

BS-18 两性修饰膨润土对 Cd(II) 的吸附*

孟昭福^{1,2} 李婷¹ 杨淑英³ 任爽¹ 刘艳萍³
 龚宁³ 张斌¹ 李彬³

(1 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100)

(2 农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西杨凌 712100)

(3 西北农林科技大学理学院, 陕西杨凌 712100)

Cd(II) ADSORPTION OF BS-18 MODIFIED BENTONITE

Meng Zhaofu^{1,2} Li Ting¹ Yang Shuying³ Ren Shuang¹ Liu Yanping³ Gong Ning³ Zhang Bin¹ Li Bin³

(1 College of Natural Resource and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

(2 Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling, Shaanxi 712100, China)

(3 College of Science, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

关键词 两性修饰; 十八烷基甜菜碱; 膨润土; Cd(II); 吸附机制

中图分类号 X131.3 **文献标识码** A

土壤化学修饰已成为当前研究的热点, 阳离子修饰土壤能够显著提高土壤对有机污染物的吸附^[1-3], 但同时却降低了对阳离子型重金属吸附^[4], 不利于有机、重金属复合污染的同时吸附^[5-9]。有学者尝试添加化学基团^[10]或 EDTA 等螯合剂^[11-12]以增大阳离子有机黏土矿物对重金属离子的吸附, 取得了一定的效果。

同时具有烷基疏水碳链和 2 个分别带正、负电荷亲水基团的两性修饰剂, 已成为极有发展前景的能同时吸附有机、重金属污染物的化学修饰剂, 基质的 CEC 及其两性修饰剂碳链长度显然是影响修饰土对有机、重金属污染物同时吸附的重要因素。我们的研究表明, 采用十二烷基甜菜碱 (BS-12) 修饰 CEC 较小的壤土对 Cd²⁺、苯酚的吸附分别能达到 CK 土样的 1.3 倍~1.8 倍和 4.0 倍~8.3 倍^[13]; 而以 BS-12 修饰 CEC 较大的膨润土对 Cd²⁺ 的绝对吸附量显著高于壤土, 但 BS-12 的修饰却导致其对 Cd²⁺ 吸附能力的下降。当修饰比例小于 100% CEC 时, 其对 Cd²⁺ 的平衡吸附量随修饰比例的增加而减

小, 超出 100% 修饰比例后对 Cd²⁺ 吸附能力则缓慢增强^[14]; 以长碳链的十八烷基甜菜碱 (BS-18) 修饰膨润土对苯酚的吸附随修饰比例的增大而增强^[15], 证实了增长碳链长度可增强对有机污染物的吸附, 但对于两性修饰剂碳链长度的增长对重金属污染物的吸附效应和机制的研究尚未见相关报道。

本文采用 BS-18 作为两性修饰剂修饰膨润土, 以批处理法研究了 BS-18 修饰膨润土对 Cd²⁺ 在单一、复合污染条件下的吸附规律, 同时考察了温度、pH 和离子强度因素的影响, 并探讨了其吸附机理, 目的在于为探明两性修饰土对重金属离子吸附的构效机制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土样为钠基膨润土^[15], 购自河南信阳, 蒙脱石含量 76.1%, pH 8.4, CEC 为 620.6 mmol kg⁻¹。

两性表面修饰剂采用十八烷基二甲基甜菜碱

* 国家自然科学基金项目(41271244) 和陕西省农业科技攻关项目(2012K02-15)资助

作者简介: 孟昭福(1968—), 男, 辽宁省盖州人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤污染及修复方面的研究。E-mail: zfmeng1996@263.net

收稿日期: 2013-03-15; 收到修改稿日期: 2013-07-29

(BS-18, AR, 天津兴光助剂厂), 分子结构见图 1。

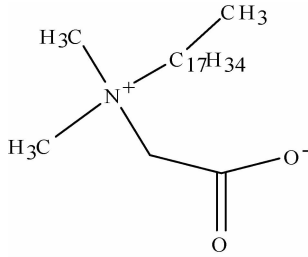


图 1 十八烷基二甲基甜菜碱 (BS-18) 分子结构

有机污染物采用苯酚溶液, 以苯酚 (AR) 配制; 重金属采用 Cd^{2+} 溶液, 以 $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (AR) 配制。

