

N-十二酰基乙二胺三乙酸钠对黄土吸附 Pb、Zn 的影响

乔洪涛,赵保卫*,刁静茹,马锋锋

兰州交通大学 环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070

摘要: 新型螯合型表面活性剂 N-十二酰基乙二胺三乙酸钠盐 (LED3A), 不仅具备普通表面活性剂的所有性能, 而且能与重金属离子形成较高稳定性的螯合物。本文研究了黄土对 Pb、Zn 的吸附及 LED3A 对其吸附行为的影响, 以为 LED3A 洗脱修复重金属污染土壤提供参考。Pb、Zn 在黄土上的吸附试验结果表明, 黄土对 Pb 的专性吸附能力大于 Zn; Tempkin 和 Langmuir 等温吸附模型能够较好的拟合黄土对 Pb、Zn 的等温吸附过程; LED3A 对黄土吸附 Pb、Zn 的影响试验结果表明, 当 LED3A 浓度达到 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其对 Pb、Zn 吸附量的影响最大, 分别使 Pb、Zn 的吸附量减少 2.38 和 $6.38 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$; LED3A 单体对 Pb 的螯合能力大于 Zn, 而 LED3A 胶束对 Zn 的螯合能力强于 Pb, LED3A 能够有效削弱黄土对 Pb、Zn 的吸附作用。

关键词: N-十二酰基乙二胺三乙酸钠盐; 黄土; 吸附; Pb、Zn

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1000-2324(2017)02-0166-05

Effect of Sodium N-lauroyl Ethylenediamine Triacetate on Loess Soil Adsorption toward Pb and Zn

QIAO Hong-tao, ZHAO Bao-wei*, DIAO Jing-ru, MA Feng-feng

School of Environmental and Municipal Engineering/Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China

Abstract: Novel chelating surfactant, sodium N-lauroyl ethylenediamine triacetate, has all the properties of ordinary surfactants. The chelating surfactant also has the ability to chelate heavy metal ions, forming stable chelating complexes. The batch experiment was conducted to investigate adsorption of Pb and Zn on loess soil and effect of LED3A on their adsorption behavior. In order to provide references for the remediation of heavy metal contaminated soil by LED3A. The results of adsorption of Pb and Zn on loess soil experiment showed that the adsorption capacity of Pb on loess soil was significantly greater than that of Zn. Isothermal adsorption process could be best described by the Tempkin and Langmuir isothermal adsorption models. The effect of LED3A on adsorption of Pb and Zn onto loess soil showed that LED3A could inhibit the adsorption of Pb and Zn on loess soil. When the concentration of LED3A reached $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, its inhibitory effect on the adsorption capacity of Pb and Zn reached the maximum, 2.38 and $6.38 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, indicating that the chelating ability of LED3A monomer to Pb was stronger than that of Zn, and the chelating ability of LED3A micelles to Zn was stronger than that of Pb.

Keywords: Chelating surfactant; loess soil; adsorption; Pb, Zn

中国黄土主要分布在中西部七省(自治区), 是重要的粮食和果蔬产区。但近年来黄土地区土壤重金属污染愈发严重^[1,2]。重金属在土壤中的吸附解吸过程直接影响其在土壤环境中的浓度、生物有效性和毒性^[3], 同时土壤中重金属的吸附解吸是化学洗脱修复重金属污染土壤的关键问题, 已成为环境科学研究的一个活跃领域^[4]。以往关于土壤中重金属吸附-解吸的研究报道较多, 且研究方法多是先使重金属吸附在土壤上, 之后用各种解吸试剂解吸重金属^[5-8]。但是, 关于土壤-重金属-解吸试剂同时存在时土壤对重金属的吸附研究却鲜有报道。

一般解吸试剂为酸碱盐等无机化合物和螯合试剂等。陈苏等人^[3]的研究结果表明 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 有一定的解吸效果; 范春晖等^[1]利用一定浓度的 HNO_3 对 Pb^{2+} 进行解吸, 解吸率可达 50.15%。但土壤中加入酸碱盐后会对土壤结构产生严重破坏^[9-10]。Qiu 等人^[11]研究表明 EDTA 能够解吸 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子, 但 EDTA 在环境中很难降解, 易产生二次污染。因此, 一般的酸碱盐等无机化合物和螯合试剂不适合用于化学洗脱修复重金属污染土壤, 寻找一种环境友好型的洗脱试剂成为关键。

