

环丙氨嗪在 Aldrich 胡敏酸中吸附-解吸特征的研究

袁敏^{1, 2, 3}, 林志荣^{1, 3}, 徐仁扣^{1*}

1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 江苏 南京 210008;

2. 江苏出入境检验检疫局, 江苏 南京 210001; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 采用批平衡法, 研究了不同温度下环丙氨嗪在 Aldrich 胡敏酸中的吸附与解吸特征。结果表明: 环丙氨嗪吸附和解吸过程都包含极快速、快速和缓慢阶段。伪二级动力学方程能较好地描述不同温度下环丙氨嗪的吸附动力学特性, 表明吸附速率决定于胡敏酸表面吸附位点的可用度, 而不是溶液中环丙氨嗪的浓度。环丙氨嗪在极快速吸附阶段的吸附速率随温度的升高而增大, 但平衡时的吸附量却随温度的增加而降低。吸附等温线和解吸曲线符合 Langmuir 方程和 Freundlich 方程。环丙氨嗪在胡敏酸上的解吸速率小于吸附速率, 表明存在滞后效应。吸附焓变、熵变和自由能都为负值, 表明环丙氨嗪在胡敏酸上的吸附是一个自发、熵减小的放热过程。 $-\Delta G^{\circ} < 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表明环丙氨嗪在胡敏酸表面以物理吸附为主。

关键词: 环丙氨嗪; Aldrich 胡敏酸; 吸附; 解吸

中图分类号: X132

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2012) 07-1319-06

环丙氨嗪 (Cyromazine) 是一种高效昆虫生长抑制剂 (IGR) 类杀虫剂^[1], 在国内外畜禽养殖过程中大量作为饲料添加剂使用。我国农业部于 1994 年批准注册作为高效、无毒的新兽药上市^[2], 目前大量应用于养殖业中的灭蝇蛆。环丙氨嗪经动物口服后, 约 88%~99% 的药物以原药或代谢物三聚氰胺的形式通过动物粪尿排泄体外, 其中原药占 75%~86%, 三聚氰胺约 2%~14%, 在动物组织内几乎没有残留; 畜禽粪便中以原药形式残留的环丙氨嗪可以保持 4~6 周的药效^[3]。1993 年康奈尔大学研究报道, 在 multicase 长期或慢性毒理研究中, 环丙氨嗪能够导致动物的乳房肿瘤, 其代谢产物三聚氰胺能够引起膀胱肿瘤, 环丙氨嗪与其它一些已被证实能够导致乳房肿瘤的化合物具有类似的化学结构^[4]。而环丙氨嗪在土壤和环境比较稳定, 其 25 °C 条件下在 pH 5.0、7.0、9.0 的溶液中稳定不水解, 氙灯照射 24h 在土壤表层保持稳定, 半衰期在不同的土壤中有 84、75~180、204~244、185~284、146~203、107 和 142 d 等诸多数据报道^[5]。

吸附作用是各种污染物进入土壤环境的第 1 个环境行为, 对污染物的迁移、分布和生物有效性等都起着重要作用。唐玲丽等^[6]对环丙氨嗪在我国 5 种代表性土壤中吸附特征的研究表明, 环丙氨嗪在 5 种土壤中的吸附行为差异较大, 其吸附系数与土壤有机质含量呈正相关, 与土壤 pH 呈显著负相关。有机质是土壤和畜禽粪便的重要组成部分, 也是有机

机污染物的主要吸附剂。而胡敏酸是有机质中含量较高、较稳定的组分, 通常含有羧基、醇羟基、羧基、烯醇、磺酸基、胺基、醌基、羰基、甲氧基等多种活性官能团, 具有酸性、亲水性、离子交换性、络合能力和较高的吸附能力, 可与许多有机无机物质发生相互作用。已有研究表明胡敏酸具有良好的吸附性能^[7-9], 但国内外对胡敏酸吸附有机污染物的报道中以多环芳烃^[8,10]的研究居多, 而对水溶性较强的有机污染物环丙氨嗪的吸附还鲜有报道。因此, 本文研究环丙氨嗪在 Sigma-Aldrich 公司购买的胡敏酸上的吸附-解吸特征, 以期阐明环丙氨嗪在环境中迁移规律。

1 材料与方法

1.1 供试材料与仪器

1.1.1 实验试剂

环丙氨嗪标准品 (纯度 99.0%) 购自美国 Chem Service 公司, 分子结构见图 1; 胡敏酸购自美国 Sigma-Aldrich 公司, 其理化性质参见张琴等^[11]报道