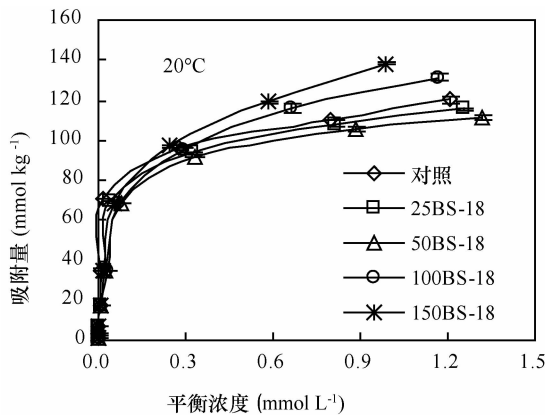
两性修饰膨润土采用湿法制备^[15], 以修饰比例 + BS-18 的方式表示。

1.2 实验设计

1.2.1 吸附等温线 Cd^{2+} 吸附等温线采用 Batch 法进行。 Cd^{2+} 浓度设 5 ~ 500 $\mu\text{g ml}^{-1}$ 9 个梯度, Cd^{2+} + 苯酚复合处理浓度设 5 + 5 ~ 500 + 500 $\mu\text{g ml}^{-1}$ 9 个梯度。每个处理均设 2 个重复, 溶液背景均为 0.1 mol L^{-1} NaCl。

BS-18 修饰比例按土样 CEC 设 25%、50%、100%、150% 4 个比例, 以未修饰原土 (CK) 为对照。实验温度设 20℃、40℃ 2 个温度。有机碳测定数据表明^[15], BS-18 在膨润土中吸附率为 92% 左右。

1.2.2 pH、离子强度对 Cd^{2+} 吸附的影响 选取



100BS-18 土样, 实验温度设 20℃, Cd^{2+} 处理浓度设 200 $\mu\text{g ml}^{-1}$, Cd^{2+} + 苯酚处理浓度设 200 + 200 $\mu\text{g ml}^{-1}$ 。

pH 影响实验中, 溶液背景为 0.1 mol L^{-1} NaCl 溶液, pH 设为 2 ~ 9, 用 NaOH 和 HCl 调节。

离子强度影响实验中, 溶液 pH 设 6, 背景 NaCl 溶液浓度设为 0.01、0.1、0.5 mol L^{-1} 。

1.3 实验方法

准确称取 0.500 0 g 供试土样加入至含 20.00 ml 上述系列浓度的 Cd^{2+} 溶液的离心管中, 恒温水浴振荡 6 h (动力学实验表明已达到吸附平衡), 4800 r min^{-1} 离心 15 min, 取上层清液, 测定 Cd^{2+} 的浓度, 差减法确定 Cd^{2+} 的吸附量。 Cd^{2+} 的测定采用 HITACHI Z-500 型原子吸收分光光度计火焰法测定, Zeeman 效应校正背景吸收, 插入标准法进行分析质量控制。

2 结果

2.1 两性修饰膨润土对 Cd^{2+} 的平衡吸附

2 个温度和 Cd^{2+} 单一、复合 2 个处理下, BS-18 修饰膨润土对 Cd^{2+} 的吸附等温线见图 2 ~ 图 3, 结果显示, 供试 BS-18 修饰膨润土样上 Cd^{2+} 的吸附等温线均呈 L 型, 平衡吸附量 q 均随平衡浓度的增大而增加, 在实验浓度范围内 Cd^{2+} 吸附量均未达到最大值。

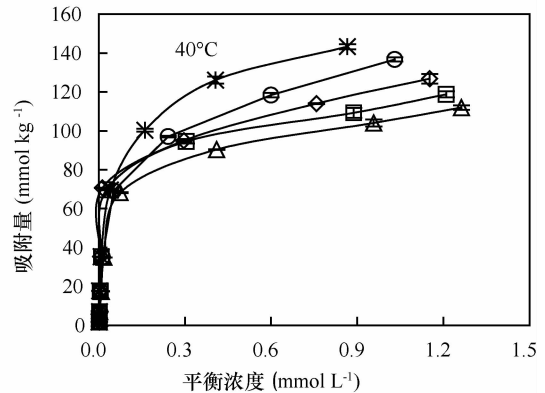


图 2 单一条件下 BS-18 修饰土样对 Cd^{2+} 的吸附等温线

2.2 修饰比例对 Cd^{2+} 吸附的影响

图 2 ~ 图 3 显示 Cd^{2+} 吸附等温线整体上都呈现出 150BS-18 > 100BS-18 > CK > 25BS-18 > 50BS-18 高低顺序。修饰比例 100% CEC 表现为 BS-18 修饰

膨润土吸附性能变化的分界点。当修饰比例小于 100% 时, 两性修饰减小了膨润土对 Cd^{2+} 的吸附能力, 此时随着修饰比例增大, 两性修饰土对 Cd^{2+} 吸附能力降低。25BS-18、50BS-18 修饰土样的平衡吸

