有机修饰改性土对镉离子的吸附及温度效应*

孟昭福[1]　张一平[2]
(1 西北农林科技大学生命科学学院, 陕西杨凌　712100)
(2 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌　712100)

摘　要　主要研究了以不同比例十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)单一修饰和十六烷基三甲基溴化铵+十二烷基磺酸钠(CTMAB+SDS)混合修饰的土耕层、黏化层土样对重金属镉离子的吸附。结果表明: 吸附量顺序分别为耕层原土(GCK) > CTMAB50% 修饰改性土(50GCB) > CTMAB100% + SDS20% 修饰改性土(120GCS) > CTMAB100% 修饰改性土(100GCB)和粘化层原土(NCK) > CTMAB50% 修饰改性土(50NCB) > CTMAB100% 修饰改性土(100NCB) > CTMAB100% + SDS20% 修饰改性土(120NCS)的顺序, 表明以表面修饰剂修饰土表面, 确实存在着使得镉离子吸附能力减弱的趋势, 但并未使修饰改性土完全丧失对于镉离子的吸附能力; 吸附等温线可以用 Langmuir 方程描述; 热力学参数的研究表明 Cd^{2+} 吸附反应是熵增控制的自发性过程, 但在探讨吸附自发性和最大吸附量关系时应考虑土壤本身的容量性质。机理研究认为, 表面修饰剂对土壤表面的修饰改性是不均匀的, 阳离子交换吸附和疏水键键合两种机制的竞争性吸附是修饰改性土壤依然具有对镉离子吸附作用的原因。土耕层各改性土样对 Cd^{2+} 吸附的温度效应明显高于粘化层土样, 证实了耕层对镉离子的化学吸附作用强于粘化层的结果。

关键词　有机改性修饰土; 吸附机理; 温度效应; 热力学参数; 土; 镉离子
中图分类号　S153　　文献标识码　A

土壤环境中由于污灌、污泥的施用以及各类废水的土地排放使得土壤中有机、重金属污染成为环境污染的主要形式之一, 其既可以造成土壤生态环境的恶化, 还可能随土壤水向下迁移造成地下水污染, 并可能由于作物的吸收累积进入食物链, 从而对人体造成危害。

近年来, 国内外为了达到固定土壤中有机污染物的目的, 开始应用阳离子型表面活性剂修饰粘土矿物或土壤, 利用粘土矿物或土壤表面带负电的性质, 使阳离子表面活性剂的荷正电端与粘土矿物表面荷负电的吸附点位以静电引力相吸附, 使得粘土矿物或土壤表面为阳离子表面活性剂的亲油基所覆盖, 表面性质由亲水性改变为亲油性, 增大了对于土壤中有机污染物的吸附能力[1~3], 同时, 修饰改性粘土矿物或土壤具有较高的稳定性, 即使在高离子强度的盐溶液中也难以置换出长链表面修饰剂[1], 表面修饰剂的离子交换是非可逆的[4]。研究表明, 利用阳离子型表面活性剂修饰粘土矿物或土壤, 可以显著增强土壤对水中有机污染物的吸附固定能力[5~12]。在美国已开始进行应用研究, 有人提出向底层土壤注入阳离子表面活性剂, 使其形成一个吸附区, 用以截留或固定有机污染物, 防止有机污染物对地下水污染, 是一项"现场"防治有机物污染的技术[13]。

通过以上对粘粒矿物或土壤表面修饰, 由于有机修饰改性粘土矿物或有机修饰改性土表面转变为憎水表面, 其表面性质的转变虽然对于有机污染物具有良好的吸附作用, 但由于土壤中有机物、重金属污染物通常是共存的, 有机修饰改性土对亲水性重金属污染离子吸附能力的影响直接关系到重金属的污染状况, 因此开展有机修饰改性土对重金属的吸附能力变化的研究对于探索和完善有机修饰改性粘土矿物和土壤在有机物、重金属复合污染下的合理应用具有重要的意义。有关修饰改性土对重金属吸附的研究较少[14~17], 研究表明, 过量十六烷基三甲基铵修饰的蛭石可以除去水中铬酸根和硒酸根离子。这主要是由于过量的十六烷基三甲基铵以憎水键被吸附在被修饰粘土矿物表面, 使其表面带有正

* 国家自然科学基金项目(40301021)资助
作者简介: 孟昭福(1968~), 男, 博士, 副教授, 主要从事土壤环境化学方面的研究。E-mail: zfmeng@public.xa.sn.cn
收稿日期: 2004-01-13; 收到修改稿日期: 2004-06-08

电荷, 通过静电吸附溶液中的阴离子。但对于阳离子型的重金属污染物的研究至今未见报道。

本文通过十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)以不同修饰比例单一修饰和以十六烷基三甲基溴化铵+十二烷基磺酸钠(CTMAB+ SDS)混合修饰土壤, 研究修饰改性对于阳离子型重金属污染物 Cd^{2+} 的吸附能力的影响, 并通过热力学参数的分析对其吸附机理进行探讨。

1　材料与方法

1.1　实验材料

供试土样为黄土母质的　土, 采自西北农林科技大学西农校区北校门外 200 m 处农田, 其中耕层采样深度 0~ 10 cm, 粘化层采样深度 1.1~ 1.3 m。两种土样均风干, 过 1 mm 尼龙筛。供试土样基本理化性质见表 1。

表 1　供试土样基本理化性质

Table 1　Basic physical and chemical properties of soils used

土壤 Soils	pH	黏粒 Clay(< 0.01 mm) (g kg^{-1})	OM (g kg^{-1})	CEC (mmol kg^{-1})	$CaCO_3$ (g kg^{-1})
土耕层 Tillage layer of Lou soil (TLLS)	8.66	452.2	11.2	206.0	75.5
土粘化层 Clay layer of Lou soil (CLLS)	8.24	530.4	8.8	280.9	3.20

