

国产沸石的改性处理及其在海水硝酸盐氮同位素预处理中的应用

于海燕^{1,2}, 俞志明¹, 宋秀贤¹, 袁涌铨¹, 曹西华¹

(1. 中国科学院 海洋研究所 海洋生态与环境科学重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘要: 使用多种改性方法对几种国产天然沸石进行改性处理, 提高其铵氮吸附率, 制备符合海水硝酸盐氮同位素预处理要求的沸石。发现重力筛选可提高沸石铵氮吸附率 16%以上, 钠改性及酸改性后钠改性可提高沸石铵氮吸附率 80%以上, 微波改性和超声波改性均可进一步提高沸石铵氮吸附率。改性处理后, 几种沸石在酸性条件下对低浓度铵氮吸附率达 90%以上, 其氮同位素分馏较美国 UOP 沸石分馏系数更小, 且更稳定。改性后的国产沸石更适于海水硝酸盐氮同位素预处理。应用改性后沸石对长江口海域硝酸盐水样进行了分析, 结果表明, 改性后沸石可以应用于海水中溶解态硝酸盐的氮同位素分析, 为海水中溶解态氮的来源问题及循环机理研究等提供了有效信息。

关键词: 改性沸石; 低浓度铵氮; 氮同位素; 分馏

中图分类号: P76 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2013)03-0006-05

沸石是一种含水的多孔硅铝酸盐矿物质, 按其生成方式, 可分为天然沸石和人工沸石两大类。其化学通式可表示为: $M_xD_y[Al_{(x+2y)}Si_{(x+2y)}O_{2n}] \cdot mH_2O$ 。其中, M 为碱金属或其他一价阳离子, D 为碱土金属或其他二价阳离子, M、D 均为可交换性阳离子^[1]。沸石对铵氮具有较好的吸附和离子交换性能, 且具有价格低廉、工艺简单、运行操作方便等特点^[2-3], 因此广泛应用于水中浊度、有机物、铵氮、重金属和氟等污染物的吸附处理^[1]。刘秀娟等^[4]将美国 UOP 沸石应用于海水溶解态硝酸盐氮同位素预处理中, 进一步拓展了沸石的应用范围。

刘秀娟等^[4]使用的海水硝酸盐氮同位素预处理技术通过蒸馏将硝酸盐还原为铵盐, 将铵氮吸附到美国 UOP 沸石上, 45℃ 氮气保护下烘干沸石测其氮同位素值。蒸馏后溶液呈酸性, 铵氮浓度分布范围为 10~50 μmol/L。要求吸附用沸石在酸性环境中对低浓度铵氮有较快的吸附速率和较高的吸附量, 且吸附前后氮同位素分馏系数小。国产天然沸石很难满足上述要求, 需要对其进行一系列改性处理。

研究发现, 对天然沸石进行重力筛选和无机盐改性^[5-6]、酸改性^[5]、碱改性^[7]以及微波处理^[8]、超声

波处理, 可提高天然沸石的铵氮吸附量。本文采用上述方法对几种国产天然沸石进行改性处理, 研究其铵氮吸附特征, 并检测吸附前后氮同位素分馏系数, 从中选取合适的改性国产天然沸石用于海水溶解态硝酸盐氮同位素预处理。

1 方法与材料

本研究使用辽宁葫芦岛康华科技沸石(KHKJ)、浙江缙云原野沸石(ZJYY)以及浙江缙云神石沸石(ZJSS)为原料。为满足海水溶解态硝酸盐氮同位素预处理的使用要求, 将各沸石用 QM-3SP04 型行星式球磨机(南京大学仪器厂)研磨至 100 目备用。各种改性方法如下:

重力分选: 称取 50 g 100 目沸石, 加入 300 mL 蒸馏水, 震荡混匀后使用 DT5-4 低速台式自动平衡

收稿日期: 2012-06-11; 修回日期: 2012-09-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(41276116); 国家基金委创新研究群体科学基金资助项目(41121064); 国家基础研究规划 973 项目(2010CB428706)。

