

文章编号: 1000-582X(2010)07-091-06

Mg/Al 水滑石对水中痕量邻苯二甲酸酯的吸附性能

王 龙, 高 旭, 郭劲松, 杜 蓉

(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘 要: 以 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 为原料液相共沉淀法制备 Mg/Al 水滑石, 用 X 射线衍射和热分析方法对制备样品进行结构表征, 并研究了 Mg/Al 水滑石对水中痕量邻苯二甲酸酯的吸附性能。结果表明, Mg/Al 水滑石对邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸二辛酯(DnOP)的吸附行为同时符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程, 3 种邻苯二甲酸酯的饱和吸附容量分别达 23.148 1、3.933 9 和 8.920 6 $\mu g/mg$ 。3 种邻苯二甲酸酯的去除率均在开始阶段快速上升, 然后逐渐减缓, 吸附分别在 600、200、200 min 基本达到平衡。DMP 的吸附主要受 pH、温度和离子强度的影响; DEHP 的吸附主要受温度的影响; DnOP 主要受 pH 的影响。

关键词: Mg/Al 水滑石; 邻苯二甲酸酯; 制备; 表征; 吸附

中图分类号: X506

文献标志码: A

Adsorption of trace phthalates on Mg/Al hydrotalcite from aqueous solution

WANG Long, GAO Xu, GUO Jin-song, DU Rong

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: Mg/Al hydrotalcite was synthesized by liquid-phase coprecipitation with $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ and characterized by x-ray diffraction and thermal analysis. Its adsorptive property to trace phthalates in water is also studied. It is showed that the adsorption processes of dimethyl phthalate (DMP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and di-n-octyl phthalate (DnOP) on Mg/Al hydrotalcite simultaneously fitted Langmuir isotherms and Freundlich isotherms in the range of concentration studied, and the saturated adsorption capacities for the three phthalates reach 23.148 1, 3.933 9 and 8.920 6 $\mu g/mg$, respectively. The removal rates of the phthalates with time increase rapidly at the beginning and then stabilized gradually, the equilibriums of the three PAEs are reached in 600, 200 and 200 min, respectively. The adsorption of DMP is mainly affected by pH value, temperature and ionic strength. While the adsorption of DEHP is mainly affected by temperature and pH value is for that of DnOP.

Key words: Mg/Al hydrotalcite; phthalates; preparation; characterization; adsorption

邻苯二甲酸酯(Phthalates, PAEs)属于环境激素类化合物, 是美国环保局(USEPA)和我国环境污

染物黑名单中的优先控制污染物, 其中的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯也是我国《城市供水水质标

收稿日期: 2010-01-06

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2006BAJ08B01-03); 重庆市科技攻关计划资助项目(CSTC2006AB7055); 重庆大学研究生创新基金资助项目(200911A1B0080324)

作者简介: 王龙(1980), 男, 重庆大学博士研究生, 主要从事水处理理论与技术方向的研究。

高旭(通讯作者), 男, 重庆大学副教授, 博士研究生导师, (Tel) 023-65120768; (E-mail) ganxu@cqu.edu.cn

准》和《生活饮用水卫生标准》中明确要求控制的物质^[1]。

为有效控制水中的 PAEs 污染,不少学者从生物降解^[2]、高级氧化^[3]和吸附^[4]等方面进行了探索。其中,生物降解法降解菌不易得到,反应周期长,处理效果有限;高级氧化法对低浓度污染物降解速度较慢,成本较高,而且处理后的降解产物可能比母体物质具有更大的危害。目前生物降解和高级氧化方法都不能很好地应用于实际工程。吸附法作为一种简便、低能耗的固相分离技术,在水污染控制工程中的应用比较普遍。活性炭是最常用的吸附材料之一,也被用于 PAEs 污染物的去除^[5-6]。活性炭吸附饱和有机污染物后,需要使用化学溶剂洗脱^[7],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,具有层状晶体结构,其化学组成可以表示为 $[M^{II}_x M^{III}_y (OH)_z]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, 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^[8]、有机污染物^[9]及磷、氟等阴离子^[10-11] 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较高,但水滑石类材料热稳定性好^[12],吸附饱和后可高温再生^[13],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。试验研究水滑石对水中痕量 PAEs 的吸附,以期了解其吸附性能和应用条件。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

