

3, 5-二硝基水杨酸表面修饰纳米 TiO_2 吸附对硝基苯酚

郑凤英^{1,2}, 钱沙华^{1*}, 李顺兴², 陈智煜²

(1. 武汉大学环境科学系, 武汉 430072; 2. 漳州师范学院化学系, 漳州 363000)

摘要: 化学吸附法合成 3, 5-二硝基水杨酸表面修饰的 TiO_2 纳米粒子, TiO_2 表面修饰后呈浅黄色, TiO_2 表面羟基与 3, 5-二硝基水杨酸发生类似于醇和酸间的酯化反应. 表层链接有苯环, 极性减弱, 非极性增强, 在水、苯、乙醇中均分散性良好, 与芳香族污染物的亲合力增强, 有利于吸附去除芳香族污染物. 表面修饰的 TiO_2 纳米粒子 20mg, 在最佳吸附 pH 值 3 吸附时间 10min, 对 100mL 对硝基苯酚 (3~10 mg/L) 的吸附率可由改性前的 43% 增至 99.9%. 该法吸附效率高, 可直接达到一级排放标准, 提供了深度处理对硝基苯酚废水的新方法.

关键词: 二氧化钛; 表面修饰; 纳米粒子; 吸附法; 对硝基苯酚; 芳香族污染物; 深度处理

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)06-1140-04

Adsorption of *p*-Nitrophenol by Nanosized Titanium Dioxide Surface Modified with 3, 5-dinitrosalicylic Acid

ZHENG Feng-ying^{1,2}, QIAN Sha-hua¹, LI Shun-xing², CHEN Zhi-yu²

(1. Department of Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 2. Department of Chemistry, Zhangzhou Teacher College, Zhangzhou 363000, China)

Abstract: Nanometer size titanium dioxide modified with 3, 5-dinitrosalicylic acid (3, 5-DA) was prepared using chemical adsorption method. The influences of surface modification on the adsorption of *p*-nitrophenol (PNP) and the dispersion in solvent such as water, benzene and ethanol were studied. The 3, 5-dinitrosalicylic acid is bonded to the surface hydroxyl from TiO_2 nanoparticles, results in the formation of a stable, six-ring complex which color is buff. The 3, 5-DA-modified TiO_2 nanoparticles have good dispersive capacity in water, benzene and ethanol. Under the optimum conditions such as pH value 3, adsorption time 10 min, the adsorption ratio of PNP by TiO_2 is improved from 43% to 99.9% through surface modification. A new method could be used to remove directly 3~10mg/L PNP, and the residual concentrations is below the integrated wastewater discharge standard (GB 8978-1996).

Key words: titanium dioxide, surface modification, nanoparticle, adsorption, nitrophenol, aromatic pollution, in-depth treatment

对硝基苯酚被我国、USEPA^[1]列为水中优先控制污染物, 属原型质毒物, 苯酚废水直接排放污染严重, 对人体健康及水生生态系统均有明显危害. 我国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 规定苯酚的一、二、三级排放标准分别为 0.3、0.4、1.0 mg/L. 吸附剂广泛应用于含酚废水处理, 如改性煤^[2]、树脂^[3]、改性膨润土等^[4], 但均只能用于前处理. 急需研发高效率、低成本、适于对硝基苯酚废水深度处理的新方法.

纳米 TiO_2 因其比表面积大、无毒、成本低、使用寿命长, 在吸附去除有机污染物中倍受青睐^[5]; 但存在以下缺陷: 有机污染物在 TiO_2 表层的覆盖率极低^[6], 纳米 TiO_2 呈阳极性, 粒子表面能高, 易团聚, 有效作用面积下降, 在水及有机介质中不易分散^[7], 必须进行表面修饰. 修饰方式主要有^[8,9]: 贵金属的沉积、过渡金属离子的掺杂、半导体复合、表面光敏化、表面整合及衍生作用. 其中, 表面修饰法

主要有活性炭^[5]、油酸^[7]、硬脂酸^[10]、Fe(III)-卟啉^[11]、抗坏血酸^[12]、*N,N*-二烷基-4,4'-二吡啶 (*N,N'*-dialkyl-4,4'-bipyridinium)^[13], 但操作繁琐、费时、成本高, 部分表面修饰材料和实验过程对人类健康、环境有害; 难以突破 TiO_2 吸附有机污染物的瓶颈——有机污染物在 TiO_2 表层覆盖率低.

