

# 海水中酚类有机污染物在粘土 表面上的交换作用

## II. 酚类有机污染物在粘土表面上的交换等温线及其 分级交换的空间位阻效应

杨 桂 朋 张 正 斌

(青岛海洋大学化学系)

**关键词** 酚类有机物 粘土 分级交换 空间位阻效应

### 前 言

海洋中溶解有机碳的浓度一般为 $0.5\sim 2(\times 10^{-6})$ <sup>[4]</sup>,只是海水中无机物的 $1/10^5$ ,此外尚有更少的固体粒状有机物.海水中有机的存在量虽然不大,但在许多场合下起着很重要的作用,特别是在液-固界面相互作用中可能起关键作用<sup>[1]</sup>.许多研究表明,天然水中的颗粒物能显著地吸附有机物,并且在吸附有机物后使其表面带有负电荷,吸附的有机物对微量金属元素的吸附和天然颗粒物的凝聚有着十分重要的影响.因此,研究有机物在悬浮颗粒物上的吸附作用也就显得十分必要.

酚类有机物是一类含有芳香环和多种活性官能团的毒性化合物. Degens等<sup>[5]</sup>首先调查发现了大洋海水中含有某些酚类有机物,其浓度为 $1\sim 3\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,并在表层沉积物中发现了13种不同的酚,其总量为 $10(\times 10^{-6})$ .大洋海水中的酚类化合物主要来源于浮游植物的分解释放.近年来的调查发现,近海海域含有比大洋海水高得多的酚类有机物,并呈每年增加的趋势,其来源除了海藻及浮游植物的分解外,人类废水的排入则是导致沿海酚类有机污染物浓度上升的一个主要原因.

目前,关于海水中酚类有机物的研究仅局限于含量的测定<sup>[5]</sup>及光化学的分解<sup>[2]</sup>等方面,而直接研究其在液-固界面上的吸附规律尚未见文献报道.张正斌等对海水中微量元素与水合氧化物及粘土矿物相互作用的近百个体系的等温线作了研究,发现了“台阶式”等温线,建立了固体界面的分级离子/配位子交换理论<sup>[1,3]</sup>.对于酚类在粘土表面上的吸附等温线,当处于一般水体中时,Street等<sup>[6]</sup>认为属Langmuir型和Freudlich型,Zeleva等<sup>[7]</sup>则认为其吸附等温线属S型.在海水介质中其吸附等温线属何种类型尚待实验探究.

## 1 研究方法

见文献[15]的相应部分.

## 2 结果与讨论

笔者研究了邻硝基苯酚、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、2,4,6-三氯苯酚分别在蒙脱石、伊利石、高岭石上的交换等温线,结果如图1~7所示.

### 2.1 邻硝基苯酚、2,4-二硝基苯酚、邻氯苯酚、2,4-二氯苯酚及2,4,6-三氯苯酚在粘土矿物上的交换等温线类型

关于等温线分类法,已有Langmuir分类法、BET分类法和Giles<sup>[8]</sup>分类法.最近张正斌等<sup>[3]</sup>又推广了Giles等温线分类法.根据酚类、吸附剂及实验条件的不同,酚类在固体表面上吸附等温线又可主要分为L型、S型和C型<sup>[9]</sup>.

设经典的Langmuir公式可适用于液-固界面的吸附作用,则

$$x/x_m = KC_e / (1 + C_e^*)$$

其中, $x$ 是吸附质的平衡浓度为 $C_e$ 时单分子层之吸附量, $x_m$ 是充满单分子层之量, $K$ 为吸附平衡常数.

上式可转化为

$$\frac{x}{x_m - x} = KC_e$$

以 $x/(x_m - x)$ 对 $C_e$ 作图,可得一条线性较好的直线,这说明,用Langmuir表达式来处理上述5种酚在3种粘土表面上的交换等温线数据可以得到较好的结果.由直线斜率即可求得 $K$ 值,结果列入表1.

表1 某些酚类有机物在粘土上的交换平衡常数 $K$ 值

吸附质	蒙脱石	伊利石	高岭石
邻硝基苯酚	0.712	0.654	0.489
2,4-二硝基苯酚	0.409	0.375	0.366
邻氯苯酚	0.206	0.193	0.195
2,4-二氯苯酚	0.450	0.438	0.435
2,4,6-三氯苯酚	1.35	0.945	0.804

由计算的常数可知上述5种苯酚在3种粘土表面上的交换平衡常数 $K$ 值均在同一数量级内.说明3种粘土矿物对每种苯酚的交换能力虽有差别,但相差不大.由于先前的文献<sup>[12-14]</sup>仅仅测定了酚-粘土相互作用的等温线而对结果作理论处理及求得 $K$ 值,因此本文所得到的 $K$ 值是一份比较全面的可供参考的数据,