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),分析纯,购于国药集团上海化学试剂公司; PAEs 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 LG-20A 高效液相色谱仪 (日本岛津公司); Nicolet AVATAR 370 FT-IR 傅立叶变换红外吸收光谱仪 (美国 Nicolet 公司); Rigaku D/MAX 2200PC 型 X 射线衍射仪 (日本理学电机); DSC 141 差示扫描量热仪 (法国 SETARAM 公司)。

试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 Mg/Al 水滑石制备与表征

液相共沉淀法制备 Mg/Al 水滑石:取 0.20 mol $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 0.05 mol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 加入一定量去离子水配成混合溶液 1,再取 0.50 mol NaOH 和 0.15 mol Na_2CO_3 溶于适量去离子水制成溶液 2,然后将两种混合溶液分别滴加到一定量的去离子水中,保持 1 drop/s 的滴加速度,恒温 40 °C,强烈搅拌,保持 pH 值在 9 ~ 10 之间,滴加完毕后继续搅拌 1 h,于 60 °C 陈化 12 h,抽滤后洗涤至中性,100 °C 烘干、研磨,过 200 目筛,在室温下置于干燥器中备用。采用 X 射线衍射 (XRD) 和热分析方法 (TG/DTA) 对制备样品进行结构表征。

1.2.2 静态吸附试验

采用新制 Milli-Q water 配制 PAEs 溶液,在 250 mL 锥形瓶中各加入一定量的水滑石和 100 mL PAEs 溶液 (参照我国水体中 PAEs 浓度水平^[14]),拟定本试验中 DMP、DEHP 和 DnOP 初始浓度均为 50 $\mu g/L$,一定温度下在恒温震荡箱中以 180 r/min 的速度振荡 24 h,吸附液用 0.45 μm 孔径滤膜过滤,参考 USEPA 3510c^[15] 方法,滤液用二氯甲烷液液萃取浓缩,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。

1.2.3 PAEs 分析检测

PAEs 采用 HPLC 分析检测,测试条件为:色谱柱 Diamonsil C18 (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 1.0 mL/min。

1.2.4 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校正,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%;吸附试验中,以试验用水作为空白样品,按吸附试验过程操作,每批样品分析一个空白样,要求空白样中的目标物质低于检出限。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 为制备样品的 XRD 检测结果,图中所有 XRD 峰均为 Mg/Al 水滑石峰,在 2θ 为 11.668°, 23.488° 和 34.551° 处有 3 个衍射强度相对较大、峰

型较尖锐的特征衍射峰, 分别归属于 003, 006 和 012 衍射^[16], 说明制备样品晶相单一、结构完整。

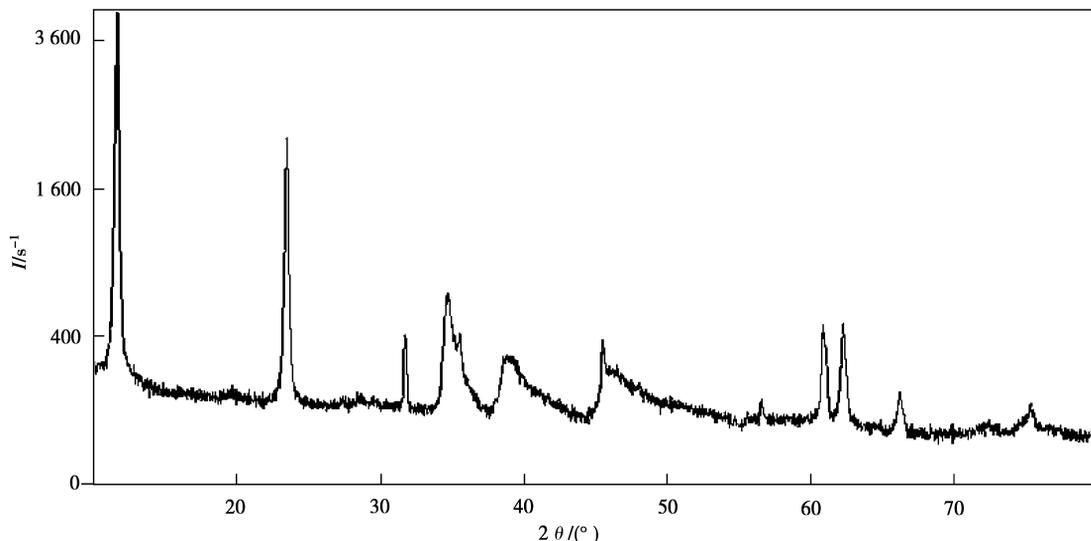


图 1 制备样品的 XRD 谱图

制备样品的 TG 和 DTA 曲线如图 2, 在 200 ~ 260 °C, DTA 曲线出现一吸热峰, 对应 TG 曲线中样品失重达 15%, 这一吸热峰对应于物理吸附水和层间水的脱去; 在 400 ~ 500 °C 范围内, 样品失重约 8%, DTA 曲线出现一较小吸收峰, 这一吸热峰对应于水滑石层板羟基的脱除。