土壤表面修饰剂采用阳离子型的十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB, AR), 阴离子型的十二烷基磺酸钠(SDS, AR)。

土壤表面修饰采用湿法。称取一定质量的土样, 按其 CEC 以一定比例称取 CTMAB, 加入去离子水中, 加热至 60 ℃, 搅拌使其溶解。在搅拌下, 加入土样, 水浴保持温度反应 3 h, 真空抽滤, 以去离子水洗涤 5 遍, 60 ℃烘干, 过 1 mm 尼龙筛, 备用。CTMAB、SDS 混合型修饰土样的制备采用先加入 CTMAB 反应 3 h, 再加入 SDS 反应 3 h 的制备方法。

重金属污染物采用 Cd^{2+} 溶液, 以 $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ (AR)配制。

1.2　实验设计

以　土耕层、粘化层土壤为供试土样, 按土样 CEC 各以 50% 比例 CTMAB、100% 比例 CTMAB、100% 比例 CTMAB+ 20% 比例 SDS 进行修饰, 以未修饰原土为对照。实验设 1、5、10、20、50、100、200 mg L^{-1} Cd^{2+} 浓度梯度, 设 20 ℃、40 ℃两个温度, 每个处理设 4 个重复。

1.3　实验方法

以 Batch 法进行。各称取 2 g 土样于 7 只 50 ml 具塞塑料离心管中, 以移液管加入 20.00 ml 上述不同浓度梯度的 Cd^{2+} 溶液, 以水浴控制温度, 恒温振荡 24 h, 2 500 r min^{-1}离心分离, 取上清液测定平衡液中 Cd^{2+} 浓度, 同时测定 pH 值。

Cd^{2+} 测定采用日立 Z-5000 原子吸收分光光度计, 以火焰法测定, 塞曼效应校正背景吸收。以上测定均以插入标准法进行分析质量控制。

1.4　数据处理

1.4.1　数据拟合　　Cd^{2+} 吸附等温线的拟合采用 CurveExpert 1.3 曲线非线性拟合软件。

1.4.2　单点位 Langmuir 吸附等温线模型[18]

$S = q_m bc/(1+ bc)$, 式中: S 为平衡吸附量, mmol kg^{-1}; c 为液相中吸附质的平衡浓度, mmol L^{-1}。q_m 为最大吸附量; b 为吸附剂对于吸附质的亲和力, 也称吸附能或吸附强度, 可反映吸附过程吸附热大小。

1.4.3　热力学参数的计算

$$\Delta G = -RT\ln b$$

$$\Delta H = R\left(\frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1}\right) \cdot \ln\left(\frac{b_{T2}}{b_{T1}}\right)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$$

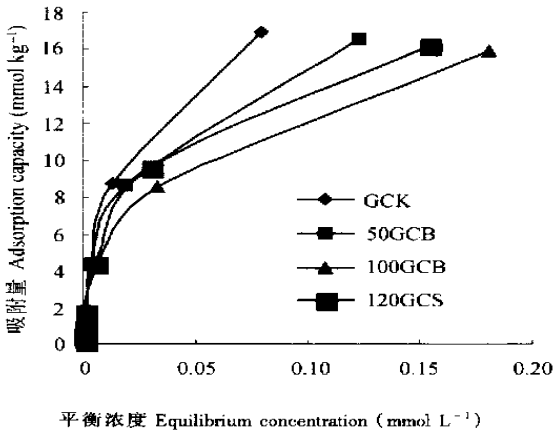
式中 b 值为 Langmuir 模型中的参数 b, 本实验由其计算所得 ΔG、ΔH、ΔS 称为表观热力学参数。

2　结果与讨论

2.1　有机修饰改性土对重金属 Cd^{2+} 的吸附

为叙述简便起见,　土耕层原土、CTMAB 50% 修饰改性土样、CTMAB 100% 修饰改性土样、CTMAB 100% + SDS 20% 修饰改性土样分别以 GCK、50GCB、100GCB、120GCS 表示;　土粘化层原土、CTMAB 50% 修饰改性土样、CTMAB 100% 修饰改性土样、CTMAB 100% + SDS 20% 修饰改性土样分别以 NCK、50NCB、100NCB、120NCS 表示。

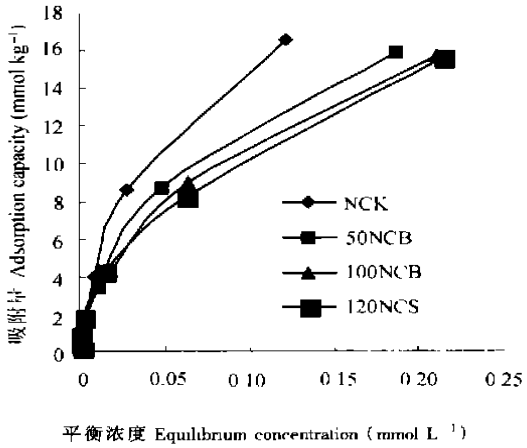
各供试土样 Cd^{2+} 的吸附等温线见图 1~ 图 4。为了更明确地比较不同修饰改性土样对 Cd^{2+} 吸附的影响, 从吸附等温线上查出与不同平衡浓度相对应的各供试土样的平衡吸附量 q, 并计算修饰改性土样对 Cd^{2+} 的平衡吸附量与对应的未修饰原土平



平衡浓度Equilibrium concentration (mmol L^{-1})

