

运用两阶段吸附模型探讨 SDBS 的吸附-解吸过程及其机理*

袁平夫¹ 廖柏寒^{1†} 曾清如¹ 卢明² 张永¹ 曾敏¹

(1 湖南农业大学资源环境学院,长沙 410128)

(2 湖南农业大学农学院,长沙 410128)

ADSORPTION AND DESORPTION PROCESSES OF SDBS AND THEIR MECHANISM BY USING TWO-STEP ADSORPTION MODEL

Yuan Pingfu¹ Liao Bohan¹ Zeng Qingru¹ Lu Ming² Zhang Yong¹ Zeng Min¹

(1 College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

(2 Agronomy College, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

关键词 表面活性剂;SDBS(十二烷基苯磺酸钠);两阶段吸附模型;土壤;吸附;解吸

中图分类号 X131.3

文献标识码 A

表面活性剂是一种重要的精细化工品,素有“工业味精”之称,具有起泡、洗涤、增溶等作用,广泛应用于工业、农业、环保等领域。据统计,全球表面活性剂的使用量自1992年以来一直以3%的年增长率增长,预测到2050年可增长到 $1.2 \times 10^8 \text{ t a}^{-1}$,而且主要增长份额在亚洲,尤其在中国^[1]。十二烷基苯磺酸钠(Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate,简称SDBS),是生产量最大的表面活性剂之一。

表面活性剂在环境污染治理中的应用非常广泛,常用来修复被疏水性有机物污染的土壤和地下水^[2,3]。修复效果很大程度上取决于表面活性剂与土壤对污染物的竞争和溶剂(水)与土壤对表面活性剂的竞争。其中有多少表面活性剂会被土壤吸附,吸附后的表面活性剂有多少能够被解吸下来,吸附在土壤中的表面活性剂是否会造成二次污染等,都是修复技术中必须要考虑的,这一系列问题已经引起了学者们的关注。同时表面活性剂的大量使用导致了严重的环境问题,包括抑制微生物的活性^[4],影响农作物的生长^[5],加快水体富营养化速度^[6]等。表面活性剂在土壤中的吸附解吸行为直接影响其对

环境的危害程度。

因此研究表面活性剂在土壤中的吸附解吸行为及其作用机理对于表面活性剂的合理使用具有重要意义。目前国内对土壤吸附表面活性剂的研究还很少,吸附机理尚未得到合理的解释,解吸行为尚未见过报道。本文结合湖南省广泛分布的2类土壤(红壤和水稻土)^[7],以大量使用的SDBS为对象,运用两阶段吸附模型从微观角度、分子水平探讨了其在土壤中的吸附-解吸过程及其机理,不仅为表面活性剂的合理使用提供了科学的依据,而且从理论上丰富了环境污染化学的内容。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用红壤采自湖南农业大学茶园基地,水稻土采自湖南农业大学水稻基地,成土母质为第四纪红壤。将采集后的土样自然风干,过2 mm筛,在121℃下高压灭菌。按文献^[8]测定其理化性质(表1)。SDBS为化学纯,由中国医药(集团)上海化学试

* 科技部中法先进研究计划项目(PRAE00-04)、湖南省教育厅重点科研项目(00A003)、湖南农业大学人才引进科研启动基金

† 通讯作者, E-mail: liao.bh@tom.com

作者简介:袁平夫(1979~),女,硕士研究生,主要从事环境污染化学及环境毒理学方面的研究

收稿日期:2004-06-21;收到修改稿日期:2004-09-20

剂公司提供,分子式为 $C_{18}H_{29}NaSO_3$ 。

表 1 供试土壤的理化性质

土壤类型	pH	CEC ($cmol\ kg^{-1}$)	有机质 ($g\ kg^{-1}$)	粘粒 ($<0.001mm$)(%)
红壤	4.33	10.30	23.3	22.10
水稻土	5.47	13.63	39.8	15.57

1.2 试验方法

1.2.1 吸附动力学和等温吸附试验 吸附动力学试验采用振荡平衡法,在一系列 100 ml 离心管中加入 5.00 g 土样和 50 ml 一定浓度的 SDBS 溶液,置于水浴恒温振荡器中,从溶液加入土壤后开始计时并恒温($25 \pm 2^\circ C$)振荡,分别振荡不同时间,取上清液离心 30 min ($3\ 000\ r\ min^{-1}$),过滤,测定滤液中 SDBS 的含量。同时设置空白试验和平行试验。等温吸附试验步骤同上,只是振荡时间为 4 h。

