

萘和菲在纺织品上的吸附行为研究

茅文良¹, 汪 磊¹, 李 艳¹, 赵珊红², 吴 刚², 陈海相¹

(1. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;

2. 浙江省检验检疫科学技术研究院, 杭州 310016)

摘 要: 研究了萘和菲在各类纺织品上的吸附行为,并考察了温度对萘和菲吸附的影响。结果表明:萘和菲在 5 种纺织品上的吸附等温线较好地符合 Freundlich 吸附模式;纺织品对萘和菲的吸附能力同纺织纤维芳香度呈一定的相关性,其吸附能力大小顺序为:涤纶>丝绸>羊毛>棉>锦纶;温度的提高,降低了萘和菲在涤纶上的吸附量;热力学研究表明,萘和菲在涤纶上的吸附焓变 ΔH 、自由能变 ΔG 均小于 0,表明萘和菲在涤纶上的吸附是一个自发的放热过程。

关键词: 多环芳烃; 纺织品; 吸附; 污染

中图分类号: X791, TS190.9

文献标识码: A

0 引 言

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类难降解的持久性有机污染物,具有强烈的致癌性、致畸性和致突变性,可以通过皮肤、呼吸道和消化道进入人体。PAHs 主要是石油等有机物不完全燃烧而产生,并广泛分布于环境介质、植物和某些化工产品中^[1]。目前,PAHs 污染控制、源解析、迁移和归宿的研究主要集中在环境科学等领域^[2],并扩展到橡胶、塑料、纺织品等日用消费品领域。纺织品原料来自于某些动植物或化工产品,在纺织品生产过程中又会使用大量种类繁多的染化料助剂,由此纺织品可能受到 PAHs 污染。纺织品中 PAHs 可通过皮肤接触等方式进入人体,危害人体健康^[3]。纺织品废弃后,其中含有或其焚烧产生的 PAHs 又造成环境的二次污染^[4]。

有机污染物在纺织品中的吸附是影响其在纺织品中迁移、富集、转化及归宿的重要因素。存在于染料、助剂等化学品中 PAHs 可能会在染、印、整理、储藏及卫生处理等过程中通过吸附等行为污染纺织

品。分析 PAHs 在纺织品上的吸附行为,探索 PAHs 的污染机理,对纺织品安全性能的研究及其风险预警机制的建立都具有重要的理论和现实意义。本文选择 PAHs 中结构简单的萘和菲为吸附质,研究其在各类织物上的吸附等温线、吸附热力学和吸附动力学,以探索纺织品中 PAHs 的污染机理。

1 材料与方 法

1.1 试剂与材料

萘(色谱级,美国 Sigma-Aldrich 公司);菲(色谱级,德国 Fluka 公司);乙腈(色谱级),甲醇(色谱级);水由 Millipore-QRG 纯水系统制备。

选取棉织物、丝绸织物、羊毛织物、涤纶织物、锦纶织物为代表样品,剪成 5 mm×5 mm 的碎片,混匀备用。

1.2 实验方法

1.2.1 储备液的配制

萘和菲在水中的溶解度都较低,文献[5-6]报道,配制萘和菲溶液时需甲醇等有机溶剂助溶。本

文采用超声溶解的方法,不需有机溶剂,制得较高浓度的萘溶液和非溶液。将稍过量的萘加入 1 L 水中,超声 1 h 后,离心,测得上清液中萘浓度为 11.3 mg/L,相同方法制得非溶液浓度为 0.89 mg/L。24 h 内,测其浓度变化,浓度变化不超过 3%。用水稀释成一系列不同浓度的萘溶液和非溶液,考虑到温度对萘、非在水中饱和溶解度的影响,本文中所配萘和菲的浓度均不超过饱和度的 90%。

1.2.2 吸附等温线的测定

选用 5 种织物,分别称取 0.10 g 各 10 份,置于 100 mL 具塞锥形瓶中,加入一系列不同浓度的萘溶液(0.50~10.00 mg/L)或非溶液(0.20~0.80 mg/L)50 mL,用塞塞紧瓶口后再用封口膜密封,在 (25±1)℃ 的恒温水浴中以 200 r/min 的转速振荡 3 h (预实验已表明振荡 3 h 内吸附均达到平衡)。空白实验的结果表明,在整个吸附实验过程中,萘和非由于挥发和吸附在瓶壁上产生的损失不超过整个反应总量的 3%,因此织物上的萘和非浓度通过质量平衡计算而得。取样检测溶液中萘或非含量,按下式计算萘和菲的平衡吸附量 q_e (mg/g)。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{W}$$
 (1)

