

动态膜压法对有机污染物表面膜性质的研究

宗文辉, 岳秀丽, 戴志飞

(哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090, zongwenhui11@163.com)

摘要:膜压法在自然水体中的应用较为广泛,膜压及膜面积可作为自然水体中有机物含量的表征也可作为水体受污染程度的一种判据.利用膜压仪、傅里叶红外光谱和原子力显微镜研究了分子结构对有机污染物在气/液界面上形成表面膜的影响.结果表明:亲水头部的羟基数目对两性化合物所形成的表面膜的结构和性能有很大影响.在相同温度下,羟基数为3的脂质化合物的崩溃压高于羟基数为1的崩溃压,这是由于在固相状态下含有3个羟基的脂质分子间能形成更多的氢键,即分子间作用力更强,使得它的崩溃压更高.相同表面压下,强的氢键作用使得多羟基有机物形成了更致密的表面微结构.实验结果可为建立水体中有机污染物表面膜的状态方程以及城市污水表面膜的测定提供实验基础.

关键词:表面膜; 氢键; 有机污染物; 气/液界面

中图分类号: X832

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)06-0933-04

Application of dynamic membrane pressure method on the surface membrane of organic pollutants

ZONG Wen-hui, YUE Xiu-li, DAI Zhi-fei

(State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, zongwenhui11@163.com)

Abstract: Organic content and the pollution of natural water can be characterized by membrane pressure and membrane area in membrane pressure method. Effect of the molecular structure of organic pollutants on their surface membranes formed on the air/water interface was studied using π -A isotherms, Fourier transform infrared spectroscopy and Atomic force microscopy. It was shown that the number of hydroxyl groups had great effect on the properties of surface membranes. At the same temperature, the collapse pressure of the lipid with 3 hydroxyl groups was higher than that of the lipid with 1 hydroxyl group because of stronger hydrogen bonding. In addition, more condensed surface microstructure was found for the former lipid at the same surface pressure. The results may provide a basis for the establishment of the state equation of surface membrane and the measurement of surface membrane of urban sewage.

Key words: surface membrane; hydrogen bonding; organic pollutants; air/water interface

自然水体中存在有许多活性物质,它们大多具有疏水和亲水两个部分.这些两亲分子往往停留在气/液界面上,在水体表层有不同程度的富集,形成表面膜.这些活性物质来源于水体中的生物体,雨

水或空气从陆地上带来的有机物,航运带来的油污渗漏等^[1].吸附在界面的有机分子将改变液体表面张力,改变气液交换速度,也将改变表面膜压.根据这一点,可使用膜压仪来测定水体中有机物及有机物在气/液界面上的物理化学行为^[2-5].

通常对水体中有机物含量普遍采用化学需氧量、生化五日需氧量、总碳等常规分析方法进行评价^[6-7],但这些方法在不同程度上存在干扰较大、实验繁琐、二次污染严重、仪器价格过高等缺点,而且不能充分反映这些不易降解或难降解的有机

收稿日期: 2010-03-10.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20977021);

黑龙江省自然科学基金资助项目(E-2007-12);

黑龙江省科技攻关计划资助项目(GC07C104).

作者简介: 宗文辉(1985—),女,硕士研究生;

戴志飞(1968—),男,教授,博士生导师.

物的特性. 而运用动态膜压法可研究有机物在水溶液表面的物理化学性质, 并在线测定水体有机物的浓度, Hunter^[8] 和 Liss^[9] 指出, 膜压在对自然水体有机物含量的测定方面非常有用.

在气液界面上, 有机物和无机物的交换、气体的交换、水蒸气的交换、热量和动量的交换都是在表面膜之间完成的, 所以对表面膜的测量研究十分必要, 而最直接的方法是表面膜压法, 它不需要对样品进行预处理, 不破坏表面膜, 能准确的测定表面膜的性质, 反映出成膜分子的状态、结构及分子间的相互作用等, 与其它方法联用, 可以得到更多的信息^[10-11]. 这些信息可用于建立自然水体中典型的混合膜的状态方程.

由于有机物存在表面超量^[12] 这一重要特性, 容易富集在水体表面, 通过测定水体微表层的表面膜压, 可确定有机物的存在信息. 因此利用有机物的这一特性, 可开发测定有机污染物含量的新型方法.

