

海水中酚类有机物在粘土或沉积物上吸附特性的模拟研究

杨桂朋

(青岛海洋大学化学化工学院 266003)

提要 研究了海水中 7 种酚类有机污染物在粘土矿物(蒙脱石、伊利石、高岭石)及海洋沉积物上的吸附特征;发现了酚在粘土或沉积物上的吸附平衡常数与其水溶解度之间的线性自由能关系。在每种粘土或沉积物上,酚的吸附能力均为:2,4,6-三氯苯酚 > 邻硝基苯酚 > 2,4-二氯苯酚 > 2,4-二硝基苯酚 > 对硝基苯酚 > 对氯苯酚 > 邻氯苯酚。此次序与酚在水中的溶解度次序正好相反。此外,沉积物对酚的吸附能力由其有机质的含量所决定。

关键词 酚类有机物,吸附,粘土,沉积物,海水,线性自由能关系

酚类有机物是海水中常见的污染物。钟炳南等 1987 年报道,我国胶州湾表层海水中酚的含量可达 3 mg/L,而污染程度较高的杭州湾酚的含量高达 9 mg/L。酚的毒性会影响到海水生物的生长和繁殖,轻则损害生物资源,重则危及人类健康。环境化学及海洋化学的研究表明,水体中许多污染物的迁移变化主要通过悬浮的颗粒物。即固体颗粒作为微量污染物的载体,决定着污染物的去向和归宿。因此,研究酚类

有机污染物在固体颗粒上的吸附作用和迁移变化规律具有十分重要的地球化学意义。采用天然悬浮物中最常见的粘土矿物(蒙脱石、伊利石、高岭石)及海洋沉积物为吸附剂,在海水条件下对 7 种酚类有机污染物进行了系统的吸附研究。通过测定它们的吸附

收稿日期:1998-11-19;修回日期:1999-01-06

等温线,发现了酚在粘土或沉积物上的吸附平衡常数与其溶解度之间的线性自由能关系,进而为合理利用海洋环境容量,综合治理海洋污染提供科学依据。

1 实验部分

1.1 试剂

邻硝基苯酚,对硝基苯酚,2,4-二硝基苯酚,邻氯苯酚,对氯苯酚,2,4-二氯苯酚,2,4,6-三氯苯酚均为分析纯,用之配标准溶液。其他试剂也均为分析纯。实验所用海水取自中国东海,经 0.45 μm 滤膜过滤并经强紫外光照射后使用,以部分消除天然有机物的影响。平均盐度 33.5。

1.2 粘土矿物与沉积物的处理

粘土矿物的纯化与制备按文献[2]方法进行;沉积物的分级处理参见文献[3,4]方法。在整个实验过程中,使用同一批处理的样品,以确保实验样品的物理化学性质始终不变。

1.3 沉积物有机碳的测定

将 3 g 沉积物样品用 30 ml 2 mol/L HCl 溶液酸化过夜,以移出碳酸盐。然后将沉积物过滤、干燥、称重,最后用 PE 240 C 元素分析仪测量其中的有机碳。对于未处理的沉积物,其有机碳含量为 2.68%;用 NaOAc-HOAc 和 H₂O₂ 处理的沉积物其有机碳含量则分别为 3.34% 和 0.45%。

1.4 吸附等温线实验

准确称取固体吸附剂 100 mg 若干份于 250 ml 磨口三角瓶中,各加入不同量的酚标准液及一定量的天然海水使总体积为 100 ml。浸泡数小时后,调节 pH 至一定值,25 °C 下恒温振荡 12 h 以达到平衡。离心分

离,测平衡液 pH 值后,把平衡液 pH 调至 2.0,用 754 紫外分光光度计测定平衡液中酚的浓度。从初始浓度和平衡液浓度可以计算出酚在粘土或沉积物上的吸附量。

2 结果与讨论

线性自由能关系(LFER)是化学上一个比较普遍的自然规律,迄今有关这一方程式及其种种修正式已有较多的文献报道,但其在海洋中的应用却很少见。LFER 最简单而较普遍的形式是:

$$\log K_i^I = a \log K_i^II + b$$

其中, K 代表反应系列 I 和 II 与组分 i 相应的平衡常数, a 和 b 为半经验常数,它决定于反应条件及反应系列的性质。这种反应系列之间的相关性是一种非常有用的经验度量,人们可通过一个系列反应性的趋势,由此得到相关系列反应性的信息。