式(1)中:V 是溶液体积(L), C_0 和 C_{eq} 分别是溶液中萘或非的初始浓度和平衡浓度(mg/L),W 是织物的质量(g)。

1.2.3 温度对吸附的影响

称取 0.10 g 涤纶织物 10 份,分别置于 10 个 100 mL 具塞锥形瓶中,加入一系列不同浓度的萘溶液或非溶液 50 mL,在 288、298、308 K 恒温水浴中振荡 3 h,平衡后测定溶液中萘或非含量。

1.3 分析测试方法

采用 HPLC 方法检测水中萘和非含量。色谱柱:Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C8 (4.6 mm×150 mm,5 μm);进样量 20 μL;柱温 30℃;流动相:V(乙腈):V(水)=70:30;流速 1.0 mL/min;DAD 检测波长 220 nm(萘),250 nm(菲)。

2 结果与讨论

2.1 各织物上的吸附等温线

织物在水中 对 PAHs 的吸附是一个动态平衡过程,在固定的温度下,当吸附达到平衡时,织物表面上的吸附量 q_e 与溶液中溶质平衡浓度 C_e 之间的关系可用吸附等温线来描述。本文在实验温度为 25℃ 时,测得萘和菲在 5 种织物上的吸附等温线,如

图 1、图 2 所示。

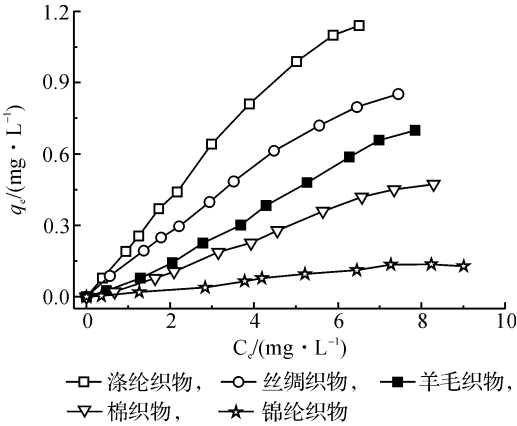


图 1 萘在不同织物上的吸附等温线

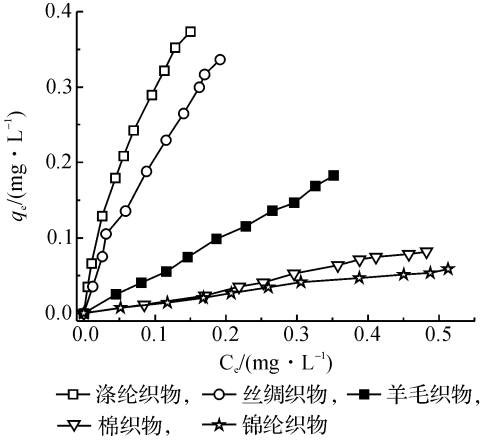


图 2 菲在不同织物上的吸附等温线

由图 1、图 2 可知,萘和菲在 5 种织物上的等温线存在较大差异。相关研究^[6-8]表明,Freundlich 模型适用于拟合芳香化合物在固体物质上的吸附等温线。采用式(2),即 Freundlich 方程对萘和菲在各类织物上的吸附等温线进行拟合,结果见表 1。

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/n}$$
 (2)

式(2)中: q_e 是萘或非在织物上的平衡吸附量(mg/g); C_{eq} 是平衡浓度(mg/L); K_F 是方程吸附系数($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}/\text{g}$); n 为方程指数。

表 1 萘和菲在织物上的吸附等温线

织物	萘		菲	
	拟合方程	R	拟合方程	R
涤纶	$q_e = 0.206 C_{eq}^{0.965}$	0.998 0	$q_e = 1.489 C_{eq}^{0.693}$	0.997 5
丝绸	$q_e = 0.148 C_{eq}^{0.908}$	0.998 7	$q_e = 1.238 C_{eq}^{0.775}$	0.992 2
羊毛	$q_e = 0.061 C_{eq}^{1.227}$	0.999 1	$q_e = 0.496 C_{eq}^{0.981}$	0.998 1
棉	$q_e = 0.040 C_{eq}^{1.248}$	0.995 8	$q_e = 0.206 C_{eq}^{1.176}$	0.995 6
锦纶	$q_e = 0.013 C_{eq}^{1.121}$	0.994 5	$q_e = 0.110 C_{eq}^{0.913}$	0.995 6