1.2.2 解吸动力学和连续等温解吸试验 解吸动力学试验采用振荡平衡法,将经等温吸附处理后的离心液全部倒去,加入 50 ml 蒸馏水进行解吸,从蒸馏水加入土壤后开始计时并恒温($25 \pm 2^\circ C$)振荡,分别振荡不同时间,取上清液离心 30 min ($3\ 000\ r\ min^{-1}$),过滤,测定滤液中 SDBS 的含量。连续等温解吸试验步骤同上,只是振荡时间为 4 h,并且重复 2 次,将 3 次的滤液混合,测定其中 SDBS 的含量。

1.3 测定方法

SDBS 用维多利亚兰 B 光度法测定^[9]。在明胶和硫酸介质中,维多利亚兰 B 与 SDBS 生成稳定的蓝色配合物,595nm 下有最大吸收峰。SDBS 含量在 $0 \sim 2.4\ mg\ mL^{-1}$ 时符合比尔定律。

2 结果与讨论

2.1 SDBS 的吸附-解吸动力学

试验结果表明,SDBS 在土壤达到吸附平衡和解吸平衡的速度很快。吸附量的增加主要集中在最初的 1 h 内,在最初的 30 min 内吸附量可达平衡吸附量的 60% 以上,在最初的 1 h 内吸附量可达平衡吸附量的 90% 以上,如图 1 所示。

与吸附过程相比,解吸过程中有滞后现象出现,达到解吸平衡的速度比达到吸附平衡的速度稍慢。在最初的 30 min 内解吸量只占平衡解吸量的 40% 左右,1.5 h 后才达到平衡解吸量的 90% 以上,如图

2 所示。这可能是因为 SDBS 与土壤形成了化学键,发生了化学吸附^[10,11],需要增加一定的时间和能量才有可能打破化学键,使被吸附的 SDBS 解吸下来。能量相同的条件下,解吸的时间必定会增加。因此 SDBS 在土壤中的吸附和解吸行为是不完全可逆的两个过程。本实验选择 4 h 作为吸附过程和解吸过程的平衡时间。

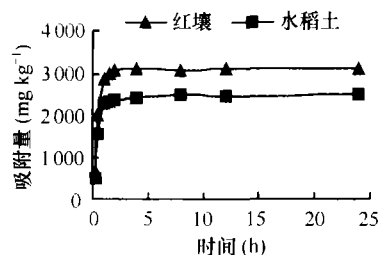


图 1 SDBS 的吸附动力学曲线

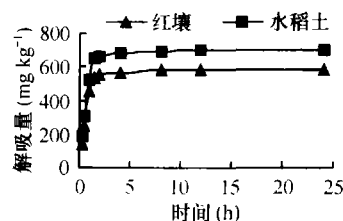


图 2 SDBS 的解吸动力学曲线

2.2 SDBS 的等温吸附过程

如图 3 所示,加入土壤的 SDBS 有 50% 以上被吸附,相同条件下红壤对 SDBS 的吸附量要大于水稻土的吸附量。为了进一步探讨其吸附机理,将试验数据用 Langmuir 模型、BET 模型、Freundlich 模型和两阶段吸附模型进行拟合,结果发现尽管两条等温吸附曲线的形状都和 Langmuir 模型所表示的相似,但用其拟合时相关性却很差,最大吸附量为负值,用 BET 模型拟合得到的相关系数也很小。显然 Langmuir 模型和 BET 模型都不适合描述 SDBS 的吸附规律。用 Freundlich 模型和两阶段吸附模型拟合时相关性很好,拟合结果如表 2 所示。

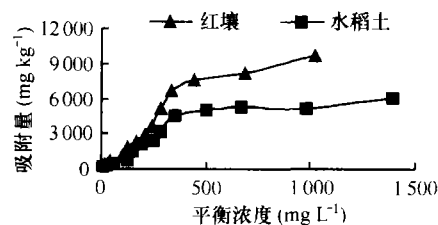
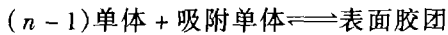
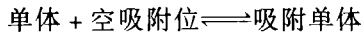