图1 20℃有机修饰改性耕层土壤中 Cd^{2+} 吸附等温线

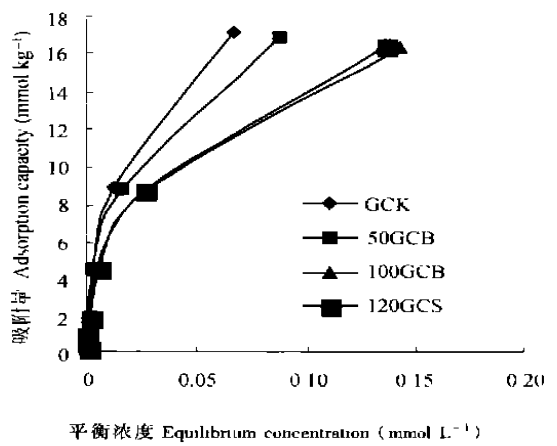
Fig 1 Adsorption isotherm of Cd^{2+} at 20℃ on TILS modified with organic modifier



平衡浓度Equilibrium concentration (mmol L^{-1})

图3 20℃有机修饰改性粘化层土壤中 Cd^{2+} 吸附等温线

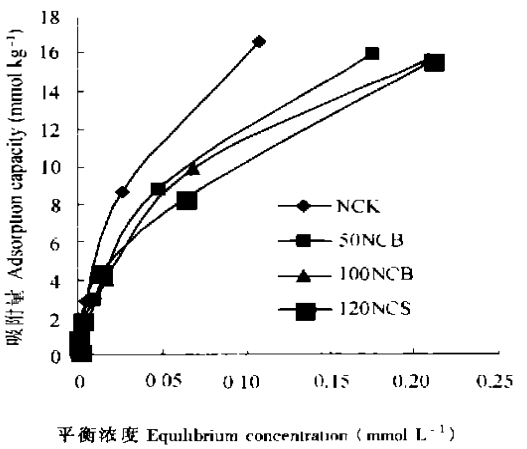
Fig 3 Adsorption isotherm of Cd^{2+} at 20℃ on CLLS modified with organic modifier



平衡浓度Equilibrium concentration (mmol L^{-1})

图2 40℃有机修饰改性耕层土壤中 Cd^{2+} 吸附等温线

Fig 2 Adsorption isotherm of Cd^{2+} at 40℃ on TILS modified with organic modifier



平衡浓度Equilibrium concentration (mmol L^{-1})

图4 40℃有机修饰改性粘化层土壤中 Cd^{2+} 吸附等温线

Fig 4 Adsorption isotherm of Cd^{2+} at 40℃ on CLLS modified with organic modifier

衡吸附量的比值(定义为吸附量比 K),结果见表2。同时以Langmuir方程对吸附等温线结果进行拟合,结果见表3。

由图1~图4可见,Cd^{2+} 在各供试土样中吸附等温线呈L型等温线形式。两个温度下,耕层土样在一定平衡浓度时,吸附等温线所显示的 Cd^{2+} 的平衡吸附量 q 大小呈现 GCK > 50GCB > 120GCS > 100GCB 的变化趋势,粘化层土样中,相应地呈现 NCK > 50NCB > 100NCB > 120NCS 的变化趋势,除120%比例混合修饰之外,不同修饰比例的 土耕层和粘化层土样对 Cd^{2+} 的吸附能力大小变化趋势基本相同。

表2结果显示,在各相同的平衡浓度下,所有修饰改性土样对 Cd^{2+} 吸附的吸附量比(K)均小于1,其中耕层各修饰改性土样吸附量比(K)在0.629~0.926之间,Cd^{2+} 的平衡吸附量 q 比未改性耕层原土土样下降了7.4%~37.1%;粘化层各修饰改性土样吸附量比(K)在0.584~0.856之间,Cd^{2+} 的平衡吸附量 q 相应下降了14.4%~41.6%,说明土样经修饰改性后,确实导致对 Cd^{2+} 吸附能力的降低,但同时也可以看出,即使以土壤CEC 100%比例修饰的土样,其对于 Cd^{2+} 的平衡吸附量 q 与相应的未修饰原土土样比较,最大降低值也仅达41.6%,表明以CTMAB修饰改性的土样除对有机污染物具有

表 2　表面修饰改性土样对镉离子的平衡吸附量 q(mmol kg^{-1})

Table 2　Equilibrium Cd^{2+} adsorption capacity of modified soils

平衡浓度 Eq. conc. (mmol L^{-1})	土耕层 Tillage layer of Lou soil (TLLS)							
	20℃				40℃			
	GCK[1]	50GCB ④	100GCB (⑩)	120GCS ¼	GCK	50GCB	100GCB	120GCS
0.01	8.23	7.29 (0.886)	5.18 (0.629)	5.88 (0.714)	8.27	7.60 (0.919)	5.87 (0.710)	5.87 (0.710)
0.02	9.81	8.82 (0.899)	7.18 (0.732)	8.26 (0.842)	10.08	9.33 (0.926)	7.84 (0.778)	7.84 (0.778)
0.03	11.13	9.76 (0.877)	8.35 (0.750)	9.60 (0.863)	11.60	10.56 (0.910)	8.93 (0.770)	8.93 (0.770)
0.04	12.35	10.59 (0.857)	8.94 (0.724)	10.31 (0.835)	13.20	11.73 (0.889)	9.71 (0.736)	9.76 (0.739)
0.05	13.53	11.29 (0.834)	9.58 (0.708)	10.94 (0.809)	14.67	12.80 (0.873)	10.43 (0.711)	10.48 (0.714)
0.06	14.71	12.00 (0.816)	10.12 (0.688)	11.51 (0.782)	16.00	13.87 (0.867)	11.04 (0.690)	11.20 (0.700)
0.066	—	—	—	—	17.12	14.67 (0.857)	11.47 (0.670)	11.65 (0.680)
0.07	15.88	12.75 (0.803)	10.66 (0.671)	12.00 (0.756)	—	—	—	—
0.08	16.99	13.46 (0.792)	11.11 (0.654)	12.52 (0.737)	—	—	—	—

