

电吸附固相微萃取吸附水中有机污染物的研究

祝 巨,张良全,肖玉珍

(浙江科技学院 生物与化学工程学院,杭州 310023)

摘 要: 采用固相微萃取-气相色谱法,考察活性炭纤维电助吸附水中有机污染物(苯酚、苯胺、硝基苯等)的行为,以及吸附时间、电压、电解质等不同参数对吸附的影响。结果表明,不同取代基的苯衍生物电吸附改变量不相同。与开路电压相比,正极化下活性炭对苯酚的吸附更好,而负极化对苯胺的吸附效果更佳,正负极化对硝基苯的影响大致相等。在加入硫酸钠电解质后,吸附量和吸附速率都有所增加。该方法可降低吸附工艺成本,使吸附处理更加经济有效。

关键词: 活性炭纤维;电吸附;固相微萃取;气相色谱

中图分类号: O658.2;X52

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2012)01-0015-05

Adsorption of organic pollutant in water by electro-assistant solid-phase microextraction

ZHU Ju, ZHANG Liang-quan, XIAO Yu-zhen

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology,
Hangzhou 310023, China)

Abstract: The electro-assistant solid-phase microextraction-gas chromatography was used to adsorpt phenol, aniline and nitrobenzene in water, and the extraction conditions of the adsorption were optimized. The results showed that the enhancement for electro-adsorption changes with different groups substituting, the amount of electro-adsorption changes is different. Compared with open circuit voltage, under anodic polarization adsorption of activated carbon is better for phenol, and under cathode polarization adsorption of aniline is better for phenol, anodic and cathode polarization impacts on nitrobenzene is equal. The adsorption capacity and adsorption rate are increased after adding sodium sulfate in the electrolyte. This method can reduce the cost of the adsorption process and make adsorption more economical and effective.

Key words: activated carbon fiber; electroadsorption; solid-phase microextraction; gas chromatography

收稿日期: 2011-11-09

基金项目: 浙江省分析测试科技计划项目(2009F70018)

作者简介: 祝 巨(1966—),男,浙江省岱山人,副教授,硕士,主要从事环境化学研究。

固相微萃取(solid-phase microextraction , SPME)技术是一种新颖的样品前处理技术。SPME 集采样、萃取、浓缩为一体,克服了以前传统的样品预处理技术的缺陷,与传统的液-液萃取和固相萃取相比,不再使用大量高纯度有毒的有机溶剂和复杂装置^[1-2],并且还可以较为方便地与气相色谱联用。由于它具有样品用量少、选择性高、使用方便、快捷等优点,从而得到广泛的应用,已成功地应用于气态、液态、固态样品中的挥发性和半挥发性有机物及无机物的分析^[3]。SPME 可以检测环境中的污染物,如农药残留、酚类、多环芳烃、多氯联苯、脂肪酸、醛类、胺类、苯系物、非离子表面活性剂及无机金属离子、有机金属化合物等,还可以用于有类似特点的食品、医药、临床、法庭分析等领域^[4-7]。活性炭纤维具有吸附、导电性能,其作为电极对有机物具有很强的富集效果。电化学方法能有效改变活性炭的吸附量,而且电化学方法改性不会引入二次污染,同时电场能够改变化合物与活性炭的结合状态^[8-10]。对不同的物质加不同的电场,会降低或者增强其在活性炭上的吸附。这两方面的特性都可以降低活性炭吸附工艺的吸附成本。本研究选用了几种不同芳香化合物作为目标物,研究在不同电场作用下芳香化合物在活性炭纤维上的吸附动力学,以及影响活性炭纤维吸附的各种因素。电化学方法可以加快活性炭纤维的吸附速度和增加其吸附容量,由于所施加的电场微弱,因此电耗几乎为零,从而降低吸附过程的工艺成本。

1 实验部分

1.1 实验主要试剂

去离子水(分析纯),杭州娃哈哈有限公司;活性炭纤维,浙江大学环境科学研究所研制;无水乙醇体积分数大于 95%,苯酚、苯胺、硝基苯、无水硫酸钠(均为分析纯),无锡市展望化工试剂有限公司。