收稿日期: 2017-01-06

修回日期: 2017-02-23

基金项目: 国家自然科学基金:新型螯合型表面活性剂洗脱修复重金属-有机物复合污染土壤的作用机制(41261077);甘肃省自然科学基金:具有螯合性能的表面活性剂修复重金属-有机物氟化物污染土壤的作用与原理(1010RJZA070)

作者简介: 乔洪涛(1989-),男,博士研究生,主要从事土壤污染控制化学研究. E-mail:sunny06212@yeah.net

***通讯作者:** Author for correspondence. E-mail:baoweizhao@mail.lzjtu.cn

Toshio^[12]于1969年首次提出螯合型表面活性剂的概念,其最初的研究是为了解决洗涤添加剂 STPP^[13]和 4A^[14]沸石所引起的生态环境破坏问题。螯合型表面活性剂 *N*-酰基乙二胺三乙酸钠盐(LED3A)具有表面活性、螯合性、耐硬水性和易生物降解性等优越性能,因此其对环境的负面效应较低,是环境友好型试剂。刁静茹等人^[15-16]最先报道研究了 LED3A 对重金属及有机物的增溶效果,结果表明 LED3A 可有效增溶 Cu(OH)₂、芘、菲、萘。黄丽萍^[17]、Qiao 等人^[18]首次应用 LED3A 洗脱修复污染土壤。但是,关于 LED3A-土壤-重金属体系吸附作用的研究却鲜有报道。因此本研究选用 Pb、Zn 两种重金属,探究了新型螯合型表面活性剂 LED3A 对黄土吸附 Pb、Zn 的影响,以期为进一步深入研究 LED3A 洗脱修复重金属污染土壤的机理和机制提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

LED3A (*N*-十二酰基乙二胺三乙酸钠盐,杭州生物科技有限公司),摩尔质量为 482 g·mol⁻¹,纯度 95%;硝酸铅、硝酸锌(分析纯,天津市大茂化学试剂有限公司)。

电子天平(FA2004N,上海精密科学仪器有限公司);离心机(TD6,长沙平凡仪器仪表有限公司);气浴恒温振荡器(THZ-82A,江苏丹阳门石英玻璃厂);原子吸收分光光度计(AA110/220,美国瓦里安公司)。

1.2 试验材料

土样采自甘肃省兰州交通大学后山的干净表层(0~20 cm)土壤。去除碎石、枯枝败叶等杂物后使其自然风干,之后再研磨捣碎过 0.3 mm 筛备用。土样中有机质含量很低,为 0.53%;pH 值为 8.11,偏碱性;碳酸盐含量为 11.7%。

1.3 试验方法

1.3.1 黄土对 Pb、Zn 的等温吸附试验 准确称取 0.05 g 黄土置于一系列 25 mL 锥形瓶中,分别加入 20 mL 一定浓度的 Pb(NO₃)₂ 和 Zn(NO₃)₂ 溶液,之后置于温度为 25 °C 的恒温振荡器中振荡吸附 12 h (150 r·min⁻¹)。振荡结束后将锥形瓶中的溶液离心 30 min (3000 r·min⁻¹),取上层清液用火焰原子吸收分光光度计测定溶液中 Pb、Zn 的浓度。Pb(NO₃)₂ 和 Zn(NO₃)₂ 浓度分别设置为 0.05、0.07、0.09、0.12、0.15、0.2、0.25、0.3 和 0.35 g·L⁻¹。黄土对重金属 Pb、Zn 吸附量的计算公式如下:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m} \quad (1)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, g·kg⁻¹; c_e 为吸附平衡时重金属浓度, g·L⁻¹; V 为重金属溶液的体积, L; m 为土样的质量, g。

1.3.2 LED3A 浓度对黄土吸附重金属 Pb、Zn 的影响试验 准确称取 0.05 g 黄土置于一系列 25 mL 锥形瓶中,再加入 Pb(NO₃)₂ 或 Zn(NO₃)₂ 溶液和 LED3A 溶液共 20 mL,使锥形瓶中 Pb(NO₃)₂ 或 Zn(NO₃)₂ 浓度为 0.05 g·L⁻¹,使 LED3A 浓度分别为 0.1、0.5、0.8、1.5、3、5、7、9、11、13 g·L⁻¹。之后振荡吸附 12 h,离心分离取上层清液测定溶液中 Pb、Zn 的浓度。