那么海水中的酚类有机物在粘土或沉积物上的吸附作用是否也在线形自由能关系呢,这是作者十分关注的一个问题。

2.1 酚的被吸附能力主要由其溶解度决定

作者系统研究了 7 种酚类有机物分别在蒙脱石、伊利石、高岭石上的吸附等温线。结果发现,邻硝基苯酚、2,4-二硝基苯酚、邻氯苯酚、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚在 3 种粘土上的吸附等温线属于 Langmuir 型,而对硝基苯酚、对氯苯酚在 3 种粘土上的吸附等温线则属于“台阶型”^[2]。将实验数据分别用上述模型进行处理,即可求得 7 种酚类有机物分别在 3 种粘土上的吸附平衡常数 K ,结果列于表 1。

表 1 酚的物理化学常数及其在粘土矿物上的吸附平衡常数

Tab. 1 Physicochemical constants of phenols and their adsorption equilibrium constants (K) on clays

化合物	分子量	解离常数 K_a	水中溶解度 S (摩尔分数)	吸附平衡常数 K		
				蒙脱石	伊利石	高岭石
邻硝基苯酚	139	6.17×10^{-8}	2.59×10^{-4}	0.712	0.645	0.489
对硝基苯酚	139	6.92×10^{-8}	2.20×10^{-3}	0.352	0.342	0.344
2,4-二硝基苯酚	184	1.0×10^{-4}	5.87×10^{-4}	0.409	0.375	0.366
邻氯苯酚	128.5	3.31×10^{-9}	3.92×10^{-3}	0.206	0.193	0.195
对氯苯酚	128.5	4.07×10^{-10}	3.78×10^{-3}	0.260	0.265	0.237
2,4-二氯苯酚	163	1.58×10^{-8}	5.08×10^{-4}	0.450	0.438	0.435
2,4,6-三氯苯酚	197.5	7.08×10^{-7}	7.29×10^{-5}	1.35	0.945	0.804

由表 1 可见,每种酚类有机物在粘土上的吸附平衡常数随粘土的不同而变化,其吸附能力大小顺序

为:

蒙脱石 > 伊利石 > 高岭石

在每一种粘土矿物上,各种酚的吸附量又有所差异。其吸附能力大小顺序为:2,4,6-三氯苯酚 > 邻硝基苯酚 > 2,4-二氯苯酚 > 2,4-二硝基苯酚 > 对硝基苯酚 > 对氯苯酚 > 邻氯苯酚。

综合分析各种酚的化学结构及物理化学常数可以发现,上述各种酚的吸附能力正好与酚在水中的溶解度次序相反。由此可见,酚在水中的溶解度是影响酚在粘土上吸附能力的主要原因。其他物理性质仅仅在影响溶解度的前提下才会影响吸附量,并且吸附能力与苯环上所连的基团的种类没有直接的关系。为此,作者以各种酚的吸附平衡常数($\log K$)对其溶解度常数($\log S$)作图,发现它们之间存在着线性自由能

关系。

研究表明,7种酚类有机物在用3种不同方式处理的沉积物上的吸附等温线均为直线型,并且可用下式描述之:

$$C_s = K_p C_e$$

式中, C_s ——酚在沉积物中的浓度($\mu\text{g/g}$); C_e ——酚在海水中的平衡浓度; K_p ——分配系数。通常分配系数是以沉积物中的有机碳为基础加以表示的,定义为:

$$K_{oc} = K_p / f_{oc}$$

式中; K_{oc} ——以有机碳标准化的分配系数; f_{oc} ——沉积物中有机碳含量。

将实验数据代入上述公式并进行线性回归处理,即可得到酚类有机物在3种沉积物上的分配系数,结果列于表2。

表2 酚类有机物在海水-沉积物中的分配系数

Tab. 2 Partition coefficients of phenols in seawater-sediment systems

化合物	未处理的沉积物		用 NaOAc-HOAc 处理的沉积物		用 H ₂ O ₂ 处理的沉积物	
	K_p	K_{oc}	K_p	K_{oc}	K_p	K_{oc}
邻硝基苯酚	15.01	560	20.07	601	3.36	747
对硝基苯酚	5.39	201	7.88	236	1.18	262
2,4-二硝基苯酚	6.22	232	9.29	278	1.31	291
邻氯苯酚	2.28	85	3.41	102	0.47	104
对氯苯酚	3.62	135	5.28	158	0.72	160
2,4-二氯苯酚	11.20	418	14.56	436	2.29	509
2,4,6-三氯苯酚	29.37	1096	44.09	1320	7.57	1682

在有机物的吸附研究中,人们首先想到的就是 $\log K_{oc}$ 和 $\log S$ 之间的关系。这是由于溶解度是影响微溶性有机物分配过程的主要因素。研究表明,在每一种沉积物上,7种酚的吸附能力(K_p 或 K_{oc})也与酚在水中的溶解度次序相反,即 $\log K_{oc}$ 与 $\log S$ 呈显著的线性负相关。