附量较未修饰土样下降了 0 ~ 40% ;当超出 100% 修饰比例后,BS-18 修饰土样对 Cd^{2+} 的吸附能力高于未修饰原土,对 Cd^{2+} 吸附能力随着修饰比例增大而增强,100BS-18 和 150BS-18 土样,在较高平衡浓度

区 Cd^{2+} 的平衡吸附量 q 相应上升了 10% ~ 50%。上述结果说明超出 100% 修饰比例的 BS-18 修饰土样除对有机污染物苯酚有很好的吸附效果外^[15],同样对 Cd^{2+} 也保持着很好的吸附能力。

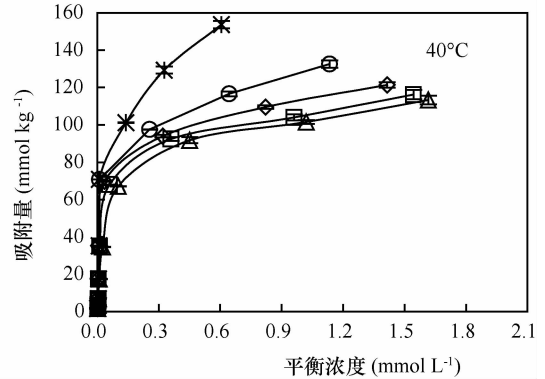
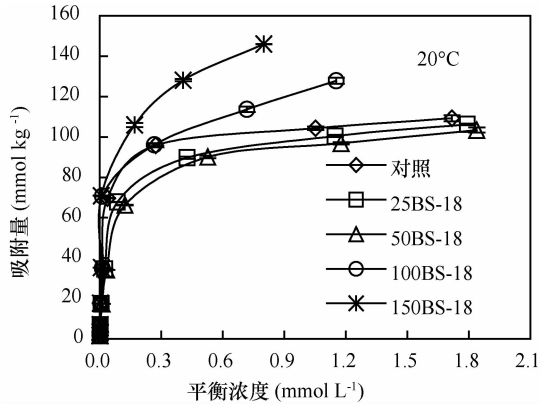


图3 复合条件下 BS-18 修饰土样对 Cd^{2+} 的吸附等温线

2.3 温度对 Cd^{2+} 吸附的影响

相同 Cd^{2+} 平衡浓度下各供试土样 Cd^{2+} 吸附的温度效应比结果见图 4。结果显示,在较高平衡浓度区, Cd^{2+} 吸附温度效应比(40 °C/20 °C)均趋于稳定。除 Cd^{2+} 单一吸附时,100BS-18 土样的温度效应比保持在 1.1 左右,复合处理 25BS-18、50BS-18 土

样基本保持在 1.1 ~ 1.2 之间,呈弱的升温正效应外,其余各供试土样的 Cd^{2+} 吸附温度效应比均接近 1。可见,总体上不同两性修饰土样对 Cd^{2+} 平衡吸附量均随温度变化较小,吸附温度效应比接近于未修饰土样,说明两性修饰土样对 Cd^{2+} 的吸附对温度不敏感,呈“感温钝化”现象。

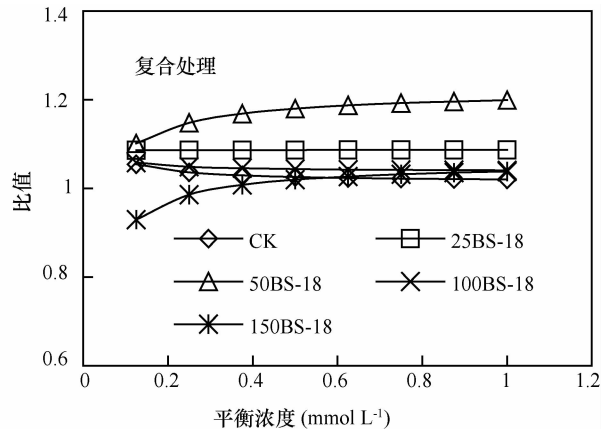
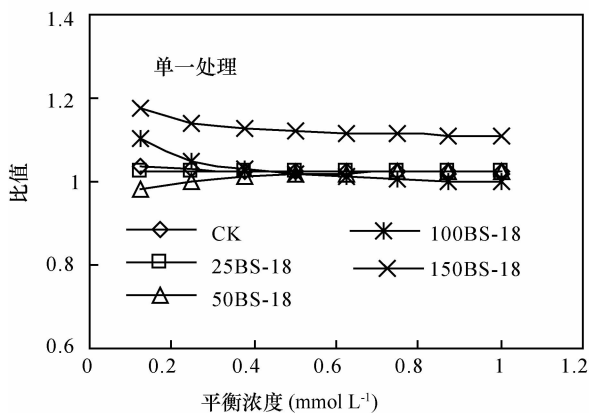


