

辛基酚聚氧乙烯醚在棉织物上的吸附动力学研究

宁小玉¹,戴宏翔²,李文武¹,陈海相¹

(1. 浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室,
杭州 310018; 2. 杭州市质量技术监督检测院,杭州 310019)

摘 要: 研究水溶液中辛基酚聚氧乙烯醚在棉织物上的吸附行为。采用高相液相作为检测方法,探讨了极限吸附量与温度之间的关系。结果表明:可用准二阶动力学方程准确表征棉织物吸附辛基酚聚氧乙烯醚的动力学过程;辛基酚聚氧乙烯醚在棉织物上的吸附等温线较好地符合 Langmuir-Freundlich 方程;棉织物对辛基酚聚氧乙烯醚的极限吸附量与温度有一定的线性相关性,最大吸附量可超 7 mg/g。

关键词: 辛基酚聚氧乙烯醚;棉织物;吸附;动力学;等温线

中图分类号: X791,TS190.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851(2016)03-0339-05 **引用页码:** 050103

0 引 言

烷基酚聚氧乙烯醚是一类工业上常用的重要的表面活性剂^[1],具有良好的乳化、润湿、渗透性能及起泡、洗涤、去污、抗静电等作用^[2],在纺织、塑料、橡胶、日用化工、医药、造纸、电子等领域应用广泛^[3]。烷基酚聚氧乙烯醚以辛基酚聚氧乙烯醚(OPEO)和壬基酚聚氧乙烯醚(NPEO)为主,分子结构中同时含有亲水基—乙氧基和疏水基—烷基和苯环^[4-5]。烷基酚聚氧乙烯醚及其生物代谢产物主要为烷基酚和聚氧乙酸具有较强的生态毒理效应和生物累积性,给生态环境和人类的健康带来了潜在的危害,引起了专家和学者的高度重视^[6]。

目前,关于烷基酚聚氧乙烯醚的报道主要集中在其环境行为、毒性以及安全性方面^[7-9],对烷基酚聚氧乙烯醚的污染机制却很少有报道,对烷基酚聚氧乙烯醚在纺织品上的污染的报道更少。有机物对固体物质的污染主要由吸附引起,纺织品污染主要来源于纺织印染等加工过程^[10],而烷基酚聚氧乙烯醚作为普遍应用的染整助剂的添加物不可避免地给纺织品带来了严重的污染^[11-12]。李丹等^[6]通过研究烷基酚聚氧乙烯醚在蚕丝上的吸附行为来研究其在

真丝纤维上的污染机制,主要是基于烷基酚聚氧乙烯醚对真丝纤维的污染。茅文良等^[13]对萘和菲在纺织品上吸附行为进行研究,来探索多环芳香烃在纺织品上的污染机理,主要侧重不同污染质对纺织品的污染。本文选用辛基酚聚氧乙烯醚为吸附质,常用纺织物棉为吸附剂,水为溶剂,研究其吸附动力学和吸附等温线,为探索烷基酚聚氧乙烯醚对纺织品的污染行为提供参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂

乙腈、甲醇均为色谱纯;OPEO(商品名 Triton X-100,Acros 公司);实验用水为超纯水。

1.2 实验仪器

1100 高效液相色谱仪(配备二极管阵列检测器,美国 Agilent 公司),Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司),THZ-82 恒温水浴振荡器(国华电器有限公司)。

1.3 实验材料

棉贴衬织物(符合 GB/T 3921—2008 标准):单位面积质量为 (15 ± 10) g/m²。使用前预先把织物剪成约 5 mm×5 mm 小块。

收稿日期:2015-08-05

基金项目:国家自然科学基金项目(51103133);浙江省公益性技术应用研究项目(2014C37088);浙江省质监系统科研项目(20150234)

作者简介:宁小玉(1990—),女,湖北黄冈人,硕士研究生,主要从事功能高分子方面的研究。

通信作者:陈海相,E-mail:ecotes@126.com

1.4 实验方法

1.4.1 OPEO 溶液配制

称取 1.0 g OPEO 于 1 L 容量瓶中,用水溶解并定容,此储备溶液质量浓度为 1.0 mg/mL。使用时取一定量储备溶液用水稀释至所需浓度的 OPEO 溶液。

1.4.2 吸附动力学实验

移取 50 mL 不同初始质量浓度 (40、100、300 mg/L) 的 OPEO 溶液置于三个 150 mL 具塞锥形瓶中,然后分别加入 1.0 g 棉织物,盖紧塞子,在 25 °C 恒温水浴中振荡 (200 rad/min) 进行吸附实验,经过一定时间 t (5、10、15、20、25、30、40、50、60、90、120、180、240、300、360 min) 取样,采用高效液相色谱仪检测溶液中 OPEO 的浓度。OPEO 在棉织物上的吸附量 q_t (mg/g) 按式 (1) 计算。