1.3.3 LED3A 对黄土等温吸附 Pb、Zn 的影响试验 使用 1.3.2 的方法,使锥形瓶中 LED3A 浓度为 5 g·L⁻¹,使 Pb(NO₃)₂ 或 Zn(NO₃)₂ 浓度分别为 0.05、0.07、0.09、0.12、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35 g·L⁻¹,振荡吸附 12 h 后离心分离,之后测定液中 Pb、Zn 的浓度。以上实验的所有处理 3 次重复,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 黄土对 Pb、Zn 的等温吸附

在 25 °C 条件下,黄土对 Pb、Zn 的等温吸附曲线如图 1 所示。由图 1 可知,黄土对 Pb、Zn 的平衡吸附量随溶液中 Pb、Zn 平衡浓度的增加而增大。同时黄土对 Pb、Zn 的吸附量均未达到饱和。说明黄土对重金属 Pb、Zn 具有较强的吸附能力。当 Pb、Zn 平衡浓度低于 0.005 g·L⁻¹ 时,等温吸附曲线较陡。随着 Pb、Zn 平衡浓度增大,曲线趋于平缓,黄土对 Pb、Zn 的吸附量增加减缓。在本试

验浓度范围内, 黄土对 Pb、Zn 的最大吸附量分别为 135.09 和 128.36 g·kg⁻¹, 说明黄土对 Pb 的吸附能力大于 Zn。

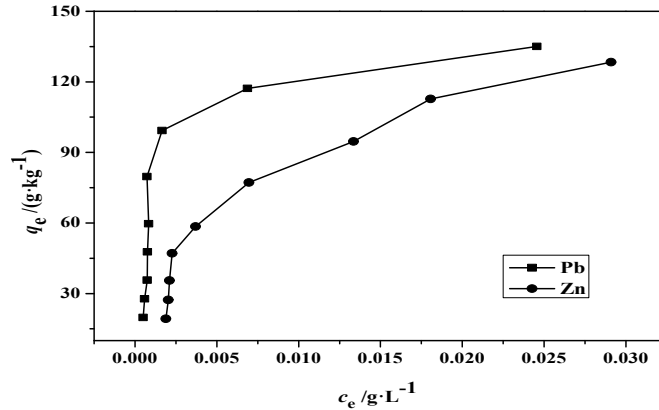


图 1 黄土对 Pb、Zn 的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of loess soil toward Pb and Zn

分别采用 Langmuir、Freundlich 和 Tempkin 吸附等温方程对黄土等温吸附 Pb、Zn 的数据进行拟合, 拟合结果见表 1。吸附等温方程如下所示^[15-17]:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b_1} \quad (2)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (3)$$

$$q_e = b_2 \ln K_t + b_2 \ln c_e \quad (4)$$

式中: c_e 为平衡浓度, g·L⁻¹; q_e 和 q_m 分别为平衡吸附量和单分子吸附时的饱和吸附量, g·kg⁻¹; b_1 为 Langmuir 常数, 表示吸附剂对吸附质的结合力大小, L·g⁻¹; K_f 为 Freundlich 平衡吸附常数, 表示吸附能力强弱, kg⁻¹·L^{1/n}·g^(1-1/n); $1/n$ 为组分常数, 表示吸附量随浓度增长的强度, 反映了吸附的难易; b_2 为和吸附热有关的常数; K_t 为平衡键合常数, 与最大键合能有关, L·g⁻¹。

由表 1 可知, 从相关系数 R^2 判断, Langmuir 和 Tempkin 方程拟合的相关系数均大于 0.95, 因此 Langmuir 和 Tempkin 方程要比 Freundlich 方程的拟合结果更好。Tempkin 方程拟合结果表明黄土对 Pb、Zn 的吸附主要以化学吸附为主, 其中主要是土壤中的氧化物与重金属离子形成螯合物, 同时 Pb、Zn 离子亦可与土壤中的有机质作用形成络合物吸附到黄土上。而离子交换作用和静电引力作用不是主要的吸附机理。Langmuir 方程计算出的 b_1 结果: Pb 大于 Zn, 表明黄土对吸附质 Pb 的结合力大于 Zn。黄土对 Pb、Zn 单分子吸附时的饱和吸附量 q_m 分别为 144.93 和 169.21 g·kg⁻¹; 在本试验设计的浓度范围内, 黄土对 Pb、Zn 的最大吸附量均在方程拟合的最大吸附量范围内。