难降解有机污染物均含苯环, 通过表面修饰增强纳米 TiO_2 与芳香族污染物的亲和力, 是提高吸附效率的关键. 本研究以 3, 5-二硝基水杨酸为表面修饰剂, 通过表面化学吸附法对纳米 TiO_2 进行表面修饰, 用以吸附去除对硝基苯酚. 以红外光谱法探讨纳米 TiO_2 表面修饰机制; 吸附实验考察表面修饰对

收稿日期: 2005-06-15; 修订日期: 2005-07-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(20177017); 福建省青年科技人才创新项目(2003J035)

作者简介: 郑凤英(1969~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为固相萃取在分析及污染治理中的应用.

* 通讯联系人, E-mail: qiansh@whu.edu.cn

TiO₂ 吸附芳香族污染物的影响; 分散性实验考察修饰前后纳米 TiO₂ 极性变化.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

纳米 TiO₂ (锐钛型, 10~30nm, 武汉大学化学系无机化学教研室提供, 制取方法参见文献[14]). 试剂均为分析纯, 以超纯水配制溶液. 超纯水由 Milli-Q 超纯水系统 (Millipore Co., Bedford, MA) 制取. 用 Nicolet 360 傅立叶变换红外光谱仪表征纳米粒子的表面键合结构; Perkin Ruili UV-1200 PC 型分光光度计 (上海光谱仪器有限公司) 测定对硝基苯酚浓度.

1.2 纳米 TiO₂ 的表面修饰

把纳米 TiO₂ 置于 3,5-二硝基水杨酸饱和溶液中搅拌 40min, 将修饰后的纳米 TiO₂ 在 105℃ 下烘干 2h.

1.3 表面修饰纳米 TiO₂ 的红外可见光谱表征

用红外光谱仪对纳米 TiO₂ 及其表面修饰产物的表面基团结构进行表征, 以推断表面修饰的作用机制.

1.4 分散性实验

分别将 50mg 纳米 TiO₂、3,5-二硝基水杨酸修饰 TiO₂ 加入到 50mL 的水、苯、乙醇中, 搅拌 30min, 静置, 观察其在不同溶剂中的分散性.

1.5 表面修饰纳米 TiO₂ 吸附对硝基苯酚实验

配制 pH 值分别为 1、2、3、4、5、6 的 5 mg/L 对硝基苯酚溶液 100mL, 加入 3,5-二硝基水杨酸修饰的 TiO₂ 100mg, 搅拌 3、5、10、20、30 min 时取样 6.5mL, 用 0.22μm 滤膜抽滤, 取滤液 5mL, 用 NH₄Cl 缓冲溶液 (pH=9) 定容至 10mL, 在 400nm 处测滤液中对硝基苯酚的吸光度, 据标准曲线法得出滤液中对硝基苯酚浓度 c , 求算不同 pH 条件下吸附剂对对硝基苯酚的吸附率. 吸附率 $T = (c_0 - c) / c_0$, 其中 c_0 为对硝基苯酚的初始浓度 (mg/L).

2 结果与讨论

2.1 红外光谱研究表面修饰基团

纳米 TiO₂ 以及水杨酸、3,5-二硝基水杨酸表面修饰的 TiO₂ 纳米粒子的红外光谱见图 1.

改性后的 TiO₂ 纳米粒子 (谱线 b 和 c) 于 3406~3477cm⁻¹、1444~1465cm⁻¹ 处分别出现羟基 (TiO₂ 纳米粒子表面的特征峰) 和苯环的伸缩振动峰, 在 1531cm⁻¹ 处出现硝基吸收峰; 在 1623~

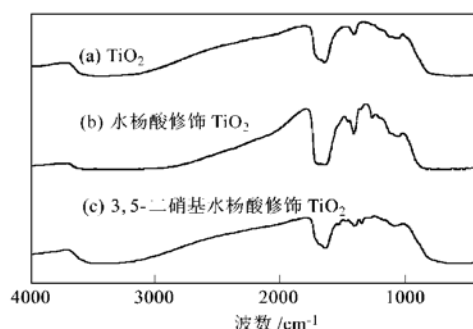
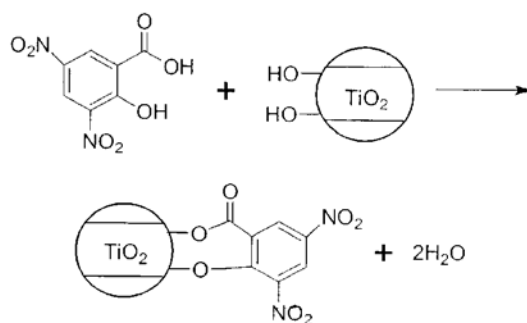