作者简介: 于海燕(1985-), 女, 博士研究生, 主要研究方向为海洋环境科学, E-mail: yuhyuhy@163.com; 俞志明, 通信作者, 研究员, 博士生导师, E-mail: zyu@qdio.ac.cn

离心机(北京时代北利离心机有限公司)1 000 r/min 离心分层, 105 °C 烘干各层沸石备用。

无机酸、碱、盐改性: 分别称取 4 g 100 目沸石加入到 40 mL 1 mol/L NaOH 溶液(上海国药)、1 mol/L 盐酸溶液(上海国药)、200 g/L NaCl 溶液(上海国药)、200 g/L KCl(上海国药)溶液、200 g/L CaCl₂(上海国药)溶液中, 震荡 24 h, 105 °C 烘干备用。

微波改性: 称取 1 g 100 目沸石加入到 10 mL 蒸馏水中, 微波炉 700 W 功率下处理 10 min, 105 °C 烘干备用。

超声波改性: 称取 1 g 100 目沸石加入到 10 mL 蒸馏水中, 分别在 100、200、300、400 W 超声波功率下处理 20 s, 105 °C 烘干备用。

取 50 mg 100 目沸石加入到 200 mL 50 μmol/L 氯化铵(上海国药)溶液中, 震荡 30 min, 经 0.45 μm 滤膜过滤后, 使用 SKALAR SAN⁺⁺SYSTEM 营养盐流动分析仪(荷兰 SKALAR 公司)测定滤液铵氮浓度, 计算铵氮去除率, 检测限为 0.03 μmol/L, 精度为 0.01 μmol/L。

为测试国产沸石是否达到海水硝酸盐氮同位素预处理的要求, 选取改性沸石中铵氮吸附率高的沸石 50 mg, 分别加入到 200 mL 50 μmol/L 氯化铵和 10 mL 3 μmol/L 盐酸混合溶液、1 000 mL 10 μmol/L 氯化铵和 50 mL 3 μmol/L 盐酸混合溶液中, 震荡 30 min, 用 450 °C 烘过的 GF/F 膜过滤, 将滤膜在氮气保护下 45 °C 烘干后, 用同位素质谱仪(Finnigan MAT. ConHo III)测定其 δ¹⁵N 值, 同时测定氯化铵晶体的 δ¹⁵N 值, 分析改性后沸石吸附铵氮的分馏效应。

为验证该方法在海水中硝酸盐氮同位素预处理中应用的准确性, 本研究在 2010 年 2 月(冬季)、5 月(春季)、8 月(夏季)和 11 月(秋季)分别对长江口海域(北纬 30°18′~32°6′, 东经 121°~123°30′)进行了现场调查, 调查区域包括长江河道、最大浑浊带以及外海。在区域内取表层海水样、用 0.45 μm GF/F 膜及时抽滤, 滤液加氯仿冷冻保存带回实验室, 通过蒸馏法^[4]将硝酸盐中的氮吸附到改性后沸石上, 测量其氮同位素值(δ¹⁵NO₃)。

2 结果与讨论

2.1 重力分选

如图 1 所示, 通过重力沉降将不同密度的沸石分层筛选后, 发现除浙江神石($n=3, P=0.06$)外, 浙江原野和康华科技底层沸石铵氮吸附率均显著低于沸

石原矿($n=3, P<0.05$); 同时, 浙江神石表、中层沸石, 浙江原野表、中层沸石较各沸石原矿铵氮吸附率均有显著提高($n=3, P<0.05$); 康华科技表层沸石铵氮吸附率虽有提高但不显著($n=3, P=0.46$)。这表明, 重力分选能够提高沸石的铵氮吸附率, 这可能与各层沸石孔径有关。通过重力分选, 筛选出浙江神石表中层沸石、浙江原野表中层沸石、康华科技表层沸石备用。