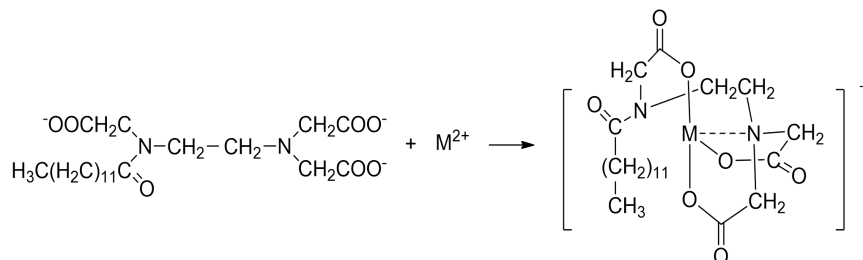
表 1 黄土对 Pb、Zn 的吸附等温线拟合参数

Table 1 Parameters of adsorption isotherms of loess soil toward Pb and Zn

| 重金属 Heavy metal | Langmuir | | | Freundlich | | | Tempkin | | |
|--------------------|-----------------------|----------------------|--------|---|------|--------|----------------------|-------|--------|
| | $q_m/g \cdot kg^{-1}$ | $b_1/L \cdot g^{-1}$ | R^2 | $K_f/kg^{-1} \cdot L^{1/n} \cdot g^{(1-1/n)}$ | n | R^2 | $K_t/L \cdot g^{-1}$ | b_2 | R^2 |
| Pb | 144.93 | 585.33 | 0.9947 | 776.58 | 2.51 | 0.7895 | 5550.25 | 29.29 | 0.9747 |
| Zn | 169.21 | 107.92 | 0.9656 | 1147.05 | 1.73 | 0.9294 | 1192.08 | 36.13 | 0.9870 |

2.2 LED3A 浓度对黄土吸附 Pb、Zn 的影响

新型螯合型表面活性剂 LED3A 对重金属 M (Pb 和 Zn) 的螯合作用如下所示:



在黄土-重金属体系中加入 LED3A 后, LED3A 会螯合重金属离子使其存留在溶液体系中, 黄土则会吸附重金属离子使其脱离溶液体系, 因此 LED3A 与黄土会对溶液体系中的重金属离子产生竞争作用, 进而影响黄土对重金属离子的吸附。LED3A 对黄土吸附 Pb、Zn 的影响可通过 Δq_e 描述, 其计算公式如下:

$$\Delta q_e = q_e - q_L \quad (5)$$

式中: q_e 为黄土对 Pb、Zn 平衡吸附量, $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; q_L 为 LED3A 存在下黄土对 Pb、Zn 的平衡吸附量, $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 的初始浓度为 $0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 黄土对 Pb、Zn 的平衡吸附量 q_e 分别为 19.80 和 $19.28 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。不同浓度的 LED3A 溶液对黄土吸附 Pb、Zn 的影响如图 2 所示。由图 2 可知, 当 LED3A 的浓度从 0.1 增加到 $0.7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Pb、Zn 的 Δq_e 值均较小, LED3A 对黄土吸附 Pb、Zn 的影响较弱。这是由于 LED3A 的临界胶束浓度 (CMC) 为 $0.7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 在溶液体系中 LED3A 主要以单体形式存在, 对重金属离子的螯合能力有限。而 Pb 的 Δq_e 值大于 Zn, 说明与黄土相比 LED3A 单体更易竞争螯合溶液中的 Pb 离子。随着 LED3A 的浓度的增大, Pb、Zn 的 Δq_e 值急剧增加, 表明 LED3A 对黄土吸附 Pb、Zn 的影响逐渐增强。这是因为当 LED3A 的浓度大于 CMC 值后, 溶液中逐渐形成稳定的 LED3A 胶束, 其对重金属 Pb、Zn 螯合能力增强, 导致黄土对 Pb、Zn 的吸附量减少。当 LED3A 浓度达到 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之后, Pb、Zn 的 Δq_e 值基本稳定, 分别为 2.38 和 $6.38 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。这是因为在重金属-黄土-LED3A 胶束的三元体系中, LED3A 与黄土对 Pb、Zn 离子的竞争作用达到平衡。而 Zn 的 Δq_e 值大于 Pb, 说明 LED3A 胶束与黄土相比更容易竞争溶液体系中的 Zn 离子。