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (1)$$

式中: V 为溶液体积 (L), W 为棉织物的质量 (g), C_0 为初始质量浓度 (mg/L), C_t 为 t 时刻溶液中 OPEO 的质量浓度 (mg/L)。

1.4.3 吸附等温线实验

取棉织物 1.0 g 十份置于 150 mL 具塞锥形瓶中,分别加入初始质量浓度为 10、20、50、80、100、150、200、250、300、350 mg/L 的 OPEO 溶液 50 mL,盖紧塞子,在 25 °C 的恒温水浴中振荡 3 h (预实验表明 3 h 内均达吸附平衡) 取样,采用高效液相色谱仪检测溶液中的 OPEO 的浓度,并按式 (2) 计算 OPEO 的平衡吸附量 q_e (mg/g)。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (2)$$

式中: V 为溶液体积 (L), W 为棉织物的质量 (g), C_0 、 C_e 分别为初始质量浓度和吸附平衡质量浓度 (mg/L)。

1.4.4 检测方法

采用配备二极管阵列检测器的高效液相色谱仪,在 225 nm 波长下检测溶液中 OPEO 的浓度;色谱柱: ZORBAX SB-C18, 4.6 mm × 150 mm, 5 μm; 流动相: $V(\text{甲醇})/V(\text{乙腈})/V(\text{水}) = 80:5:15$; 流速: 1 mL/min; 柱温: 30 °C; 进样量: 20 μL。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

2.1.1 吸附动力学曲线

在 25 °C 温度下,选择三个不同初始质量浓度 (40、100、300 mg/L) 的 OPEO 溶液进行棉织物吸附动力学实验,结果见图 1。

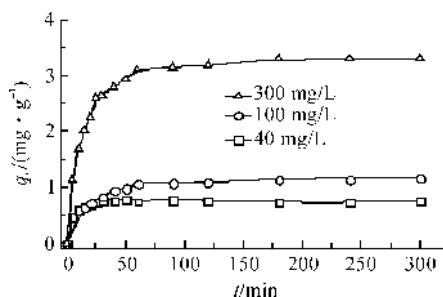


图1 不同初始浓度 OPEO 在棉织物上的吸附动力学曲线

图 1 显示,在吸附的初始阶段,棉织物对辛基酚聚氧乙烯醚的吸附很快,吸附速率 (dq_t/dt) 很高,吸附量 (q_t) 急剧增加,随着吸附时间的增加,吸附速率逐渐减小,吸附量缓慢增加,直至达到平衡。初始浓度越低,达到吸附平衡所需时间越短,初始浓度越高,达到吸附平衡所需时间越长,在本实验初始质量浓度范围 (40 ~ 300 mg/L) 内,3 h 后吸附均能达到平衡。

2.1.2 动力学模型分析

叶洛维奇方程 (Elovich equation) 侧重分析不同动力学机制,适用于反应活化能较大的过程,准一阶动力学方程 (pseudo-first-order equation) 是基于固体吸附量的一级速率方程,准二阶动力学方程 (pseudo-second-order equation) 是基于假定吸附速率受化学吸附机理的控制,这三种方程通常被用来分析吸附动力学过程^[14-16]。三种方程的分析模型如下:

叶洛维奇动力学方程:

$$q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3)$$

准一阶动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

准二阶动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

式中: q_t 、 q_e 分别为 t 时刻棉织物对 OPEO 的吸附量和平衡吸附量 (mg/g), α 、 β 为叶洛维奇动力学方程吸附参数, k_1 为准一阶动力学吸附参数, k_2 为准二阶动力学吸附参数。采用以上三种动力学方程对 2.1.1 中的吸附实验数据进行模型分析,结果分别见图 2—图 4。

图 2 可见,叶洛维奇方程在低吸附量时可较好地表征该吸附动力学过程,而在吸附量增大到一定程度时发生明显偏差,这可能是因叶洛维奇方程主要适用于单分子层吸附,而低吸附量时棉织物表面的

OPEO 覆盖量少且主要通过扩散过程来实现迁移吸附;当吸附量增大到一定程度,水溶液中的 OPEO 向棉织物迁移吸附可由多个过程控制,可能经历水膜扩散、棉织物表面扩散和纤维内部微孔扩散等过程^[13]。而准一阶动力学方程分析模型也不能较好地表征该吸附的动力学过程。图 4 显示,采用准二阶动力学方程则能准确表征 OPEO 在棉织物上的吸附动力学过程。