图 1 TiO₂ 及其表面修饰的 TiO₂ 纳米粒子的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of TiO₂ nanoparticles and its modified derivative

1669cm⁻¹、1408~1398cm⁻¹ 出现 COOTi 的反伸缩对称和振动峰, 这表明水杨酸和 3,5-二硝基水杨酸中的羧基、酚羟基与 TiO₂ 表面羟基发生类似酸和醇之间的酯化反应, 形成稳定性较强的六元环结构. 表面修饰可能的反应式如下:



羟基、硝基的吸电子作用、苯环的共轭作用均有利于延缓 TiO₂ 表面电子-空穴的复合速率, 降低带隙能, 因此 TiO₂ 表面修饰后由原来的白色变为浅黄色.

2.2 表面修饰对 TiO₂ 分散性的影响

未修饰的纳米 TiO₂ 能较稳定地悬浮于极性溶剂如水、乙醇中, 不能悬浮于苯 (非极性溶剂), 说明 TiO₂ 为极性粉体. TiO₂ 粒子具有很高的表面活性, 表面大量的悬挂键极易水解产生 OH, 但很难将其表面的 OH 完全酯化, 经 3,5-二硝基水杨酸表面修饰后产生的 COOTi-NO₂ 等基团使其可较好分散于极性的乙醇、水中, 表面修饰层中的苯基有疏水作用, 使其在苯 (非极性溶剂) 中分散性良好.

2.3 表面修饰对 TiO₂ 吸附对硝基苯酚性能的影响

2.3.1 pH 值及吸附时间对吸附率的影响

不同 pH 条件下 3,5-二硝基水杨酸表面修饰的 TiO₂ 纳米粒子对对硝基苯酚的吸附率情况见图 2. 在 pH=3 的条件下, 3,5-二硝基水杨酸表面修饰 TiO₂ 纳米粒子对对硝基苯酚的吸附率最高, 达 98.8%, 与表面修饰前的 43% 相比有显著的提高.

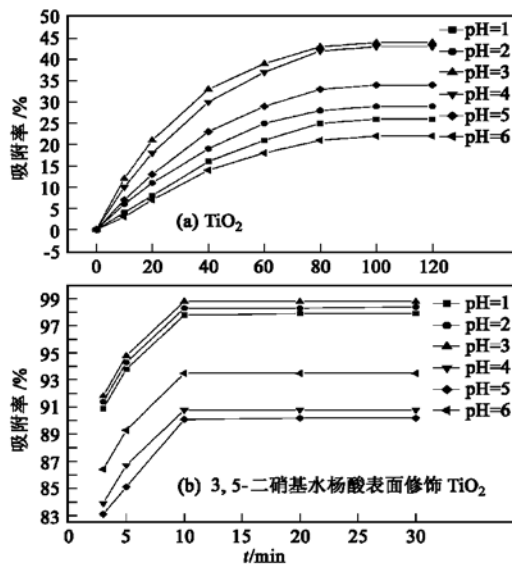


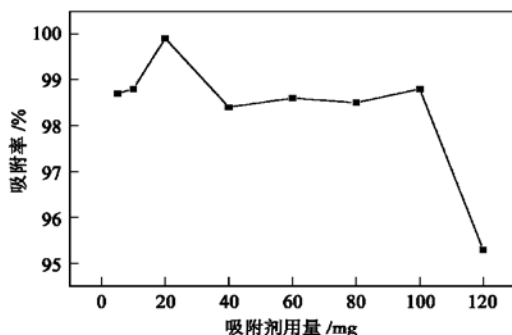
图2 pH值和吸附时间对吸附率的影响

Fig. 2 Effect of pH and adsorption time on the adsorption ratio

TiO_2 经 3,5-二硝基水杨酸修饰后对对硝基苯酚的吸附速率大为改善,在最佳吸附 pH 值 3 的条件下于吸附时间 10 min 时即可达最大吸附率,吸附率恒定在 98.8%,故后续操作的吸附时间定为 10 min.