1.2 主要仪器

台式恒温干燥箱(WG2003),中国重庆四达试验设备有限公司;电子天平 Precisa320XS(XS125A),北京中西化玻仪器有限公司;磁力加热搅拌器(79-1型),杭州仪表电机厂;电压计(SL-1708S),杭州四嶺电子设备有限公司;气相色谱-氢火焰离子检测器(LWFX-9790),日本岛津公司。

1.3 实验装置及流程

1.3.1 储备液的配制

- 1) 苯酚母液,准确称取 0.410 g 苯酚溶于无水乙醇中,于 10 mL 容量瓶中定容至刻度线;
- 2) 硝基苯母液,准确量取 0.20 mL 硝基苯溶于无水乙醇中,于 5 mL 容量瓶中定容至刻度线;
- 3) 苯胺母液,准确量取 0.20 mL 苯胺溶于无水乙醇中,于 5 mL 容量瓶中定容至刻度线;
- 4) 硫酸钠母液,准确称取 2.000 g 硫酸钠溶于去离子水中,于 500 mL 容量瓶中定容至刻度线。

1.3.2 实验装置

本实验装置如图 1 所示。

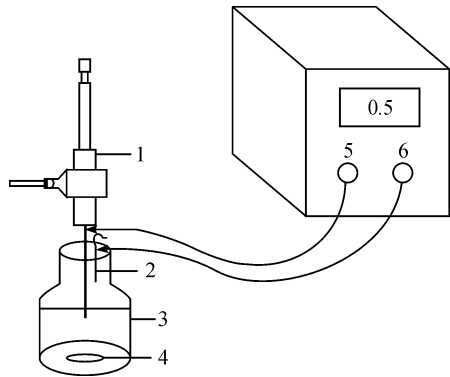
当正极接固相微萃取计,负极接铂电极时,显示为正电压;反之,为负电压。采样瓶用硅胶垫塞住,以增加密封性,形成一定压强,阻止溶液挥发。硅胶垫上有 3 个小孔,分别为进样孔、固相微萃取计孔和铂电极孔。

1.3.3 实验流程

分别选取苯酚、硝基苯、苯胺作为电吸附动力学研究对象,考察其在开路 and 不同电压情况下的吸附情况。

实验前需将采样瓶、磁力搅拌子、硅胶垫用去离子水洗净,放入干燥箱烘干。气相色谱仪按照各实验条件打开预热,将柱温升至 150 ℃以脱除柱子中的杂质,固相微萃取计插入气相色谱仪脱附几分钟。

量取 30 mL 的去离子水倒入放有磁力搅拌子的采样瓶中,盖



1 固相微萃取计;2 铂电极;3 采样瓶;4 磁力搅拌子;5 正电极;6 负电极

图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Experimental device

上带有铂电极的硅胶垫,打开磁力加热搅拌器。用 100 μL 的微量进样器从母液中吸取 30 μL 液体,打入采样瓶中,搅拌混匀,关掉磁力加热搅拌器。垂直插入固相微萃取计,推出活性炭纤维萃取头,立刻打开计时器开始计时。

待吸附时间到时,收回萃取头,拔出固相微萃取计,插入气相色谱仪脱附 5 min。记录下峰面积,再进行数据处理。

1.4 气相色谱条件

载气为高纯氮,0.75~0.8 MPa ;氢气压力 0.15 MPa;空气压力 0.75 MPa。

色谱仪进样口温度 240 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度 400 $^{\circ}\text{C}$;柱温采用程序升温,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

有机化合物的结构决定其性质,因此有机污染物的分子结构影响其分子的极性及在溶液中的状态,从而影响其在活性炭上的电吸附量。为了探讨有机污染物在活性炭纤维上电吸附行为与其分子结构的关系,笔者研究了不同结构的污染物在活性炭纤维上的电吸附动力学,选用苯环上带有吸电子基和供电子基的硝基苯、苯酚和苯胺 3 种典型有机污染物作为目标化合物。由于苯分子是非极性的,当苯环上引入供、吸电子基团后,苯环上电荷分布发生变化,产生了较大的偶极矩,进而影响有机污染物在电场作用下的吸附量。