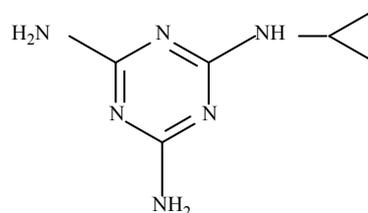


图 1 环丙氨嗪的分子结构

Fig.1 Molecular structure of cyromazine

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX2-EW-405)

作者简介: 袁敏 (1978 年生), 女, 高级工程师, 博士研究生, 主要从事纳米复合材料的制备及其光催化活性的研究、建筑材料和环境中有毒物质的检测, 有机污染物在环境中的吸附、迁移、转化等研究。E-mail: yuanmin7810@yahoo.com.cn

通信联系人, E-mail: rkxu@issas.ac.cn

收稿日期: 2012-05-25

的结果;乙腈为 HPLC 级试剂,购自美国 Tedia 公司;其它化学试剂均为分析纯;试验用水由 Milli-Q 超纯水仪制备。

1.1.2 实验仪器

50 mL 聚丙烯塑料管;全温度振荡器;低速台式大容量离心机;Milli-Q 超纯水系统;Waters Alliance 高效液相色谱 2695 分离单元配置 2475 荧光检测器和 Millinium 色谱工作站。

1.2 实验方法

1.2.1 环丙氨嗪的吸附-解吸动力学实验

实验按照 OECD Guideline 106 批平衡方法进行。用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的无水氯化钙和 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 叠氮化钠(抑制微生物作用)配制成背景溶液,用 NaOH 和 HCl 调节背景溶液的 $\text{pH} = 5.0$ 。称取胡敏酸 50.0 mg 于塑料管中,加入含有 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的环丙氨嗪的背景溶液 25 mL ,加盖后在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 密闭的振荡器中振荡,振荡速度为 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,分别于 10、30 min、2、6、12、24、36、48、60、72 h 取出样品后于 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 5 min。解吸样品在振荡 72 h 后,将样品离心后,倾去上清液,再加入等量的不含环丙氨嗪的背景溶液,置于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 密闭的振荡器中振荡,振荡速度为 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,分别于 10、30 min、2、6、12、24、36、48、60、72 h 取出样品后于 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 5 min。同样,在含 50.0 mg 胡敏酸的塑料管中加入含有 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的环丙氨嗪的背景溶液 25 mL ,分别置于 15、25、 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 密闭的振荡器中振荡,振荡速度为 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,分别在 5、10、20、30 min、1、2、6、12、24 h 取出样品后于 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 5 min。所有离心后的溶液经 $0.22 \text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后测定溶液中残留的环丙氨嗪的浓度。环丙氨嗪标准溶液在实验前 2 h 内配置,并置于棕色容量瓶中。同时含有相同环丙氨嗪浓度的无吸附剂处理作为对照,实验重复 3 次。对照实验表明环丙氨嗪的损失率小于 5%。

1.2.2 环丙氨嗪吸附-解吸等温线实验

称取胡敏酸 50.0 mg 于塑料管中,加入 25 mL 初始质量浓度分别为 1、2、4、6、8、 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的环丙氨嗪溶液。用 NaOH 和 HCl 调节背景溶液的 $\text{pH} = 5.0$,加盖后分别置于 15、25、 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 密闭的振荡器中振荡,振荡速度为 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。24 h 后取出样品于 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 5 min, $0.22 \text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后测定溶液中残留的环丙氨嗪浓度。将吸附平衡后的样品离心,倾去上清液,并加入等量的不含环丙氨嗪的背景溶液,继续振荡到上述平衡时间后,取出样品离心分离并测定。

1.2.3 环丙氨嗪的测定

环丙氨嗪的测定采用高效液相色谱(HPLC)法。

仪器条件:Waters Alliance 高效液相色谱仪 2695 分离单元,配置 2996 紫外检测器和 Millinium32 色谱工作站。色谱操作条件:Gemini C18 色谱柱($150 \text{ mm}\times 4.6 \text{ mm I.D.}$, $5 \mu\text{m}$), Gemini C18 保护柱($4.0 \text{ mm}\times 30 \text{ mm I.D.}$);流速 $0.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;柱温 $30 \text{ }^\circ\text{C}$;UVD 检测器,检测波长 214 nm ;进样量 $2 \mu\text{L}$;流动相乙腈与 0.05%磷酸水溶液($\text{pH}=3.0$)的体积比为 96:4;每个样品运行 10 min,环丙氨嗪的保留时间约为 5.5 min。