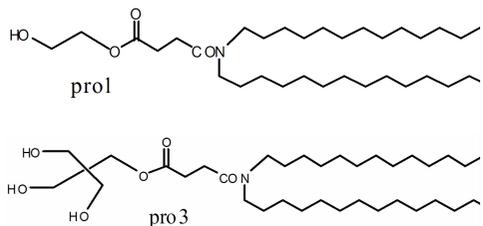


图 1 模型化合物的化学结构

本文以两个含有不同数目羟基的脂质化合物为模型污染物, 研究温度和分子结构对有机物在气/液界面上的所形成的表面膜的影响. 通过傅里叶红外分光光度计 (FT - IR) 研究了不同表面压下两种有机物膜分子间的相互作用, 利用原子力显微镜 (AFM) 观察了表面膜的物理形貌. 这些研究有利于建立两亲性有机物在水体中的存在形态、相互作用等参数模型, 为污水表面膜的测定提供前期实验基础.

1 实验

1.1 不同温度下 π -A 曲线的测定

表面压 - 单分子面积 (π -A) 曲线用 LB 膜仪 (Minitrough) 测量, 测量精度 0.1 mN/m. 亚相去离子水的温度利用 HS24 (B) 型低温恒温槽来控制. 将两种两亲性模型化合物 (pro1 和 pro3) 分别溶于纯化后的氯仿溶液中, 配制成物质的量浓度为 1×10^{-3} mol/L 的溶液. 用纯化的氯仿洗涤微量注射器 (Hamilton) 3 次后, 分别将一定量的两种物质的氯仿溶液用微量注射器均匀滴在亚相液面上. 使其自动迅速铺展 15 min, 待液面上的氯仿

溶液完全挥发后, 以 5 mm/min 的速度压膜, 压膜开始后计算机自动记录 π -A 曲线.

1.2 不同压力下单分子膜红外光谱的测定

红外光谱用傅里叶红外分光光度计 Varian 3100 KSV 测量. CaF₂ 晶片在使用前清洗干净, 将晶片固定后计算实际使用高度. 20℃ 下将一定量配制好的溶液铺展在亚相上, 压到一定的表面压待稳定后, 采用垂直拉膜法将单分子膜转移至 CaF₂ 片上, 提膜速度为 2 mm/min. 转移一定层数后立即进行红外光谱的测定.

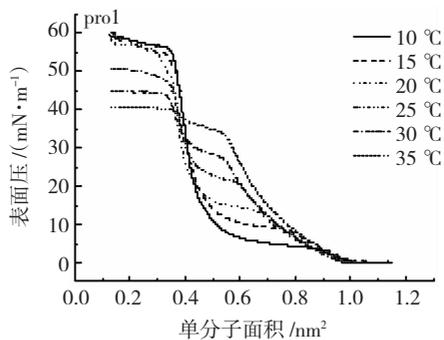
1.3 单分子膜表面形貌的研究

单晶硅片的亲水处理: 分别用浓硫酸过氧化氢和氨水、过氧化氢、水的混合溶液处理硅片, 直到得到亲水表面; 将与单分子膜转移到 CaF₂ 晶片上的方法类似, 将 30 mN/m 的有机物表面膜转移到亲水处理的硅片上, 通过 AFM 观察 LB 膜的表面形貌, AFM 采用室温下轻敲模式获取表面信息.

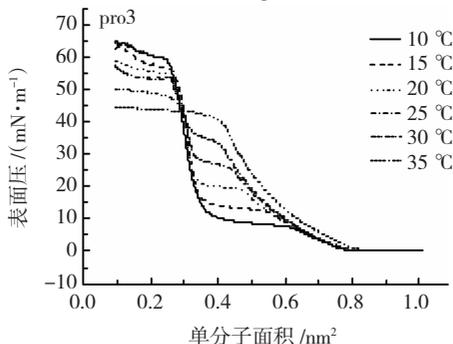
2 结果与讨论

2.1 两种新型有机物表面压 - 单分子面积变温曲线的测定

从图 2 可看出, 两种有机物均能在气液表面形成较为稳定的单分子膜, 并且 π -A 曲线随温度的变化规律相似, 这是由于两种物质有相似的化学结构. 当温度升高时, 相转变压力提高, 即平台期的压力升高. 并且当温度升高时, 平台期阶段的单分子面积变化量减小.



(a) pro1



(b) pro3

图 2 pro1 和 pro3 的变温曲线

当温度升高时,表面膜的崩溃压降低,这是由于温度升高时,气液界面上的分子热运动加剧,更不容易形成稳定致密的单分子膜.在相同温度下,pro3的崩溃压高于pro1的崩溃压,是由于pro3分子的亲水头部有3个羟基,在固相状态下,分子间能形成更多的氢键,即分子间作用力更强,这使得它的崩溃压更高,具体见表1.

