Tween-80 对萘在 3 种金属氧化物上吸附的影响

王云中[1,*],王天玉[2],杨成建[2],杨思超[2]
1. 西安建筑科技大学艺术设计学院,西安 710055
2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院,西安 710055

摘 要 用振荡平衡方法,研究了非离子表面活性剂 Tween-80 在 3 种金属氧化物(二氧化钛、三氧化二铁和三氧化二铝)上的吸附行为及其对萘在 3 种金属氧化物上吸附的影响。结果表明:Tween-80 在三氧化二铁和三氧化二铝上的吸附符合 Langmuir 型吸附等温线,在二氧化钛上的吸附符合 S 型吸附等温线。Tween-80 在 3 种金属氧化物上饱和吸附量的大小顺序为:二氧化钛 > 三氧化二铝 > 三氧化二铁。在三氧化二铁和三氧化二铝表面,萘与内层水相结合,吸附曲线呈非线性,Tween-80 能提高其吸附能力。而在二氧化钛表面,萘主要吸附于外层水层,吸附曲线呈线性,Tween-80 的加入会导致其吸附量减少。

关键词 Tween-80;金属氧化物;萘;吸附

中图分类号 X522 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2017)04-2132-05 **DOI** 10.12030/j.cjee.201510239

Effect of Tween-80 on adsorption of Naphthalene on three metal oxides

WANG Yunzhong[1,*], WANG Tianyu[2], YANG Chengjian[2], YANG Sichao[2]
1. School of Art, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China
2. School of Environmental and Municipal, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China

Abstract By using a batch adsorption method, the adsorption isotherms of nonionic surfactant Tween-80 in three types of metal oxides (titanium oxide, ferric oxide, and aluminum oxide) were investigated and the adsorption behaviors of naphthalene with three types of metal oxides were compared. The results showed that the Langmuir model was appropriated for describing the adsorption isotherms of Tween-80 in ferric oxide and aluminum oxide, and the adsorption isotherms of Tween-80 in titanium oxide conformed to an S model. The saturation adsorption capacity of Tween-80 in three types of metal oxides followed the order titanium oxide > aluminum oxide > ferric oxide. On the ferric oxide and aluminum oxide surface, a naphthalene molecule combined with the inner water; its adsorption curve was nonlinear and its adsorption ability was improved by Tween-80. However, on the surface of titanium dioxide, naphthalene molecules were mainly adsorbed on the outer layer; its adsorption curve was linear and its adsorption capacity was decreased by Tween-80.

Key words Tween-80; metal oxides; naphthalene; adsorption

金属氧化物颗粒细小,一般具有较大的比表面积,在无水条件下对疏水性有机污染物有较好的吸附能力,而在有水条件下,由于水分子的竞争作用,疏水性有机污染物的吸附能力会大大的减弱[1]。研究水环境下疏水性有机污染物在水/金属氧化物界面上的行为,对于疏水性有机污染物的光催化降解、生物降解、淋洗去除、沉淀分离、浮选分离及其在土壤或沉积物中的迁移行为等具有十分重要的意义[2-4]。由于表面活性剂的"亲水亲油"特性,利用表面活性对金属氧化物进行改性已成为研究热点。但是,基于表面活性对金属氧化物表面等电位的影响,现有的研究大部分集中在离子型表面活性剂,如 MA 等[5]、KUNIO 等[6]以及 YUAN 等[7]研究了阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate,SDS)在 TiO_2 上的吸附行为及其对有机物吸附、光催化降解的影响;APARNA 等[8]研究了 SDS 在氧化铝表面的吸附行为及其对

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1439);陕西省水利科技项目
收稿日期:2015-10-30;**录用日期**:2016-01-12
第一作者:王云中(1960—),男,学士,副教授,研究方向:水景景观和景观体水质稳定。E-mail: 1090265834@qq.com
*通信作者

