

非离子表面活性剂改性土壤的制备及其对水中有机污染物的吸附研究

张晓昆, 张维清, 邹惠仙

(南京大学环境学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘要:采用室内实验方法,研究了用非离子表面活性剂烷基酚与环氧乙烷缩合物 TX-7、TX-15 制备有机粘土及其对水中芳香族化合物硝基苯、卤代烃 1,2-二氯乙烷的吸附作用。结果表明, TX-7、TX-15 均能与天然蒙脱土结合, TX-7 在天然蒙脱土中的吸附量大于 TX-15; 改性土壤对水中有机污染物的吸附能力明显大于天然蒙脱土, TX-7 改性土壤的吸附能力大于 TX-15 改性土壤; TX-7 改性土壤和天然蒙脱土对有机物的吸附通过分配进行, 吸附等温线可用 Henry 方程表示。

关键词:非离子表面活性剂; 蒙脱土; 吸附; 硝基苯; 1,2-二氯乙烷; 分配

中图分类号:X131 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2004)02-0400-04

Modification of Montmorillonites with Non-ionic Surfactants and Their Utilization in Adsorption of Several Organic Compounds from Aqueous Solution

ZHANG Xiao-kun, ZHANG Wei-qing, ZOU Hui-xian

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: In this paper, preparation of organo-clays using non-ionic surfactants polyethylene glycol ethers, namely, TX-7, TX-15 and their adsorption towards organic compounds nitrobenzene, and 1,2-dichloroethane from aqueous solution have been investigated. The results indicated that both non-ionic surfactants could intercalate into montmorillonite and TX-7 demonstrated a higher sorption capacity, enhancing sorption of organic compounds by such organoclays obviously. It has been also found that the montmorillonite modified with TX-7 showed more effective in sorption of organic compounds than did the modified with TX-15. So did for the modified soil. Sorption mechanism of both the modified soil and raw montmorillonite towards the organic compounds may be regarded due to partition and the sorption isotherms can be expressed by Henry equation.

Keywords: nonionic surfactants; montmorillonite; adsorption; nitrobenzene; 1,2-dichloroethane; distribution

天然蒙脱土表面存在着大量可交换的亲水性无机阳离子,使其表面通常存在一层薄的水膜,因而不能有效吸附疏水性有机污染物。采用有机阳离子通过离子交换,把土壤中原先存在的无机阳离子置换出来,使其成为疏水性有机粘土,可大大增加其从水中去除疏水性有机污染物的能力。这一研究已广泛开展并取得了实际应用^[1-3]。

近年来,中国每年生产出大量的非离子表面活性剂,其中最常见的是烷基酚与环氧乙烷缩合物 TX。经

美国食品及药物管理局鉴定,某些 TX 为无毒甚至是可食用的。TX 以其价格低廉、毒性小、易于生物降解广泛应用于日常生活中。研究表明, TX 在 SiO₂ 表面有很强的吸附^[4,5],由于不存在离子及化学吸附官能团,氢键作用被认为是这种吸附的主要动力。天然蒙脱土主要成分是 SiO₂,据此可以推断 TX 能够与天然蒙脱土结合形成有机粘土。本文采用 TX 制备有机粘土,并研究其对水中芳香族化合物硝基苯、卤代烃 1,2-二氯乙烷的吸附,为开发利用一种经济有效的有机粘土进行污染环境修复提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

收稿日期: 2003-06-22

基金项目: 国家自然科学基金资助(20177006)

作者简介: 张晓昆(1979—),女,南京大学环境学院在读硕士研究生。

联系人: 张晓昆, E-mail: zxk79@sina.com。

表 1 实验中所用的 2 种非离子表面活性剂

Table 1 The Non - Ionic surfactants used in this study

非离子表面活性剂	分子式	代号	分子量/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
烷基酚与环氧乙烷缩合物	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{OH}$	TX - 7	528
烷基酚与环氧乙烷缩合物	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}\text{OH}$	TX - 15	880

蒙脱土(南京土壤所提供); 2 种烷基酚与环氧乙烷缩合物(江苏海安石油化工厂提供, 见表 1); 硝基苯、1, 2- 二氯乙烷等其他试剂均为分析纯(上海光华化学试剂厂提供)。