2.1 苯酚的电吸附动力学

从图 2 可以看出,不同的电压活性炭纤维对苯酚的吸附速率和吸附量有不同的影响。

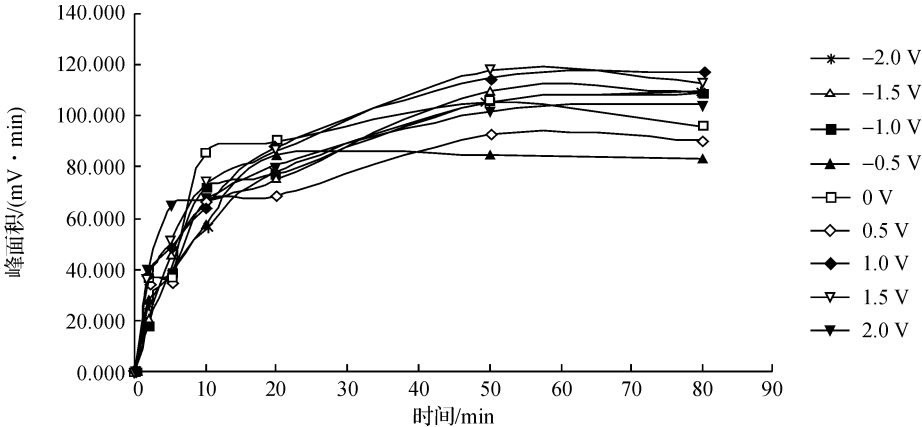


图 2 不同电压和时间下活性炭纤维对苯酚吸附量的影响

Fig. 2 Influence of activated carbon fiber on phenol adsorption amount at different voltage and time

正电压有利于活性炭对苯酚的吸附。随着正电压的增大,苯酚的吸附量也相应增加。这可能是供电子基团取代的苯酚的极性偶极矩方向指向苯环。正极化时,其分子中的苯环朝着水相,而供电子基团吸附在活性炭纤维上并与活性炭纤维表面上的含氧基团发生化学作用。负电压以-0.5 V 时效果最佳。当吸附时间到达 60 min 时,在大部分电压下吸附基本达到饱和。这是由于活性炭纤维表面有无数的统一开放的孔隙,活性炭吸附能力强、吸附容量大。其原因是活性炭在制造过程中,挥发性有机物去除后,晶格间生成的空隙形成许多大小和形状不同的细孔。这些细孔孔壁的比表面积一般高达 500~1 700 m^2/g ^[9]。对活性炭施加极化后,其性质发生变化,化合物在活性炭上的吸附状态也发生变化^[11-14],这两方面都影响活性炭的吸附量。

2.2 硝基苯的电吸附动力学

从图 3 可见,在短时间内,电压对吸附效果的影响不显著,随着时间的延长,电压对吸附量的影响开始增大,但总体效果没有苯酚的明显。硝基苯在加了电压之后没能很快达到吸附饱和,电压对其影响并不显

著,这可能是由于吸电子基团的单取代无论是正极化还是负极化,对吸附量的影响都很小^[15-17]。以 0 V 电压作为参比,一般选在最先和最后测定,第一个测定样会因为气相色谱的不稳定,导致峰面积偏大;最后一个测定样会因为挥发,导致溶液的浓度降低。

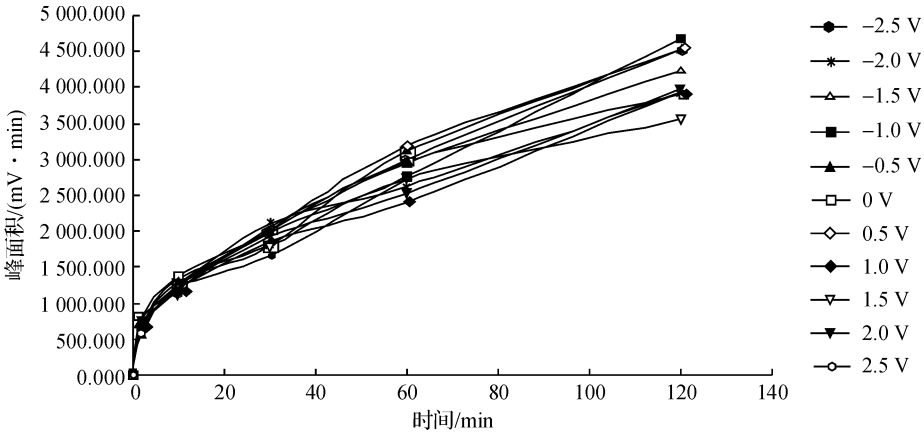


图 3 不同电压和时间下活性炭纤维对硝基苯吸附量的影响

Fig. 3 Influence of activated carbon fiber on nitrobenzene adsorption amount at different voltage and time