1.3 数据分析

环丙氨嗪的吸附量: $C_s = (C_0 - C_e) V/m$ (1)

式(1)中 C_s ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 是环丙氨嗪的吸附量, C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 环丙氨嗪的初始质量浓度, C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 吸附平衡时环丙氨嗪的质量浓度, V (L) 是溶液的体积, m (g) 是胡敏酸的质量。

吸附等温线均按照下面几个方程进行拟合:

Langmuir 方程: $1/q_e = 1/Q_m + 1/(K_L Q_m C_e)$ (2)

Freundlich 方程: $\lg q_e = \lg K_f + n \lg C_e$ (3)

线性模型: $K_d = C_s/C_e$ (4)

其中 C_s 和 C_e 的定义和(1)相同, q_e 等同方程(1)中的 C_s ; Q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 为 Langmuir 方程常数,表示环丙氨嗪单分子层吸附时的最大吸附量, K_L 是表征吸附表面强度的常数,与吸附键合能有关; K_f 为 Freundlich 吸附系数,代表吸附容量与吸附能力有关, $1/n$ 与吸附等温线的线性有关; K_d 为线性吸附模型(Nerst 模型)的吸附参数 ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)。

同时,描述环丙氨嗪解吸特征的参数为:

环丙氨嗪的解吸量: $C_s^d = (m C_s - V C_e^d) / m$ (5)

解吸吸附系数: $K_d^d = C_s^d / C_e^d$ (6)

式(5)、(6)中的 C_s , m , V 的定义与式(1)中相同; C_s^d 和 C_e^d 分别为解吸平衡时的固相浓度和液相浓度。

2 结果与分析

2.1 环丙氨嗪吸附-解吸的动力学特征

环丙氨嗪的吸附-解吸动力学曲线如图 2 所示。从图 2 中的吸附动力学曲线可以看出,环丙氨嗪在胡敏酸上的吸附动力学分为 3 个阶段,即极快阶段、快阶段和慢阶段。极快阶段发生在 30 min 内,环丙氨嗪的吸附量随时间急剧增加,吸附完成 60%~80%;而快阶段发生在 2~6 h,在这个阶段内环丙氨嗪的吸附量随时间仍逐渐增加,达到全部吸附量的 99%;6 h 以后,环丙氨嗪在胡敏酸上的吸附明显减缓,只占到全部吸附量的 1%左右。同样地,解吸速率在 30 min 内很迅速,约有 32%被吸附的环丙氨嗪从胡敏酸上解吸到溶液中;2 h 后解吸速率

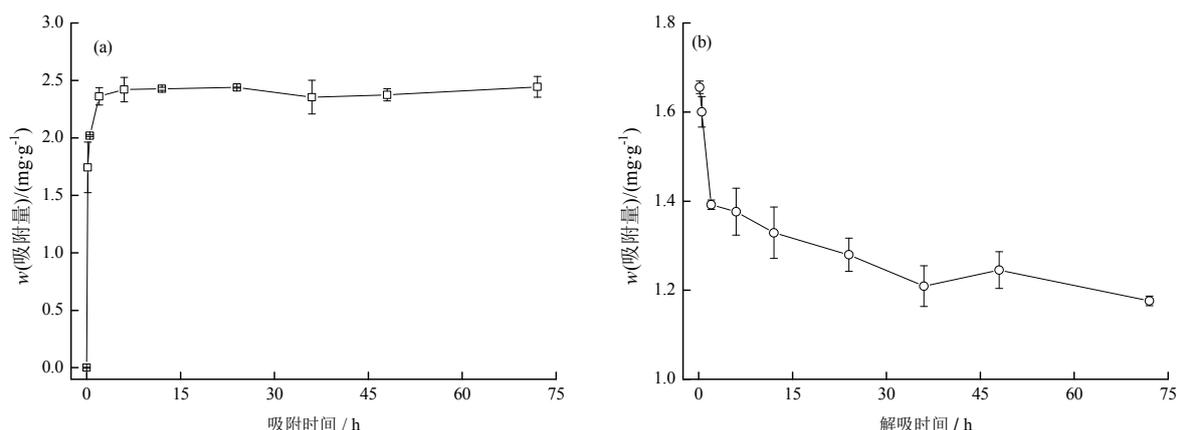


图2 环丙氨嗪的吸附 (a) 和解吸 (b) 动力学曲线

Fig.2 Adsorption (a) and desorption (b) kinetics curves of cyromazine on Aldrich humic acid