高效液相色谱 Agilent 1100 series(美国 Agilent 公司), Hp6890 气相色谱(美国 Hp 公司), LG10 - 2. 4 型高速离心机(北京医用离心机厂), THZ - 82 型恒温振荡器(江苏省太仓市光明实验分析仪器厂), TOC - 5000 测定仪(日本 SHINADSU 公司)。

1. 2 研究方法

1. 2. 1 TX 在蒙脱土表面吸附量的测定

称取一定质量的 TX 于 50 mL 离心管中, 加去离子水使体积达到 25 mL, 然后称取 2 g 左右的天然蒙脱土加入其中, 拧紧盖子后在 25 °C 恒温振荡器上振荡 24 h(预实验表明 24 h 内吸附达到平衡), 然后经高速离心, 取上清液, 用 TOC 测定仪确定 TX 的浓度。

1. 2. 2 有机粘土的制备

称取一定质量的蒙脱土置于烧杯中, 根据 TX 在蒙脱土表面的吸附量加入相应质量的 TX 及去离子水, 拧紧盖子后在 25 °C 恒温振荡器上振荡 24 h, 静止分层, 弃去上清液, 用去离子水洗涤若干次(以用 TOC 测定仪检测不到上清液中有有机碳的存在为准), 制得的土样在 40 °C 的鼓风干燥箱中干燥后, 碾磨过 80 目筛, 贮于广口瓶中。

1. 2. 3 土壤有机质含量的测定^[6]

称取 0. 05 ~ 0. 5 g 左右的土样置于锥形瓶中, 加入粉末状 Ag_2SO_4 , 然后加入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液。每个锥形瓶上插一根冷凝管, 在电热板上加热至沸腾, 持续 5min 后, 将锥形瓶从电热板上取下, 冷却后加入 2 ~ 3 滴邻菲咯啉指示剂, 用经 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液标定的 FeSO_4 溶液滴定, 变色过程为橙黄 - 黄绿 - 棕红。以同样操作过程做样品空白。

1. 2. 4 吸附实验

1. 2. 4. 1 对硝基苯的吸附

称取 0. 2 g 左右的改性土壤(天然蒙脱土 1 g 左右)于离心管中, 加入 25 mL 硝基苯溶液, 迅速拧紧盖子, 在 25 °C 恒温振荡器上振荡 24 h(预实验表明 24 h

内吸附达到平衡), 高速离心后取上清液, 以高效液相色谱测定硝基苯的浓度(色谱条件: C8 不锈钢柱; U-VD260 nm 紫外检测器; 流动相为甲醇: 水, 体积比为 70: 30; 流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 外标法峰面积定量)。

1. 2. 4. 2 对 1, 2- 二氯乙烷的吸附

称取 0. 2 g 左右的改性土壤(天然蒙脱土 1 g 左右)于离心管中, 加入 25 mL 1, 2- 二氯乙烷溶液, 迅速拧紧盖子, 在 25 °C 恒温振荡器上振荡 24 h(预实验表明 24 h 内吸附达到平衡), 高速离心后取上清液, 用二氯甲烷萃取, 经无水硫酸钠干燥后, 以气相色谱测定 1, 2- 二氯乙烷的浓度(色谱条件: FID 检测器; HP - 5 色谱柱; 气化室温度 200 °C, 检测器温度 280 °C; 程序升温, 起始 35 °C, 恒温 4 min, 再以 $30 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 200 °C, 恒温 2 min; 载气为氮气, 流速 $1. 5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 外标法峰面积定量)。

2 结果与讨论

2. 1 TX 在土壤表面吸附量

以吸附平衡后的水相浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和土相浓度($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)分别作出 TX - 7、TX - 15 在蒙脱土上的吸附等温线, 如图 1、2 所示。从图中可以看出, TX - 7 在蒙脱土上的吸附量为 $610 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, TX - 15 为 $135 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, TX - 7 明显大于 TX - 15。这是因为氢键作用是 TX 与蒙脱土结合的主要动力, 已有研究表明, TX 的乙烯氧链以平面结构直接吸附在土壤表面^[7, 8], 据此可以推断出单位质量的蒙脱土所吸附的长乙烯氧链 TX 个数要小于短乙烯氧链 TX 个数。同时, 长乙烯氧链产生的位阻减小了 TX 分子间的相互作用, 不利于形成 TX 分子的双层甚至多层吸附。但乙烯氧链越短, 相应的表面活性剂在水中溶解度越小, 因此, 在制备有机粘土时宜选择合适的乙烯氧链长度。