2.2 沉积物的吸附能力主要由其有机质的含量决定

表2表明,每种酚类有机物在沉积物上的分配系数(K_p)大小次序为:NaOAc-HOAc处理的沉积物 > 未处理的沉积物 > H₂O₂处理的沉积物。此次序刚好与沉积物中有机碳的含量次序相一致。一般认为,分配作用是微溶性有机物在水-沉积物体系中被沉积物吸附的主要机理,其中起主导作用的是沉积物中的有机质,它以有机相的形式把在水中溶解性相对小的有机物溶解到其中,其作用相当于有机溶剂从水中萃取有机化合物^[1]。用NaOAc-HOAc处理的沉积物由于移

出了其中的碳酸盐而相应地增加了单位重量的有机碳含量,故对酚的吸附能力最强。相反,用H₂O₂处理的沉积物由于移出了其中的大部分有机碳而使其对酚的吸附能力变小。然而,当将 K_p 转化为 K_{oc} 时,用H₂O₂处理的沉积物展示了最高的 K_{oc} 值(表2)。这是由于经H₂O₂处理的沉积物仍然含有相当量的残留有机碳(0.45%),而这部分难以氧化的有机碳对水中污染有机物的亲合能力特别强^[3]。此观察再次证明了有机物在沉积物中有机质的分配是它们被沉积物吸附的主要机理这一观点。

3 小结

通过研究酚类有机物在粘土或沉积物上的吸附等温线,发现其吸附平衡常数(K)或分配系数(K_{oc})与水溶解度(S)密切相关,其相关式列于表3。

表 3 酚在海水-粘土或沉积物体系中的吸附平衡常数 K (或 K_{oc}) 与其溶解度 S 之间的线性自由能关系

Tab. 3 Linear free energy relationship between adsorption equilibrium constant (K) or partition coefficient (K_{oc}) of phenols and their water solubility in seawater-clays or sediment systems

体系	相关方程式	相关系数 r
酚-蒙脱石	$\text{Log } K = -0.306 \log S - 1.341$	-0.950
酚-伊利石	$\text{Log } K = -0.348 \log S - 1.473$	-0.963
酚-高岭石	$\log K = -0.305 \log S - 1.376$	-0.964
总数据	$\log K = -0.319 \log S - 1.397$	-0.954
酚-沉积物(未处理)	$\log K_{oc} = -0.570 \log S + 0.678$	-0.965
酚-沉积物(NaOAc-HOAc 处理)	$\log K_{oc} = -0.562 \log S + 0.763$	-0.970
酚-沉积物(H_2O_2 处理)	$\log K_{oc} = -0.619 \log S + 0.634$	-0.967
总数据	$\log K_{oc} = -0.584 \log S + 0.691$	-0.959

本文的研究进一步验证了线性自由能关系在海洋化学中的客观存在。这样,在缺乏其他足够证据和实验手段的情况下,可从酚类有机物在水溶液中的溶解度数据来估算其在粘土或沉积物上的吸附常数,这不失为一种简捷有效的方法。海水中的其他有机污染物是否也存在类似关系,有待于作者的进一步验证。

参考文献

- 1 金相灿. 沉积物污染化学. 北京: 中国环境科学出版社. 1992. 376
- 2 Yang Gui-Peng and Zhang Zheng-Bin. *Chin. J. Oceanol. Limnol.*, 1994, 12: 61~70
- 3 Yang Gui-Peng and Zhang Zheng-Bin. *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, 192: 398~407
- 4 Yang Gui-Peng and Zhang Zheng-Bin *et al.* *Chin. J. Oceanol. Limnol.*, 1997, 15: 350~356

SIMULATED STUDY ON ADSORPTION FEATURES OF ORGANIC PHENOLS ON CLAYS AND SEDIMENTS IN SEAWATER

YANG Gui-Peng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of Qingdao 266003)

Received: Nov. ,19,1998

Key Words: Phenols, Adsorption, Clays, Sediment, Seawater, Linear free energy relationship

Abstract

The adsorption behavior of seven types of phenols in seawater was investigated on clay minerals (including montmorillonite, illinite and kaolinite) and marine sediment treated by a sequential procedure. A linear free energy relationship was found between phenolic adsorption equilibrium constant (K) or partition coefficient (K_{oc}) and their water solubility. The order of phenolic adsorption capacity in each type of clay mineral or sediment was 2,4,6-trichlorophenol > o-nitrophenol > 2,4-dichlorophenol > 2,4-dinitrophenol > p-nitrophenol > p-chlorophenol > o-chlorophenol, in reverse order of phenolic water solubility. Phenolic adsorption tendency of various sediments was controlled by the sediment organic carbon content.