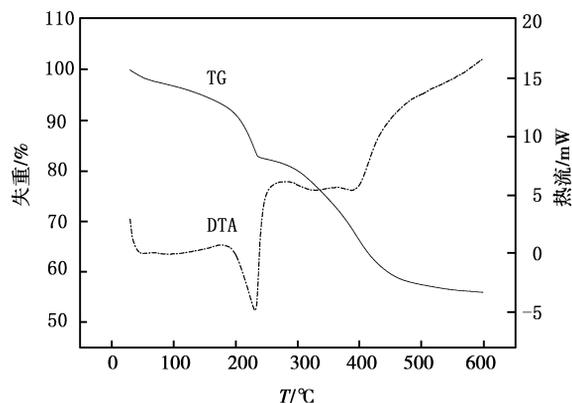


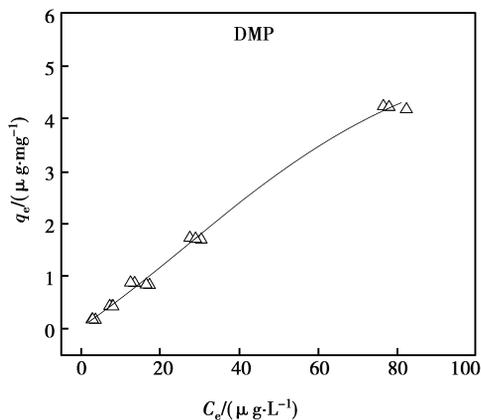
图 2 制备样品的 TG 和 DTA 曲线

2.2 吸附等温线

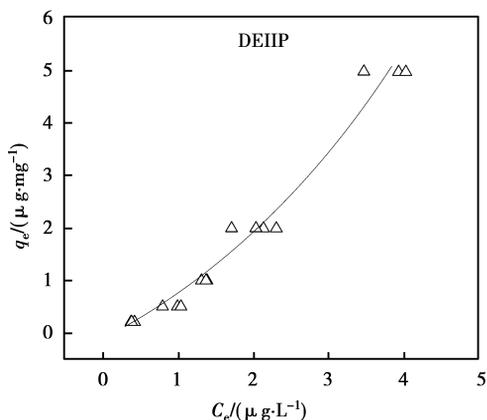
室温条件下, pH 为 6.36 (实验室制得纯水的 pH 值) 时, Mg/Al 水滑石对 DMP、DEHP 和 DnOP 的吸附等温线如图 3 所示。将实验数据分别按 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式拟合, 结果显示, 吸附行为同时符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程, 从等温吸附情况可知 Mg/Al 水滑石对 DMP、DEHP 和 DnOP 的吸附机制主要为表面物理吸附, DMP 的等温吸附曲线更符合描述单分子层吸附的 Langmuir 型吸附方程, 而 DEHP 和 DnOP 的吸附等温线更符合经验式的 Freundlich 方程, 3 种 PAEs 的饱和吸附容量分别达 23.148 1, 3.933 9 和 8.920 6 μg/mg (表 1)。

表 1 PAEs 在 Mg/Al 水滑石上的吸附等温线数据拟合

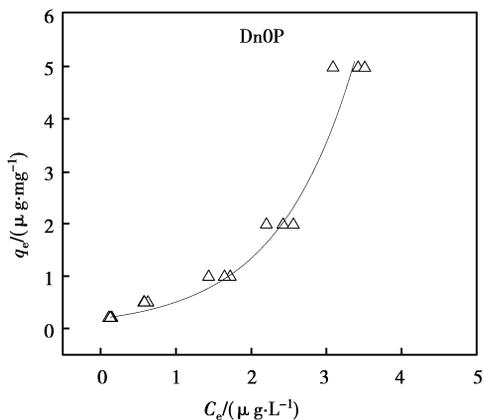
	Langmuir 方程				Freundlich 方程			
	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	K_L	$q_m / (\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$	N	K_F	R^2
DMP	$\frac{1}{q_e} = \frac{17.6600}{C_e} + 0.0432$	0.0024	23.1481	0.9998	$\ln q_e = 0.8742 \ln C_e - 2.6553$	1.1439	0.0703	0.9788
DEHP	$\frac{1}{q_e} = \frac{1.3428}{C_e} + 0.2542$	0.1893	3.9339	0.9666	$\ln q_e = 1.0968 \ln C_e - 0.3065$	0.9117	0.7360	0.9680
DnOP	$\frac{1}{q_e} = \frac{0.8861}{C_e} + 0.1121$	0.1265	8.9206	0.9468	$\ln q_e = 0.9924 \ln C_e + 0.0154$	1.0077	1.0155	0.9603



