含量的研究[J].内蒙古师范大学学报:自然科学版,2003,32(4):380-384.
- [8] 李万山,高斌,冯建坊,等. HD TMA 改性粘土对模拟地下水中苯系物的吸附[J].中国环境学,1999,19(3):211-214.

Sorption of Isfenphos-Methyl on HD TMA Modified Organic Kaolin

GAO Ye-song, OU YANG Tong,
ZHANG Jiao-ling, LIU Yao-xing

(Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Organic modified kaolin samples were prepared by mixing a small quantity of natural kaolin with surfactant solutions of hexa decyl trimethyl ammonium (HD TMA). Series of adsorption isotherm experiments were performed to determine the capacity of organic clays for isofenphos-methyl. The optimal synthetic condition was found as the following: dosage of HD TMA at the proportion of $30 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ of the natural kaolin, reaction pH of 4, reaction time of 15 minutes at room temperature. The removal capacity of the HD TMA modified kaolin increased significantly compared with that of the original kaolin sample. The adsorption isotherms were fit well for the Freundlich model; about 80 % removal of isofenphos-methyl could be achieved within 40 minutes at the initial concentration isofenphos-methyl of $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, dosage of adsorbent at $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ in the natural water pH range of 5 to 9.

Keywords: modified kaolin; HD TMA; preparation; isofenphos-methyl; adsorption

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 陈国华)