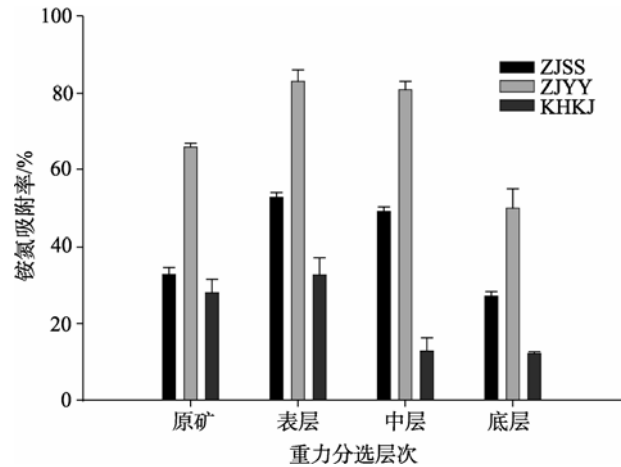


图 1 分层沸石铵氮吸附率

Fig. 1 Ammonium adsorption efficiency of zeolites in different layers

2.2 化学改性

对前期重力分选后筛选出的沸石进行无机酸、碱、盐改性处理, 发现钠改性方法以及酸改性后钠改性方法对提高沸石铵氮吸附率效果最显著, 浙江神石沸石、康华科技沸石分别提高了 79%、224%, 效果极显著($n=3, P<0.01$); 碱改性、钾改性效果次之; 酸改性及钙改性方法效果最差(图 2)。江喆等^[5]对天然沸石进行无机酸和钠改性处理, 发现一定浓度下无机酸改性能一定程度下提高沸石铵氮吸附率; 钠改性对沸石铵氮吸附率的提高效果最显著。任刚等^[6]分别采用氯化钠、氯化钾和氯化钙对天然沸石进行改性, 发现钠改性和钾改性对沸石原矿交换容量有不同程度提高, 而钾改性后交换容量有所降低。

分析改性效果最优的两种改性方法提高铵氮吸附率的原因, 酸改性能部分溶解沸石孔穴和通道中的杂质, 同时半径小的 H⁺置换孔穴中原有的半径大的阳离子, 拓宽沸石孔穴的有效空间^[7], 一定程度提高沸石的铵氮吸附率。而钠改性后沸石变为钠型沸石, 半径较小的 Na⁺置换了孔径中原有的 Ca²⁺、Mg²⁺

等孔径较大的阳离子, 增大沸石内部有效孔径, 加快内扩散速度, 提高了沸石的离子交换容量, 从而提高沸石对铵氮的吸附率^[9]。酸改性方法与钠改性结合时效果好, 但单纯酸改性时效果差, 分析原因可能是由于钠改性效果比酸改性效果好且不同沸石的耐酸性不同。如图 2 所示, 酸改性后浙江神石铵氮吸附率下降, 而康华科技沸石铵氮吸附率升高, 说明康华科技沸石耐酸性较浙江神石高。

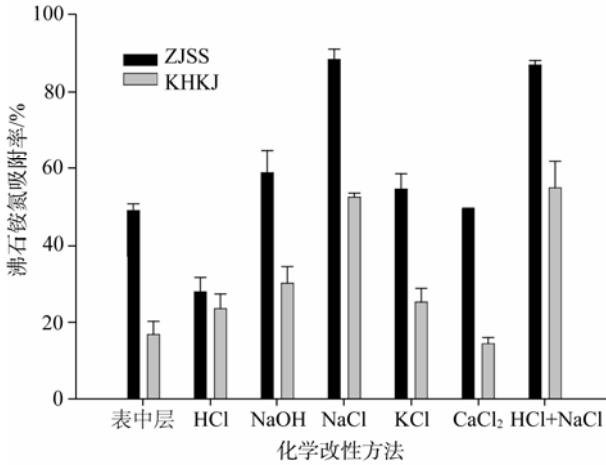


图 2 化学改性沸石铵氮吸附率

Fig. 2 Ammonium adsorption efficiency of chemical modified zeolites

2.3 微波改性

微波改性后两种沸石铵氮吸附率均有一定程度的提高, 分别为从 49% 提高到 91%、从 83% 提高到 90% (图 3), 效果极显著 ($n=3, P<0.01$)。沸石改性方法中, 微波加热可除去沸石表面及孔径中的水分、有机杂质等, 在一定程度上扩充孔道, 提高沸石吸附