(a) DMP等温吸附曲线



(b) DEHP等温吸附曲线



(c) DnOP等温吸附曲线

图3 PAEs在Mg/Al水滑石上的等温吸附曲线

2.3 吸附时间对去除率的影响

图4是室温条件下, pH为6.36, 3种PAEs初始浓度均为50 μg/L时, 不同吸附时间Mg/Al水滑石对DMP、DEHP和DnOP的去除情况。3种PAEs的去除率均在开始阶段快速上升, 然后逐渐

减缓, DMP、DEHP、DnOP分别在600, 200, 200 min基本达到吸附平衡。

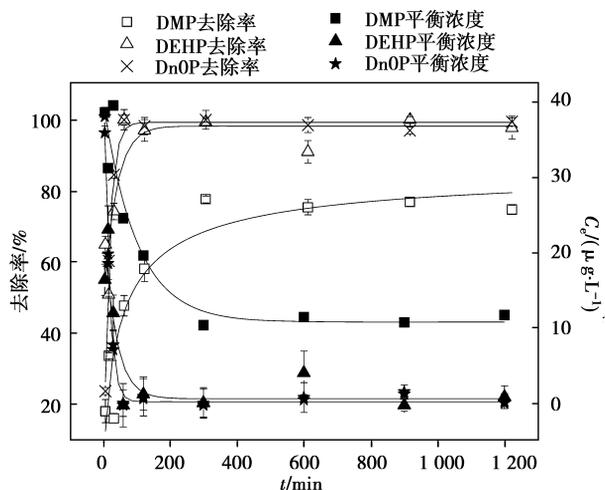


图4 吸附时间对PAEs去除率的影响

2.4 pH对吸附效果的影响

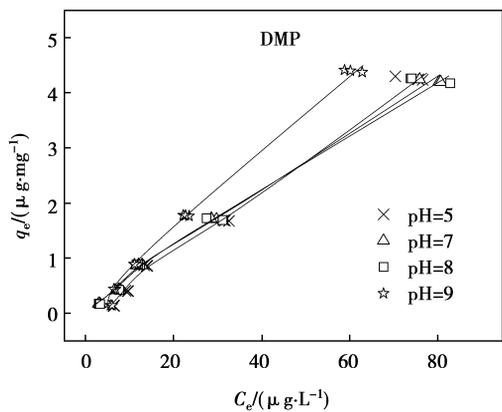
室温条件下, 不同pH值水溶液中Mg/Al水滑石对DMP、DEHP和DnOP的吸附结果如图5。结果表明, 吸附液中PAEs的剩余浓度随着pH值偏离中性程度的增加而减少, 可能是由于pH值偏离中性时, PAEs发生水解而使水体中剩余PAEs减少。其中DMP和DnOP比DEHP的变化幅度更大。

2.5 温度对吸附效果的影响

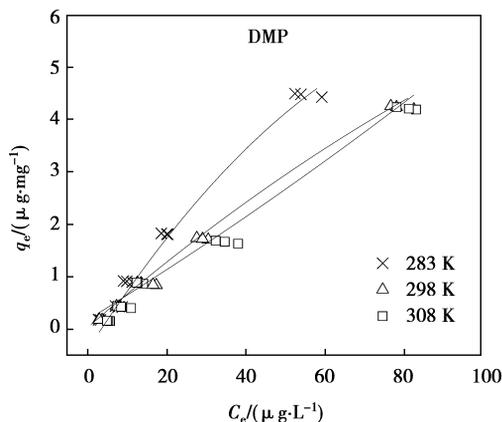
图6是pH为6.36时, 不同温度条件下Mg/Al水滑石对DMP、DEHP和DnOP的吸附结果。总体来说, 3种PAEs在Mg/Al水滑石上的吸附均随着温度的上升而减少, 低温有利于吸附, 说明PAEs在Mg/Al水滑石上的吸附是放热行为。其中, DMP和DEHP的吸附受温度影响较大, DnOP的吸附受温度影响不明显。