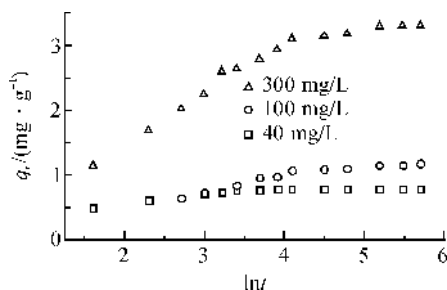


图 2 叶洛维奇方程分析结果

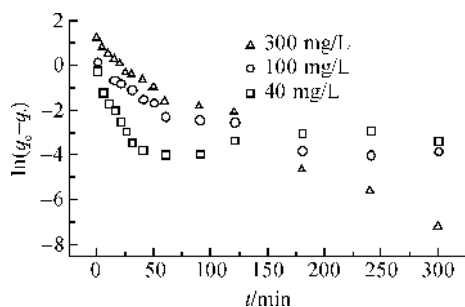


图 3 准一阶动力学方程分析结果

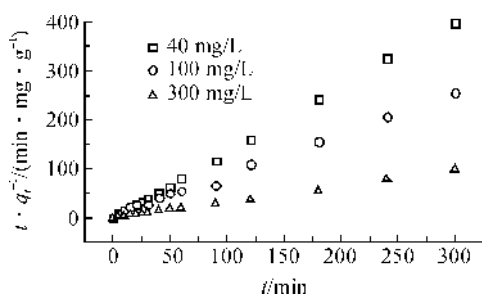


图 4 准二阶动力学方程分析结果

表 1 为准二阶动力学方程模型分析结果及计算得到的理论平衡吸附量 q_e^0 ,结果表明:拟合的相关系数 R^2 均大于 0.99,计算得到的理论平衡吸附量 q_e^0 与实际平衡吸附量 q_e 基本吻合,误差不大于 4.9%。

表 1 棉织物吸附 OPEO 的准二阶动力学方程和平衡吸附量

$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	吸附动力学方程	R^2	q_e^0 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
40	0.788	$t/q_t = 0.6807 + 1.3352t$	0.9994	0.749
100	1.174	$t/q_t = 5.8326 + 0.8342t$	0.9952	1.199
300	3.299	$t/q_t = 1.3404 + 0.3175t$	0.9969	3.150

2.2 吸附等温线

2.2.1 OPEO 在棉织物上吸附等温线

棉织物对水溶液中溶质的吸附是一个动态平衡的过程,在一定温度下吸附达到平衡时,棉织物表面上溶质的平衡吸附量 q_e 与溶液中溶质的浓度 C_e 之间的关系可用吸附等温线进行表征。在 298、308、318、328 K 四种温度下分别对棉织物进行 OPEO 等温吸附实验,实验结果如图 5 所示。可见,棉织物对 OPEO 的平衡吸附量 q_e 随着温度的升高而增大,且这种效应在 OPEO 初始质量浓度较大时更为明显。

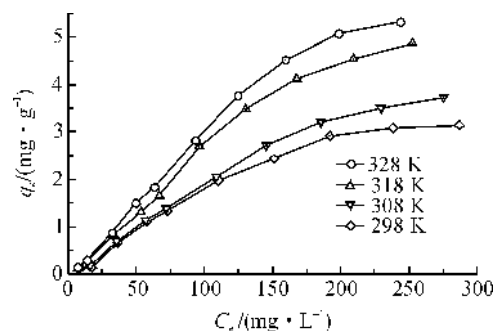


图 5 OPEO 在棉织物上的吸附等温线

2.2.2 等温线模型分析

线性方程主要用作简单的吸附过程,Langmuir 方程主要被用作气体在固体表面的吸附, Freundlich 方程是基于吸附剂在多相表面上的吸附建立的吸附模型。这几种模型一般可被用来分析有机物在固体物质上的吸附等温线^[14-18]。这三种方程的分析模型如下:

线性方程:

$$q_e = KC_e + b \quad (6)$$

Langmuir 方程:

$$q_e = aC_e / (K + C_e) \quad (7)$$

Freundlich 方程:

$$q_e = KC_e^n \quad (8)$$

式中: C_e 为吸附平衡时溶液中 OPEO 的浓度(mg/L), q_e 为吸附平衡时棉织物对 OPEO 的吸附量(mg/g); K 、 a 分别为吸附参数。采用以上三种方程对 2.2.1 中的棉织物吸附 OPEO 等温线进行模型分析,结果见表 2。