除草剂 Isoproturon 的吸附能力的影响;汤灿等[1]用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(cetyltrimethylammonium bromide,CTMAB)对中性氧化铝进行改性,并探讨其对有机农药的吸附性能及与 pH 值的关系;SUN 等[9]选用 3 种双阴离子表面活性剂(DF-6CL、DF-3132 和 DF-8390)对氧化铝进行表面改性,并研究其及对菲的吸附行为。对于非离子表面活性剂对疏水性有机物在水/金属氧化物界面上吸附的影响的研究至今少见报道[9-11]。

实际上,金属氧化物表面除了 H^+ 和 OH^- 引起的表面电势变化以外,还存在着溶解和共沉淀现象[10]及金属氧化物晶型的变化[11]。当非离子表面活性剂和疏水性有机物通过配位体变换、静电作用、憎水作用和阳离子架桥等多因素作用吸附于金属氧化物表面时,非离子表面活性剂对疏水性有机物的吸附势必会产生一定的影响。此外,非离子表面活性剂的使用也非常广泛,仅次于阴离子表面活性剂,研究其在金属氧化物表面的吸附行为及其对疏水性有机物吸附的影响,对于研究水环境中非离子表面活性剂或疏水性有机物废水的处理技术具有重要的理论指导意义。

本文以 3 种常见的金属氧化物二氧化钛、三氧化二铁和三氧化二铝为对象,研究了聚氧乙烯型非离子表面活性 Tween-80 在这些金属氧化物上的吸附行为,并探讨 Tween-80 对疏水性有机物萘在金属氧化物上吸附的影响,为有机物在水/金属氧化物界面的吸附行为研究提供理论支持。

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

UV-1100 紫外分光光度计(上海美谱达有限责任公司)、SHA-C 恒温振荡器(恒温精度为 ±0.05 ℃)(江苏常州国华有限责任公司)、TDS 台式低速离心机(长沙英泰有新责任公司)。二氧化钛、三氧化二铁、三氧化二铝、Tween-80、碘、碘化钾及萘,均为分析纯,购自天津福晨化学试剂厂。

1.2　实验方法

1.2.1　Tween-80 在金属氧化物上的吸附等温线

在 50 mL 具塞磨口三角瓶中准确称取 0.5 g 金属氧化物,加入 20 mL 不同浓度的 Tween-80 溶液,并作空白实验。将三角瓶塞好后放入恒温振荡器,设置温度为 20 ℃,振荡速率为 130 $r \cdot min^{-1}$,振荡 24 h,再将溶液转移到 10 mL 离心管中,离心 30 min (3 000 $r \cdot min^{-1}$),准确移取一定上清液,用 0.45 μm 滤膜过滤后,于 10 mL 比色管中,定容,加 KI-I 显色剂,摇匀显色 30 min 后用 UV-1100 紫外分光光度计于 500 nm 处测定,计算 Tween-80 的平衡浓度和吸附量。

1.2.2　萘在金属氧化物上的吸附等温线

在 50 mL 具塞磨口三角瓶中,分别加入 0.5 g 金属氧化物,20 mL 不同浓度的萘溶液,同时设置空白实验,塞紧瓶塞。于 20 ℃ 和 130 $r \cdot min^{-1}$ 条件下放入水浴恒温振荡器,振荡 24 h。再将溶液倒入 10 mL 离心管中,离心 30 min (3 000 $r \cdot min^{-1}$),移取一定上清液,用 0.45 μm 滤膜过滤后,于 10 mL 比色管中,定容。用紫外分光光度计于 276 nm 处测定,计算萘的平衡浓度和吸附量。

2　结果与讨论

2.1　Tween-80 在金属氧化物上的等温吸附曲线

诸多的研究表明[12-15],表面活性剂在固/液界面的吸附可分 2 个阶段进行, 第 1 阶段是单个的表面活性剂分子通过电性作用及范德华力和氢键等作用而吸附,该过程的吸附等温线符合 Langmuir 型吸附方程:

$$Q = (Q_0 K_1 C_e)/(1 + K_1 C_e) \quad (1)$$

第 2 阶段是溶液中的表面活性剂分子与吸附了的表面活性剂单体通过它们碳氢链的疏水基相互作用形成表面胶团(或半胶团、吸附胶团等)。该过程的吸附等温线符合 S 型吸附方程:

$$Q = (Q_0 K_1 K_2 C_e^n)/(1 + K_1 K_2 C_e^n) \quad (2)$$

式(1)和式(2)中:K_1 为第 1 阶段的表观吸附平衡常数($L \cdot mg^{-1}$);K_2 为第 2 阶段的表观吸附平衡常数($L^{n-1} \cdot mg^{1-n}$);n 为表面胶团的聚集数;Q 为表面活性剂的吸附量($\mu g \cdot g^{-1}$);Q_0 为表面活性剂的饱和吸