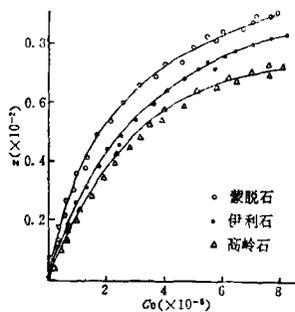


图1 海水中邻硝基苯酚在3种粘土上的交换等温线 (pH=6.8)

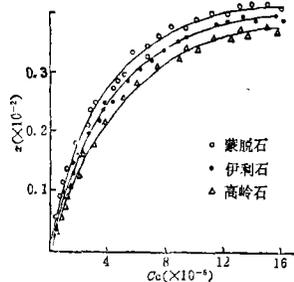


图2 海水中2,4-二硝基苯酚在3种粘土上的交换等温线 (pH=3.0)

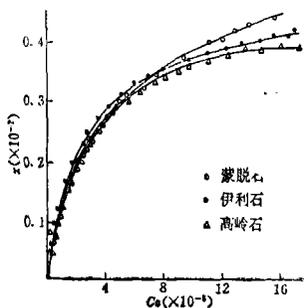


图3 海水中邻氯苯酚在3种粘土上的交换等温线 (pH=8.0)

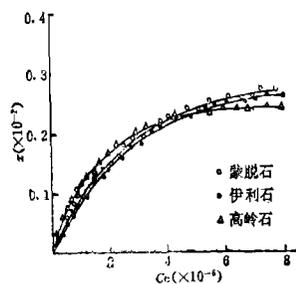


图4 海水中2,4-二氯苯酚在3种粘土上的交换等温线 (pH=6.0)

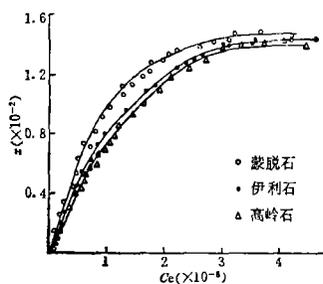


图5 海水中2,4,6-三氯苯酚在3种粘土上的交换等温线 (pH=5.0)

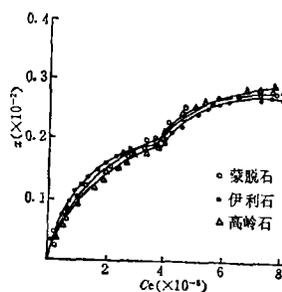


图6 海水中对硝基苯酚在3种粘土上的交换等温线 (pH=6.4)

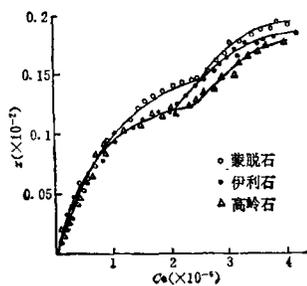


图7 海水中对氯苯酚在3种粘土上的交换等温线 (pH=7.8)

## 2.2 酚类有机物在粘土表面上分级交换的空间位阻效应

笔者通过大量的研究发现,对硝基苯酚及对氯苯酚与其他5种苯酚不同,它们在3种粘土上的吸附等温线不是正常的Langmuir型,而是具有2个平台、1个拐点的“台阶型”等温线。

Giles等人<sup>[9]</sup>曾研究了酚类化合物在某些固体表面(如石墨、纤维、氧化银等)上的吸附等温线,他们根据吸附等温线的形状解释了吸附机理及吸附质在固体表面上的定位状态(即吸附的分子是平躺在表面上还是竖立在平面上)。通常对硝基苯酚在固体表面上的吸附等温线属于L型和S型,根据溶剂及吸附剂的不同而变化。一般S型等温线表明吸附质分子垂直吸附在固体表面上,而L型等温线表明吸附质分子水平吸附在固体表面上,但在某些条件下,如用非极性溶剂及极性吸附剂时,吸附质分子垂直吸附在固体表面上也可能产生L型等温线。现将苯酚及对硝基苯酚在固体表面上的吸附情况总结于表2中。

表2 苯酚及对硝基苯酚在某些固体表面上的吸附情况

吸附剂	溶剂	等温线类型	分子定位状态	分子在固体表面上所占面积(A <sup>2</sup> )
SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	水	S	垂直	25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	苯	L <sub>2</sub> -L <sub>4</sub>	垂直	15
石墨	水	L <sub>2</sub> -L <sub>4</sub>	水平	52.5
芳香族染料	水	L <sub>2</sub> -L <sub>4</sub>	水平	52.5