平衡浓度 Eq. conc. (mmol L^{-1})	土粘化层 Clay layer of Lou soil (CLLS)							
	20℃				40℃			
	NCK ½	50NCB ¾	100NCB ⑧	120NCS (七)	NCK	50NCB	100NCB	120NCS
0.01	4.57	3.14 (0.687)	3.14 (0.687)	3.57 (0.781)	5.05	3.05 (0.604)	2.95 (0.584)	3.85 (0.762)
0.02	7.57	5.14 (0.679)	4.57 (0.604)	4.86 (0.642)	7.58	5.26 (0.694)	4.57 (0.603)	4.95 (0.653)
0.03	8.86	6.80 (0.767)	5.86 (0.661)	5.86 (0.661)	9.05	7.05 (0.779)	6.21 (0.686)	5.89 (0.651)
0.05	10.71	8.86 (0.827)	8.00 (0.747)	7.43 (0.694)	11.79	8.95 (0.759)	8.48 (0.719)	7.37 (0.625)
0.07	12.31	10.00 (0.804)	9.29 (0.742)	8.60 (0.697)	12.05	10.32 (0.856)	10.00 (0.830)	8.67 (0.720)
0.09	13.86	11.14 (0.787)	10.29 (0.734)	9.66 (0.689)	14.95	11.47 (0.767)	11.01 (0.736)	9.68 (0.647)
0.10	14.71	11.57 (0.787)	10.80 (0.734)	10.14 (0.689)	15.89	12.06 (0.759)	11.47 (0.722)	10.21 (0.643)
0.108	—	—	—	—	16.63	12.42 (0.747)	11.73 (0.705)	10.59 (0.637)
0.145	16.57	12.74 (0.769)	11.80 (0.712)	11.29 (0.681)	—	—	—	—

注: 表中括号内数据为修饰改性土样与对应的未改性原土平衡吸附量的比值(吸附量比 K); [1] ~ ¼ 分别代表　土耕层原土、CTMAB 50% 修饰改性土样、CTMAB 100% 修饰改性土样、CTMAB 100% + SDS 20% 修饰改性土样; ½ ~ (七)分别代表　土粘化层原土、CTMAB 50% 修饰改性土样、CTMAB 100% 修饰改性土样、CTMAB 100% + SDS 20% 修饰改性土样

Note: The data in brackets in Table 2 are the ratio of amount of Cd^{2+} adsorbed on modified soils to that on unmodified soil; [1] ~ ¼ express samples from the tillage layer of Lou soil(TLLS): unmodified, modified with 50% CTMAB, with 100% CTMAB and with 100% CTMAB+ 20% SDS, respectively; ½ ~ (七) express samples from the clay layer of Lou soil(CLLS): unmodified, modified with 50% CTMAB, with 100% CTMAB and with 100% CTMAB+ 20% SDS, respectively

表 3 Langmuir 方程拟合结果

Table 3 Results of the fitting of Langmuir equation

土壤 Soils	温度 Temperature	处理 Treatment	相关系数 Correlation coefficients	b (L mol^{-1})	q_m (mmol kg^{-1})
土耕层 TLLS	20℃	GCK[1]	0.992 6**	63 993.48	20.24
		50GCB[④]	0.992 7**	56 995.79	18.62
		100GCB[㈢]	0.991 6**	32 536.38	18.35
		120GCS[¼]	0.995 3**	41 506.61	18.49
	40℃	GCK	0.990 0**	64 122.16	20.88
		50GCB	0.992 2**	59 697.51	19.78
		100GCB	0.989 3**	37 005.91	19.11
		120GCS	0.991 5**	37 129.16	19.27
土粘化层 CLLS	20℃	NCK[½]	0.998 2**	22 925.22	22.51
		50NCB[¼]	0.993 7**	14 122.81	21.83
		100NCB[⑧]	0.994 0**	12 584.74	21.36
		120NCS[㈦]	0.989 4**	12 282.42	21.21
	40℃	NCK	0.994 4**	23 439.66	23.19
		50NCB	0.994 2**	14 772.53	22.13
		100NCB	0.998 0**	13 207.64	21.30
		120NCS	0.987 6**	12 292.20	21.28

注: [1] ~ ¼ 分别代表 土耕层原土、CTMAB 50% 修饰改性土样、CTMAB 100% 修饰改性土样、CTMAB 100% + SDS 20% 修饰改性土样; ½ ~ ㈦ 分别代表 土粘化层原土、CTMAB 50% 修饰改性土样、CTMAB 100% 修饰改性土样、CTMAB 100% + SDS 20% 修饰改性土样

Note: [1] ~ ¼ express samples from the tillage layer of Lou soil (TLLS): unmodified, modified with 50% CTMAB, with 100% CTMAB and with 100% CTMAB+ 20% SDS, respectively; ½ ~ ㈦ express samples from the clay layer of Lou soil (CLLS): unmodified, modified with 50% CTMAB, with 100% CTMAB and with 100% CTMAB+ 20% SDS, respectively

强吸附作用外, 同时也残留着一定程度的对阳离子型重金属污染物的吸附能力。

表 3 结果可以看出, 土耕层、粘化层各供试土样对 Cd^{2+} 的吸附, 在 20℃、40℃时拟合结果均达极显著水平, 说明 Langmuir 模型适于描述供试土样对 Cd^{2+} 的吸附特征。表中结果显示, 在两个温度下, 对于耕层土样, 最大吸附量 q_m 值变化在 18.35 到 20.88 mmol kg^{-1}之间, 而粘化层土样的最大吸附量 q_m值在 21.21 到 23.19 mmol kg^{-1}之间, 最大吸附量的变化顺序与图 1~ 图 4 各供试土样 Cd^{2+} 吸附等温线变化趋势所得结论相同, 证实供试土样对 Cd^{2+} 吸附量大小顺序的可靠性。各土样表征对 Cd^{2+} 吸附强度(亲和力) 的参数 b 大小顺序与最大吸附量 q_m 基本相同, 表明亲和力大者, Cd^{2+} 最大吸附量 q_m相应较大。

