

Mg/Al 水滑石对水中痕量邻苯二甲酸酯的 吸附动力学和热力学

王 龙^{1,2} 高 旭^{1*} 郭劲松¹ 杜 蓉¹

(1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 重庆市计量质量检测研究院, 重庆 401123)

摘 要 研究了 Mg/Al 水滑石对水中痕量邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸二辛酯(DnOP)的吸附动力学和热力学特性。结果表明,在所研究的浓度范围内,3种邻苯二甲酸酯的吸附动力学曲线均符合准二级速率方程,DMP、DEHP和DnOP分别在600、200和200 min基本达到吸附平衡;3种邻苯二甲酸酯的吸附等温线基本符合Langmuir和Freundlich吸附等温方程;在283~308 K范围,pH=6.36,3种邻苯二甲酸酯初始浓度均为50 $\mu\text{g/L}$ 时,吸附过程 ΔH 为负值且绝对值为5~12 kJ/mol,表明吸附为放热过程,以表面物理吸附为主,邻苯二甲酸酯在Mg/Al水滑石上的吸附是色散力、诱导力、取向力和氢键力等多种作用力协同作用的结果。

关键词 Mg/Al水滑石 吸附 痕量 邻苯二甲酸酯

中图分类号 X506 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)11-2537-05

Adsorption kinetics and thermodynamics of trace phthalate esters on Mg/Al hydrotalcite

Wang Long^{1,2} Gao Xu¹ Guo Jinsong¹ Du Rong¹

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Chongqing Academy of Metrology and Quality Inspection, Changqing 401123, China)

Abstract The adsorption kinetics and thermodynamics of trace dimethyl phthalate ester, di-(2-ethylhexyl) phthalate and di-n-octyl phthalate on Mg/Al hydrotalcite were studied. The results showed that the adsorption kinetics of phthalate esters all fitted the pseudo-second order kinetics, and the equilibrium of the three phthalate esters was reached in 600, 200 and 200 min, respectively. The adsorption isotherms could be described by both Langmuir and Freundlich models. The adsorption enthalpy value was estimated to be $-5 \sim -12$ kJ/mol at pH 6.36 in the temperature range of 283~308 K, indicating that the adsorption is exothermic in nature mainly dominated by the physical interaction including dispersion force, induction force, orientation force and hydrogen bond force.

Key words Mg/Al hydrotalcite; adsorption; trace; phthalate esters

邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)又称酞酸酯,主要作为塑料添加剂普遍应用于玩具、食品包装材料、医用产品、个人护理用品、有机溶剂和杀虫剂等产品中。PAEs与塑料分子间通过氢键和范德华力连接,随着时间的推移,会转移到环境中,目前该类化合物已经对大气、土壤、水体和动植物造成污染,成为地球上最为广泛的污染物之一。PAEs具有一定的毒性与内分泌干扰特性,并由于其亲脂性和难降解性,可在生态系统的食物链中富集,如果其含量超标,会对人体健康产生很大危害。因此,PAEs在国际上被公认为应予优先控制的有毒污染物^[1-3]。

目前,国内外有关水相中PAEs的去除方法主要

是水解、吸附、光化学反应和微生物降解等。有些方法均有不错的去除效果,但经济成本高,难以大规模推广应用。吸附法作为一种低能耗的固相萃取分离方法,有着广泛的应用。活性炭是水体污染物控制中

基金项目: 国家“水体污染控制与治理”科技重大专项(2008ZX07014-002, 2009ZX07424-004); 重庆大学研究生科技创新基金项目(200911A1B0080324)