明显减缓, 解吸量比 30 min 内的有所减少, 约有 19% 被吸附环丙氨嗪发生解吸作用。另外, 从图 2 可以看出, 环丙氨嗪在 24 h 基本达到了吸附平衡。因此, 环丙氨嗪在 Aldrich 胡敏酸中的吸附平衡时间设定为 24 h。

2.2 温度对环丙氨嗪吸附动力学的影响

环丙氨嗪在 3 种不同温度 (15、25、35 °C) 下的吸附动力学曲线如图 3 所示。环丙氨嗪在这 3 种温度下的动力学过程都包括 3 个阶段: 极快速吸附阶段, 发生在 10 min 以内; 在 10 min 到 2 h 是一个快速吸附阶段; 2 h 到 24 h 是一个缓慢吸附阶段。在极快速阶段, 35 °C 下环丙氨嗪的吸附速率高于 15 和 25 °C 下的; 但在快速和缓慢阶段, 35 °C 下的吸附速率明显低于 15 和 25 °C 下的。同样, 在极快速吸附阶段, 胡敏酸在 15、25 和 35 °C 下对环丙氨嗪的吸附率分别达到 64%、67% 和 84%; 在 2 h 到 24 h 的慢吸附阶段, 环丙氨嗪在 15、25 和 35 °C 下对应的吸附率分别为 24%、17% 和 11%。而在 24 h 时, 环丙氨嗪在 15、25 和 35 °C 下对应的吸附量分别为 2.55、2.31 和 2.01 mg·g⁻¹, 表明极快速吸附

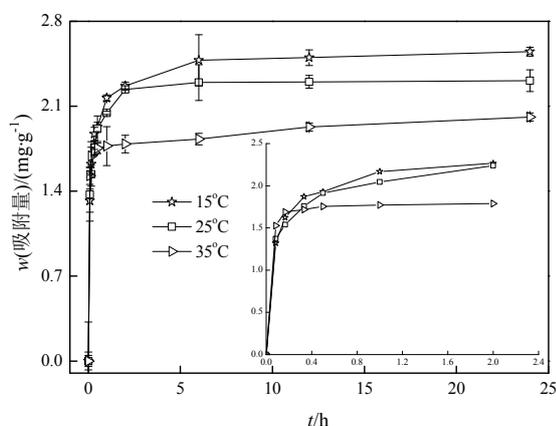


图3 不同温度下环丙氨嗪的吸附动力学曲线

Fig. 3 Kinetics curves of cyromazine sorption on Aldrich humic acid at three different temperatures

阶段时环丙氨嗪在胡敏酸上的吸附速率随温度的升高而增大; 但吸附平衡时的吸附量却随温度的增加而降低。

针对不同温度下环丙氨嗪吸附动力学过程都存在快速吸附和缓慢吸附的特征, 采用几种吸附动力学方程对其吸附动力学曲线按照 2 个阶段分别进行拟合, 结果见表 1。伪一级动力学方程一般适用于过程比较单一吸附动力学; 伪二级动力学模型包含吸附的所有过程, 如外部液膜扩散、表面扩散和颗粒内部扩散等; 而 Elovich 和双常数方程用于包含表面吸附和表面向内部转移等过程。表 1 中对环丙氨嗪快吸附和慢吸附动力学的拟合结果表明, 伪一级动力学方程对 2 个吸附阶段的拟合结果都不好, 其拟合相关系数都较低, 表明环丙氨嗪在胡敏酸上的吸附动力学过程比较复杂。而 Elovich 和双常数仅对 15 和 25 °C 的快速吸附阶段动力学拟合结果较好, 拟合相关系数都高于 0.95 以上; 对 35 °C 下的吸附动力学过程以及 15 和 25 °C 的慢速吸附阶段动力学拟合结果都不好, 表明这 2 种方程不能很好的描述环丙氨嗪的吸附动力学。伪二级动力学方程对 2 个吸附阶段的动力学过程的拟合结果都较好, 得到的相关系数都在 0.95 以上, 并且同 1 种温度下快吸附阶段的伪二级动力学常数明显高于慢吸附阶段的, 这可能是因为胡敏酸在吸附环丙氨嗪的初期, 胡敏酸中有较多的有效吸附位, 环丙氨嗪容易占据吸附位; 而吸附后期, 环丙氨嗪在胡敏酸中因为有效吸附位的减少而导致吸附速率降低。这与报道的诺氟沙星在胡敏酸上的吸附动力学特征相一致^[12]。环丙氨嗪在胡敏酸上的吸附动力学符合伪二级动力学模型, 也表明吸附实际上是由胡敏酸表面上吸附位点的可用度决定的, 而不是由溶液中环丙氨嗪的浓度决定的^[13]。