两层次土样比较, 在表 2 中各平衡浓度下, 耕层土样 Cd^{2+} 的平衡吸附量 q 均大于粘化层土样, 显示在较低的平衡浓度下, 耕层土样对 Cd^{2+} 具有较强的吸附能力。表 3 中, 在相同的温度、修饰比例条件下, 耕层土样的吸附强度 b 值也明显高于粘化层土样, 这也证实了耕层土样对 Cd^{2+} 具有较高吸附能力的结论, 但是拟合的最大吸附量 q_m结果却呈现出相反的变化规律, 显示出在很高的平衡浓度下, 粘化层土样对 Cd^{2+} 具有较高的吸附潜力。

2.2 供试土样对 Cd^{2+} 吸附的热力学特征

利用热力学公式(见 1.4.3) 计算所得供试土样对 Cd^{2+} 吸附的热力学参数见表 4。在等温等压下, 所有供试土样对 Cd^{2+} 的吸附, 其表观自由能变均呈现 $\Delta G < 0$ 的结果, 表明各供试土样对 Cd^{2+} 的吸附属自发反应。对于同一层次土壤, 在相同温度下, 各种修饰改性土样对 Cd^{2+} 吸附的表观吸附自由能变 $-\Delta G$ 均呈现和平衡吸附量 q、最大吸附量 q_m以及亲和力 b 相同的变化趋势, 具有较好的一致性, 证实对于同一土层而言, 表观吸附自由能变越负, Cd^{2+} 与土样结合强度 b 越大, 反应越易进行, Cd^{2+} 平衡吸附量 q 与最大吸附量 q_m越大。

表 4　热力学参数计算结果

Table 4　Results of the calculation of thermodynamic parameters

土壤 Soils	温度 Temperature	处理 Treatment	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH (J mol^{-1})	ΔS (J mol^{-1} K^{-1})
土耕层 TLLS	20℃	GCK ①	− 26.97	76.66	92.27
		50GCB ④	− 26.68	1 767.36	97.07
		100GCB (四)	− 25.32	4 912.07	103.14
		120GCS ¼	− 25.92	− 4 253.07	73.90
	40℃	GCK	− 28.82	76.66	92.27
		50GCB	− 28.63	1 767.36	97.07
		100GCB	− 27.39	4 912.07	103.14
		120GCS	− 27.39	− 4 253.07	73.90
土粘化层 CLLS	20℃	NCK ½	− 24.47	846.87	86.36
		50NCB ¾	− 23.29	1 716.40	85.30
		100NCB ⑧	− 23.01	1 843.59	84.78
		120NCS (七)	− 22.95	30.37	78.39
	40℃	NCK	− 26.20	846.87	86.36
		50NCB	− 25.00	1 716.40	85.30
		100NCB	− 24.70	1 843.59	84.78
		120NCS	− 24.52	30.37	78.39

注: ① ~ ¼ 分别代表　土耕层原土、CTMAB 50% 修饰改性土样、CTMAB 100% 修饰改性土样、CTMAB 100% + SDS 20% 修饰改性土样; ½ ~ (七) 分别代表　土粘化层原土、CTMAB 50% 修饰改性土样、CTMAB 100% 修饰改性土样、CTMAB 100% + SDS 20% 修饰改性土样

Note: ① ~ ¼ express samples from the tillage layer of Lou soil (TLLS): unmodified, modified with 50% CTMAB, with 100% CTMAB and with 100% CTMAB+ 20% SDS, respectively; ½ ~ (七) express samples from the clay layer of Lou soil (CLLS): unmodified, modified with 50% CTMAB, with 100% CTMAB and with 100% CTMAB+ 20% SDS, respectively

进一步从焓和熵的角度上看, 吸附反应的表观焓变(ΔH) 除 120GCS 土样外, 均呈现 $\Delta H > 0$ 的结果, 表明吸附的热效应为吸热反应, 同时吸附反应的表观熵变也均为 $\Delta S > 0$, 表现为熵增的特征, 表明 Cd^{2+} 在供试土样表面的吸附反应为吸热、熵增过程。由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 分析可见, 在该过程中, 吸附的自发性主要取决于熵增, 因此 Cd^{2+} 在供试土样表面的吸附反应是一个熵增控制过程。

两个不同层次土样的热力学特征参数进行比较可见, 在相同的温度和修饰比例下, Cd^{2+} 表观吸附自由能变表现为 $|\Delta G_{耕}| > |\Delta G_{粘}|$, 吸附自发性耕层高于粘化层。由表 4 可见, 耕层除 120GCS 外, 其他土样的表观熵增值 ΔS 明显大于粘化层土样, 由于 Cd^{2+} 的吸附反应是熵增控制过程, 这必然导致耕层土样的表观自由能变 $-\Delta G$ 值大于粘化层土样。比较耕层与粘化层土壤性质可以看出, 耕层土壤粘粒含量和 CEC 均低于粘化层土壤, 但土壤有机质特别是 $CaCO_3$ 含量显著地高于粘化层土样。在耕层土样中, Cd^{2+} 的吸附可以通过粘粒负电荷吸附、有机质活性基团的作用以及在 $CaCO_3$ 表面上的化学沉淀作用等多种形式完成, 因而被吸附的 Cd^{2+} 混乱度较大, 相应的表观熵增值 ΔS 较大, 最终导致 $-\Delta G$ 较大; 而粘化层土样主要以粘粒矿物的吸附为主要吸附形式, Cd^{2+} 被吸附的形式比较单一, Cd^{2+} 混乱度相对较小, 相应的表观熵增值 ΔS 较小, $-\Delta G$ 值低于耕层土样。此外, 从表观自由能变 $-\Delta G$ 与吸附强度 b 值的关系 $\Delta G = -RT\ln b$ 可以看出, 在一定温度下, 由于耕层土样 Cd^{2+} 吸附强度 b 值明显大于粘化层土样, 也必然导致耕层土样 $-\Delta G$ 值较高。耕层土样的 Cd^{2+} 吸附强度 b 值较大, 显然与土壤有机质、$CaCO_3$ 对 Cd^{2+} 的化学吸附作用较强有关, 这也就解释了表 2 中耕层土样对 Cd^{2+} 具有较强吸附能力的结论。