2.3.2 吸附剂用量对吸附率的影响

在 100mL 5 mg/L pH=3 对硝基苯酚溶液中,分别加入 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 mg 3,5-二硝基水杨酸修饰的 TiO_2 ,考察吸附剂用量对吸附率的影响,结果见图 3.

图3 表面修饰 TiO_2 纳米粒子用量对吸附率的影响Fig. 3 Effect of the dosage of 3,5-dinitrosalicylic acid modified TiO_2 on the adsorption ratio

吸附剂的有效表面积或表面活性点位的数量是吸附率的决定因素.当用量低于 20 mg 时, TiO_2 总比表面积减少,表面活性点位数量减少,因此吸附率降低.当吸附剂用量大于 20 mg, TiO_2 浓度增大,但

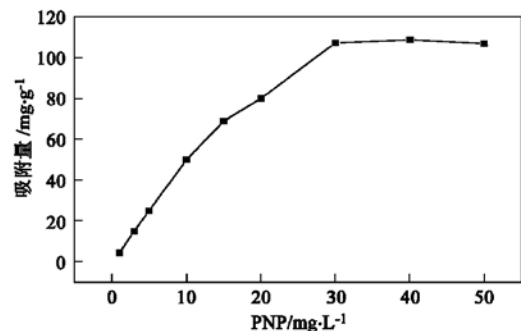
团聚程度随用量增加有所增大,故吸附剂总有效表面积在 40~100mg 时相对稳定,因此,吸附率相对稳定.当用量 $\geq 100\text{mg}$ 时,吸附率急剧下降,此时 TiO_2 已形成胶束,致使有效表面积或表面活性点位的数量大幅度减少,1 mg/mL 为表面修饰的 TiO_2 粒子的临界胶束浓度.改性 TiO_2 最佳用量为 20 mg,此时吸附率最大,达 99.9%.

2.3.3 表面修饰 TiO_2 纳米粒子对对硝基苯酚的饱和吸附量

测定 3,5-二硝基水杨酸修饰的 TiO_2 对浓度分别为 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 mg/L 对硝基苯酚溶液的吸附量,绘制等温吸附曲线,见图 4. 3,5-二硝基水杨酸修饰的 TiO_2 对对硝基苯酚的饱和吸附量为 108.68 mg/g,吸附等温曲线属于 Langmuir 型,吸附等温式为:

$$G = 108.68c / (12.165 + c)$$

式中, G 为吸附量; c 为对硝基苯酚溶液吸附平衡浓度.

图4 表面修饰 TiO_2 纳米粒子对对硝基苯酚 (PNP) 的等温吸附曲线(20 °C)Fig. 4 Adsorption isotherm of *p*-nitrophenol (PNP) with 3,5-dinitrosalicylic acid-modified TiO_2 (20 °C)

2.3.4 试样浓度对吸附率的影响

固定试样体积 100mL,对硝基苯酚浓度对吸附率的影响情况见表 1.从表中可知浓度在 1~10

表1 对硝基苯酚浓度对吸附率的影响 (V: 100 mL)

Table 1 Effect of the concentration of PNP on the adsorption ratio (V: 100mL)

初始浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	吸附率 / %	处理后残余浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
1	85.9	0.14
3	99.9	0.03
5	99.9	0.05
10	99.9	0.10
15	92.5	1.12
20	80.2	3.96
30	71.8	8.46
40	54.6	18.16
50	42.9	28.55

mg/L 范围内对硝基苯酚溶液经表面修饰 TiO₂ 纳米粒子吸附后, 可达到一级排放标准(0.3 mg/L).

2.3.5 试样体积对吸附率的影响

固定对硝基苯酚浓度为 3 mg/L, 实验探讨了试样体积分别为 50、80、100、120、150、200、250、300、350、400、500mL 时对吸附率的影响, 结果见表 2.

