

高分子多孔小球 GDX 系列对水中 微量有机物富集作用的研究—— 吸附容量及吸附速度的测定

阎长泰 陆懋荪 高连存

(山东大学化学系)

摘 要

本文采用间歇法和可见及紫外分光光度法测定了GDX系列对苯胺、邻甲酚、苯甲酸、邻苯二甲酸二甲酯、亚甲基蓝的吸附速度和吸附容量。实验结果表明, GDX系列对五种芳香族化合物都有一定的吸附容量和吸附速度, 均可用作富集剂使用。GDX-102对苯胺的吸附容量为7.77mg/g, 表示吸收速度的 K' 值为136; 邻甲酚的吸附容量是17mg/g, $K'=134$; 苯甲酸的吸附容量是18.02mg/g, $K'=98$; 邻苯二甲酸二甲酯的吸附容量是37.28mg/g, $K'=103$; 亚甲基蓝的吸附容量是34.30mg/g, $K'=88.5$ 。其平均吸附容量为22.87mg/g, 平均 $K'=112$ 。所试验的六种GDX树脂(GDX 101, GDX 102, GDX-203, GDX 301, GDX 401, GDX-501)中, GDX-102的平均吸附容量较大, 平均吸附速度较快, 因此GDX-102作为富集剂比较合适。

文中还讨论了影响吸附容量和吸附速度的因素。在实验条件下, GDX系列吸附速度经验

公式的一般形式为 $\frac{1}{Q} = a + \frac{1}{Kt}$ 。

一、前 言

近几年来, 利用合成高分子吸附剂富集水中有机污染物获得较好的结果⁽¹⁻⁴⁾。Junk等人⁽⁵⁾以大网状树脂 Amberlite XAD-2 为富集剂进行了常量柱吸附法的基础研究, 测定了水中85种ppb级有机物的富集回收率, 平均为78%, 他们认为此法对多数有机物的测定是准确可靠的。文献中⁽⁵⁻¹²⁾对富集回收率及其影响因素的报道有许多互相矛盾的结果, 这些结果的阐述可能有赖于对吸附剂的吸附性能和吸附速度的研究。

国内采用GDX富集水中微量有机物的工作报道较少。郎佩珍等^(13,14)用柱吸附法和气相色谱法相结合测定了GDX系列对水中微量苯胺的吸附容量和柱泄漏曲线, 测定了回收率, 筛选出吸附性能较佳的GDX-401, GDX-502, GDX-301等。

考虑到GDX系列的比表面积、孔径和树脂表面的极性的不同, 于本项工作中选取较有代表性的六种树脂作为富集剂(表1)⁽¹⁵⁾, 选取可以代表有机化合物的一个侧面并有方便的测试手段的五种化合物为被富集溶质(表2)⁽¹⁶⁾, 采用间歇法和紫外分光光度法对GDX系列部分类型的树脂的吸附容量和吸附速度进行了探讨

表 1 GDX 系列的物化性质

型 号	表 观 密 度 (g/ml)	比 表 面* (M ² /g)	极 性	平 均 孔 径 Å
GDX-101	0.28	482.2	非	90
GDX-102	0.20	540.5	非	
GDX-203	0.09	384.7	非	
GDX-301	0.24	486.9	弱	
GDX-401	0.21	323.7	中	
GDX-501	0.33	175	中强	
Amberlite XAD-2		300	非	

* 中国科学院化学研究所测定值(GDX系列)

二、实 验 部 分

1. 仪器、试剂

仪器：

- 1) 751G型分光光度计, 上海分析仪器厂;
- 2) 恒温机械振荡器, 振幅 8 厘米, 90次/分, 带石棉保温套;
- 3) 超级恒温槽, U8型, 西德;
- 4) 电动离心机, 0—4000转/分;
- 5) 氮气钢瓶, 氮气纯度 99.9%;
- 6) 玻璃器皿, 处理方法按文献^[6];