2. 2 天然蒙脱土和改性土壤中的有机质含量

表 2 列出了天然蒙脱土和两种改性土壤的有机质(OM)含量, 从表中可以看出, 天然蒙脱土经表面活性剂改性后有机质含量明显增加, 并且具有短乙烯氧链的 TX 改性土壤其 OM 增加量比长乙烯氧链的 TX 改性土壤大得多, 这一结果与上述 TX 在蒙脱土表面

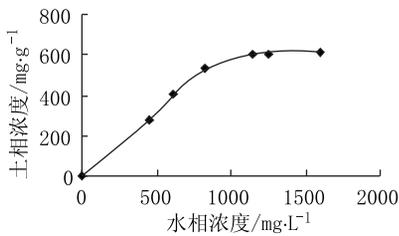


图1 TX-7在天然蒙脱土表面的吸附等温线

Figure 1 Sorption isotherm of TX-7 on surface of montmorillonite

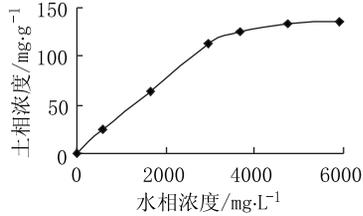


图2 TX-15在天然蒙脱土表面的吸附等温线

Figure 2 Sorption isotherm of TX-15 on surface of montmorillonite

表2 天然蒙脱和改性土壤中的有机质含量

Table 2 Organic matter (OM) contents in natural and modified

montmorillonites

	天然蒙脱土	TX-7 改性土壤	TX-15 改性土壤
OM / %	0.62	30.02	9.51
OM 增加量 / %		29.4	8.89

吸附的测定结果符合。

2.3 改性土壤和天然蒙脱土对水中硝基苯、1,2-二氯乙烷的吸附

以吸附平衡后的水相浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和土相浓度 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 分别作出改性土壤和天然蒙脱土对水中硝基苯、1,2-二氯乙烷的吸附等温线,如图3、4所示。从图中可以看出,TX-7 改性土壤、TX-15 改性土壤对水中硝基苯、1,2-二氯乙烷的吸附能力与天然蒙脱土相比均有明显提高。当水相平衡浓度为 $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,TX-7 改性土壤、TX-15 改性土壤对硝基苯的吸附量分别为 $1.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是天然蒙脱土对硝基苯吸附量 ($0.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 13.50 倍和 5.92 倍;当水相平衡浓度是 $265 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,TX-7 改性土壤、TX-15 改性土壤对 1,2-二氯乙烷的吸附量分别为 $5.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是天然蒙脱土对 1,2-二氯乙烷吸附量 ($0.42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 13.38 倍和 4.76 倍。和 TX-15 改性土壤相比,TX-7 改性土壤对有机物的吸附效果更好。国内外大量研究表明,天然土壤对水-土壤系统中有机物的作用可能存在 2 种不同的机制^[9, 10]: (1) 土壤颗粒

表面的吸附,这一过程包括离子吸附、范德华力、氢键等作用;(2) 有机物在土壤有机质中的分配作用^[11]。从图3、图4中可以看出,TX-7 改性土壤、天然蒙脱土对水中硝基苯、1,2-二氯乙烷的吸附等温线是直线,表3列出了4条直线的回归分析方程,相关系数均在0.99以上。因此,TX-7 改性土壤、天然蒙脱土对水中有机污染物的吸附主要通过分配作用进行,根据分配理论,TX-7 改性土壤、天然蒙脱土对水中硝基苯、1,2-二氯乙烷的吸附应符合直线方程:

$$C_s = K \times C_w$$

式中: C_s 为土相平衡浓度/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, K 为分配系数, C_w 为水相平衡浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,从表中可以看出,TX-7 改性土壤对硝基苯、1,2-二氯乙烷的分配系数分别是天然蒙脱土的 13.65、13.25 倍,这是由于当非离子表面活性剂 TX-7 改性土壤时,其乙烯氧链通过氢键作用结合在土壤表面,分子相互挤在一起,相当于在土壤中形成了一个庞大的有机相,水中污染物通过分配作用进入该有机相,从而达到大大提高了