附量(μg·g^{-1});C_e 为表面活性剂的平衡浓度(mg·L^{-1})。Tween-80 在 3 种金属氧化物上的吸附等温线见图 1,用软件 Origin 8.5 按方程(1)和(2)对吸附等温线进行拟合,拟合结果见表 1。由表 1 可知,Tween-80 在二氧化钛的吸附等温线吻合 S 型吸附方程,相关系数为 0.924 3,当平衡浓度为 700 mg·L^{-1}时达到吸附平衡,饱和吸附量为13 401 μg·g^{-1};而 Tween-80 在三氧化二铁和三氧化二铝的吸附等温线吻合 Langmuir 型吸附方程,相关系数分别为0.928 3和0.974 2,当平衡浓度约为 600 mg·L^{-1}时达到吸附平衡,饱和吸附量分别为4 094.1和10 700 μg·g^{-1}。由此可知,Tween-80 在二氧化钛表面形成了双分子吸附层表面胶团,在三氧化二铁和三氧化二铝表面形成了单分子吸附层半胶团;双分子吸附层表面胶团的形成使得 Tween-80 对二氧化钛的吸附量大大增加[16],Tween-80 对 3 种金属氧化物饱和吸附量的大小顺序为:二氧化钛 > 三氧化二铝 > 三氧化二铁。研究表明[5-9]:离子型表面活性剂在金属氧化物上的吸附均表现为典型的 S 型或 LS 型,这是因为在吸附的第 1 阶段,表面活性剂的离子端能通过电性作用紧密的吸附到金属氧化物表面上,形成密实的单分子吸附层,在第 2 阶段通过已吸附的表面活性剂的碳氢链与溶液中表面活性剂的碳氢链间的疏水作用形成双层或多层的表面胶团。对于聚氧乙烯型非离子表面活性剂而言,吸附时粒子 F 电势变化很小,电性吸附不起主要作用,聚氧乙烯型非表面活性剂主要通过亲水的聚氧乙烯与粒子表面羟基形成氢键而吸附,形成合 Langmuir 型的吸附等温曲线[17],与硅胶自水中吸附非离子表面活性剂类似[13]。同时,也有研究表明[18-19],如果聚氧乙烯型非离子表面活性剂表面的作用力强,表面活性剂分子聚集度高,形成的密实的单分子吸附层将提供很强的疏水区去吸附其他表面活性剂分子的烃链以形成第二层吸附。与三氧化二铝及三氧化二铁相比,二氧化钛具有更强的亲水性[15],因此,Tween-80 在二氧化钛表面的吸附等温线呈现 S 型,随着二氧化钛表面双层或多层表面胶团的形成,其饱和吸附量也大为增加,达到了13 401 μg·g^{-1}(如图 1 所示)。

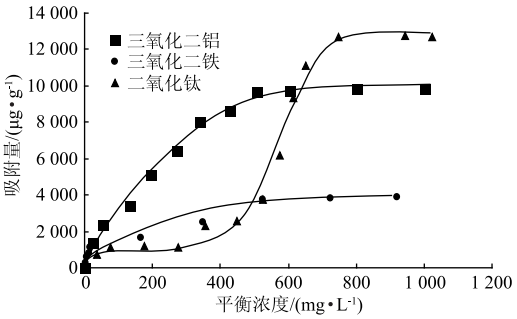

图 1 金属化物对 Tween-80 的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherm of Tween-80 on metal oxides

表 1 Tween-80 在 3 种金属氧化物上吸附等温线拟合结果

Table1 Fitted parameters of adsorption isotherms of Tween-80 on three kinds of metal oxides