试剂：

- 1) 苯胺: A. R.; 上海试剂三厂, 经蒸馏精制, 沸点 184°C;
- 2) 邻苯二甲酸二甲酯: C. P., 上海新中化学厂, 经减压蒸馏精制, 10毫米汞柱时沸点 145°C;
- 3) 亚甲基兰: C. P., 上海新中化学厂, 经水溶, 过滤, 水浴蒸干精制, 以除去水不溶物;
- 4) 以下试剂均为色谱纯或 A. R. 级:
邻甲酚、苯甲酸、丙酮、甲醇、乙腈、乙醚、盐酸、氢氧化钾、氯化钠。
- 5) 富集剂:
GDX-101(批号800100), GDX-102(批号800319), GDX-203(批号720616), GDX-301(批号800414), GDX-401(批号800427), GDX-501(批号750307), 均为80—100目, 天津化学试剂二厂, 放在干燥器中保存;
- 6) Amberlite XAD-2, 40—60目, 美国 Rohm & Haas 化学公司, 放在干燥器中保存。

2. 吸收曲线的测定

用蒸馏水配制苯胺、邻甲酚、苯甲酸、邻苯二甲酸二甲酯和亚甲基兰工作溶液, 以含

0.2M氯化钠的蒸馏水为测试空白,使用光径为5毫米的石英皿,在751型分光光度计上改变波长测定消光度,同时测定经过净化处理的GDX浸泡树脂水的消光度.选取样品消光度较大、浸泡树脂水消光度较小时的波长为最佳波长,结果见图1.

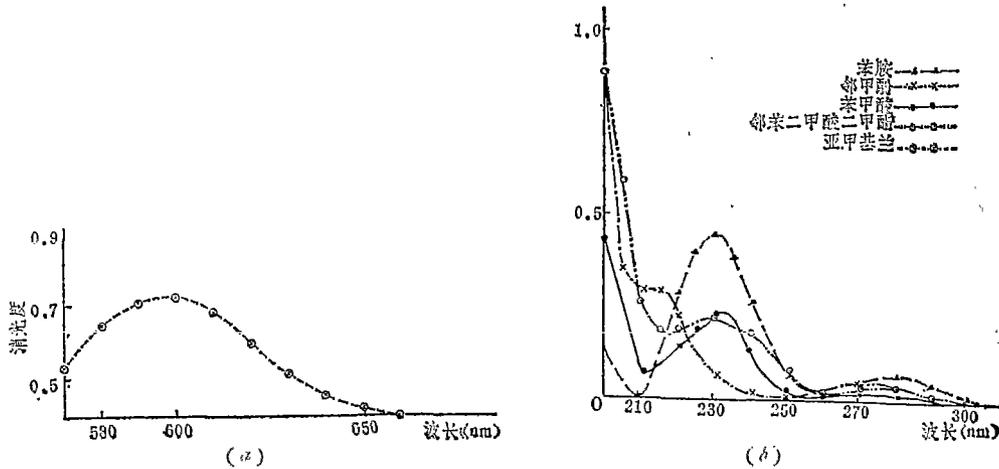


图1 吸收曲线

3. 工作曲线的测定

用蒸馏水配制含0.2M氯化钠的浓度分别为1、2、5、10、15、20、25、30、40、50ppm的苯胺、邻甲酚、苯甲酸、邻苯二甲酸二甲酯和亚甲基兰工作溶液,用时由贮备液新配(贮备液放冰箱中保存).按选定的最佳条件,用751G型分光光度计分别测定每一种浓度(单位:ppm)作图,得到工作曲线,见图2.

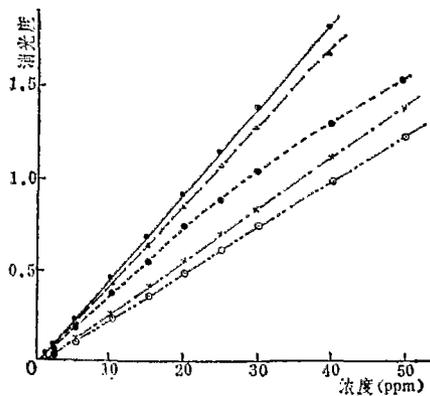


图2 工作曲线(a)

(苯胺▲; 邻甲酚×; 苯甲酸●; 邻苯二甲酸二甲酯○; 亚甲基兰○.)

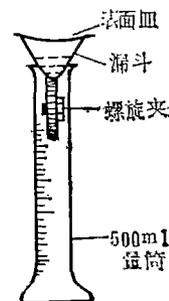


图3 树脂净化装置

GDX-301浸泡树脂水在所选用的测定条件下的消光度一般小于0.005,其它五种GD X-树脂水的消光度也较小,在实验误差范围内可以忽略.浓度为20ppm的试液在24小时内消光度变化不小(苯胺,邻甲酚在氮气保护下消光度增加小于0.9%,苯甲酸、邻苯二甲酸二甲酯和亚甲基兰的消光度基本不变),所以在24小时内测定时该项影响未做校正.