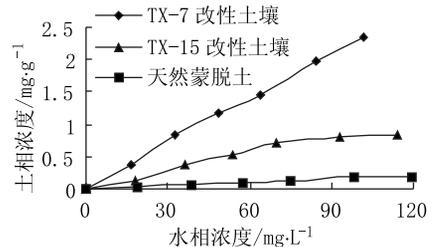


图3 改性土壤和天然蒙脱土对水中硝基苯的吸附等温线

Figure 3 Sorption isotherms of nitrobenzene by both modified and

natural montmorillonites

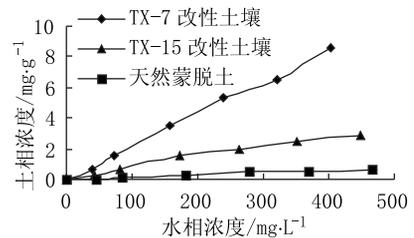


图4 改性土壤和天然蒙脱土对水中1,2-二氯乙烷的吸附等温线

Figure 4 Sorption isotherms of 1,2-dichloroethane by both modified and natural montmorillonites

去除水中有机物的能力。

3 结论

(1) TX-7 在天然蒙脱土表面的吸附量大于 TX-15,但乙烯氧链越短,相应表面活性剂在水中溶

表 3 天然蒙脱土与改性土壤对水中有机物吸附的回归方程

Table 3 Regression equations of sorption of the organic compounds in aquatic solution by both the natural and the modified montmorillonites

土壤 - 有机物类型	回归方程	$K_{\text{改性}} / K_{\text{天然}}$	r^2
天然蒙脱土 - 硝基苯	$Y = 0.0017X$		0.9910
TX - 7 改性土壤硝基苯	$Y = 0.0232X$	13.65	0.9984
天然蒙脱土 - 1,2 - 二氯乙烷	$Y = 0.0016X$		0.9924
TX - 7 改性土壤 - 1,2 - 二氯乙烷	$Y = 0.0212X$	13.25	0.9969

解度越小,因此制备有机粘土时应选择合适的 TX。

(2)TX - 7 改性土壤、TX - 15 改性土壤对水中硝基苯、1,2 - 二氯乙烷的吸附能力与天然蒙脱土相比均有明显提高,并且 TX - 7 改性土壤的吸附能力高于 TX - 15 改性土壤。

(3)TX - 7 改性土壤、天然蒙脱土对水中硝基苯、1,2 - 二氯乙烷的吸附通过分配作用进行,吸附等温线符合 Henry 方程, TX - 7 改性土壤对硝基苯、1,2 - 二氯乙烷的分配系数分别是天然蒙脱土的 13.65, 13.25 倍。

我国地下水及土壤的有机污染日益严重,寻找经济有效的污染防治途径势在必行。我国土壤矿物资源丰富, TX 价格低廉、毒性小、易于生物降解,采用两者制备生成的有机粘土进行污染环境修复在我国具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 王晓蓉,吴顺年,李万山. 有机黏土矿物对污染环境修复的研究进展[J]. 环境化学,1997,16(1):1-13.
 [2] 高 斌,王晓蓉,章 敏. 改性土壤对模拟含油废水中油的吸附

[J]. 环境科学,2000,21(3):89-92.

- [3] Gardner KH, Arias MS. Clay swelling and formation permeability reductions induced by a nonionic surfactant[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(1): 160-166.
 [4] Huang L, Maltesh C, Somasundaran P. Adsorption behavior of cationic and nonionic surfactant mixtures at the alumina - water interface[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1996, 177: 222-228.
 [5] Mathur S, Moudgil BM. Mechanisms of nonionic polymer adsorption on oxide surfaces[J]. *Miner Metall Process*, 1998, 15(2): 24-28.
 [6] 佩奇,米勒著. 闵九康译. 土壤分析法[M]. 北京:中国农业科技出版社,1991.
 [7] Somasundaran P, Snekk E D, Xu Q. Adsorption behavior of alkylarylethoxylated alcohols on silica[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1991, 144: 165-173.
 [8] Xu Q, Vasudevan TV, Somasundaran P. Adsorption of anionic - nonionic and cationic - nonionic surfactant mixtures on kaolinite[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1991, 142(2): 528-534.
 [9] 王晓蓉. 环境化学[M]. 南京:南京大学出版社,1997.
 [10] Shihe Xu et al. Use of organoclays in pollution abatement[J]. *Adv Agri*, 1997, 59: 25-62.
 [11] Chiou C T et al. Partition Equilibria of Nonionic Organic Compounds Between Soil Organic Matter and Water[J]. *Environ Sci Technol*, 1983, 17: 227-23.