苯酚及对硝基苯酚在石墨及其他有孔物表面上的吸附等温线有时展示L<sub>4</sub>型(Giles分类法),即具有2个平台及1个拐点。一般的解释为在低浓度下,酚分子可能水平吸附在有机固体表面上,随着浓度的升高,在完成单层吸附后分子将经过重排垂直吸附在其表面上,以使表面容纳更多的分子,即等温线的第1个平台代表酚分子的水平吸附,第2个平台则表示酚分子的完全垂直吸附。脂肪酸在金属粉末上的吸附也属于这种情况<sup>[10]</sup>。值得注意的是,第2个平台也可能表示在第1吸附层上再形成第2吸附层(即发生多层吸附),如苯磺酸在石墨上的吸附及某些花青染料(Cyanine dyes)在AgX上的吸附即为此种情况。

Giles等人认为在水溶液等极性溶剂中,对硝基苯酚只有在有机非极性表面上才有可能得到L<sub>4</sub>型等温线。然而海水体系中,对硝基苯酚以及对氯苯酚在粘土表面上的吸附也能得到L<sub>4</sub>型类似的“台阶型”等温线。这可能是由于体系的不同及吸附机理的不同造成的。按照Giles的理论,若L<sub>4</sub>型等温线的第1个平台表示分子的水平定位,第2个平台表示垂直定位,则除了对硝基苯酚和对氯苯酚外,其他5种酚理应也得到L<sub>4</sub>型等温线,但结果并非如此。这说明仅用不同的定位方式是难以解释实验结果的。拐点的出现并非由于发生了多层吸附。根据粘土的比表面、酚的饱和吸附量及酚分子在固体表面上所占的横截面积,可推知仅发生了单层吸附。以对硝基苯酚在蒙脱石上的吸附情况为例:

设 $A_{m,x}$ 为理论最大饱和吸附量(单层),每个酚分子(或酚氧阴离子)在粘土表面上所占的面积 $S=25\sim 52.5\text{A}^2$ <sup>[9]</sup>( $1\text{A}=10^{-10}\text{m}$ ),蒙脱石的比表面 $S_0=20\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (实测值)。

$$\text{则 } A_{m_{ax}} = \frac{S_0}{6.02 \times 10^{23} \cdot S \cdot (10^{-10})^2}.$$

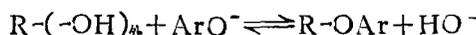
把S值代入上式得

$$\begin{aligned} (A_{m_{ax}})_{S=2.5\text{\AA}^2} &= \frac{20}{6.02 \times 10^{23} \times 25 \times 10^{-20}} \\ &= 1.3 \times 10^{-4} (\text{mol/g}) \\ &= 1.3 \times 10^{-4} \times 139 \times 1000 \\ &= 18.1 (\times 10^{-3}) \\ &= 1.81 (\times 10^{-2}) \end{aligned}$$

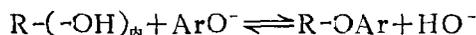
$$\text{同理 } (A_{m_{ax}})_{S=52.5\text{\AA}^2} = 0.87 (\times 10^{-2}),$$

$$\text{即 } A_{m_{ax}} = 0.87 \sim 1.81 (\times 10^{-2}).$$

对硝基苯酚的实际吸附量只有  $0.2 (\times 10^{-2})$ ，比  $A_{m_{ax}} = 0.87 \sim 1.81 (\times 10^{-2})$  的低限稍低，原因可能是其他共存物质（例如FA、HA和氨基酸等）的竞争而使对硝基苯酚的实际吸附量小于理论吸附量。通过分析对硝基苯酚及对氯苯酚和其他5种苯酚的分子结构发现，前2种苯酚和后5种苯酚之最大的不同点在于前2种苯酚-OH的邻位没连有取代的基团，这2种苯酚上的-OH可在不受邻位基团位阻作用的情况下与粘土矿物上2种不同位置的-OH，即①表面或界面边棱上的-OH及②粘土结构内的-OH发生阴离子交换，故其交换等温线出现2个平台、1个拐点。这2种苯酚在3种粘土上分级离子交换的机理可用下述反应表达。



或



对于后5种苯酚，它们分子中-OH的邻位连有取代的基团，由于酚中-OH受邻位基团位阻的作用，使其只与粘土表面或界面边棱上的-OH发生交换，而难以和粘土结构内的-OH发生阴离子交换。故这5种苯酚的交换等温线表现为正常的Langmuir型而未出现拐点。

根据张正斌等的海水中液-固界面分级离子交换等温式<sup>(3)</sup>：

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^N i \cdot \mathcal{K}_i C_i^i}{1 + \sum_{i=1}^N \mathcal{K}_i C_i^i}.$$

设为二级交换 ( $N=2$ )，则

$$\theta = \frac{\mathcal{K}_1 C_e + 2\mathcal{K}_2 C_e^2}{1 + \mathcal{K}_1 C_e + \mathcal{K}_2 C_e^2}.$$