将两土样的 $-\Delta G$ 值与平衡吸附量 q (表 2) 和最大吸附量 q_m (表 3) 比较可见, 在不同的土层之间, $-\Delta G$ 虽然与平衡吸附量 q 呈正相关, 但与最大吸

附量 q_m的关系相反。由于在一定温度下, $-\Delta G$ 值主要取决于 Cd^{2+} 的吸附强度 b 值,因此该结果表明在较低平衡浓度范围内, Cd^{2+} 的化学吸附是其主要作用,因而表现出 $-\Delta G$ 值与平衡吸附量 q 变化的一致性,但两土层之间的 $-\Delta G$ 与最大吸附量 q_m 变化顺序相反,表现出非一致性关系,这一点与表观自由能变 $-\Delta G$ 的结果实质上并不矛盾, Langmuir 方程拟合的最大吸附量数据是在土壤溶液中 Cd^{2+} 平衡浓度达到极大时土样的最大吸附量,它是一个容量因素,粘化层的 CEC 比耕层大 30%,因此,虽然吸附自发性粘化层低于耕层,但绝对吸附数量依然是粘化层高于耕层,这同时也说明对于不同性质的土壤,探讨吸附反应的自发性与最大吸附量之间的关系时,应同时考虑土壤本身的容量性质。

2.3 有机修饰改性土对镉离子吸附的机理

供试 土耕层和粘化层 pH 值较高(表 1),易导致 Cd^{2+} 的沉淀,但依据溶度积原理, Cd^{2+} 是否会发生沉淀并影响吸附态 Cd^{2+} 的数量,还与 Cd^{2+} 的浓度大小密切相关,按 $Cd(OH)_2$ 溶度积常数[20] $K_{sp}=6\times10^{-14}$ 计算,在 pH8.24(土粘化层)时, Cd^{2+} 可以产生沉淀的临界浓度为 2 233.4 mg L^{-1},在 pH8.66(土耕层)时, Cd^{2+} 可以产生沉淀的临界浓度为 322.8 mg L^{-1}。本实验所添加的 Cd^{2+} 浓度最高为 200 mg L^{-1},低于供试土样 pH 下 Cd^{2+} 可产生沉淀的临界浓度值,因此不会产生因 Cd^{2+} 沉淀而影响 Cd^{2+} 吸附量的问题。此外, pH 值测定结果表明供试土样修饰改性后,其 pH 值与未修饰土样相比较变化不大, ΔpH 仅为 -0.03 左右,因此修饰改性土的 pH 值变化对镉离子吸附的影响也较小。故本实验条件下, pH 不会影响有机修饰改性土对 Cd^{2+} 吸附特征和机理的研究。

CTMAB 同时带有正电荷的亲水基团和憎水的碳链,由于亲水基团的正电荷对镉离子存在电性斥力,同时根据"相似相吸"原理,憎水碳链不会吸附亲水的 Cd^{2+},因此土样被 CTMAB 所交换吸附覆盖的部分由于生成憎水的有机相,故对镉离子没有吸附能力,对镉离子的吸附作用主要来源于土壤表面未被表面修饰剂覆盖的部分。表 2 结果表明土壤即使是 100% 比例 CTMAB 修饰改性,也并未使修饰改性土完全丧失对于 Cd^{2+} 的吸附能力,因此表 2 结果说明 CTMAB 对土壤表面修饰改性并非以单一的离子交换的反应形式进行,即添加的 CTMAB 并非完全通过离子交换反应模式修饰到土壤表面上去,被交换吸附到土壤负电荷吸附点位上的 CTMAB 的数量要小于添加的 CTMAB 的数量,二者不成比例,因此导致被修饰改性的土样依然具有一定数量的交换性阳离子可用于 Cd^{2+} 的交换吸附。当 CTMAB 修饰改性比例由 50% 增加到 100% 后,其修饰改性土样对 Cd^{2+} 的平衡吸附量的下降很小,仅 2.0% ~ 6.3%, Cd^{2+} 平衡吸附量的下降值与 CTMAB 修饰改性不成比例,该结果也进一步证实了上述这种现象的存在。

Xu 研究结果指出[19],长链型的阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基铵与土壤表面的吸附作用存在两种机制,即阳离子交换吸附机制和表面活性剂以长疏水碳链(hydrophobic chains)通过非极性相互作用(nonpolar interaction)相连接的共同吸附机制(cooperative adsorption),又称其为疏水键合(hydrophobic bonding)机制。阳离子交换机制是按照等摩尔电荷的关系进行交换的,十六烷基三甲基铵通过阳离子交换作用比疏水结合作用与土壤表面的结合力更强,因此在十六烷基三甲基铵用量较低时主要是通过阳离子交换吸附作用机制对土壤表面进行修饰,而当十六烷基三甲基铵加入量大于 0.6 倍土壤 CEC 时,疏水结合作用增强,构成了十六烷基三甲基铵对土壤表面修饰的竞争吸附机制(mechanism for competitive adsorption),且十六烷基三甲基铵用量越大,疏水作用的竞争吸附作用越大,因此该竞争吸附机制导致以离子交换机制与土壤表面负电荷点位结合的十六烷基三甲基铵的量要小于添加的十六烷基三甲基铵的量。同时,当十六烷基三甲基铵添加到土壤中时,十六烷基三甲基铵通过上述两种吸附机制迅速被吸附到土壤粘粒的外表面上,然后土壤中相邻的粘粒片可通过十六烷基三甲基铵疏水键的相互吸引而形成大的团聚体,此后十六烷基三甲基铵可以从粘粒的外表面慢慢的转移分布在粘粒矿物层间或其他内部交换点位上,而将无机阳离子置于团聚体的外表面上,使得团聚体的外表面依然具有一定的交换阳离子的能力。