2.3 苯胺的电吸附动力学

从图 4 可以看出,不同的电压对活性炭纤维有不同的影响,正、负电压的吸附效果均较好。但正电压更有利于苯胺的吸附。在 80 min 时,苯胺在大部分电压下达到吸附饱和。由此可见,对供电子基团—NH₂的单取代来说,正极化都能明显增加其吸附量。正极化下,—NH₂能与活性碳纤维表面上的含氧基团发生化学作用,从而增加苯胺的电吸附量。

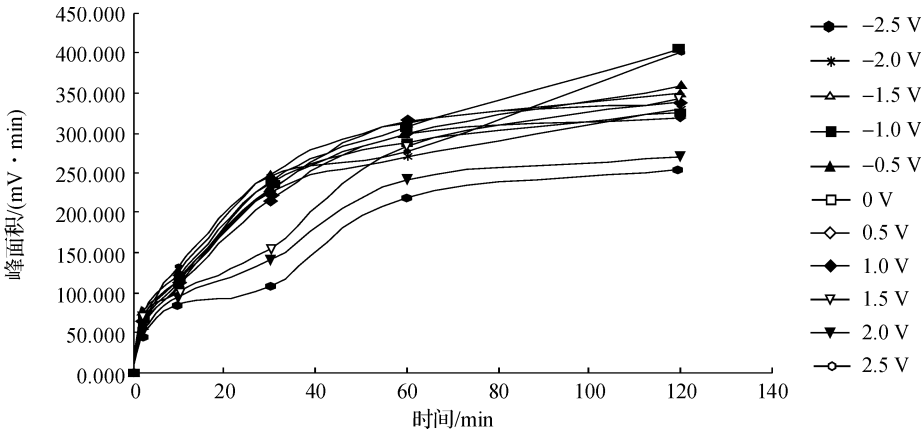


图 4 不同电压和时间下活性炭纤维对苯胺吸附量的影响

Fig. 4 Influence of activated carbon fiber on aniline adsorption amount at different voltage and time

从图 5 可以看出,加入 2.0 mg/L 硫酸钠电解质后,吸附效果更好。吸附速率加快,相同时间内吸附量增加,电解质对活性炭纤维吸附有机污染物起到了促进作用。这可能是加了电解质后,溶液中离子强度增大,降低了极性有机物在水中的溶解度,即起到盐析作用,使活性碳纤维能吸附更多的苯胺;另外,在溶剂化作用下,苯胺的偶极矩增大,—NH₂与表面上的含氧基团发生化学作用的能力增强,从而也增加苯胺的电吸附量。

3 结 语

本研究选择了 3 种有机污染物进行了电吸附动力学实验。结果表明,电化学极化能有效地影响活性炭纤维对有机污染物的吸附速度;电吸附率与电压有关;对于吸附分离过程,吸附速率和吸附容量是影响