2.3 环丙氨嗪的吸附等温线和解吸曲线

环丙氨嗪在 Aldrich 胡敏酸上的吸附等温线和

表 1 Aldrich 胡敏酸对环丙氨嗪的吸附动力学曲线拟合
Table 1 Estimated parameters of cyromazine sorption on Aldrich humic acid

方程名称	方程表达式	吸附时间/h	t/°C					
			15		25		35	
			k	R ²	k	R ²	k	R ²
伪一级动力学	ln(q _e -q _t)=lnq _e -k ₁ t	0~2 2~24	0.712 0.010	0.426 0.625	0.695 0.002	0.438 0.598	0.407 0.010	0.196 0.964
伪二级动力学	t/q _t =1/k ₂ q _e ² +t/q _e	0~2 2~24	7.651 1.447	0.984 0.989	9.893 3.834	0.950 0.971	38.34 0.604	0.976 0.967
Elovich	q _t =a+b ln t	0~2 2~24	0.296 0.111	0.972 0.890	0.276 0.028	0.994 0.877	0.073 0.090	0.796 0.926
双常数	log q _t =log a ₁ +b log t	0~2 2~24	0.166 0.046	0.944 0.884	0.155 0.012	0.985 0.875	0.043 0.048	0.780 0.931

解吸曲线如图 4 所示。由图 4 可知，环丙氨嗪在胡敏酸上的吸附量与其平衡溶液中的浓度有关，表现为胡敏酸对环丙氨嗪的吸附量随平衡溶液中环丙氨嗪质量浓度的增加而增大。而环丙氨嗪的解吸曲线（图 4）也表现出相似趋势，环丙氨嗪解吸量也随着平衡溶液中环丙氨嗪质量浓度的增加而增大。分别采用 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Nerst 线性模型对环丙氨嗪等温吸附-解吸的试验结果进行拟合，结果见表 2。

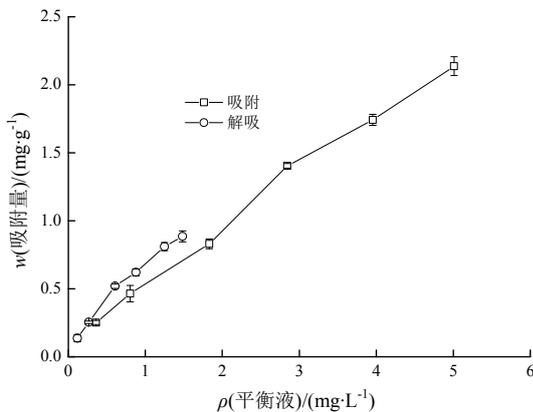


图 4 环丙氨嗪的吸附和解吸等温线
Fig.4 Sorption and desorption isotherms of cyromazine on Aldrich humic acid

由表 2 的拟合结果可以看出，Langmuir 方程和 Freundlich 方程对 25 °C 下环丙氨嗪的吸附等温线和解吸曲线的拟合得到的决定系数 R² 值都在 0.99 以上，表明采用这 2 种吸附模型能很好的表述环丙

氨嗪在胡敏酸上的吸附-解吸特征。而 Nerst 线性模型拟合得到的决定系数明显低于 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合得到的决定性系数，这也表明环丙氨嗪在胡敏酸上的吸附-解吸作用是非线性的，这可能跟胡敏酸的非均质性有关^[12]。唐玲丽等^[6]研究了环丙氨嗪在我国 5 种不同土壤中的吸附特征，结果显示环丙氨嗪的吸附常数 K_f 与土壤有机质呈显著的正相关性，可以推断环丙氨嗪在胡敏酸等有机质中的吸附作用比其在土壤中强。本研究中，环丙氨嗪在 Aldrich 胡敏酸中的最大吸附量为 3.333 mg·g⁻¹，远远高于唐玲丽等^[6]报道的环丙氨嗪在土壤中的最大吸附量 (0.071 9 ~ 0.555 5 mg·g⁻¹)，证明胡敏酸等有机质对环丙氨嗪的吸附容量更大。比较 3 种方程对吸附解吸等温线的拟合系数都表现出解吸系数高于吸附系数，类似结果在其他有机污染物的吸附-解吸特性研究中也出现过报道^[14-16]。