图4 BS-18 两性修饰土样对 Cd^{2+} 吸附的温度效应

2.4 单一、复合处理对两性修饰土吸附 Cd^{2+} 的影响

比较图 2 和图 3,在相同温度下,BS-18 修饰土样在 0 ~ 50% 修饰比例下呈现出 $q_{\text{单一}} > q_{\text{复合}}$ 的吸附特征,在 100% ~ 150% 修饰比例下呈现出 $q_{\text{复合}} > q_{\text{单一}}$ 的吸附特征。

2.5 pH、离子强度对 Cd^{2+} 吸附的影响

pH、离子强度对 BS-18 两性修饰土样吸附 Cd^{2+}

的影响见图 5。在单一和复合处理下,BS-18 修饰土样对 Cd^{2+} 的平衡吸附量随 pH 变化的曲线十分接近,且变化趋势一致,在 $\text{pH} < 6$ 时,对 Cd^{2+} 的平衡吸附量均随 pH 的增大缓慢增大;而在 $\text{pH} > 6$ 时,对 Cd^{2+} 的平衡吸附量随 pH 的增大基本保持不变。总体上 BS-18 修饰土样对 Cd^{2+} 的平衡吸附量波动较小。

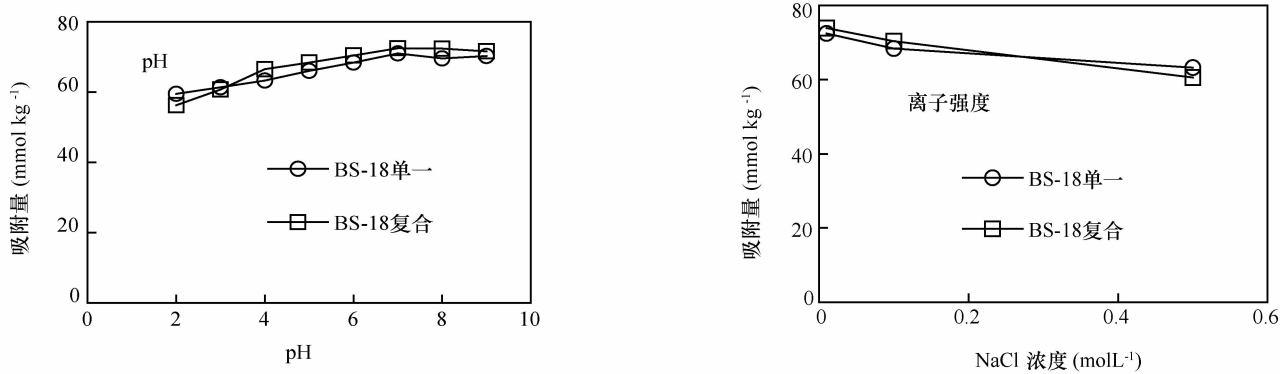


图5 pH 和离子强度对 100BS-18 两性修饰土样吸附 Cd^{2+} 的影响

图5同时可见,单一和复合2个处理下,BS-18修饰土样对 Cd^{2+} 的平衡吸附量随离子强度变化的曲线基本一致,对 Cd^{2+} 的吸附量均随着离子强度的增大逐渐减小。

上述结果同时表明,苯酚共存不影响 pH 和离子强度对两性修饰膨润土对 Cd^{2+} 吸附的效应。

3 讨论

膨润土以蒙脱石为主,其对 Cd^{2+} 的吸附主要来源于层间及外表面的负电荷吸附点位。

在低修饰比例阶段 ($< 100\%$ CEC), BS-18 以插层方式^[16] 取代层间可交换阳离子进入膨润土层间,层间距离随修饰比例增大而增大^[15],修饰剂在土样表面的修饰是不均匀的^[4]。由于 BS-18 的疏水碳链对 Cd^{2+} 吸附的阻碍作用, Cd^{2+} 较难进入层间吸附,而较易吸附在膨润土尚未被 BS-18 占据的外表面。随修饰比例的增加,BS-18 在层间吸附的基础上,在膨润土外表面上吸附开始增多,对外表面吸附 Cd^{2+} 的阻力也随之增大,导致低修饰比例阶段两性修饰土对 Cd^{2+} 的吸附能力随修饰比例的增大而下降。在这一阶段由于 Cd^{2+} 的吸附主要发生土样表面负电荷吸附点位,与对照土样类似,因此,其温度效应与对照土样十分接近;在高修饰比例阶段 ($> 100\%$ CEC), BS-18 开始转为外表面的交换性修饰为主,两性修饰膨润土层间距的增加减缓^[15]。外表面吸附的 BS-18 疏水碳链形成了疏水相,继续吸附的 BS-18 会通过疏水键形式^[16] 结合在两性修饰土表面的疏水相上,其分子上羧基的负电荷就伸展于土壤溶液中,同时富有孤对电子的 N、O 基团也会通过络合键增大 BS-18 分子对 Cd^{2+} 的吸附^[13]。随着修