2.6 离子强度对吸附效果的影响

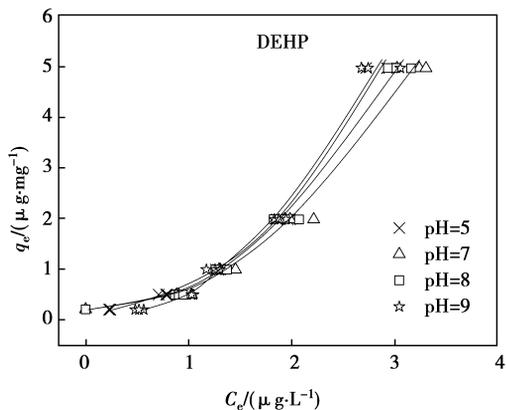
图7是在室温条件下, pH为6.36, 3种PAEs初始浓度均为50 μg/L时, 不同离子强度的水溶液中, Mg/Al水滑石对DMP、DEHP和DnOP的吸附量变化情况。结果显示, DMP在Mg/Al水滑石上的吸附量随着离子强度的增大而减少, 高离子强度环境不利于DMP的吸附; DEHP和DnOP的吸附受离子强度影响不明显。PAEs是具有弱极性的酯类化合物, 根据盐溶效应, 在弱电解质溶液中添加强电解质NaCl后, 由于溶液中离子总浓度增大, 离子间相互牵制作用增强, 增加了PAEs的解离程度, 从而使溶液中PAEs溶解度增大, 被吸附量减少。



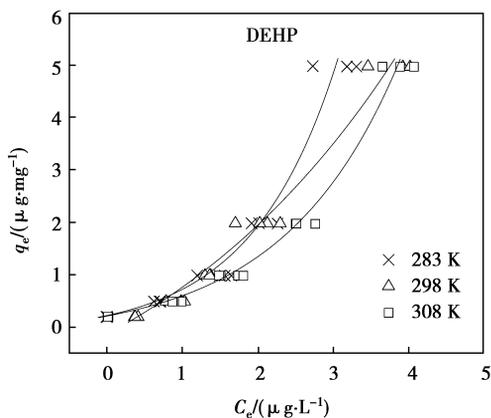
(a) pH对DUP吸附的影响



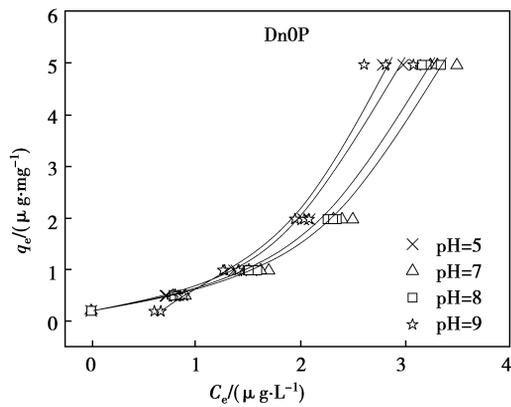
(a) 温度对DUP吸附的影响



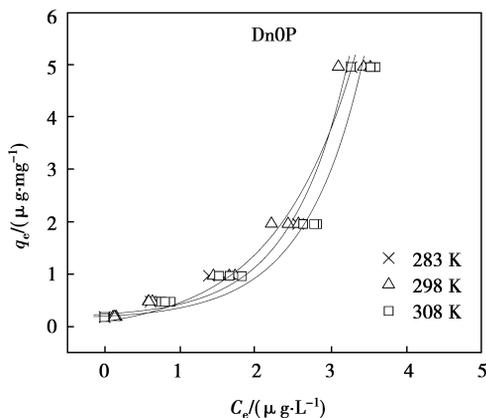
(b) pH对DEHP吸附的影响



(b) 温度对DEHP吸附的影响



(c) pH对DnOP吸附的影响



(c) 温度对DnOP吸附的影响

图 5 pH 对 PAEs 吸附的影响

图 6 温度对 PAEs 吸附的影响

与 DEHP 和 DnOP 相比, DMP 的溶解度较高, 因此受离子强度变化的影响较明显。

3 结论

1) 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, Langmuir 方程可以更好地描述 DMP 的等温吸附曲线, 而 DEHP 和 DnOP 的吸附等温线更符合 Freundlich 方程, 3 种 PAEs 的饱和吸附容量分别达

23.148 1、3.933 9 和 8.920 6 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 。