由表 1 知,拟合系数 $R > 0.992 2$,Freundlich 方程对萘和菲的吸附等温线均表现出较好的相关性,说明萘和菲在 5 种纺织品上的吸附等温线均很好地

符合 Freundlich 吸附模式。吸附系数 K_F 表示吸附能力的强弱,各织物的 K_F 不同,说明织物间对萘和菲的吸附能力相差较大。由 K_F 可以看出,各织物对萘和菲的吸附能力大小的变化顺序是涤纶>丝绸>羊毛>棉>锦纶。

根据相似相容的原则,织物对 PAHs 的吸附能力可能与纺织材料中纤维的苯环结构含量(芳香度,即芳香碳占总碳数的百分比)有关。聚酯分子为聚对苯二甲酸二甲酯,含有大量的苯环结构,芳香度约 60%,聚酯分子对萘和菲的吸附能力强;而蚕丝、羊毛等蛋白质大分子链中含带有芳香支链的氨基酸,如酪氨酸、色氨酸、组氨酸、苯丙氨酸和脯氨酸等,蚕丝纤维分子芳香度约为 10%,羊毛纤维分子芳香度约为 8%^[9]。因此蛋白质纤维对萘和菲也有较大的吸附能力。而棉和锦纶纤维分子中由于没有苯环结构,萘和菲不易被这些织物吸附。

通过分析萘和菲在 5 种织物上的吸附能力和织物纤维芳香度的回归方程及相关系数 R (见图 3、图 4),可以发现萘和菲在织物上的吸附能力与芳香度呈正相关(相关系数 R 分别为 0.863 1、0.797 4),说明织物纤维芳香度对萘和菲在织物上吸附有较大影响。

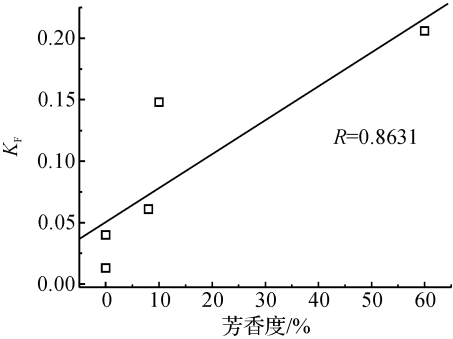


图 3 纤维芳香度与萘吸附系数 K_F 的关系

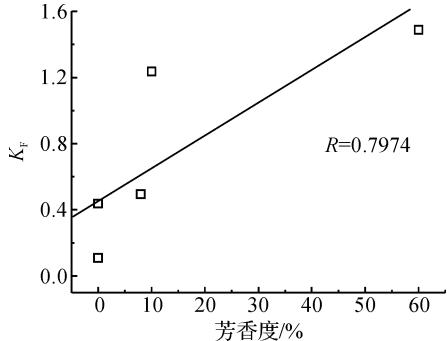


图 4 纤维芳香度与菲吸附系数 K_F 的关系

比较同一织物对萘和菲的吸附能力,从吸附系数 K_F 的大小看,5 种织物对菲的吸附能力均大于对萘的吸附能力。吸附量的大小不仅受到吸附质分子

的芳环与织物纤维的苯环间 π - π 共轭作用的影响,还与吸附质—水之间的作用力有关^[10]。吸附质在水中的溶解度越小、疏水性越强,与织物的亲和力就会越大,因而越容易被吸附。

2.2 温度对吸附的影响

从图 1、图 2 可知,5 种织物中,涤纶对萘和菲吸附能力最强。实验比较了 288、298、308 K 温度下,萘和菲在涤纶上的吸附等温线,研究温度对吸附的影响,实验结果见图 5、图 6。