图 3 SDBS 的等温吸附曲线

表 2 各种等温吸附模型对 SDBS 吸附的拟合结果

模 型	公 式	红壤		水稻土	
		参数和相关系数 R ²		参数和相关系数 R ²	
Freundlich 模型	$\Gamma = K \times C_{eq}^n$	n	0.924 0	n	0.885 8
		K	2.140	K	1.559
		R ²	0.974 1	R ²	0.949 0
两阶段 吸附模型	$\Gamma = \frac{\Gamma_m k_1 C_{eq} (\frac{1}{n} + k_2 C_{eq}^{n-1})}{1 + C_{eq}^{n-1}}$	n	5.24	n	4.68
		k ₁	0.013 9	k ₁	0.009 5
		R ²	0.973 9	R ²	0.945 7

两阶段吸附模型认为随着吸附质的增加,吸附过程分为两个阶段^[12]。第一阶段为单体(分子)吸附即单个的吸附质分子与吸附剂发生吸附(在表观上表现为单分子层吸附);第二阶段为疏水缔合吸附即单体与吸附单体发生吸附(在表观上表现为多分子层吸附),并且有如下模式:



相应的平衡常数为 k₁ 和 k₂。n 为表面胶团的等当聚集数,表示一个表面胶团由 n 个单体聚集而成。n ≤ 1 时只能发生单体吸附;n > 1 时发生疏水缔合吸附。临界表面胶团浓度 SMC(能形成表面胶团的最低浓度)是第一阶段与第二阶段的分界点。平衡浓度在 SMC 以下只能发生单体吸附,平衡浓度在 SMC 以上才能发生疏水缔合吸附。通用等温吸附模型因 k₁、k₂、n 取值的不同而可以描述各种等温吸附曲线,并且可以计算出吸附过程中的特征数据。从表 3 可知,土壤吸附 SDBS 表观上为多分子层吸附。当平衡浓度 C_{eq} < 100 mg L⁻¹(红壤)或 C_{eq} < 130 mg L⁻¹(水稻土)时,只发生单体吸附;当 100 ≤ C_{eq} < 125 mg L⁻¹(红壤)或 130 ≤ C_{eq} < 140 mg L⁻¹(水稻土)时,既有单体吸附又有疏水缔合吸附。当 C_{eq} 约为 125 mg L⁻¹(红壤)或 C_{eq} 约为 140 mg L⁻¹(水稻土)时,单体吸附达到饱和,饱和和吸附量分别为 1886 和 1298 mg kg⁻¹。当 C_{eq} > 125 mg L⁻¹(红壤)或 C_{eq} > 140 mg L⁻¹(水稻土)时只有疏水缔合吸附。通用模型反映了吸附过程中 SDBS 的动态变化,因此吸附规律用通用模型描述更好。

表 3 SDBS 在吸附过程中的特征数据

土壤类型	SMC (mg L ⁻¹)	C ₀ (mg L ⁻¹)	Γ ₀ (mg kg ⁻¹)	Γ ₀ [*] (mg kg ⁻¹)	n
红壤	100	125	1 886	1 886	5.24
水稻土	130	140	1 298	1 298	4.68

1) SMC: 临界表面胶团浓度; 2) C₀: 平衡浓度; 3) Γ₀: 单体极限吸附量; 4) Γ₀^{*}: 理想空吸附位; 5) n: 表面胶团的等当聚集数

2.3 SDBS 的解吸特性

由图 4 可见,SDBS 的解吸量与吸附量呈显著正相关,直线关系式中的系数表示解吸的难易程度,系数越大,越容易解吸,显然相同条件下被水稻土吸附的 SDBS 比被红壤吸附的 SDBS 容易解吸。图 4 还表明被吸附后的 SDBS 不容易被解吸,尽管经过 3 次解吸,仍只有 50% 左右(与被吸附的 SDBS 相比)被解吸。这可能是因为现有的能量不足以打破已形成的化学键,SDBS 只能部分解吸下来。比较解吸量和吸附量的大小即可推测,SDBS 在土壤中主要发生化学吸附。