上式变形

$$\frac{\theta}{(1-\theta)C_e} = \mathcal{K}_1 + \frac{\mathcal{K}_2(2-\theta)C_e}{1-\theta}.$$

$\theta =$  交换量/一级饱和和交换量， $0 < \theta < 1$ 。

作  $\frac{\theta}{(1-\theta)C_e} \sim \frac{(2-\theta)C_e}{1-\theta}$  图，由直线截距和斜率即可求得  $\mathcal{K}_1$  和  $\mathcal{K}_2$ 。

实验数据处理后结果列于表3。

表3 对硝基苯酚及对氯苯酚在粘土矿物上的 $K_i$ 值

吸附质	蒙脱石		伊利石		高岭石	
	$K_1$	$K_2$	$K_1$	$K_2$	$K_1$	$K_2$
对硝基苯酚	0.352	0.076	0.342	0.068	0.344	0.064
对氯苯酚	0.260	0.048	0.265	0.035	0.237	0.042

### 2.3 酚在3种粘土上交换量的大小顺序

从pH线及等温线中可以看出每种苯酚在粘土上的吸附量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,此吸附次序与文献[11]结果一致,但与文献[12]结果不同,文献[12]没有考虑共存的其他芳香族化合物的竞争。

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。

## 3 结论

本文研究了7种酚类有机物在3种粘土上的交换等温线,主要结果是:

1. 邻硝基苯酚、2,4-二硝基苯酚、邻氯苯酚、2,4-二氯苯酚及2,4,6-三氯苯酚在3种粘土上的交换等温线属于正常的Langmuir型,而对氯苯酚及对硝基苯酚的交换等温线具有2个平台和1个拐点。“有机物-固体粒子”体系也同样存在“台阶型”等温线,而且可以用液-固界面分级离子/配位子理论定量描述。

2. 发现了酚类有机物在粘土矿物上分级交换的空间位阻效应,提出了与文献[8]不同的吸附机理,即对硝基苯酚和对氯苯酚可以与粘土矿物上2种不同位置的-OH发生交换而产生拐点。

3. 3种粘土矿物对每种苯酚的吸附能力均为:蒙脱石>伊利石>高岭石,每种粘土对各种酚类有机物的吸附能力为: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。

### 参考文献

- 1 张正斌,刘莲生.海洋物理化学,北京:科学出版社,1989,552~690
- 2 杨注册.关于海洋光化学反应的研究.海洋科学,1988,6:51~55
- 3 Zhang Zhengbin, Liu Liansheng. Theory of Interfacial Stepwise Ion/Coordination Practice Exchange and Its Applications. China Ocean Press, Beijing, 1985, 1~356
- 4 Riley J.P. and G. Skirrow. Chemical Oceanography. London: Academic Press, 1974, 1~214
- 5 Degens E.T., J.H. Reuter and K.N. F. Shaw. Biochemical compounds in offshore California sediments and seawater. Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, 28: 45~66
- 6 Street G.B. and D. White. Adsorption by organoclay derivatives. J. Appl. Chem., 1963, 13(5): 203~206
- 7 Zeleva G.M. and L.A. Kirovskaya. Study of adsorption and acid-base properties of natural sorbents. Deposited Doc., 1982, 8: 6218~6282
- 8 Giles C.H. et al. Studies in adsorption, part XI. A system of classification of solution

- adsorption isotherm, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 1960, 3973~3984
- 9 Giles C. H. and S.N. Nakhwa. Studies in adsorption. XVI. The measurement of specific surface areas of finely divided solids by solution adsorption. *J. Appl. Chem.*, 1962, 12: 266~273
  - 10 Daniel S.G. The adsorption on metal surfaces of long chain polar compounds from hydrocarbon solutions. *Trans. Faraday Soc.*, 1951, 47: 1345~1359
  - 11 Mgeladze M.Sh. Adsorption of phenol and m-cresol in soils typical of the soil cover of Georgia. *Subtrop. Kul't.*, 1985, 3: 169~179
  - 12 Hemphill L. and W.S. Swanson. Sorption of organic acids on clay mineral in aqueous solution. *Eng. Ext. Ser.*, 1963, 115: 204~217
  - 13 Greenland D.J. Interaction between clays and organic compounds in soils. *Soils Fert.*, 1965, 38(5): 415~425
  - 14 Luh M.D. and R.A. Baker. Sorption of phenol on selected Clays. *Eng. Ext. Ser.*, 1970, 137: 534~542
  - 15 杨桂朋, 张正斌. 海水中酚类有机污染物在粘土表面上的交换作用 I. *海洋学报*, 1992, 14(4): 128~133