对于同一物质,在低温时的极限单分子面积明显小于高温时,这是由于温度升高使得界面上有机物分子的分子热运动加强,分子排列趋向于无序,从而极限单分子面积增大.在20℃时,两种有机物单分子膜的极限分子面积分别为0.48 nm²和0.44 nm²,这与文献报导的在高度有序的单分子膜中,一个烷基链的占据面积大概是0.22 nm²一致.

另外,pro1开始从气相向液相转变的单分子面积(lift-off area)为1.0 nm²,而pro3的lift-off area为0.8 nm².相对于pro3来说,pro1更难从气相达到一个相对平衡和稳定的状态,这是由于带1个羟基的有机物pro1在气液界面上分布更不规则,分子间较弱的作用力使得有机物分子膜不容易进入稳定相.

在相同温度下,pro1的相转变压力略低于pro3.在温度为35℃时,pro3的相转变平台期已经消失,而pro1在35℃时仍然具有相转变的平台期.

表1 不同温度下pro1和pro3的崩溃压 π_c 值

温度/℃	$\pi_c(\text{pro1})/(\text{mN/m})$	$\pi_c(\text{pro3})/(\text{mN/m})$
10	55.435	59.130
15	52.455	55.539
20	48.303	54.067
25	46.069	53.567
30	43.496	45.657
35	39.035	-

相转变焓通过修饰过的克拉-培龙方程计算得到:

$$d\pi_c/dT = \Delta H/T(A_{LE} - A_{LC}).$$

从图3可以看出,两种新型有机物的相转变焓都与温度有较明显的线性关系,这是因为相转变压力是温度相关的.

在相同温度下,pro1的相转变焓高于pro3,这表明在相同温度下,pro1比pro3需要更多的能量才能进入一个更加稳定的状态,主要是由于pro3带有较多的羟基,分子内和分子间氢键使得分子排布更加紧密,从而使有机物表面膜更容易向一个更加稳定的状态转变.

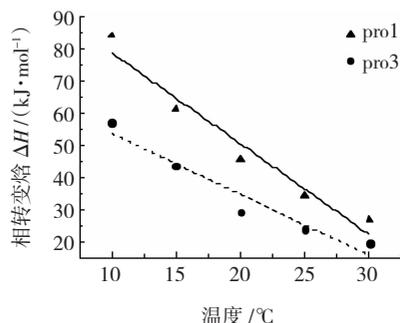
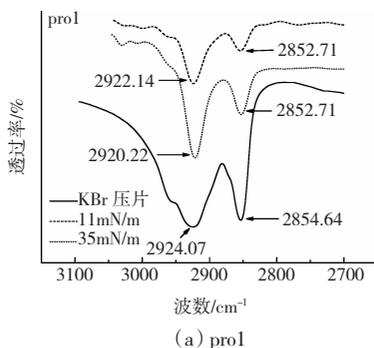


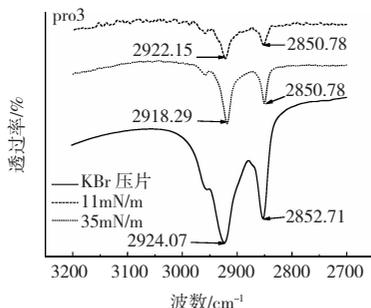
图3 pro1和pro3的相转变焓随温度的变化关系

2.2 单分子膜的傅里叶红外光谱

两个模型化合物的傅里叶红外光谱如图4所示.谱带2920 cm⁻¹和2851 cm⁻¹被认为脂质分子的烷基链的反对称和对称的伸缩振动模式.这两个谱带的频率对于烷基链的有序程度极其敏感,两个谱带出现在较低的频率(2918 cm⁻¹和2848 cm⁻¹),这是高度有序(全反式 trans-zigzag 构象)的烷基链的特征.它们频率的向上移动是无序程度的增加的表现,即在烷基链中有一些扭曲构象(gauche 构象).在溴化钾压片所测得的红外光谱中,分子无序化程度最高,pro1的反对称和对称伸缩振动峰分别在2924 cm⁻¹和2854 cm⁻¹左右,pro3的反对称和对称伸缩振动峰分别在2924 cm⁻¹和2852 cm⁻¹左右.不同表面压下单分子膜沉积到CaF₂晶片上进行红外光谱测量,反对称和对称的伸缩振动峰值都低于溴化钾压片后的测量值,也就是说单分子膜的有序性高于溴化钾中随机分散的分子的有序性.



(a) pro1



(b) pro3

图4 pro1和pro3的傅里叶红外光谱图

整体来看,在较低的表面压下转膜,得到的峰波数高于在高的表面压下转膜后的峰,这说明在高的表面压下,分子排列更加紧密,也就是烷基链排序更加有序,所以峰波数偏小.