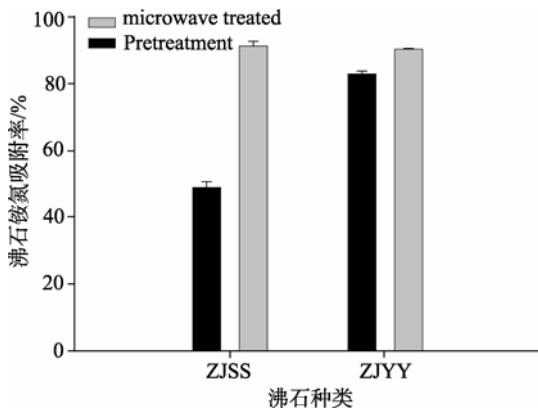


图 3 微波改性沸石铵氮吸附率

Fig. 3 Ammonium adsorption efficiency of micro-wave treated zeolites

容量, 一般用于强化钠改性^[8,10]。张瑛洁等^[8]发现, 微波改性能强化钠改性, 提高铵氮吸附率 10% 以上。但本研究发现, 只对沸石进行微波加热, 同样可以显著提高沸石铵氮吸附率, 这可能与本文所选用沸石本身的结构组成特征有关。

2.4 超声波改性

超声波可显著提高沸石的铵氮吸附率 ($n=3, P<0.01$), 300 W 功率处理后沸石的铵氮吸附率提升最为明显, 从 83% 提高到 92% (图 4)。超声波改性原理同微波改性类似, 其能量能够穿透沸石细微的缝隙和小孔, 去除沸石孔径内杂质, 提高其铵氮吸附率。

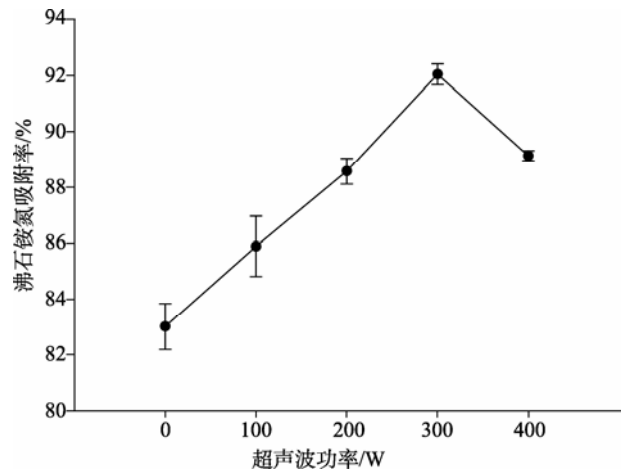


图 4 超声波改性沸石铵氮吸附率

Fig. 4 Ammonium adsorption efficiency of ultrasonic wave treated zeolites

2.5 沸石铵氮吸附氮同位素分馏效应

沸石铵氮吸附的分馏系数为吸附后沸石的 $\delta^{15}\text{N}$ 值与氯化铵晶体的 $\delta^{15}\text{N}$ 值的差值。发现沸石吸附引起的氮同位素分馏与沸石铵氮吸附率正相关 (图 5; $R=0.767$), 吸附率高的沸石氮同位素分馏程度低。同时, 发现改性后的国产沸石吸附低浓度铵氮水样引起的氮同位素分馏程度低于 UOP 沸石, 且改性后国产沸石吸附不同浓度的铵氮氮同位素分馏较 UOP 沸石更加稳定 (图 6), 更适于海水中溶解态硝酸盐氮同位素预处理。FS1 代表经过酸处理、钠处理、微波处理后的 ZJYY 沸石, FS2 代表经过酸处理、钠处理、超声波处理后的 ZJYY 沸石。

2.6 现场样品分析

选取吸附铵氮氮分馏系数小的改性后沸石, 根据建立的氮同位素分析预处理方法, 对长江口海域水体中溶解态硝酸盐的氮同位素特征进行了分析与研究, 并与其他水域相比较, 结果如表 1 所示。本实