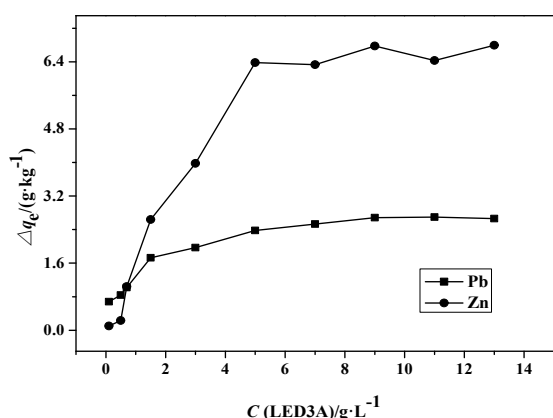


图 2 LED3A 浓度对吸附的影响

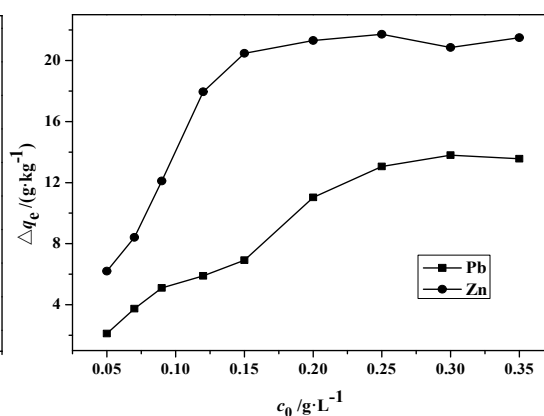


图 3 重金属浓度对 Δq_e 值的影响

Fig.2 Effect of concentrations of LED3A on adsorption Fig.3 Effect of concentrations of heavy metals on the

2.3 LED3A 对黄土等温吸附 Pb、Zn 的影响

当 LED3A 的浓度为 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其对黄土等温吸附金属 Pb、Zn 的影响可通过式(5)描述。式中: q_e 为黄土对 Pb、Zn 平衡吸附量 (结果见图 1), $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; q_L 为 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LED3A 存在下黄土对 Pb、Zn 的平衡吸附量, $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 当 Pb 的初始浓度从 0.05 增加到 $0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 溶液中的传质推动力增大, 加快传质速率的同时, 使黄土对 Pb 的吸附平衡反应和 LED3A 胶束对 Pb 的螯合平衡反应向吸附和螯合方向移动, 使黄土对 Pb 的吸附量和 LED3A 对 Pb 的螯合量增加, 但 Δq_e 值随 Pb 浓度的增加而缓慢增大, 表明 Pb 的初始浓度对 LED3A 螯合 Pb 的促进作用更为明显。当 Pb 的初始浓度进一步增加到 $0.35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Pb 的 Δq_e 值基本稳定, 为 $13.56 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 说明 Pb 浓度对吸附和螯合反应的促进作用基本持平。对比 Zn 可知, 随着 Pb、Zn 初始浓度的增加, Pb 的 Δq_e 值变化比 Zn 缓慢, 说明 LED3A 胶束对 Zn 的螯合能力强于 Pb。使 Δq_e 值稳定的 Zn 初始浓度小于 Pb 初始浓度; 说明 LED3A 胶束螯合重金属的反应对 Zn 的浓度更为敏感。Zn 的 Δq_e 值大于 Pb, 说明黄土对 Pb 的吸附能力强于 Zn。