收稿日期: 2010-03-04; **修订日期:** 2010-04-01

作者简介: 王龙(1980~),男,博士研究生,主要从事水处理技术与理论研究工作。E-mail: cquwang@163.com

* 通讯联系人: E-mail: gaoxu@cqu.edu.cn

最常用的吸附材料之一,在 PAEs 的吸附去除中也有应用^[4,5]。但活性炭吸附饱和和有机污染物后,需要使用化学溶剂洗脱^[6],再生成本高且不利于环保。

水滑石类化合物(hydrotalcite compounds, HTALs)是一类新型无机功能材料,具有层状结构,其化学组成可以表示为 $[M_{1-x}^{II} M_x^{III} (OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$,其中 M^{II} 和 M^{III} 为二价和三价金属阳离子; A^{n-} 为 n 价阴离子。HTALs 具有水镁石[Brucite, $Mg(OH)_2$]的层状结构,位于层间的水及阴离子可以被一些有机、无机阴离子或极性分子替换。有关研究表明,HTALs 对重金属^[7]、有机污染物^[8]及磷、氟等阴离子^[9,10]有很强的吸附能力,而对 PAEs 的吸附研究鲜有文献报道。虽然目前国内市场上水滑石价格比活性炭高,但水滑石类材料热稳定性好^[11],吸附饱和后可高温再生^[12],因此, Mg/Al 水滑石代替活性炭吸附去除水中 PAEs 具有重要的研究价值。本研究考察水滑石对水中痕量 PAEs 的吸附,以期了解其吸附性能和吸附机理。

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

Mg/Al 水滑石(200目,化学组成 $[Mg_{1-x}^{2+} Al_x^{3+} (OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, A 为 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 等阴离子, $Mg/Al=4$); 国产椰壳活性炭(200目,唐山联合炭业科技有限公司); 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二辛酯(DnOP),分析纯,国药集团上海化学试剂公司; 邻苯二甲酸酯类化合物标准品(国家标物中心); KL 512 型氮吹仪(北京康林公司); Millipore Express 反渗透纯水系统(美国 MILLIPORE 公司); SHIMADZU LC-20A 高效液相色谱仪(日本岛津公司)。

实验过程均采用玻璃器皿,全过程避免和塑料制品接触,玻璃器皿用硫酸-重铬酸钾洗液浸洗,放置约 4 h 后,依次用自来水、蒸馏水、色谱级丙酮冲洗干净,放置于烘箱中 240 °C 烘烤 6 h 以上。

1.2 实验方法

1.2.1 静态吸附实验

根据 PAEs 的极性强弱和分子大小情况,选取具有代表性的 3 种成分: DMP、DEHP 和 DnOP 作为目标物质。采用新制 Milli-Q water 配制 3 种 PAEs 混合溶液,在 250 mL 锥形瓶中各加入一定量的吸附剂和 100 mL PAEs 溶液,一定温度下在恒温培养箱中以 180 r/min 的速度振荡 24 h, 0.45 μm 孔径滤膜过滤,参考

USEPA 3510c^[13]方法,滤液分别用 7 mL、5 mL 二氯甲烷液液萃取 2 次,合并萃取液于 35 °C 氮吹脱挥干,再用色谱级甲醇定容到 1.5 mL,待测。

1.2.2 PAEs 分析检测

PAEs 采用高效液相色谱(HPLC)分析检测,测试条件为:色谱柱 Diamonsil C_{18} (4.6 mm $\times$ 250 mm $\times$ 5 μm ,迪马公司);柱温 35 °C;流动相 100 % 甲醇;检测波长 228 nm;进样量 20 μL ;流速 1 mL/min。DMP、DEHP 和 DnOP 的检测浓度范围分别为:0.5 ~ 50、1.0 ~ 100 和 1.0 ~ 100 ng/mL,检出限分别为:0.017、0.045 和 0.055 ng/mL。

1.2.3 质量控制

随机抽取 20 % 的试样进行平行样(重复样)测定,测定时每样每次进 2 针,以验证仪器的精密度和结果的重现性;进混合标准溶液进行标准曲线的纠正,要求标准曲线线性系数均在 0.99 以上;使用标准样品加标回收验证方法的准确度,回收率平均值应为 80 %,范围为 50% ~ 120%;吸附实验中,以实验用水作为空白样品,按吸附实验过程操作,每批样品分析一个空白样,要求空白样中目标物质低于检出限。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学研究

图 1 为室温条件下, $pH=6.36$ (实验室制得纯水的 pH 值), DMP、DEHP 和 DnOP 初始浓度均为 50 $\mu g/L$ 时, Mg/Al 水滑石对 3 种 PAEs 的吸附动力学曲线。结果显示,在开始阶段,吸附较快,随着吸附时间的增加,吸附速度逐渐减缓, DMP、DEHP 和 DnOP 分别在 600、200 和 200 min 基本达到吸附平衡。 Mg/Al 水滑石对 PAEs 的吸附动力学过程较好地符合准二级动力学模型,其拟合结果如表 1 所示。