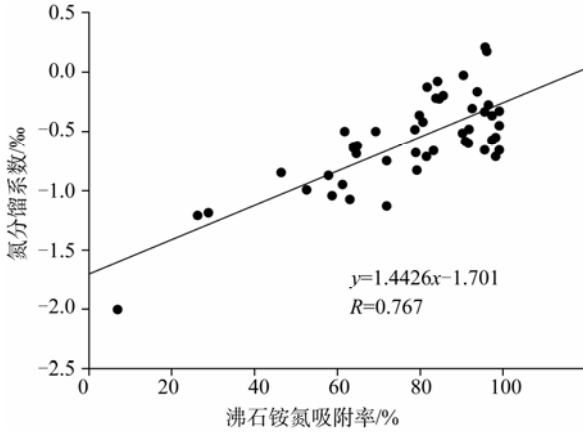


图 5 沸石铵氮吸附率与氮同位素分馏系数关系

Fig. 5 The relationship between ammonium removal efficiency and nitrogen isotope fractionation coefficient

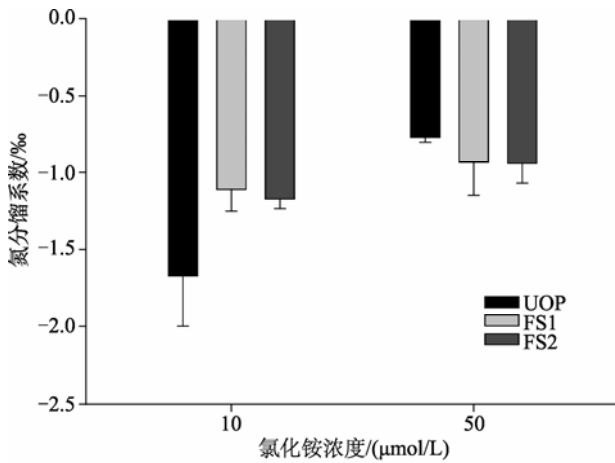


图 6 不同氯化铵浓度下沸石吸附铵氮的氮同位素分馏

Fig. 6 Nitrogen isotope fractionation of zeolite with different ammonium concentration

表 1 长江口水域与其他水域水体中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值比较
Tab. 1 comparison of $\delta^{15}\text{N}$ values of nitrate in the Changjiang River estuary with other different waters

水域	$\delta^{15}\text{NO}_3(\text{‰})$	参考文献
斯凯尔特河口	-2.2±12.7	[11]
芬兰东部河口	+1±4.2	[12]
台湾东北部暖流水域	-0.5±6.1	[13]
墨西哥加勒比海岸	+3.8±7.5	[14]
长江口(2010 年冬季)	+3.0±1.3	本方法
长江口(2010 年春季)	+3.2±3.0	本方法
长江口(2010 年夏季)	+2.4±1.8	本方法
长江口(2010 年秋季)	+1.7±1.8	本方法

验测得长江口水域水体中溶解态硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值分布范围与其他河口类似；且季节变化明显，长江口水域表层水体中溶解态硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值春季最

高，秋季最低。结合现场其他理化参数，认为硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 季节变化主要是受海域发生的生物地球化学过程影响。如春季浮游植物同化吸收作用强烈，生物优先吸收 ^{14}N ，因此剩余硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 偏高。以上测定结果表明，改性后沸石可以应用于海水中硝酸盐氮稳定同位素分析的预处理中，可以用于河口海域的实际问题分析，能提供有效信息用以硝酸盐的来源分析以及氮循环机理研究等。

3 结论

研究发现，国产天然沸石经过一系列改性后，铵氮吸附率有显著提高。对比各种改性方法，发现重力筛选可提高铵氮吸附率 16%以上，钠改性及酸改性后钠改性可提高铵氮吸附率 80%以上，微波改性和超声波改性均可进一步提高沸石铵氮吸附率(10%以上)。因此，结合这几种改性方法(重力改性、酸改性、钠改性、微波改性和超声波改性)对天然沸石进行改性处理后，测量沸石吸附铵氮的氮同位素分馏，发现改性后沸石吸附铵氮引起的氮同位素分馏小，较美国 UOP 沸石更适于海水中硝酸盐氮同位素预处理中的应用。同时，利用改性后沸石对长江口水域水体中溶解态硝酸盐的氮同位素特征进行了分析，说明改性后沸石可用于对河口海域的实际问题分析。