3 结论

黄土对 Pb、Zn 的吸附量随 Pb、Zn 平衡浓度的增大而增加;黄土对重金属 Pb 的吸附能力大于 Zn, Tempkin 和 Langmuir 吸附模型能够较好的拟合黄土对 Pb、Zn 的等温吸附过程。LED3A 能够削弱黄土对 Pb、Zn 的吸附。LED3A 单体对 Pb、Zn 的螯合能力较弱;但 LED3A 形成的胶束对 Pb、Zn 的螯合能力增强,使 Pb、Zn 的 Δq_e 值增大;当 LED3A 浓度为 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Pb、Zn 的 Δq_e 值达到最大值,分别为 2.38 和 $6.38 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Zn 的 Δq_e 值大于 Pb,说明 LED3A 胶束对 Zn 的螯合能力大于 Pb。LED3A 对黄土吸附 Pb、Zn 的影响,随 Pb、Zn 初始浓度的增大而增加。当 Pb、Zn 的初始浓度分别达到 $0.35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Pb、Zn 的 Δq_e 值基本维持稳定,说明 LED3A 对 Pb、Zn 的螯合作用与黄土对 Pb、Zn 的吸附作用基本达到平衡。

参考文献

- [1] 范春晖,张颖超,蔡少渊,等.西北旱作农田黄土对 Pb(II)的吸附-解吸行为研究[J].干旱区资源与环境,2013,27(9):171-175
- [2] Cheng HF, Hu YA. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review[J]. Environment Pollution, 2010,158(5):1134-1146
- [3] 陈 苏,孙铁珩,孙丽娜,等. Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在根际和非根际土壤中的吸附-解吸行为[J].环境科学,2007,28(4):843-851
- [4] 景丽洁,王 敏.不同类型土壤对重金属的吸附特性[J].生态环境,2008,17(1):245-248
- [5] Wang Y, Tang XW, Chen YM, *et al.* Adsorption behavior and mechanism of Cd(II) on loess from China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,172(1):30-37
- [6] Moreno AM, Quintana JR, Pérez L, *et al.* Factors influencing lead sorption-desorption at variable added metal concentrations in Rhodoxeralfs[J]. Chemosphere, 2006,64(5):758-763
- [7] Machida M, Kikuchi Y, Aikawa M, *et al.* Kinetics of adsorption and desorption of Pb(II) in aqueous solution on activated carbon by two-site adsorption model[J]. Colloids & Surfaces A: Physicochem & Eng. Aspects, 2004,240(1-3):179-186
- [8] 黄冠星,王 莹,刘景涛,等.污灌土壤对铅的吸附和解吸特性[J].吉林大学学报:地球科学版,2012,42(1):220-225
- [9] Moutsatsou A, Gregou M, Matsas D, *et al.* Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities[J]. Chemosphere, 2006,63(10):1632-1640
- [10] Kou S, Lai MS, Lin CW. Influence of solution acidity and CaCl_2 concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils[J]. Environmental Pollution, 2006,144(3):918-925
- [11] Qiu R, Zou Z, Zhao Z, *et al.* Removal of trace and major metals by soil washing with Na_2EDTA and oxalate[J]. Journal of Soils Sediments, 2010,10(1):45-53
- [12] Takeshita T, Maeda S. *N*-lauroyl-ethylenediamine chelates: preparation and evaluation of surfacetension and dispersant properties[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1969,46(7):344-347
- [13] Sutcliffe DW, Jones JG, Association FB. Eutrophication: research and application to water supply[M]. London: International Water Supply Association, 1992:143-149.
- [14] 曹 勇.三聚磷酸钠对环境影响的研究进展(II)—欧洲 STPP 研究进展[J].日用化学工业,1997(6):30-33
- [15] 刁静茹,赵保卫,汪 萱,等.新型螯合型表面活性剂增溶多环芳烃及其螯合性能[J].环境化学,2015,34(7):1304-1309
- [16] 刁静茹,赵保卫,马锋锋,等.新型螯合型表面活性剂溶解氢氧化铜的机制研究[J].兰州交通大学学报,2015,34(6):1-5
- [17] 黄丽萍.新表面活性剂 *N*-十二酰基 ED3A 洗脱重金属和有机物污染黄土研究[D].兰州:兰州交通大学,2015
- [18] Qiao HT, Zhao BW, Diao JR, *et al.* Removal of Lead and Zinc From Contaminated Soil by a Novel Chelating Surfactant[J]. Clean Soil Air Water, 2016,44(9):1191-1197