本实验中, CTMAB 修饰 土表面的比例为 50% CEC 和 100% CEC,在此修饰比例下, CTMAB 疏水键的共同吸附作用已达到竞争吸附的水平,这必然导致 CTMAB 对土壤表面修饰的阳离子交换吸附机制的减弱,使得 Cd^{2+} 的吸附下降程度减小,此外由于修饰改性后土样交换性无机阳离子多处于粘粒表面,也利于 Cd^{2+} 的交换吸附作用,这两个因素显然均可以导致 CTMAB 加入量和 Cd^{2+} 的吸附量不成比例的关系;上述 CTMAB 用量比例从 50% 增加到 100%,而修饰改性土对 Cd^{2+} 平衡吸附量减少较小

的现象, 主要是在 CTMAB 用量较大的情况下, 疏水结合机制对 CTMAB 吸附起主导作用, 相应 CTMAB 通过离子交换的作用导致土样交换性阳离子减少数量较小, 因而导致 Cd^{2+} 的交换吸附量仍然较多。

土壤表面以 100% CTMAB 修饰剂修饰后, 土壤表面的负电荷点位多为 CTMAB 的正电荷所中和, 土壤由亲水表面转变为憎水表面[1], 此时, 再以阴离子型表面修饰剂 SDS 修饰后, 阴离子的十二个碳的碳链主要以憎水键的形式结合在土壤的憎水表面上[2], SDS 的荷负电荷端向外伸展, 使得土壤表面的亲水性略有增加, 同时向外伸展的负电荷端对 Cd^{2+} 吸附能力增加, 因此吸附阻力减小, 吸附量增高, 但由于 SDS 修饰比例不大, 因此吸附量增加不大, 导致了 土耕层中 50GCB> 120GCS> 100GCB 的结果, 而对于 土粘化层土样来说, 粘化层的 CEC 大于 土耕层, 因此以 100% CEC 比例修饰相同质量粘化层, CTMAB 的用量多, 土样表面的憎水程度大, 其憎水性掩盖了 SDS 的作用, 因此造成了 100NCB 与 120NCS 差异不大的结果。

2.4 供试土样对镉离子吸附的温度效应

图 1~ 图 4 及表 2~ 表 3 结果显示, 相同修饰比例两个层次土壤相比较, 随温度由 20℃ 增加到 40℃, 总体上两土层各供试土样对于 Cd^{2+} 的平衡吸附量 q、最大吸附量 q_m 以及吸附强度 b 均增大, 相应的 Cd^{2+} 吸附反应的表观自由能变 $-\Delta G$ 值均有所增加, 表明增温有利于 Cd^{2+} 的吸附, 对 土耕层和粘化层各供试土样在 20℃和 40℃下的表观吸附自由能变进行统计分析, 以 F 检验法检验不同温度下表观自由能变之间的显著性差异, 结果均达显著差异, ($F_{耕层} = 11.63^*$, 显著性水平 $p = 0.014$; $F_{粘化层} = 10.44^*$, 显著性水平 $p = 0.017$) , 证实供试土样对 Cd^{2+} 吸附温度效应的可靠性。此外各供试土样对于 Cd^{2+} 吸附反应的表观焓变均为正值, 属吸热反应, 也证实了升温有利于吸附反应的结论, 即呈现 Cd^{2+} 吸附的增温效应。

以 Langmuir 方程拟合的最大吸附量比较两土层增温效应, 温度由 20℃增加到 40℃, 耕层土样 Cd^{2+} 最大吸附量 q_m 增加较多, CK、50CB、100CB 和 120CS 分别为 3.16%、6.23%、4.14% 和 4.22%, 而粘化层则相应增加 3.02%、1.37%、- 0.28% 和 0.33%, 增幅比耕层明显减小。耕层土样 Cd^{2+} 吸附的增温效应较高, 证实 Cd^{2+} 与耕层土样中含量较高的土壤有机质、$CaCO_3$ 主要是通过化学吸热反应以结合态存在于土壤中。而对于粘化层土样由于其有机质、特别是 $CaCO_3$ 含量较少, 化学吸附作用机制相对较弱, 同时, 由于其 CEC 高于耕层土样, 在相同的土样质量和修饰比例下, 修饰粘化层土样的 CTMAB 用量要高于耕层, 对粘化层土样表面的修饰密度大, 表面修饰剂的表面修饰对于有机质、$CaCO_3$ 表面遮盖也进一步减小了化学吸附作用的发生, 因此 Cd^{2+} 吸附增温作用相对较小。

3 结　论

以 CTMAB 修饰 土表面, 确实存在着使得 Cd^{2+} 吸附能力减弱的趋势, 但并未使修饰改性土完全丧失对 Cd^{2+} 的吸附能力。Langmuir 方程适于描述 Cd^{2+} 在被修饰土壤中的吸附特征, 热力学研究表明, 修饰改性土对 Cd^{2+} 吸附反应是熵增控制的自发性过程, 但在探讨吸附自发性和最大吸附量关系时应考虑土壤本身的容量性质。机理研究认为, 表面修饰剂对土壤表面的修饰改性是不均匀的, 阳离子交换吸附和疏水键键合两种机制的竞争性吸附是修饰改性土壤依然具有对 Cd^{2+} 吸附作用的原因。土耕层各改性土样对 Cd^{2+} 吸附的温度效应明显高于粘化层土样, 证实了耕层对 Cd^{2+} 的化学吸附作用强于粘化层的结果。

参 考 文 献

[1] Boyd S A, Lee J-F, Mortland M M. Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. Nature, 1988, 33: 345~ 347