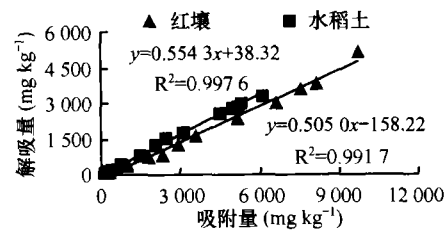


图 4 SDBS 的等温解吸曲线

2.4 SDBS 的吸附机理初探

吸附的发生取决土壤所能提供的空吸附位和土壤与 SDBS 之间总相互作用力的大小。SDBS 属强碱弱酸盐,其亲水基可电离而带负电荷。SDBS 单体吸附主要是通过其亲水基与土壤发生物理吸附和化学吸附,其中化学吸附是主要的。物理吸附主要是与土壤带正电荷的基团(如有机质上的 NH₃⁺、矿物表面的氧化物等)发生静电吸附^[13],但 SDBS 与土壤胶体之间的静电排斥作用会影响物理吸附作用的大小;化学吸附包括与土壤中的阴离子进行交换吸附^[10]或与配位体交换吸附^[11]或与土壤腐殖质的极性基团(如羟基和酚基)及矿物氧化物表面的羟基形成氢键而吸附。单体与吸附单体主要是通过疏水基相互作用形成缔合物而吸附。

红壤的吸附量大于水稻土的吸附量,其主要的

原因是红壤提供的空吸附位多(红壤提供的空吸附位为 1 886,水稻土提供的空吸附位为 1 298),而且红壤中的疏水缔合作用力要大于水稻土(红壤中的表面胶团等当聚集数 $n = 5.24$,水稻土中的表面胶团等当聚集数 $n = 4.68$)。

3 结 论

1) SDBS 在土壤达到吸附平衡和解吸平衡的速度非常快,分别在 1 h 和 1.5 h 内即可达到平衡吸附量和平衡解吸量的 90% 以上。

2) 加入土壤的 SDBS 有 50% 以上被吸附,相同条件下红壤对 SDBS 的吸附量要大于水稻土的吸附量。

3) 被吸附后的 SDBS 不容易被解吸,经过 3 次解吸后,仍只有 50% 左右(与被吸附的 SDBS 相比)被解吸。相同条件下被水稻土吸附的 SDBS 比被红壤吸附的 SDBS 容易解吸。解吸量和吸附量呈显著正相关。

4) 土壤吸附 SDBS 表观上为多分子层吸附,吸附规律可用 Freundlich 模型和两阶段吸附模型来描述。土壤吸附 SDBS 分两个阶段。第一阶段是单体与土壤发生物理吸附和化学吸附。第二阶段是单体与吸附单体发生疏水缔合吸附。

致 谢 本试验在湖南农业大学分析测试中心完成,在此致谢!

参 考 文 献

- [1] 程时远,李建荣. 表面活性剂发展趋势. 适用技术市场, 1999, (9): 2~3
- [2] 陈宝梁,朱利中,林斌,等. 阳离子表面活性剂增强固定土壤中的苯酚和对硝基苯酚. 土壤学报, 2004, 41(1): 148~151
- [3] 朱利中,冯少良. 混合表面活性剂对多环芳烃的增溶作用及机理. 环境科学学报, 2002, 22(6): 774~778
- [4] 潘兴根,韩永镜. LAS 对土壤环境理化性质和生物活性的影响. 环境科学, 2001, 22(1): 57~61
- [5] 黄士忠,陈国光,于德荣,等. 合成洗涤剂(LAS)对农作物影响的研究. 农业环境保护, 1994, 13(2): 58~62
- [6] 谢加林. 合成洗涤剂与水体的富营养化现象. 环境保护, 1998, 12(4): 29~31
- [7] 杨锋. 湖南土壤. 北京:中国农业出版社, 1989
- [8] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京:中国农业出版社, 1999
- [9] 关虹,张建军. 维多利亚兰 B 光度法测定水中阴离子表面活性剂. 太原工业大学学报, 1993, 24(4): 55~58
- [10] Beck A J, Johnston A E, Jones K. Movement of nonionic organic chemicals in agricultural soils. Environmental Science and Technology, 1993, 23(3): 219~248
- [11] Inoue K, Kaneko K, Yoshida M. Adsorption of dodecylbenzene sulfonates by soil colloids and influence of soil colloids on their degradation. Soil Science Plant Nutrition, 1978, 24(1): 91~102
- [12] 赵国玺,朱步瑶. 表面活性剂作用原理. 北京:中国轻工业出版社, 2003
- [13] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. eds. Environmental Organic Chemistry. New York: John Wiley & Son, Inc. 1993. 291~328