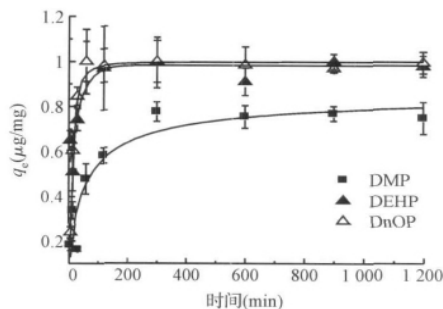


图1 Mg/Al 水滑石对 PAEs 的吸附动力学曲线

Fig.1 Adsorption kinetics of PAEs on Mg/Al hydrotalcite

表 1 Mg/Al 水滑石对 PAEs 的吸附动力学模型拟合

Table 1 Parameters for kinetic models of PAEs adsorption on Mg/Al hydrotalcite

	准二级动力学方程 $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$				
	$1/(k_2 q_e^2)$	$1/q_e$	k_2	q_e	R^2
DMP	49.6480	1.2688	0.0324	0.7881	0.994 3
DEHP	7.0988	1.0173	0.1458	0.9830	0.9984
DnOP	5.9146	1.0074	0.1716	0.9927	0.9997

准二级动力学方程的直线式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1)$$

式中: k_2 为准二级动力学方程的速率常数($\text{mg}/(\mu\text{g} \cdot \text{min})$); q_t 为时间 t 时的吸附量($\mu\text{g}/\text{mg}$), q_e 为平衡时的吸附量($\mu\text{g}/\text{mg}$)。

2.2 等温吸附曲线

图 2 是 $\text{pH} = 6.36$ 时,不同温度下 Mg/Al 水滑石对 DMP、DEHP 和 DnOP 的等温吸附曲线。结果显示,283K 和 308K 时, Mg/Al 水滑石对 DMP 的 Langmuir 吸附模型中, q_m 为负值,该吸附行为可以

用 Freundlich 吸附等温方程很好地描述;除此以外,不同温度下 Mg/Al 水滑石对 3 种 PAEs 的吸附行为同时符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程(表 2)。从等温吸附情况可知, Mg/Al 水滑石对 DMP、DEHP 和 DnOP 的吸附机制主要为表面物理吸附, DEHP 和 DnOP 的吸附等温线更符合描述单分子层吸附的 Langmuir 型吸附方程。在 283 ~ 308 K 温度范围内, 3 种 PAEs 在 Mg/Al 水滑石上的吸附量随温度的升高而降低,表明吸附是一个放热过程。

表 2 Mg/Al 水滑石对 PAEs 的吸附等温线方程拟合

Table 2 Isothermal adsorption models of PAEs on Mg/Al hydrotalcite

		Langmuir 方程		Freundlich 方程	
		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	R^2	$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$	R^2
DMP	283 K	$\frac{1}{q_e} = \frac{18.0370}{C_e} - 0.2486$	0.9876	$\ln q_e = 1.1484 \ln C_e - 3.0001$	0.9796
	298 K	$\frac{1}{q_e} = \frac{17.6600}{C_e} + 0.0432$	0.9998	$\ln q_e = 0.8742 \ln C_e - 2.6553$	0.9788
	308 K	$\frac{1}{q_e} = \frac{35.9660}{C_e} - 0.7809$	0.9141	$\ln q_e = 1.1420 \ln C_e - 3.4804$	0.9531
DeHP	283 K	$\frac{1}{q_e} = \frac{0.0235}{C_e} + 0.9183$	0.9066	$\ln q_e = 0.4083 \ln C_e + 0.2604$	0.9222
	298 K	$\frac{1}{q_e} = \frac{1.3428}{C_e} + 0.2542$	0.9666	$\ln q_e = 1.0968 \ln C_e - 0.3065$	0.9680
	308 K	$\frac{1}{q_e} = \frac{0.0897}{C_e} + 0.8835$	0.9820	$\ln q_e = 0.5178 \ln C_e + 0.1038$	0.8626
DnOP	283 K	$\frac{1}{q_e} = \frac{0.0123}{C_e} + 0.9262$	0.9757	$\ln q_e = 0.3653 \ln C_e + 0.2726$	0.9276
	298 K	$\frac{1}{q_e} = \frac{0.8861}{C_e} + 0.1121$	0.9468	$\ln q_e = 0.9924 \ln C_e + 0.0154$	0.9603
	308 K	$\frac{1}{q_e} = \frac{0.0122}{C_e} + 0.9311$	0.9139	$\ln q_e = 0.3520 \ln C_e + 0.2191$	0.8969