表 2 对硝基苯酚溶液体积对吸附率的影响 (c_{PNP}: 3mg/mL)

Table 2 Effect of the sample volume of PNP on the adsorption ratio (c_{PNP}: 3mg/mL)

试样体积/mL	吸附率/%	处理后残余浓度/mg·L ⁻¹
50	92.1	0.24
80	98.2	0.05
100	99.9	0.03
120	98.6	0.04
150	96.0	0.12
200	90.1	0.29
250	81.3	0.56
300	69.5	0.91
350	57.3	1.27
400	44.9	1.64
500	15.3	2.52

从表 2 可以看出, 当试样体积小于 100mL 时, 溶液中纳米 TiO₂ 浓度增大, 促进 TiO₂ 表面团聚, 总有效作用面积下降, 吸附率下降. 当试样体积大于 100mL 时, 溶液中对硝基苯酚物质的量增大, 而 TiO₂ 用量固定为 20mg, 即 TiO₂ 表面活性点位数量固定, 故吸附率降低. 吸附率在取样体积 100mL 时最佳. 从污水处理效果考虑, 表面修饰纳米 TiO₂ 粒子吸附去除 3 mg/L 对硝基苯酚溶液, 试样体积为 50~ 200mL 时可达到一级排放标准, 体积为 250~ 300mL 时, 可达到三级排放标准(1.0 mg/L).

3 结论

3, 5-二硝基水杨酸表面修饰 TiO₂ 纳米粒子, 具有简便、快捷、成本低廉等特点; 经修饰后纳米粒子的表层链接有苯环, 极性减弱, 非极性增强, 在水、苯、乙醇中均分散性良好, 与芳香族污染物的亲合力增强, 有利于吸附去除芳香族污染物; 可显著提高对对硝基苯酚的吸附率, 突破 TiO₂ 吸附去除芳香族污染物的瓶颈——吸附剂表面的低覆盖率. 该法吸附效率高, 可直接达到一级排放标准, 提供了深度处理

对硝基苯酚废水的新方法.

参考文献:

[1] Zaidi B R, Imam S H, Greene R V. Accelerated Biodegradation of High and Low Concentrations of *p*-Nitrophenol (PNP) by Bacterial Inoculation in Industrial Wastewater [J]. Current Microbio. , 1996, **33**: 292~ 296.

[2] 夏畅斌. 改性粉煤灰吸附对硝基苯酚的研究[J]. 环境科学与技术, 2000, **3**: 25~ 28.

[3] 施翔, 任谦. 树脂吸附法处理对硝基苯酚废水的研究[J]. 南京工业职业技术学院学报, 2004, **4**(2): 34~ 35.

[4] 沈学优, 卢瑛莹, 朱利中. 对-硝基苯酚在水/有机膨润土界面的吸附行为——热力学特征及机理[J]. 中国环境科学, 2003, **23**(4): 367~ 370.

[5] Tryba B, Morawski A W, Inagaki M, *et al.* Application of TiO₂-mounted activated carbon to the removal of phenol from water [J]. Appl. Catal. B: Environ. , 2003, **41**: 427~ 433.

[6] Chen D W, Ray A. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂ [J]. Appl. Catal. B: Environ. , 1999, **23**: 143~ 157.

[7] 李宗威, 朱永法. TiO₂ 纳米粒子的表面修饰研究[J]. 化学学报, 2003, **61**(9): 1484~ 1487.

[8] 籍宏伟, 马万红, 赵进才. 可见诱导 TiO₂ 光催化的研究进展[J]. 科学通报, 2003, **48**(21): 2199~ 2204.

[9] Li F B, Li X Z. The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst [J]. Chemosphere, 2002, **48**: 1103~ 1111.

[10] 徐存英, 段云彪. 纳米二氧化钛的表面改性研究[J]. 云南化工, 2000, **27**(5): 6~ 7.

[11] Molinari A, Amadelli R, Antolini L. Photoredox and photocatalytic process on Fe(III)-porphyrin surface modified nanocrystalline TiO₂[J]. J. Molecular Catal. A: Chem. , 2000, **158**: 521~ 531.

[12] Xagas A P, Bernard M C, Goff A H-L, *et al.* Surface modification and photosensitization of TiO₂ nanocrystalline films with ascorbic acid [J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. , 2000, **132**: 115~ 120.

[13] Bossmann S H, Gob S, Siegenthaler T. An *N*, *N'*-dialkyl-4, 4'-bipyridinium-modified titanium-dioxide photocatalyst for water remediation: observation and application of supramolecular effects in photocatalytic degradation of π -donor organic compounds[J]. Fresenius J. Anal. Chem. , 2001, **371**: 621~ 628.

[14] Ma W H, Cai R X, Lin Z X. Studies on adsorption properties of chromium(VI) on the nanometer-size TiO₂ powders surfaces using on-line flow-injection analysis [J]. Chem. J. Chin. Univer. , 1998, **19**(10): 1566~ 1569.