一般而言，污染物的吸附、解吸作用存在不同程度的滞后现象。为了表征吸附-解吸的滞后性，采用不同的滞后性指数表征这一特征。例如，基于吸附浓度的滞后性指数、基于 Freundlich 方程参数的滞后性指数、基于吸附-解吸等温线斜率的滞后性指数等表征吸附-解吸的滞后性。Huang 等^[16]定义了滞后指数 (Hysteresis Index):

$$HI = (q_e^D - q_e^S) / q_e^S \quad (7)$$

式 (7) 中的 q_e^D 和 q_e^S 分别为吸附和解吸过程中，在一定的温度和浓度下，环丙氨嗪在胡敏酸上的吸附量。陈宁等^[17]采用相对滞后率来表征解吸滞

表 2 环丙氨嗪吸附-解吸等温线方程拟合参数
Table 2 Sorption and desorption isotherm parameters of cyromazine on Aldrich humic acid

类型	t/°C	Nerst 方程		Langmuir 方程			Freundlich 方程		
		K _d	R ²	K _L	w(Q _m)/(mg·g ⁻¹)	R ²	K _f	n	R ²
吸附	15	0.519	0.890	0.157	5.376	0.997	0.692	0.811	0.983
	25	0.445	0.982	0.221	3.333	0.991	0.561	0.820	0.995
	35	0.277	0.910	0.249	2.212	0.971	0.406	0.769	0.982
解吸	25	0.546	0.978	0.842	1.495	0.996	0.690	0.745	0.996

后现象, 相对滞后率 H 可用式 (8) 求得:

$$H = K_d / K_d' \quad (8)$$

式 (8) 中的 K_d 和 K_d' 分别为吸附解吸过程中的单点吸附系数。采用式 (7) 和 (8) 中滞后系数的定义, 分别计算环丙氨嗪在胡敏酸上的解吸滞后系数, 结果见表 3。

表 3 环丙氨嗪解吸滞后系数

Table 3 Hysteresis coefficients of cyromazine desorption on Aldrich humic acid

$\rho(\text{平衡})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	HI	H
0.118	0.235	0.428
0.264	0.285	0.460
0.608	0.366	0.523
0.879	0.313	0.449
1.249	0.358	0.492
1.483	0.347	0.453

通常, 当 $0.7 < H \leq 1.0$ 时, 意味着解吸速度和吸附速度相似, 其吸附和解吸等温线重合, 无滞后作用; 如果 $H < 0.7$ 时, 解吸速度小于吸附速度, 为正滞后作用; 当 $H > 1.0$ 时, 为负滞后作用^[16]。而 $H \approx 1$, 说明滞后效应不明显; $H < 1$, 说明存在解吸滞后作用。由表 3 的结果可知, 在实验的 6 个不同平衡浓度下滞后系数 HI 都小于 0.7; 同样, H 也都表现为小于 1, 这表明了环丙氨嗪在胡敏酸上的解吸速率小于吸附速率, 存在显著的滞后效应。

2.4 环丙氨嗪吸附热力学特征

环丙氨嗪在不同温度下的吸附等温线如图 5 所示。从图 5 可知, 3 种不同温度下, 环丙氨嗪的吸附量表现出随温度的升高而明显降低的规律, 表明环丙氨嗪在胡敏酸上的吸附是放热过程。线性模型、Langmuir 方程和 Freundlich 方程对不同温度下环丙氨嗪吸附等温线的拟合结果已列在表 2 中。Langmuir 方程拟合得到 15、25、35 °C 下环丙氨嗪的最大吸附量分别为 5.376、3.333、2.212 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

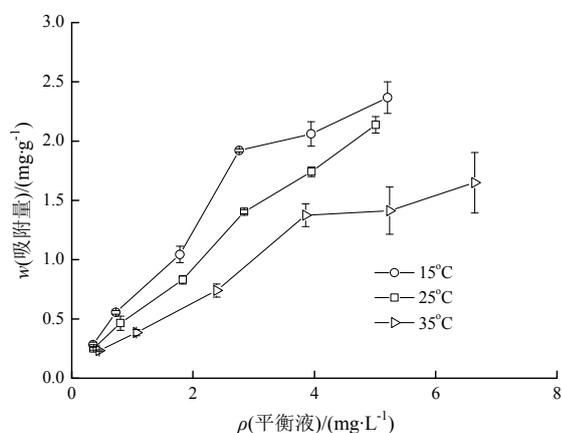


图 5 不同温度下环丙氨嗪的吸附等温线
Fig.5 Sorption isotherm of cyromazine on Aldrich humic acid at different temperature