2.3 吸附热力学研究

PAEs 在 Mg/Al 水滑石上的吸附是一个放热过程。应用 Gibbs 方程可以计算温度对平衡吸附系数

的影响。

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3)$$

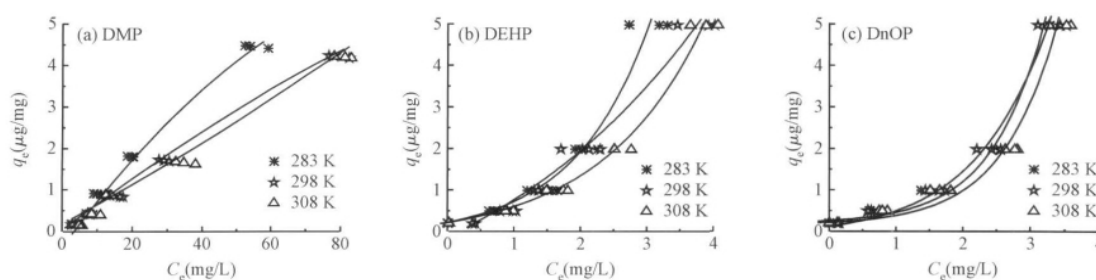


图2 Mg/Al 水滑石对 PAEs 的等温吸附曲线

Fig.2 Isothermal adsorption of PAEs on Mg/Al hydrotalcite

由式(2)和式(3)可得:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4)$$

式中: ΔG 为吸附过程的 Gibbs 自由能变化(kJ/mol); ΔH 为等量吸附焓变(kJ/mol); ΔS 为等量吸附熵变(J/(K · mol)); R 是摩尔气体常数(8.314 J/(K · mol)); K 为吸附平衡常数。

将 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图,由直线的斜率和截距即可求得 ΔH 和 ΔS ,再由式(3) 计算得到各温度吸附过程的 ΔG 。

pH = 6.36, 3 种 PAEs 浓度均为 50 μg/L 时, Mg/Al 水滑石对 PAEs 的吸附热力学参数如表 3 所示。

3 种 PAEs 在 Mg/Al 水滑石上的吸附等温线均呈非线性,说明吸附作用为吸附质从水相到吸附剂的表面吸附,吸附是吸附质和吸附剂之间各种作用力共同作用的结果。不同作用力在吸附中所放出的热不同,有文献报道范德华力(包括色散力、诱导力及取向力)、氢键力、配位基交换及化学键力所引起的吸附热范围分别为 2 ~ 29^[14]、0 ~ 40^[15]、约 40^[14] 和大于 60 kJ/mol^[14]。3 种 PAEs 在 Mg/Al 水滑石上的吸附 ΔH 为 -5 ~ -12 kJ/mol,说明吸附为放热过程,吸附剂和吸附质之间无配位基交换、化学键等强的作用力,吸附机理为表面物理吸附。Mg/Al 水滑石的层板由镁氧八面体和铝氧八面体组成,Mg、

Al 是高价态的正电性元素,骨架氧含有负电荷,这样在 Mg、Al 原子的周围便形成强大的电场,从而 Mg/Al 水滑石和具有一定极性的 PAEs 分子之间可以产生较强的色散力、诱导力和取向力;Mg/Al 水滑石结构中高价态的 Mg、Al 阳离子具有较强的配位能力,能和周围的水分子结合,所结合水分子的 -OH 基团可以和 DMP、DEHP 和 DnOP 分子中的氧原子形成微弱的氢键。因此,PAEs 在 Mg/Al 水滑石上的吸附是色散力、诱导力、取向力和氢键力等多种作用力协同作用的结果。

3 结 论

(1) Mg/Al 水滑石对 3 种 PAEs 的吸附动力学过程较好地符合准二级动力学模型。开始时吸附较快,DMP、DEHP 和 DnOP 分别在 600、200 和 200 min 基本达到吸附平衡。