4. 吸附容量和吸附速度曲线的测定

用超级恒温槽控制振荡器温度为 $15 \pm 2^\circ\text{C}$ ，试液起始浓度均为 20ppm，含有 $0.2M$ 氯化钠。在分析天平上准确称取富集剂约 100 毫克，仔细转移到定量滤纸上（净化装置见图 3），依次用 10 毫升甲醇、乙腈、乙醚浸泡半小时，使树脂表面经处理后能被水充分湿润，这对有机溶质由水相转移到树脂表面的快速传质过程很重要⁽¹⁷⁾。净化处理后的树脂保存于甲醇中，使用前用 100 毫升蒸馏水分数次洗涤树脂至无甲醇为止⁽¹⁸⁾。用蒸馏水将滤纸上净化树脂定量地转移至 100 毫升带塞量筒中，准确计量体积，扣除 100 毫克干树脂在湿状态时占有的体积即为水量，然后再用一定量的蒸馏水将量筒中的树脂和水一起转入 500 毫升带塞锥形瓶中，加入 2.34 克分析纯氯化钠溶解后加入适量的样品贮备液，使试液最后浓度为 20ppm，体积 200 毫升，含 $0.2M$ 氯化钠。对苯甲酸和邻甲酚，还需预先加入 1 毫升浓盐酸使 $\text{pH}=1$ ，将苯胺调至 $\text{pH}=10$ ，邻苯二甲酸二甲酯和亚甲基兰不需调 pH ⁽¹⁹⁾。因苯胺和邻甲酚在所调 pH 时容易被空气氧化，试液需用氮气保护。

塞好锥形瓶，用振荡器振荡。第一个小时内每隔 15 分钟取样一次，第二个小时每隔半小时取样一次，然后于 3、5、8、22、24 小时各取样一次，每次取样前 10 分钟停止振荡，用手摇动锥形瓶使瓶壁粘附的树脂颗粒冲入试液内，静止澄清后用滴管吸取上层清液 5 毫升放入 10 毫升刻度离心管中，经电动离心机（1500 转/分）离心 2 分钟，以浸泡树脂水为空白按选用的测定条件以 751G 型分光光度计测量消光度。由消光度值从工作曲线上查出对应的试液浓度，按下式计算每次取样时树脂的吸附量（用每克干树脂吸附溶质的毫克数表示）⁽²⁰⁾：

$$\text{吸附量 } Q_t = \left\{ 4 - \left(0.005 \sum C_n + (0.2 - 0.005n) C_n \right) \right\} \frac{1000}{\text{干树脂重(毫克)}}$$

$C_1, C_2 \dots C_n$ 为第一次至第 n 次取样的试液浓度，单位用 ppm 表示。

取三个平行试验的平均值表示吸附量。误差用相对标准偏差（变动系数）表示，计算公式如下：

$$\text{变动系数} = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} / \bar{X}$$

本实验中 $N=3$ ， \bar{X} 是三个平行实验的平均值。

以 24 小时的吸附量做为饱和吸附量 (Q_∞)，将某一时刻的平衡吸附量 (Q_t) 按下式换算成吸附分数：

$$\text{吸附分数} = Q_t / Q_\infty$$

以吸附分数对时间的平方根作图，画出吸附速度曲线，其一例见图 4 所示。由图可见，

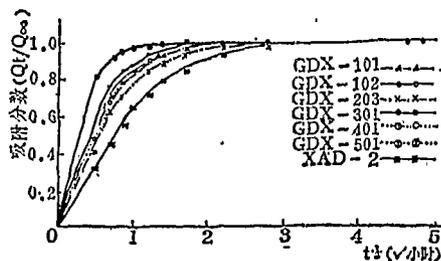


图 4 苯胺吸附速度曲线

振荡24小时后基本上可达到饱和吸附平衡。

GDX 系列吸附剂对不同化合物的吸附速度和吸附容量的差异也进行了实验, 其一例如图 5 所示。在实验条件下 GDX 系列对各化合物的吸附容量列于表 2。用同法测定了 Amberlite XAD-2 的吸附容量和吸附速度, 见表 2 和图 5 (b)。