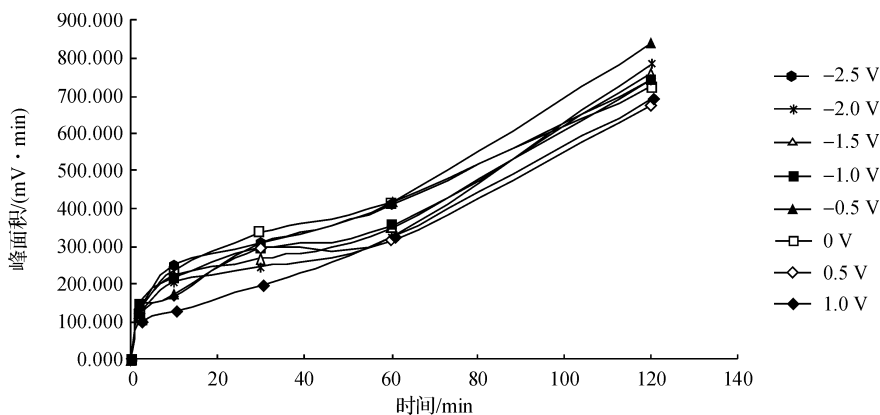


图 5 加入硫酸钠电解质后不同电压和时间下活性炭纤维对苯胺吸附量的影响

Fig. 5 Influence of activated carbon fiber on aniline adsorption amount at different voltage and time after adding sodium sulfate

吸附成本的 2 个重要因素。物质性质不同,电极化改变吸附量的效率也不一样。极化可以有效地改变活性炭纤维对苯酚、苯胺的吸附速率和容量。在电吸附过程中能量消耗是非常低的,因为电压在电吸附过程中只起到了极化的作用。因此,电化学极化的活性炭纤维可有效地降低吸附过程的成本。可见,电吸附是一种富有前景的废水处理和供水净化的工艺。同时,结合固相微萃取技术,大大简化了实验步骤,操作起来更科学、方便。

参考文献:

- [1] Ouyang G F, Pawliszyn J. SPME in environmental analysis[J]. Anal Bioanal Chem, 2006, 386(4): 1059-1073.
- [2] Zhang Z Y, Yang M J, Pawliszyn J. Solid-phase microextraction, a solvent-free alternative for sample preparation[J]. Anal Chem, 1994, 66(17): 844-853.
- [3] Arthur C L, Pawliszyn J. Solid-phase micro extraction with thermal desorption using fused silica optical fibers[J]. Anal Chem, 1990, 62(19): 2145-2148.
- [4] 张祖麟,陈伟琪,洪华生. 固相微萃取法的应用及其进展[J]. 环境科学进展, 1998, 7(5): 52-56.
- [5] 赵明桥,李攻科,栾天罡,等. 固相微萃取-气相色谱-质谱联用法测定海水中角鲨烯及其与赤潮的关系[J]. 分析化学, 2000, 28(11): 1326-1330.
- [6] 韦进宝,钱沙华. 环境分析化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2002.
- [7] 李先锋. 固相微萃取-气质联用测定水中霉味的研究[J]. 安徽化工, 2011, 37(3): 75-76.
- [8] Kumazawa T, Lee X P, Sato K, et al. Solid-phase microextraction and liquid chromatography/mass spectrometry in drug analysis[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 492: 49-67.
- [9] Zhang C, Qi M L, Shao Q L, et al. Analysis of the volatile compounds in Ligusticum chuanxiong Hort. using HS-SPME-GC-MS[J]. Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2007, 44(2): 464-470.
- [10] Plaisnae H, Mocho P, Bometeaze G. Adsorption and electrosorption of benzene on granular activated carbon[J]. Environmental Technology, 1996, 17(12): 1313-1325.
- [11] Dietz C, Sanz J, Camara C. Recent developments in solid-phase microextraction coatings and related techniques[J]. Chromatography A, 2006, 1103(2): 183-192.
- [12] Mangani F, Cenciarini R. Solid phase microextraction using fused silica fibers coated with graphitized carbon black [J]. Chromatographia, 1995, 41(11/12): 678-684.
- [13] Oliveira A F, Silveira C B, Campos S D, et al. The use of a thin glass-ceramic rod as a surface for sol-gel coating in the preparation of SPME fibers[J]. Chromatographia, 2005, 61(526): 277-283.
- [14] 高会云,何娟,刘德仓,等. 固相微萃取萃取头的研究进展[J]. 分析仪器, 2007(2): 1-6.
- [15] 韩严和,全燮,薛大明,等. 活性炭改性研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(1): 33-37.
- [16] 蔡冬梅,姚尚安,刘名茗. SPME-GC 法测定水中邻氯苯酚及 4-硝基甲苯[J]. 广州化工, 2010, 38(9): 119-120, 152.
- [17] 韩严和,全燮,赵慧敏,等. 电增强活性炭纤维吸附有机污染物的动力学研究[J]. 环境科学, 2006, 27(6): 1111-1116.