(2) Mg/Al 水滑石对 3 种 PAEs 的吸附行为基本符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程,Langmuir 方程能更好地描述 DEHP 和 DnOP 的等温吸附曲线。

(3) 在 283 ~ 308 K 范围,pH = 6.36,3 种 PAEs 初始浓度均为 50 μg/L 时,吸附过程 ΔH 为 -5 ~ -12 kJ/mol,说明吸附为放热过程,以表面物理吸附为主,PAEs 在 Mg/Al 水滑石上的吸附是色散力、诱导力、取向力和氢键力等多种作用力协同作用的结果。

表3 不同温度下 Mg/Al 水滑石对 PAEs 的吸附热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of PAEs adsorption on Mg/Al hydrotalcite

	ΔG (kJ/mol)			ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/(K · mol))
	283 K	298 K	308 K		
DMP	-4.0860	-4.0505	-4.0151	-5.1070	-3.5453
DEHP	-10.1204	-10.0766	-10.0328	-11.3809	-4.3768
DnOP	-10.6488	-10.6568	-10.6647	-10.4189	0.7982

参 考 文 献

- [1] Howdeshell K. L., Rider C. V., Wilson V. S., *et al.* Mechanisms of action of phthalate esters, individually and in combination, to induce abnormal reproductive development in male laboratory rats. *Environmental Research*, **2008**, 108(2): 168-176
- [2] Parveen M., Inoue A., Ise R., *et al.* Evaluation of estrogenic activity of phthalate esters by gene expression profiling using a focused microarray. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2008**, 27(6): 1416-1425
- [3] Okamoto Y., Hayashi T., Toda C., *et al.* Formation of estrogenic products from environmental phthalate esters under light exposure. *Chemosphere*, **2006**, 64(10): 1785-1792
- [4] 高旭, 刘宇飞, 郭劲松, 等. 活性炭和沸石滤柱对饮用水中邻苯二甲酸酯类吸附性能的比较. *水处理技术*, **2009**, 35(3): 57-61
Gao X., Liu Y. F., Guo J. S., *et al.* Absorption performance of phthalate esters in drinking water with activated carbon and zeolite. *Technology of Water Treatment*, **2009**, 35(3): 57-61 (in Chinese)
- [5] Venkata M. S., Shailaja S., Rama K. M. Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 146(1-2): 278-282
- [6] Kiyokazu O., Kazuyoshi S., Toshihiro T., *et al.* Regeneration of granular activated carbon with adsorbed trichloroethylene using wet peroxide oxidation. *Water Research*, **2007**, 41(5): 1045-1051
- [7] Kameda T., Takeuchi H., Yoshioka T. Uptake of heavy metal ions from aqueous solution using Mg-Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate. *Separation and Purification Technology*, **2008**, 62(2): 330-336
- [8] Vreysen S., Maes A. Adsorption mechanism of humic and fulvic acid onto Mg/Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, **2008**, 38(3/4): 237-249
- [9] Chitrakar R., Tezuka S., Sonoda A., *et al.* Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, 297(2): 426-433
- [10] 范杰, 许昭怡, 郑寿荣, 等. Mg-Al 型水滑石对水溶液中 F^- 的吸附. *环境化学*, **2006**, 25(4): 425-428
Fan J., Xu Z. Y., Zheng S. R., *et al.* Adsorption of fluoride from aqueous solution by Mg-Al hydrotalcite. *Environmental Chemistry*, **2006**, 25(4): 425-428 (in Chinese)
- [11] Iglesias A. H., Ferreira O. P., Gouveia D. X., *et al.* Structural and thermal properties of Co-Cu-Fe hydrotalcite-like compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 178(1): 142-152
- [12] Orthman J., Zhu H. Y., Lu G. Q. Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, **2003**, 31(1): 53-59
- [13] Method 3510C. Separatory funnel liquid-liquid extraction. US: USEPA, **1996**. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3510c.pdf>
- [14] Oepen B. V., Kördel W., Klein W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106. *Chemosphere*, **1991**, 22(3/4): 285-304
- [15] Karingithia R. N., Shawa C. L., Roberts E. W., *et al.* The probability distribution function as a descriptor of hydrogen bond strength. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **2008**, 851(1/3): 92-99