2) 3 种 PAEs 的去除率均在开始阶段快速上升, 然后逐渐减缓, DMP、DEHP、DnOP 分别在 600、200、200 min 基本达到吸附平衡。

3) 吸附液中 PAEs 的剩余浓度随着 pH 值偏离中性程度的增加而减少。其中 DMP 和 DnOP 比 DEHP 的变化幅度更大。

4) 总体来说, 3 种 PAEs 在 Mg/Al 水滑石上的

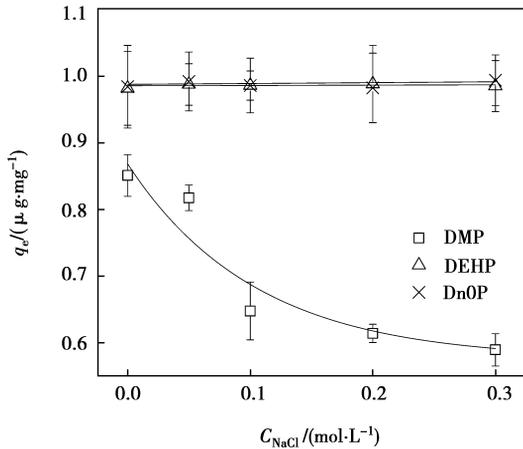


图 7 离子强度对 PAEs 吸附的影响

吸附均随着温度的上升而减少,低温有利于吸附。其中, DMP 和 DEHP 的吸附受温度影响较大, DnOP 的吸附受温度影响不明显。

5) DMP 在 Mg/Al 水滑石上的吸附量随着离子强度的增大而减少,高离子强度环境不利于 DMP 的吸附; DEHP 和 DnOP 的吸附受离子强度影响不明显。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部. GB 5749—2006, 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [2] SHAILAJA S, RAMAKRISHNA M, VENKATA MOHAN S, et al. Biodegradation of di-n-butyl phthalate (DnBP) in bioaugmented bioslurry phase reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(8): 1561-1566.
- [3] XU B, GAO N Y, CHENG H F, et al. Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV/H₂O₂ process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2/3): 954-959.
- [4] ZHANG W M, XU Z W N, PAN B C, et al. Equilibrium and heat of adsorption of diethyl phthalate on heterogeneous adsorbents [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 325(1): 41-47.
- [5] 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[J]. *水处理技术*, 2009, 35(3): 57-61.
GAO XU, LIU YU-FEI, GUO JIN-SONG, et al. Absorption performance of phthalate esters in drinking water with activated carbon and zeolite [J]. *Technology of Water Treatment*, 2009, 35(3): 57-61.
- [6] VENKATA M S, SHAILAJA S, RAMA KRISHNA M. Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: a kinetic study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(3): 278-282.
- [7] OKAWA K, SUZUKI K, TAKESHITA T, et al. Regeneration of granular activated carbon with adsorbed trichloroethylene using wet peroxide oxidation [J]. *Water Research*, 2007, 41(5): 1045-1051.
- [8] 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 [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 62(2): 330-336.
- [9] VREYSEN S, MAES A. Adsorption mechanism of humic and fulvic acid onto Mg/Al layered double hydroxides [J]. *Applied Clay Science*, 2008, 38(3/4): 237-249.
- [10] CHITRAKAR R, TEZUKA S, SONODA A, et al. Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 297(2): 426-433.
- [11] 范杰, 许昭怡, 郑寿荣, 等. Mg-Al 型水滑石对水溶液中 F⁻ 的吸附[J]. *环境化学*, 2006, 25(4): 425-428.
FAN JIE, XU ZHAO-YI, ZHENG SHOU-RONG, et al. Adsorption of fluoride from aqueous solution by Mg-Al hydrotalcite [J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(4): 425-428.
- [12] IGLESIAS A H, FERREIRA O P, GOUVEIA D X, et al. Structural and thermal properties of Co-Cu-Fe hydrotalcite-like compounds [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(1): 142-152.
- [13] ORTHMAN J, ZHU H Y, LU G Q. Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2003, 31(1): 53-59.
- [14] 王侠. 三峡库区城市给水厂典型有毒有害有机物分布研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- [15] Method 3510C. Separatory Funnel Liquid-liquid Extraction [S/OL]. US: USEPA, 1996. [2009-10-10]. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3510c.pdf>.
- [16] CHEN Y Z, HWANG C M, LIAW C W. One-step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone with calcined Mg/Al hydrotalcite-supported palladium or nickel catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 169(2): 207-214.

(编辑 赵静)