[2] 王晓蓉, 吴顺年, 李万山, 等. 有机粘土矿物对污染环境修复的研究进展. 环境化学, 1997, 16(1): 1~ 13. Wang X R, Wu S N, Li W S, *et al*. Contaminated environment remediation with organoclay minerals (In Chinese). Environmetal Chemistry, 1997, 16(1): 1~ 13

[3] 朱利中, 陈宝梁. 有机膨润土在废水处理中的应用及其进展. 环境科学进展, 1998, 6(3): 53~ 61. Zhu L Z, Chen B L. Advances in application of organobentonites in wastewater treatment (In Chinese). Advances in Environmental Science, 1998, 6(3): 53~ 61

[4] Zhang Z Z, Sparks D L, Scrivner N C. Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays. Environ. Sci. Tech., 1993, 27: 1 625~ 1 631

[5] Redding A Z, Burns S E. Organoclay sorption of benzene as a function of total organic carbon content. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 250(1): 261~ 264

[6] Wibulswas R, White D A, Rautiu R. Adsorption of phenolic compounds from water by surfactant-modified pillared clays. Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B, 1999, 77(2): 88~ 92

[7] 高斌, 王晓蓉, 章敏, 等. 改性土壤对模拟含油废水中油的吸

附. 环境科学, 2000, 21(3): 89~ 92. Gao B, Wang X R, Zhang M, *et al*. Sorption of oil in simulated oil polluted water on modified soils (In Chinese). Environmental Science, 2000, 21(3): 89~ 92

[8] 陈宝梁, 朱利中, 林斌, 等. 阳离子表面活性剂增强固定土壤中的苯酚和对硝基苯酚. 土壤学报, 2004, 41(1): 148~ 151. Chen B L, Zhu L Z, Lin B, *et al*. Enhancement of cationic surfactant on immobilizing *p*-nitrophenol and phenol in soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2004, 41(1): 148~ 151

[9] Lee J-F, Crum J-R, Boyd S A. Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organocations. Environ. Sci. Technol., 1989, 23: 1 365~ 1 372

[10] Koh S-M, Dixon J B. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. Applied Clay Science, 2001, 18: 111~ 122

[11] Michot L J, Pinnavaia T J. Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. Clays Clay Miner., 1991, 39: 634~ 641

[12] Lo I M C, Lee C H, Liljestrand H M. Tricaprylmethylammonium bentonite complexes as adsorbents for benzene, toluene, ethylbenzene and xylene. Water Sci. Tech., 1996, 34: 319~ 325

[13] Xu S H, Sheng G Y, Boyd S A. Use of organoclays in pollution abatement. Adv. Agro., 1997, 59: 25~ 62

[14] Haggerty G M, Bowman R S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 452~ 458

[15] Krishna B S, Murty D S R, Jai Prakash B S. Thermodynamics of chromium (VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 229(1): 230~ 236

[16] Krishna B S, Murty D S R, Jai Prakash B S. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. Applied Clay Science, 2001, 20: 65~ 71

[17] Li Z H. Sorption of ionizable organic solutes by surfactant-modified zeolite. Environmental Science & Technology, 2000, 34(17): 3 756~ 3 760

[18] 蒋以超, 张一平. 土壤化学过程的物理化学. 北京: 中国科学技术出版社, 1993. 342~ 362. Jiang Y C, Zhang Y P. Physical Chemistry in Soil Chemistry Process (In Chinese). Beijing: China Science and Technology Press, 1993. 342~ 362

[19] Xu S H, Boyd S A. Cation exchange chemistry of hexadecyltrimethylammonium in a subsoil containing vermiculite. Soil Sci. Soc. Am. J., 1994, 58: 1 382~ 1 391

[20] 常文保, 李克安. 简明分析化学手册. 北京: 北京大学出版社, 1981. 51. Chang W B, Li K A. eds. Concise Analytical Chemistry Handbook (In Chinese). Beijing: Beijing University Press, 1981. 51

Cd^{2+} ADSORPTION OF ORGANIC MODIFIED SOILS AND ITS TEMPERATURE EFFECT

Meng Zhaofu[1] Zhang Yiping[2]

(1 *Life Science College, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi* 712100, *China*)

(2 *Resource and Environment College, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi* 712100, *China*)

Abstract A study of Cd^{2+} adsorption of soil samples gathered from the tillage layer (TLLS) and clay layer of Lou soil (CLLS) modified with cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB) at various rates and cetyltrimethylammonium bromide + sodium dodecylsulphonate (CTMAB+ SDS) mixture was carried out. The results show that in terms of amount of Cd^{2+} adsorbed, a decreasing order of GCK> 50GCB> 120GCS> 100GCB on TLLS and NCK> 50NCB> 100NCB> 120NCS on CLLS, respectively, indicated that the adsorption capacity increased with the rise in temperature; and that a decreasing trend of Cd^{2+} adsorption was quite obvious on modified soils, but not to the extent that the modified soils completely lost their Cd^{2+} adsorption capacities. The Langmuir equation can be used to describe the Cd^{2+} adsorption isotherm. The study of thermodynamic parameters showed that Cd^{2+} adsorption on modified soils was spontaneously controlled by entropy increment, but the capacity property of the soil must be considered simultaneously in discussing the relationship between the adsorption spontaneity and maximal adsorption capacity of Cd^{2+}. The analysis of mechanism revealed that modification of the soils was uneven, and that the competition in Cd^{2+} adsorption between the mechanism of cation exchanging adsorption and the mechanism of hydrophobic bonding resulted in the residual adsorption of Cd^{2+} on modified soils. The effect of temperature on Cd^{2+} adsorption was significantly higher in TLLS than in CLLS, indicating that chemical adsorption on TLLS is stronger than that on CLLS.

Key words Organic modified soils; Adsorption mechanism; Temperature effect; Thermodynamic parameters; Lou soil; Cadmium ion