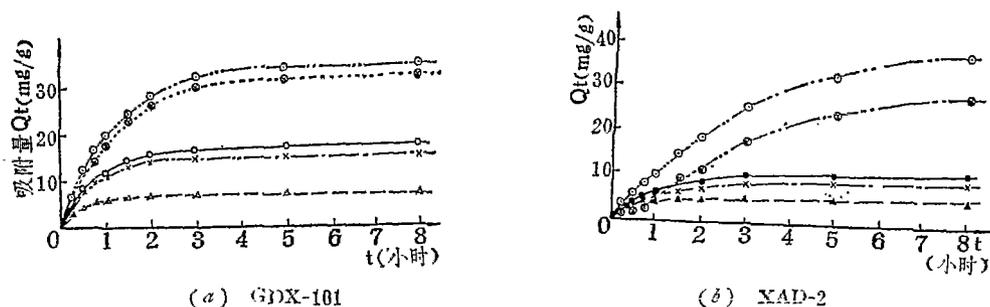


图 5 吸附速度曲线

(苯胺▲; 邻甲酚×; 苯甲酸●; 邻苯二甲酸二甲酯⊙; 亚甲基兰⊙)

表 2 不同型号吸附剂的吸附容量

化 合 物 \ 吸 附 剂		GDX-101	GDX-102	GDX-203	GDX-301	GDX-401	GDX-501	XAD-2
苯 胺	吸附容量 (毫克/克)	7.19	7.77	7.25	7.10	7.91	6.17	5.51
	变动系数 (%)	1.4	2.0	2.5	1.5	2.2	0.2	5.3
邻 甲 酚	吸附容量 (mg/g)	15.34	17	13.06	13.92	19.95	13.22	10.30
	变动系数 (%)	1.5	0.7	0.8	2.0	1.2	2.4	3.5
苯 甲 酸	吸附容量 (mg/g)	17.62	18.02	15.04	16.30	19.81	10.28	12.31
	变动系数 (%)	0.4	0.5	0.1	0.7	0.7	1.8	0.7
邻 苯 二 甲 酸 二 甲 酯	吸附容量 (mg/g)	35.90	37.28	33.70	36.41	33.91	23.58	39.68
	变动系数 (%)	0.8	0.3	0.8	0.3	1.7	0.6	0.5
亚 甲 基 兰	吸附容量 (mg/g)	33.11	34.30	28.22	32.33	26.29	12.42	30.36
	变动系数 (%)	0.5	0.02	0.3	0.5	2.0	2.2	0.3
平均吸附容量 (毫克/克)		21.82	22.87	19.45	21.21	21.57	13.13	19.63
单位比表面积吸附量 (mg/g·M ²)			0.0423		0.0436	0.0666	0.0759	

结 果 与 讨 论

表 2 和表 3 表明, 国产高分子多孔小球 GDX 系列对于富集水中微量有机物都有一定的吸附容量和吸附速度, 其中平均吸附容量较大和平均吸附速度较快的是 GDX-102。吸附容量大, 可以允许处理较大体积的水样, 有利于提高分析测定的灵敏度。在实际应用中为了缩短富集时间, 强化富集过程, 总是希望选用的富集剂有快的吸附速度, 所以吸附速度应做为选择富集剂的一个重要参数。依照实验结果以 GDX-102 做为富集剂较为适宜。

1. 影响吸附容量的因素

(1) 吸附容量的大小可能与树脂的表面极性、比表面积以及孔径大小和分布有关。

在实验用的六种 GDX 树脂中, GDX-102 的比表面积最大, 为 $540.5 \text{米}^2/\text{克}$, 可以提供较多的吸附位置, 所以吸附容量较大, 平均 $22.87 \text{毫克}/\text{克}$; 而 GDX-501 比表面积最小, 只有 $175 \text{米}^2/\text{克}$, 吸附容量也特别小, 平均 $13.13 \text{毫克}/\text{克}$ 。几种 GDX 树脂对亚甲基兰的吸附容量的顺序与其比表面积是相平行的。但是随着树脂极性的增强, 单位比表面积吸附的溶质量有所增加(见表 2)。