氧化物	Langmuir 型			S 型			
	K_1/(L·mg^{-1})	Q_0/(μg·g^{-1})	R^2	$K(K=K_1K_2)$/(L^n·mg^{-n})	n	Q_0/(μg·g^{-1})	R^2
二氧化钛	0.000 5	25000	0.603 8	0.000 01	4.101 2	13 401	0.924 3
三氧化二铁	0.003 9	4 094.1	0.928 3	0.018 10	0.547 81	9 531.2	0.892 6
三氧化二铝	0.003 5	11 700	0.974 2	0.001 30	1.219 6	12 237	0.874 1

2.2 Tween-80 存在下金属氧化物对萘的吸附

采用 Freundlich 模型,对不同浓度 Tween-80 存在下萘在 3 种金属氧化物上的吸附等温线进行拟合,Freundlich 方程如下:

$$Q = K_F C_e^n \tag{3}$$

式中:Q 表示平衡时金属氧化物对萘的吸附量(μg·g^{-1});C_e 表示平衡时溶液中萘的平衡浓度,mg/L;K_F 值为 Freundlich 系数,表征吸附剂吸附容量的大小,n 值为 Freundlich 指数,表征吸附的非线性程度,当 n 越接近 1 时,吸附曲线线性更强。Freundlich 方程拟合结果见表 2。图 2 为不加 Tween-80 时萘在 3 种金属氧化物上的吸附曲线。由表 2 和图 2 可知,不加 Tween-80 时,萘在二氧化钛上的吸附等温线呈现较好线性,n 值为 0.903,在三氧化二铁和三氧化二铝上呈现非线性,n 值分别为 0.638 和 0.607,且萘在二氧化钛上的吸附能力远大于三氧化二铁和三氧化二铝,K_F值分别为 50.612、24.661 和 10.240。在水环境中,矿物表面通常有覆盖一层的化学吸附水分子(也就是羟基化层)[20]和一层 100 nm 左右的物理吸附水分

子[21]。一般认为,矿物具有亲水性表面,由于水分子的竞争作用,疏水性有机物不会与无机物表面直接作用,而是吸附在矿物表面的邻近水层,这种吸附作用主要是伦敦色散力[14]。同时,有研究认为[22]疏水性有机物进入内层水与矿物表面结合时表现出非线性吸附,在矿物表面外层水层吸附时表现为线性吸附。由此可知,萘可以进入内层水与三氧化二铁和三氧化二铝表面结合,而在二氧化钛表面主要吸附于外层水层。可能是因为二氧化钛比其他 2 种金属氧化物具有更大的极性,其表面的水会因为极化反应而解离,形成“特殊”的致密水层[23],但是具体原因有待进一步研究。

在不同浓度 Tween-80 存在下萘在 3 种金属氧化物上的吸附方程如表 2 所示。由表 2 可知,Tween-80 加入使得萘在二氧化钛吸附能力减弱,而在三氧化二铁和三氧化二吸附能力增强,且吸附系数 K_F 随着 Tween-80 加入浓度的增加而增加;此外,在 Tween-80 存在条件下,萘在 3 种金属氧化物上的吸附曲线均呈现非线性,这说明 Tween-80 存在时萘主要进入内层水与 3 种金属氧化物表面相结合。诸多研究表明[16,24],表面活性剂对疏水性有机物在固体上吸附行为的影响机理是吸附态和溶解态的表面活性剂对疏水性有机物的吸附以及增溶共同作用的结果。当表面活性剂吸附于固体表面时吸附态表面活性剂会改变固体表面的疏水性,促进疏水性有机物的吸附,Tween-80 使萘在三氧化二铁和三氧化二吸附能力增强可能与此有关。同时,也有研究认为[25],当表面活性剂在固体表面呈 S 型吸附时往往会使疏水有机物在固体表面的吸附能力进一步增强。但是,在本研究中,Tween-80 虽然在二氧化钛表面呈现 S 型吸附,吸附量也较大,却抑制了萘在二氧化钛表面的吸附,这可能与萘在二氧化钛表面的吸附方式有关。由于萘在二氧化钛表面主要吸附于外层水层,Tween-80 具有“双亲性”,其加入势必会破坏二氧化钛表面外层水层的结构,使得萘的吸附由外层水层吸附转换成内层水,从而导致吸附量减少。这一点可以从加入 Tween-80 后萘的吸附曲线由线性变成非线性现象中得到佐证。