参考文献:

- [1] 崔丹. 沸石在水处理中的应用与展望[J]. 市政技术, 2008, 26(1): 36-38.
- [2] Englert A H, Rubio J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2005, 75(1-2): 21-29.
- [3] Karadag D, Koc Y, Turan M, et al. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, (3): 604-609.
- [4] 刘秀娟, 俞志明, 宋秀贤, 等. 海水中溶解态硝酸盐的氮同位素分析的预处理方法[J]. 分析化学, 2009, 37(5): 643-647.
- [5] 江喆, 宁平, 普红平, 等. 改性沸石去除水中低浓度氨氮的研究[J]. 安全与环境学报, 2004, 4(2): 40-43.
- [6] 任刚, 崔福义. 改性天然沸石去除水中氨氮的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, (3): 75-79.
- [7] 佟小微, 朱义年. 沸石改性及其去除水中氨氮的实验

- 研究[J]. 环境工程学报, 2009, (4): 635-638.
- [8] 张瑛洁, 陈雷, 马军, 等. 微波强化 NaCl 改性沸石的除氨氮效果研究[J]. 中国给水排水, 2009, (1): 72-74.
- [9] 杨胜科, 王文科, 李翔, 等. 沸石去除地下水中氨氮的影响因素分析及作用机理探讨[J]. 西安工程学院学报, 2000, (3): 69-72.
- [10] 周芳, 周荣敏, 郝凌云, 等. 沸石微波改性及其吸附废水中氨氮性能的研究[J]. 安全与环境工程, 2008, (3): 65-68.
- [11] Middleburg J J, Nieuwenhuize J. Nitrogen isotope tracing of dissolved inorganic nitrogen behaviour in tidal estuaries[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2001, 53: 385-391.
- [12] Kuuppo P, Tamminen T, Voss M, et al. Nitrogenous discharges to the eastern Gulf of Finland, the Baltic Sea: Elemental flows, stable isotope signatures, and their estuarine modification [J]. Journal of Marine Systems, 2006, 63: 191-208.
- [13] Liu K K, Su M J, Hsueh C R, et al. The nitrogen isotopic composition of nitrate in the Kuroshio Water northeast of Taiwan: Evidence for nitrogen fixation as a source of isotopically light nitrate[J]. Marine Chemistry, 1996, 54: 273-292.
- [14] Troy M, Kenneth D H, Amy H S, et al. Isotopic and elemental indicators of nutrient sources and status of coastal habitats in the Caribbean Sea, Yucatan Peninsula, Mexico [J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 2007, 74: 449-457.

The modification of Chinese natural zeolites and their application in nitrogen isotope analysis of nitrate in seawater

YU Hai-yan^{1,2}, YU Zhi-ming¹, SONG Xiu-xian¹, YUAN Yong-quan¹, CAO Xi-hua¹

(1. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Received: Jun., 11, 2012

Key words: modified zeolite; low-concentration ammonium; nitrogen isotope; fractionation

Abstract: Several Chinese natural zeolites were modified with multiple methods to increase their ammonium adsorption efficiency for nitrogen isotope analyses. The absorption efficiency of zeolites could be increased 16% and 80% after gravity selection and sodium-involved chemical modification respectively. Micro-wave and ultrasound treatments both further increased the ammonium adsorption efficiency. With our modifications, the adsorption efficiency for low-concentration ammonium reached 90% or higher under acidic environments. Nitrogen isotope fractionation factors of the modified Chinese zeolites were lower and more homogeneous than those of UOP zeolite. Consequently, the modified Chinese zeolites are ideal tools for nitrogen isotope analysis of nitrate in seawater. The modified Chinese zeolites have been applied to analyze water samples collected from the Changjiang River estuary. The analytical results indicated that they are suitable for $\delta^{15}\text{N}$ analysis of dissolved nitrate in seawaters. Meanwhile, they could provide valuable information about the sources and cycle mechanism of dissolved nitrogen in estuary waters.

(本文编辑: 康亦兼)