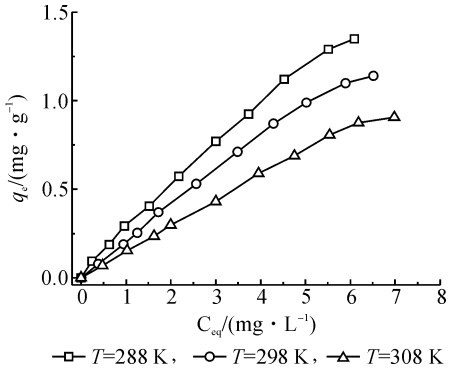


图 5 萘在涤纶织物上的吸附等温线

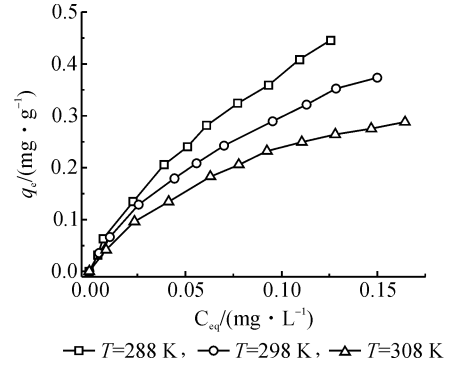


图 6 菲在涤纶织物上的吸附等温线

当实验温度越高,萘和菲在涤纶的吸附量就越低。这主要是因为温度的升高导致萘和菲在水中的溶解度的增加,并减少了织物表面和 PAHs 的各种作用力^[11]。

采用 Freundlich 方程对不同温度下萘和菲在涤纶织物上的吸附等温线拟合,结果见表 2。 $R > 0.992\ 8$,说明不同温度下萘和菲在织物上的吸附等温线也符合 Freundlich 方程。在表 2 中,随 T 升高,拟合方程 K_F 下降,表明织物对萘和菲的吸附能力减弱。

表 2 不同温度下萘和菲在涤纶上的吸附等温线

T/K	萘		菲	
	拟合方程	R	拟合方程	R
288	$q_e=0.246C_{eq}^{0.945}$	0.999 5	$q_e=2.220C_{eq}^{0.752}$	0.995 7
298	$q_e=0.206C_{eq}^{0.965}$	0.999 7	$q_e=1.489C_{eq}^{0.693}$	0.997 5
308	$q_e=0.141C_{eq}^{1.01}$	0.998 3	$q_e=1.040C_{eq}^{0.655}$	0.992 8

2.3 吸附热力学

吸附热反应了吸附分子与固体表面结合力的强弱。当吸附等温线符合 Freundlich 方程时, 吸附焓变 ΔH 、吸附自由能变 ΔG 、吸附熵变 ΔS 可以分别根据式(3)即 Van't Hoff 方程、式(4)即 Gibbs 推导方程和式(5)即 Gibbs-Helmholtz 方程计算^[7,10]。

表 3 萘和菲在涤纶织物上吸附的热力学参数

多环芳烃	$q_e/$ (mg · g ⁻¹)	$\Delta H/$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$		
			288 K	298 K	308 K	288 K	298 K	308 K
萘	0.2	-20.846				-63.518	-61.284	-59.425
	0.6	-18.285	-2.543	-2.574	-2.534	-54.630	-52.694	-51.114
	1.0	-17.054				-50.359	-48.566	-47.120
菲	0.1	-20.150				-63.675	-61.821	-59.945
	0.2	-25.195	-1.802	-1.718	-1.678	-81.183	-78.742	-76.317
	0.3	-28.146				-91.425	-88.640	-85.893

ΔG 是吸附驱动力的体现。由表 3 可知, 萘和菲在涤纶上吸附的吸附自由能变均为负值, 表明萘和菲倾向于从溶液中吸附到涤纶的表面, 吸附自发进行。等量吸附焓变 $\Delta H < 0$, 表明吸附为一放热过程, ΔH 绝对值小于 40 kJ/mol, 表明吸附可能是以物理吸附为主的过程^[10]。萘和菲在织物表面的运动与它们被吸附前在水溶液中的运动相比受到了很大的束缚, 分子的排列比水溶液中更有序、混乱度更低, 故熵变为负值。

3 结 论

- a) 萘和菲在 5 种织物上的吸附等温线均能较好地符合 Freundlich 吸附模式;
- b) 织物纤维芳香度影响织物对萘吸附能力, 织物对萘和菲的吸附能力的大小顺序为: 涤纶 > 丝绸 > 羊毛 > 棉 > 锦纶, 同一织物对菲的吸附能力要大于对萘的吸附能力;
- c) 温度的提高, 降低了萘和菲在涤纶上的吸附量; 热力学研究表明, 萘和菲在涤纶上吸附时 $\Delta H < 0$, $\Delta G < 0$, 表明萘和菲吸附是一个自发的放热过程。

参考文献:

[1] 申松梅, 曹先仲, 宋艳辉, 等. 多环芳烃的性质及其危害[J]. 贵州化工, 2008, 33(3): 61-63.

[2] 包 贞, 潘志彦, 杨 晔, 等. 环境中多环芳烃的分布及降解[J]. 浙江工业大学学报, 2003, 31(5): 528-533.