Freundlich 方程拟合得到 15、25、35 °C 下环丙氨嗪的吸附系数 K_f 分别为 0.692、0.561、0.406, 这都表现出温度越高, 越不利于环丙氨嗪在胡敏酸上的吸附。

由 Freundlich 方程得到 K_f , 再根据 Vant-Hoff 式 (9), 可以计算吸附焓变和熵变:

$$\ln K_f = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{OM} \quad (10)$$

$$K_{OM} = K_f / OM \times 1000 \quad (11)$$

式 (9)、(10) 中, R ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 为气体常数, T 为热力学温度 (K)。式 (11) 中的 OM 为有机质含量。以 $\ln K_f$ 对 $1/T$ 作图, 得出环丙氨嗪的吸附焓变 (ΔH°) 和吸附熵变 (ΔS°) 分别为 $-19.638 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-71.085 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。通过式 (11) 计算得到对应 15、25 和 35 °C 下的 ΔG° 为 -16.565 、 -13.900 、 $-10.384 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。环丙氨嗪的吸附焓变 $\Delta H^\circ < 0$, 表明该吸附是一个放热过程, 这与图 5 中吸附量随温度升高而降低的结果相一致。吸附熵变 $\Delta S^\circ < 0$ 表明吸附过程的熵在减小, 体系的混乱度在降低。吸附自由能 $\Delta G^\circ < 0$, 表明该吸附为自发过程; 其绝对值随温度的增加而不断的减小, 且都 $< 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明降温有利于胡敏酸吸附环丙氨嗪, 环丙氨嗪在胡敏酸上的吸附是以物理吸附为主^[14]。

3 结论

环丙氨嗪在胡敏酸上的吸附和解吸都是一个先快速后缓慢的过程, 吸附平衡时间为 24 h。不同温度下的吸附动力学曲线都符合伪二级动力学方程, 表明吸附实际上是由胡敏酸表面上吸附位点的可用度决定的, 而不是由溶液中环丙氨嗪的浓度决定的。环丙氨嗪在胡敏酸上的吸附速率随温度的升高而增大; 但吸附量却随温度的增加而降低。吸附和解吸等温线都较好地符合 Langmuir 方程和 Freundlich 方程。环丙氨嗪在胡敏酸上的解吸速率小于吸附速率, 表明存在滞后效应。吸附焓变、熵变和自由能都为负值, 表明环丙氨嗪在胡敏酸上的吸附是一个自发、熵减小的放热过程。 $-\Delta G^\circ < 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 表明环丙氨嗪在胡敏酸上的吸附以物理吸附为主。

参考文献:

- [1] GRAF J F. The Role of Insect Growth-regulators in Arthropod Control. Parasitol [J]. Today, 1993, 9(12):471-474.
- [2] 宁章勇. 新型兽药—环丙氨嗪[J]. 兽药与饲料添加剂, 2001, 6(4): 18-19.
NING Zhangyong. New veterinary drugs—Cyromazine. Veterinary Pharmaceuticals & Feed Additives, 2001, 6(4): 18-19.
- [3] 王辉, 董元华, 安琼. 环丙氨嗪 (Cyromazine) 的生物毒性与环境行为研究进展[J]. 农业工程学报, 2008, 24(1): 246-249.
WANG Hui, DONG Yuanhua, AN Qiong. Research advance in