表 2　不同浓度 Tween-80 存在下萘在 3 种金属氧化物上的吸附方程

Table 2　Adsorption equations of naphthalene with different concentrations of Tween-80 on metal oxides

金属氧化物	Tween80 浓度/(mg·L^{-1})	Freundlich 吸附方程		
		K_F	n	R^2
二氧化钛	0	50.612	0.903	0.998
	10	37.549	0.710	0.927
	50	39.497	0.445	0.939
	200	40.639	0.717	0.993
	400	44.310	0.538	0.982
	600	36.669	1.424	0.910
	800	32.472	1.391	0.894
	1 000	32.361	1.284	0.904
三氧化二铁	0	24.661	0.638	0.980
	10	35.035	0.568	0.991
	50	47.099	0.477	0.962
	200	55.760	0.458	0.970
	400	64.576	0.534	0.948
	600	71.941	0.517	0.941
	800	71.952	0.521	0.952
	1 000	71.939	0.514	0.950
三氧化二铝	0	10.240 2	0.607	0.963
	10	20.704	1.281	0.959
	50	27.601	1.330	0.877
	200	38.227	0.661	0.990
	400	26.845	0.776	0.996
	600	22.416	0.775	0.864
	800	22.392	0.724	0.912
	1 000	22.401	0.716	0.923

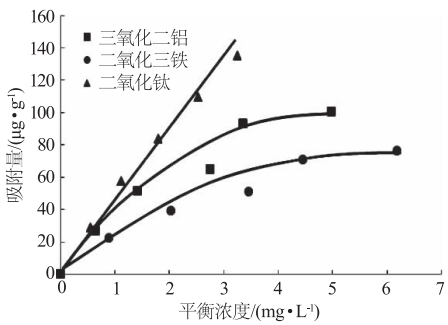

图 2　3 种金属氧化物对萘的吸附等温线

Fig. 2　Adsorption isotherms of naphthalene by three kinds of metal oxides

3　结论

1)在三氧化二铁和三氧化二铝表面,Tween-80 主要通过亲水基与粒子表面羟基形成氢键而吸附,吸附等温曲线呈 Langmuir 型。在二氧化钛表面,Tween-80 吸附等温曲线呈 S 型,在表面形成了双层或多层的表面胶团,其饱和吸附量大于在三氧化二铁和三氧化二铝上的吸附量。Tween-80 在三氧化二铁、三氧化二铝及二氧化钛上的饱和吸附量分别为 4 094.1、10 700 和 13 401 μg·g^{-1}。

2)萘进入内层水与三氧化二铁和三氧化二铝表面结合,其吸附曲线呈非线性,而在二氧化钛表面主

要吸附于外层水层,其吸附曲线呈线性。Tween-80 通过改变三氧化二铁和三氧化二铝表面的疏水性,而促进了萘的吸附;Tween-80 使得萘在二氧化钛上的吸附能力减弱,这可能是 Tween-80 破坏了二氧化钛表面外层水层的结构,使得萘的吸附由外层水层吸附转换成内层水层吸附,从而导致吸附量减少。

参 考 文 献

[1] 汤灿, 曾清如, 李国学, 等. 表面活性剂对中性氧化铝吸附甲基对硫磷的影响[J]. 环境科学, 2007, 28(2): 358-362

[2] 王永好, 陈建中, 高绍康, 等. 表面活性剂改性膨润土吸附 Cr(Ⅵ)的研究[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2004, 32(2): 212-215

[3] 张国宇, 王鹏, 石岩, 等. 微波诱导 Fe_2O_3/Al_2O_3 催化剂催化氧化处理水中苯酚[J]. 催化学报, 2005, 26(7): 597-601