(2) 化合物的物化性质对吸附容量的影响(见表 2)。

每一种 GDX 树脂对苯胺、邻甲酚、苯甲酸、邻苯二甲酸二甲酯和亚甲基兰的吸附容量表现出较大的差异。化合物的摩尔溶解度数据存在如下顺序: 邻苯二甲酸二甲酯 < 苯甲酸 < 邻甲酚 < 苯胺; 对同一种树脂, 实验得到的吸附容量大小的一般顺序为: 邻苯二甲酸二甲酯 > 苯甲酸 > 邻甲酚 > 苯胺。可见在吸附容量与化合物的溶解度之间大体存在着反比关系, 这与文献^[10]的结论相符。

上述关系表明水溶液中有机溶质与溶剂的相互作用对树脂吸附量有重要影响。这是因为有机溶质有憎水效应。当非极性有机分子的周围包围着极性水分子时, 由于极性水分子的定向作用, 水分子将力求达到更加有序的排列, 这种倾向叫做“冰山形成”(Iceberg formation)。当有机分子从水溶液中被吸附到树脂表面时就发生“冰山”崩溃, 正是这种内在的驱动力迫使有机溶质从水中除去而被树脂表面所吸附, 当然, 化合物的许多性质, 如极性大小、分子量、化学结构和官能团类型等因素也会影响溶解度, 因而影响到吸附容量。

2. 影响吸附速度的因素

(1) 图 4 显示出六种 GDX 树脂的吸附速度曲线, 形状类似。在吸附开始一个阶段(大约半小时之内), 吸附量或吸附分数与时间的平方根值大体成一直线。根据费克(Fick)扩散定律, 在 dt 时间内扩散到某一平面的分子数 dN 与表面附近扩散层中的浓度梯度成正比:

$$\frac{dN}{dt} \propto \frac{C^N - C^s}{\delta} \quad (1)$$

其中 δ 是扩散层厚度, 对线性扩散,

$$\delta = \sqrt{\pi Dt} \quad (2)$$

合并(1)式与(2)式, 加上比例系数 k , 得到:

$$dN = k \frac{1}{\sqrt{t}} dt \quad (3)$$

$$\int_0^N dN = k \int_0^t \frac{1}{\sqrt{t}} dt$$

$$N = k' \sqrt{t} \quad (4)$$

(4) 式表明在 $t=0 \rightarrow t$ 时间内扩散至表面的分子总数 N 与 \sqrt{t} 成正比。

显然, 在这个阶段中, 水相中的有机溶质在树脂颗粒内的扩散是速度控制步骤, 与文献⁽²⁰⁾的报导一致。

(2) 固体表面从很稀的水溶液中吸附的动力学图景与气体的吸附相似, 根据图 5 曲线的形状(都是较好的双曲型)和实验数据, 用回归分析中的“最小二乘法”原理可以导出在实验条件下 GDX 系列吸附速度经验公式的一般形式为 $\frac{1}{Q_t} = a + b \frac{1}{t}$ 。其中 Q_t 是 t 时刻的吸附量(毫克/克), t 是时间(小时), a, b 是经验常数, 与温度、吸附剂和吸附质的性质有关。 a 的物理意义是当 $t \rightarrow \infty$ 时吸附量的倒数, 即饱和吸附量的倒数。令 $K = \frac{1}{b}$, 则 K 是一个与吸附速度有关的常数, K 愈大, 平均吸附速度愈快。

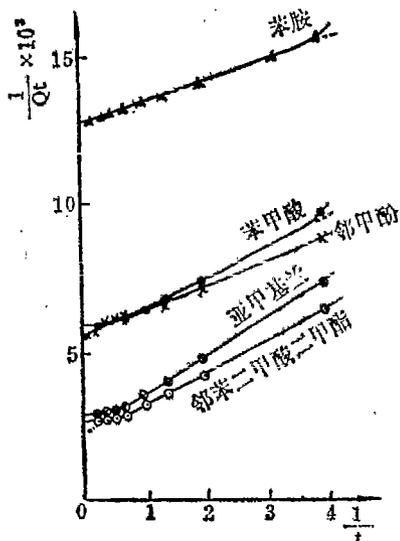


图 6 GDX-102 的吸附速度曲线
(用经验公式处理)

显然, $\frac{1}{Q_t}$ 与 $\frac{1}{t}$ 呈线性关系, 其截距为 a , 斜率为 b 。

将 GDX-102 的吸附速度曲线按上式处理后得到图 6。图中 $\frac{1}{Q_t}$ 与 $\frac{1}{t}$ 间存在较好的线性关系, 表明在实验条件下, 上述经验公式可以用来描述 GDX 系列的吸附动力学行为。