- biotoxicology and environmental behavior of cyromazine [J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(1): 246-249.
- [4] <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/insect-mite/cadusafos-cyromazine/cyromazine/cyromazine-prop-tol-mush.html>.
- [5] http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/insect-mite/cadusafos-cyromazine/cyromazine/cyromazine_net_405.html.
- [6] 唐玲丽, 王辉, 董元华, 等. 环丙氨嗪在我国 5 种代表性土壤中的吸附特征[J]. 环境科学, 2009, 30(10): 3072-3076.
TANG Lingli, WANG Hui, DONG Yuanhua, et al. Adsorption of cyromazine on five typical soils in China [J]. Environmental Science, 2009, 30(10): 3072-3076.
- [7] 蒋煜峰, 袁建梅, 陈慧, 等. 腐殖酸对污灌土壤中 Cu、Cd、Pb、Zn 形态影响的研究[J]. 西北师范大学学报: 自然科学版, 2005, 41(6): 42-46.
JIANG Yufeng, YUAN Jianmei, CHEN Hui, et al. The effect of humic acid on species of Cu, Cd, Pb, Zn in sewage farm [J]. Journal of Northwest Normal University: Natural Science, 2005, 41(6): 42-46.
- [8] 李丽, 于志强, 盛国英, 等. 分子结构在腐殖酸对非吸附行为中的影响[J]. 环境化学, 2004, 23(4): 381-386.
LI Li, YU Zhiqiang, SHENG Guoying, et al. Effect of humic acid molecular structure on the sorption of phenanthrene [J]. Environmental Chemistry, 2004, 23(4): 381-386.
- [9] 李克斌, 刘维屏, 许中坚, 等. 灭草松在腐殖酸上的吸附及其机理[J]. 环境科学学报, 2002, 22(6): 754-758.
LI Kebin, LIU Weiping, XU Zhongjian, et al. Adsorption and its mechanisms of herbicide bentazone in soil humic acids [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, 22(6): 754-758.
- [10] ZHANG J H, HE M C, SHI Y H. Comparative sorption of benzo [alpha] phrene to different humic acids and humin in sediments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2/3): 802-809.
- [11] 张琴, 黄冠姝, 赵玲, 等. 诺氟沙星在胡敏酸上的吸附热力学与动力学特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(1): 65-70.
ZHANG Qin, HUANG Guanyi, ZHAO Ling, et al. Thermodynamics and kinetics of norfloxacin sorption on humic acid [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, 30(1): 65-70.
- [12] ZHANG Q, ZHAO L, DONG Y H, et al. Sorption of norfloxacin onto humic acid extracted from weathered coal. Journal of Environmental Management, 2012, 102: 165-172.
- [13] Liu Y. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption [J]. Colloids Surface A, 2008, 320: 275-278.
- [14] 张劲强, 董元华. 诺氟沙星在 4 种土壤中的吸附-解吸特征[J]. 环境科学, 2007, 28(9): 2134-2140.
ZHANG J Q, DONG Y H. Adsorption and desorption of norfloxacin on four typical soils in China [J]. Environmental Science, 2007, 28(9): 2134-2140.
- [15] 舒月红, 黄小仁, 贾晓珊, 等. 不同粒径沉积物对 1, 2, 4, 5-四氯苯的吸附/解吸特性[J]. 环境化学, 2009, 28(2): 191-195.
SHU Yuehong, HUANG Xiaoren, JIA Xiaoshan, et al. Sorption/desorption characteristic of 1, 2, 4, 5-tetrachlorobenzene on sediment of different grain diameter sizes [J]. Environmental Chemistry, 2009, 28(2): 191-195.
- [16] HUANG W L, WEBER JR W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains [J]. Environmental Science and Technology, 1977, 31: 2562-2569.
- [17] 陈宁, 吴敏, 许菲, 等. 滇池底泥制备的生物炭对菲的吸附-解吸[J]. 环境化学, 2011, 30(12): 2026-2031.
CHEN Ning, WU Min, XU Fei, et al. sorption and desorption of phenanthrene in the biochar derived from dianchi sediment [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(12): 2562-2569.

Adsorption and desorption characteristics of cyromazine on Aldrich humic acid

YUAN Min^{1, 2, 3}, LIN Zhirong^{1, 3}, XU Renkou^{1*}

1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;

2. Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210001, China;

3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Batch equilibrium experiments were conducted to investigate adsorption and desorption characteristics of cyromazine (CYR) on and from Aldrich humic acid (HA). Results show that the adsorption and desorption of CYR on and from HA consisted of a rapid, a medium rapid and a slow processes. Adsorption kinetics curves at different temperatures were well fitted with a pseudo second-order kinetic model, suggesting that the adsorption was determined by the availability of sorption sites on the HA surfaces rather than the CYR concentration in the bulk solution. The adsorption rate of CYR in the rapid process increased with rise in temperature, but the adsorption amount at sorption equilibrium decreased with rise in temperature. Adsorption and desorption isotherms fitted Freundlich and Langmuir models well. The desorption rate of CYR from humic acid was lower than the sorption rate, implying a hysteresis occurred during the desorption of CYR from humic acid. The negative values of ΔH° , ΔS° and ΔG° before and after the adsorption revealed that the CYR adsorption on humic acid was a spontaneous, entropy decrease and exothermic processes. The absolute value of ΔG° was less than $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, indicating physical sorption predominated in the adsorption of CYR on humic acid.

Key words: cyromazine; Aldrich humic acid; adsorption; desorption