表2 三种方程对吸附等温线的模型分析结果

T/K	线性方程		Langmuir 方程		Freundlich 方程	
	$q_e = KC_e + b$	R^2	$q_e = aC_e / (K + C_e)$	R^2	$q_e = KC_e^n$	R^2
298	$q_e = 0.017C_e + 0.295$	0.9534	$q_e = -27.89C_e / (-2281.19 + C_e)$	0.8960	$q_e = 0.0184C_e^{1.023}$	0.9653
308	$q_e = 0.019C_e + 0.200$	0.9538	$q_e = 2.40C_e / (81.07 + C_e)$	0.7774	$q_e = 0.0145C_e^{1.086}$	0.9840
318	$q_e = 0.021C_e + 0.250$	0.9550	$q_e = -5.50C_e / (-305.40 + C_e)$	0.9956	$q_e = 0.0186C_e^{1.081}$	0.9870
328	$q_e = 0.023C_e + 0.268$	0.9562	$q_e = -6.13C_e / (-301.39 + C_e)$	0.9967	$q_e = 0.0203C_e^{1.062}$	0.9863

由表2可知:以上三种方程对 OPEO 在棉织物上的吸附等温线分析模型具有一定的符合性,但相关系数大多在 0.99 以下,不能很好表征 OPEO 在棉织物上的吸附等温线。为此,进一步引入了 Langmuir-Freundlich 方程^[19]进行模型分析,该方程见式(9)。

$$q_e = q_{\infty} b C_e^n / (1 + b C_e^n) \quad (9)$$

式中: C_e 为吸附平衡时溶液中 OPEO 的浓度

($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), q_e 为吸附平衡时棉织物对 OPEO 的吸附量(mg/g), q_{∞} 为极限吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); n, b 为吸附参数。采用 Langmuir-Freundlich 方程对棉织物吸附 OPEO 等温线进行模型分析的结果见表3。可见,采用 Langmuir-Freundlich 方程可准确表征 OPEO 在棉织物上的吸附行为,模型分析结果的相关系数 R^2 均大于 0.99。

表3 Langmuir-Freundlich 方程对吸附等温线的模型分析结果

T/K	$q_e = q_{\infty} b C_e^n / (1 + b C_e^n)$	R^2
298	$q_e = 3.859 \times 5.7 \times 10^{-4} C_e^{1.606} / (1 + 5.7 \times 10^{-4} C_e^{1.606})$	0.9964
308	$q_e = 5.344 \times 7.3 \times 10^{-4} C_e^{1.445} / (1 + 7.3 \times 10^{-4} C_e^{1.445})$	0.9951
318	$q_e = 6.348 \times 4.1 \times 10^{-4} C_e^{1.635} / (1 + 4.1 \times 10^{-4} C_e^{1.635})$	0.9972
328	$q_e = 7.236 \times 5.3 \times 10^{-4} C_e^{1.575} / (1 + 5.3 \times 10^{-4} C_e^{1.575})$	0.9974

根据表3中 Langmuir-Freundlich 模型分析结果,棉织物可吸附大量的 OPEO,最大吸附量可多达 7.236 mg/g 。进一步探讨分析极限吸附量(q_{∞})与温度(T)之间的关系可以发现,两者之间存在着一定的线性相关性,见图6,在本实验温度范围内,线性拟合的相关系数 $R = 0.9924$,线性方程为 $q_{\infty} = 0.1114T - 29.1558$ 。

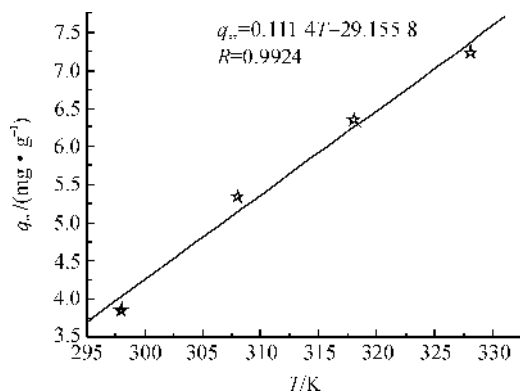


图6 极限吸附量与温度之间的关系

3 结论

a) 棉织物吸附辛基酚聚氧乙烯醚的动力学过程可用准二阶动力学方程表征,拟合方程得到的理论平衡吸附量与实验平衡吸附量相吻合;

b) 辛基酚聚氧乙烯醚在棉织物上的吸附等温线符合 Langmuir-Freundlich 吸附模型;

c) 棉织物可吸附大量的辛基酚聚氧乙烯醚,最大吸附量可超过 7 mg/g ; 极限吸附量随温度升高而增大,与温度存在一定的线性相关性。

参考文献:

- [1] 戴树桂,董亮. 表面活性剂在土壤颗粒物上的吸附行为[J]. 中国环境科学, 1999, 19(5): 392-396.
- [2] 马强,王超,白桦,等. 烷基酚聚氧乙烯醚在不同液相色谱分离模式中的分离研究[J]. 分析测试学报, 2009, 28(11): 1250-1254.
- [3] 陈武炯. 高效液相色谱法测定纺织品中烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚[J]. 中国纤检, 2008(5): 56-58.
- [4] 姜瑞妹,俞旭霞,宁小玉,等. 高效液相色谱法测定羽绒制品中烷基酚聚氧乙烯醚[J]. 现代纺织技术, 2015, 23(2): 60-64.
- [5] 苏毅,王世兵,朱书全. 单链烷基酚聚氧乙烯醚成浆性能研究[J]. 河南科学, 2011, 29(7): 783-788.
- [6] 李丹,董锁拽,杨婷婷,等. 蚕丝纤维对烷基酚聚氧乙烯醚的吸附行为研究[J]. 浙江理工大学学报, 2011, 28(6): 855-859.
- [7] 杨颖,黄国兰,孙红文. 烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚的环境行为[J]. 安全与环境学报, 2006, 5(6): 38-43.

- [8] WHITE R, JOBLING S, HOARE S A, et al. Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic[J]. *Endocrinology*, 1994, 135(1): 175-182.
- [9] 张昌辉, 谢瑜. 烷基酚聚氧乙烯醚的安全性问题[J]. *日用化学品科学*, 2007, 30(2): 20-24.
- [10] 王晶. 浅析纺织品染整中的主要污染环节[J]. *印染*, 2000, 26(2): 43-45.
- [11] 陈荣圻. 烷基酚聚氧乙烯醚(APEO)生态环保问题评估[J]. *印染助剂*, 2006, 23(4): 1-6.
- [12] 陈荣圻. 烷基酚聚氧乙烯醚的生态环保问题探讨[J]. *染料与染色*, 2004, 40(5): 290-292.
- [13] 茅文良, 汪磊, 李艳, 等. 萘和菲在纺织品上的吸附行为研究[J]. *浙江理工大学学报*, 2012, 29(5): 637-640.
- [14] YANG K, WANG X, ZHU L, et al. Competitive sorption of pyrene, phenanthrene, and naphthalene on multiwalled carbon nanotubes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(18): 5804-5810.
- [15] CHENG X, KAN AT, TOMSON MB. Naphthalene adsorption and desorption from aqueous C60 fullerene [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2004, 49(3): 675-683.
- [16] MAO W L, CHEN H X, WANG L. Adsorption Kinetics and Isotherm of PAHs (Naphthalene) on Silk Fabric[C]//*Advanced Materials Research*, 2012, 441: 603-607.
- [17] 周尊隆, 卢媛, 孙红文. 菲在不同性质黑炭上的吸附动力学和等温线研究[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(3): 476-480.
- [18] YANG K, XING B. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application[J]. *Chemical reviews*, 2010, 110(10): 5989-6008.
- [19] 刘光明, 尹大强. 粘土矿物对烷基酚聚氧乙烯醚的吸附行为[J]. *生态环境*, 2008, 17(2): 593-597.

Study on Adsorption Kinetics of Octylphenol Ethoxylates on Cotton Fabric

NING Xiaoyu¹, DAI Hongxiang², LI Wenwu¹, CHENG Haixiang¹

(1. National Engineering Lab for Textile Fiber Materials & Processing Technology (Zhejiang), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Hangzhou Institute of Test and Calibration for Quality and Technology Supervision, Hangzhou 310019, China)

Abstract: The adsorption behavior of octylphenol ethoxylates on cotton fabric in aqueous solution was studied and the relation between extreme adsorption capacity and temperature was also discussed by using the detection method of HPLC. As shown in the result, the pseudo-second-order kinetic equation can be used to correctly represent the kinetic process of cotton fabric's absorption of octylphenol ethoxylates; the adsorption isotherm of octylphenol ethoxylates on cotton fabric well conforms to the Langmuir-Freundlich equation. In addition, there was a linear correlation between the cotton fabric's extreme adsorption capacity of octylphenol ethoxylates and temperature and the maximum absorption capacity can exceed 7 mg/g.

Key words: octylphenol ethoxylates; cotton fabric; adsorption; kinetics; isotherm

(责任编辑: 张祖尧)