[3] 茅文良, 汪 磊, 陈海相. 气质联用法测定纺织品中多环芳烃(PAHs)[J]. 现代纺织技术, 2011, 18(5):

$$\ln C_{eq} = -\ln k_0 + \Delta H/RT \tag{3}$$
$$\Delta G = -nRT \tag{4}$$
$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \tag{5}$$

式中: C_{eq} 为萘或菲的平衡浓度, k_0 为常数, R 为气体常数, n 为 Freundlich 方程指数。

在不同吸附量下, 萘和菲在涤纶上的吸附热力学数据见表 3。

56-59.

[4] Nader P, Ingemar O. Polynuclear aromatic hydrocarbons in fly ash from pressurized fluidized bed gasification of fuel blends: a discussion of the contribution of textile to PAHs[J]. Energy & Fuels, 1999, 13(5): 1067-1073.

[5] 孙大志, 李绪谦, 商书波, 等. 多环芳烃菲(PHEs)在含水层砂土中的吸附行为研究[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(3): 15-18.

[6] Cheng X K, Amy T K, Mason B T. Naphthalene adsorption and desorption from aqueous C₆₀ fullerene[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2004, 49(3): 675-683.

[7] Luis M C, Maria D M, Jose R M, et al. Adsorption of aromatic compounds on activated carbons from lignin: equilibrium and thermodynamic study[J]. Industry Engineering Chemical Research, 2007, 46(14): 4982-4990.

[8] 孟丽红, 夏星辉, 余 晖, 等. 多环芳烃在黄河水体颗粒物上的表面吸附和分配作用特征[J]. 环境科学, 2006, 27(5): 892-896.

[9] 蔡再生. 纤维化学与物理[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009: 195.

[10] 张佳志, 黄 游, 刘 伟, 等. 大孔吸附树脂对芳香族化合物的吸附研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2010, 40(7): 706-712.

[11] Zhang J H, Zeng J H, He M C. Effects of temperature and surfactants on naphthalene and phenanthrene sorption by soil[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(5): 667-674.

Relationship between the Hydrophilicity and Antifouling Performance of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Microporous Membrane

WANG Feng, ZHU Hai-lin, GUO Yu-hai

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology (Zhejiang Sic-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The relationship between the hydrohilicity and antifouling performance of polytetrafluoroethylene (PTFE) microporous membrane in cross-flow filtration is determined. The effects of the sulfonic group ($-SO_3H$) on the water contact angle, Zeta potential, static absorption of bovine serum albumin (BSA), and water flux were studied by scanning electron microscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, and surface potential analysis of solid surface after introducing $-SO_3H$ onto the surface of a PTFE membrane. The Zeta potential is negative, owing to the absorption of electronegative ion onto the hydrophobic PTFE membrane. The PTFE membrane shows abundant static absorption of BSA and obviously decreased water flux, which demonstrates a weak antifouling property. However, the PTFE/P(AA-co-NaSS) composite membrane shows excellent antifouling performance because the introduction of $-SO_3H$ makes the absorption of electronegative ions and BSA difficult. The electrostatic repulsion between the membrane and BSA is enhanced because the Zeta potential becomes more negative with increased $-SO_3^-$ from the ionization of $-SO_3H$, which improves the antifouling performance.

Key words: polytetrafluoroethylene; membrane; membrane fouling; Zeta potential; electrostatic repulsion

(责任编辑: 张祖尧)

(上接第 640 页)

Adsorption Behavior of Naphthalene and Phenanthrene on Textiles

MAO Wen-liang¹, WANG Lei¹, LI Yan¹, ZHAO Shan-hong², WU Gang², CHEN Hai-xiang¹

(1. The Key Laboratory for Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology (Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Academy of Science and Technology for Inspection and Quarantine, Hangzhou 310016, China)

Abstract: The adsorption behaviors of naphthalene and phenanthrene on various fabrics were investigated. The influence of temperature on the adsorption of naphthalene and phenanthrene on fabric was discussed. The adsorption kinetics can be well fitted by the pseudo-second-order model. The affinities of naphthalene and phenanthrene for five textiles were correlated with the fiber aromaticity. The decreasing order of the naphthalene and phenanthrene adsorption capacities was as follows: PET fabric>silk fabric>wool fabric>cotton fabric>PA fabric. The adsorbed amount of phenanthrene was higher than that of naphthalene on the same fabric. With increased temperature, the adsorbed quantity of naphthalene and phenanthrene on PET fabric decreased. Thermodynamic analysis showed that $\Delta H<0$ and $\Delta G<0$, which indicated that the adsorption process was exothermic and spontaneous.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; textile; adsorption; pollution

(责任编辑: 许惠儿)