将图 5 中其它吸附速度曲线亦按最小二乘法处理后, 得到常数 K 的数值列于表 3。由表可见, GDX-102 的平均 K 值最大, 为 112, 即在实验条件下 GDX-102 的平均吸附速度最快。这可能主要由于 GDX-102 的孔径适中, 有效比表面积较大。GDX-501 表面积很小, 所以吸附速度较慢 ($K=23.5$)。同时表面极性较大的 GDX-301 和 GDX-401 表现出较快的吸附速度(平均 K 值分别为 46.7 和 37.5)。

表 3 不同型号 GDX 树脂的 K 值

吸 附 剂	化 合 物	苯 胺	邻 甲 酚	苯 甲 酸	邻 苯 二 甲 酯	亚 甲 基 兰	平 均
GDX 101		19.9	25.7	29.7	32.7	32.8	28.2
GDX-102		136	134	98.0	103	88.5	112
GDX-203		20.0	19.7	28.4	29.1	29.7	25.4
GDX-301		33.8	41.0	50.3	60.3	48.3	46.7
GDX-401		28.7	34.7	44.8	44.1	35.2	37.5
GDX-501		20.4	20.6	25.9	29.3	21.2	23.5

四、小 结

1. 国产高分子多孔小球 GDX 系列均可用于富集水中微量有机物。在本实验条件下, GDX-102 对苯胺、邻甲酚、苯甲酸、邻苯二甲酸二甲酯和亚甲基兰具有较大的平均吸附容量(22.87毫克/克)和较快的平均吸附速度($K=112$)。因此, 使用 GDX-102 为富集剂似较合适。

2. 在实验条件下, GDX 系列吸附速度经验公式的一般形式为 $\frac{1}{Q_t} = a + \frac{1}{Kt}$, K 值愈大, 平均吸附速度愈快。

3. GDX 系列树脂对水中微量有机物吸附容量和吸附速度的差异与树脂的化学组成、表面极性、可湿润性、比表面积、孔径大小和分布以及化合物的极性、分子量、化学结构和官能团类型等因素有关, 值得指出的是化合物的摩尔溶解度与吸附容量之间大体存在着反比关系。

致谢: 承中国科学院化学研究所帮助测定了 GDX 系列的比表面积, 谨致谢意。

(1982年1月16日收到)

参 考 文 献

- (1) M. Dressler, J. Chromatogr., 165, 167 (1979).
- (2) Z. Vozňáková, J. Chromatogr. Sci., 16, 123 (1978).
- (3) В. Д. Чмилъ, Ж. Аналит. Химии, 30, 2444 (1975).
- (4) В. Е. Степановико, Ж. Аналит. Химии, 32, 788 (1977).
- (5) G. A. Junk, et al., J. Chromatogr., 99, 745 (1974).
- (6) P. Jones and G. Nickless, J. Chromatogr., 156, 87 (1978).
- (7) C. K. Wun, et al., Water Research, 10, 955 (1976).
- (8) S. F. Stepan and J. F. Smith, Water Research, 11, 339 (1977).
- (9) A. K. Burubam et al., Anal. Chem., 44, 139 (1972).
- (10) R. F. C. Mantoura and J. P. Riley, Anal. Chem. Acta, 76, 97 (1975).
- (11) P. R. Musty and G. Nickless, J. Chromatogr., 89, 185 (1974).
- (12) J. Pataos, J. Colloid Interface Sci., 31, 7 (1969).
- (13) 中国科学院化学研究所等, 化学学报, 34, 115 (1976).
- (14) 郎佩珍等, 吉林师范大学学报(自然科学版), 2, 69 (1979).
- (15) 吉林化学工业公司研究院, 气相色谱实用手册, 1977.
- (16) 北京师范大学化学系, 简明化学手册, 1980.
- (17) M. D. Griesor et al., Anal. Chem., 45, 1348 (1973).
- (18) A. Niedorwieser et al., J. Chromatogr., 61, 95 (1971).
- (19) E. M. Thruman, Anal. Chem., 50, 775 (1978).
- (20) E. Brizova, J. Chromatogr., 139, 15 (1977).
- (21) G. R. Aikern et al., Anal. Chem., 51, 1799 (1979).