2.3 单分子膜的 AFM 研究

为了从分子水平上更加直观的观察二者在界面所形成的单分子膜的形貌,在 30 mN/m 下,将单分子膜转移到亲水处理过的硅片上,进行 AFM 表征.

从图 5 可以看出,二者均能形成稳定的单分子膜,但是 pro1 的相对比较均匀, pro3 形成了更加致密而且有规律的岛状微结构. 这是因为 pro3 的亲水头部有 3 个羟基,在表面压为 30 mN/m 时,分子间排列紧密,多羟基在近距离内的氢键作用,导致岛状微结构的形成,这一结果与傅里叶红外测试数据以及 π -A 曲线是吻合的.

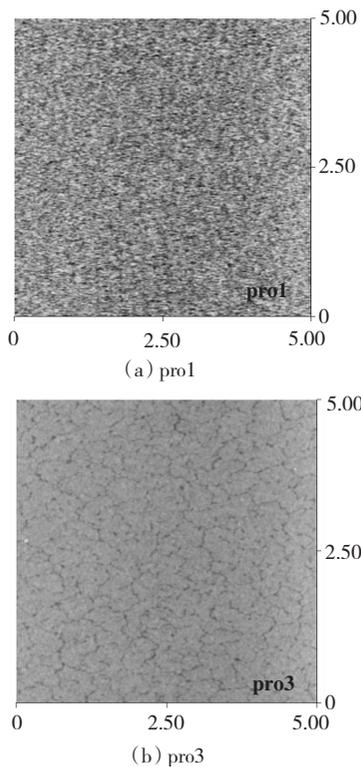


图 5 pro1 和 pro3 的原子力图像

3 结 语

以 pro1 和 pro3 两个脂质作为模型化合物,研究了温度和分子结构对有机污染物形成表面膜的影响. 当温度升高时,由于气/液界面上的有机分子的热运动加剧,不容易形成稳定致密的单分子膜,使得表面膜的崩溃压降低. 羟基数目对有机污染物分子间的相互作用有很大影响,从而使 pro1 和

pro3 两个脂质化合物所形成的表面膜的结构和性能有很大的不同. 在相同温度下,pro3 的崩溃压高于 pro1 的崩溃压,这是由于 pro3 分子的亲水头部有 3 个羟基,在固相状态下,分子间能形成更多的氢键,即分子间作用力更强,使得它的崩溃压更高. 相同表面压下,羟基通过形成氢键使多羟基有机物形成更致密的表面微结构. 研究结果可为建立水体中表面膜的状态方程以及城市污水表面膜的测定提供实验基础.

参考文献:

- [1] 于志刚,张正斌,刘蓬生. 海洋微表层化学研究进展[J]. 海洋环境化学,2000,19(3):76-80.
- [2] 杨建标,秦菲,陈邦林. 动态膜压法测定江、污混合水体中有机物含量的探讨[J]. 上海环境化学,2002,21(4):230-233.
- [3] 高霞,陆维昌,韩庆平,等. 动态膜压法在长江口水域环境监测中的应用与前景探讨[J]. 海洋环境化学,2006,25(1):87-89.
- [4] 丁飞,王海红,程养学. 膜压法在自然水体研究中的应用[J]. 上海环境化学,2006,25(4):155-161.
- [5] 丁洪流. 动态膜压法研究有机物水溶液在气液界面的物理化学行为[D]. 上海:华东师范大学,2005.
- [6] 宋仁元,张亚杰,王维一,等. 水和废水标准检验法[M]. 15 版. 北京:中国建筑工业出版社,1985:4502.
- [7] 孙江华. 化学需氧量测定方法的探讨[J]. 理化检验化学分册,2002,38(4):203-204.
- [8] HUNTER K A. Processes affecting particulate trace metals in the sea surface microlayer[J]. Mar Chem, 1980,9:49-70.
- [9] LISS P S, DUCE R A. The sea surface and global change[M]. Cambridge:Cambridge University Press,1997:121-172.
- [10] JEON H J, MOON S D, KANG Y S. Synthesis of photodegradable TiO_2 /stearate complex and characterization of its Langmuir monolayer at the air/water interface[J]. Colloids Surfaces A, 2005(257-258):165-169.
- [11] WERKER A G, HALL E R. Development and application of a quasi-static Langmuir isotherm for modeling selected resin acid fate in pulp mill wastewater treatment[J]. Water Res,2004,38:1995-2008.
- [12] 沈钟,赵振国,王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京:化学工业出版社,2004.

(编辑 赵丽莹)