[4] 王东升, 杨晓芳, 孙中溪. 铝氧化物-水界面化学及其在水处理中的应用[J]. 环境科学学报, 2007, 27(3): 353-362

[5] MA Chiming, XIA Yin. Mixed adsorption of sodium dodecylsulfate and ethoxylated nonylphenol on TiO_2 and the stability of TiO_2 dispersions in sodium dodecylsulfate-ethoxylated nonylphenol mixed solutions[J]. Colloids and Surfaces, 1992, 68(3): 171-177

[6] ESUMI K, SAKAI K, TORIGOE K, et al. Simultaneous adsorption of sodium dodecyl sulfate and poly(vinyl pyrrolidone) on titanium dioxide with quaternary ammonium groups[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 155(2/3): 413-417

[7] YUAN Qingzhong, JAIN P M, VALSARAJ K T, et al. Reusable adsorbents for dilute solution separation. 4: Adsorption of 1, 2 dichlorobenzene and phenanthrene on a surfactant-modified semiconductor (titania) surface[J]. Separation and Purification Technology, 2000, 21(1/2): 9-16

[8] GAWADE A S, VANJARA A K, SAWANT M R. Removal of herbicide from water with sodium chloride using surfactant treated alumina for wastewater treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2005, 41(1): 65-71

[9] SUN SHAOBAI, JAFFÉ P R. Sorption of phenanthrene from water onto alumina coated with dianionic surfactants[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(10): 2906-2913

[10] ILER R K. Effect of adsorbed alumina on the solubility of amorphous silica in water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1973, 43(2): 399-408

[11] 罗沛, 孙红文, 张鹏. pH 和 Ni^{2+} 对人工纳米氧化硅吸附菲的影响[J]. 环境科学, 2012, 33(8): 2882-2888

[12] 杨成建, 曾清如, 张静, 等. 非离子表面活性剂在土壤/沉积物中的吸附模型研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(4): 1396-1401

[13] 高月英, 肖力, 顾惕人. 自溶液中的吸附Ⅹ Ⅲ. 硅胶自环己烷-正脂肪醇和水-正脂肪醇中吸附 Triton X-100[J]. 化学学报, 1985, 43(11): 1032-1038

[14] SU Yuhong, ZHU Yongguan, SHENG Guangyao, et al. Linear adsorption of nonionic organic compounds from water onto hydrophilic minerals: Silica and alumina[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(22): 6949-6954

[15] 汤灿. 表面活性剂对金属氧化物吸附与光解疏水性有机物的影响[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2005

[16] 陈宝樑, 朱利中, 陶澍. 非离子表面活性剂对菲在水/土壤界面间吸附行为的影响[J]. 环境科学学报, 2003, 23(1): 1-5

[17] 王舜, 赵振国, 刘迎清, 等. 表面活性剂的吸附对在水中氧化铝微粉悬浮体稳定性的影响[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1998, 34(6): 735-740

[18] 徐群, 王晖. 非离子表面活性剂、阴离子和非离子表面活性剂混合物以及疏水性改性聚合物在矿物表面的吸附及其对浮选和分散行为的影响[J]. 国外金属矿选矿, 1994 (12): 20-25

[19] 肖进新, 赵振国. 表面活性剂应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003

[20] KYLE B G, CHIOU C T, PETERS L J, et al. Soil-water equilibria for nonionic organic compounds[J]. Science, 1981, 213(4508): 683-684

[21] DROST-HANSEN W. Water at biological interfaces-structural and functional aspects[J]. Physics and Chemistry of Liquids: An International Journal, 1978, 7(3/4): 243-248

[22] 康春雷, 李春忠, 王志庭, 等. 金红石型钛白粉表面包覆氧化铝的形态及机理[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2001, 27(6): 631-634

[23] FUJISHIMA A, RAO T N, DTRYK D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1(1): 1-21

[24] LEE J F, LIAO Paomei, KUO C C, et al. Influence of a nonionic surfactant (Triton X-100) on contaminant distribution between water and several soil solids[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 229(2): 445-452

[25] 杨成建, 曾清如, 廖柏寒, 等. 非离子表面活性剂对有机磷农药在沉积物上吸附行为的影响[J]. 环境化学, 2006, 25(2): 159-163