饰比例的增大,以疏水键形式修饰 BS-18 增多,对 Cd^{2+} 的吸附阻力减小,导致两性修饰土对 Cd^{2+} 的吸附增大。可见,不同修饰机制 BS-18 修饰膨润土对 Cd^{2+} 吸附作用不同,以电荷引力形式修饰的 BS-18 不利于 Cd^{2+} 吸附,而以疏水键形式修饰的 BS-18 对 Cd^{2+} 的吸附则具有较大的促进作用。

与 BS-12 修饰膨润土对 Cd^{2+} 的吸附^[14] 相比较, C12 和 C18 两种不同碳链长度修饰剂修饰膨润土对 Cd^{2+} 吸附在低修饰比例下基本无差异,而区别主要体现在 $> 100\%$ CEC 的高修饰比例时。超出 100% 修饰比例的 BS-12 修饰膨润土对 Cd^{2+} 吸附能力随着修饰比例增大而增强,但对 Cd^{2+} 的吸附能力却均低于未修饰原土,100BS-12 和 150BS-12 土样 Cd^{2+} 的平衡吸附量 q 与对照土样比较相应下降了 $10\% \sim 30\%$ ^[14]。这一区别与上述修饰机制相吻合。由于两性修饰剂以疏水键形式修饰与土壤表面有机碳含量有关,BS-18 碳链长度长,有机碳含量高,使得 BS-18 较 BS-12 更易于以疏水键形式对膨润土进行修饰,因此就较 BS-12 更易于促进对 Cd^{2+} 的吸附。这一特征和苯酚在低修饰比例下增强了供试土样表面的疏水性,加大了对亲水性 Cd^{2+} 的吸附阻力^[13],而超出 100% CEC 修饰比例后,苯酚的吸附增加了膨润土表面的有机碳含量,促进了 BS-18 分子疏水键形式的修饰,从而对 Cd^{2+} 吸附具有“低抑高促”特征相对应,二者互相印证。苯酚共存的影响在 BS-18 修饰土样与 BS-12 修饰土样中具有一致性^[14],说明苯酚共存的影响与两性修饰剂碳链长度关系不大。

pH 对于 BS-18 修饰土吸附 Cd^{2+} 的影响主要与 BS-18 的等电点 ($4.8 \sim 5.8$) 有关。供试 100BS-18 土样表面的大部分吸附点位均被 BS-18 所占据,而

未被 BS-18 所占据的土样表面仅占可忽略的很小一部分。在低 pH ($\text{pH} < 6$) 条件下, 溶液中较高的 H^+ 浓度易与 Cd^{2+} 产生竞争吸附, 同时, BS-18 分子随 pH 减小正电性增大, 因此 Cd^{2+} 的吸附被抑制。随 pH 升高, BS-18 分子正电性减弱, 土样表面负电荷数量增加, H^+ 的竞争吸附减弱, Cd^{2+} 的吸附量随 pH 增大而显著增大; 在 $\text{pH} > 6$ (高于 BS-18 等电点) 条件下, 100BS-18 土样负电性由修饰到膨润土表面的 BS-18 所决定, 因此, Cd^{2+} 的吸附量达到最大且随 pH 增加变化不大。

4 结 论

BS-18 的修饰在低修饰比例时抑制膨润土对 Cd^{2+} 吸附, 而在高修饰比例时促进 Cd^{2+} 吸附, 修饰比例 100% CEC 是其转折点。BS-18 修饰膨润土对 Cd^{2+} 的吸附呈现“感温钝化”现象。苯酚的共存对 Cd^{2+} 吸附具有“低抑高促”作用。pH 升高、离子强度减小可促进 Cd^{2+} 吸附。机理讨论表明, 以静电引力形式修饰的 BS-18 不利于 Cd^{2+} 吸附, 而以疏水键形式修饰的 BS-18 能促进 Cd^{2+} 吸附。

参 考 文 献

[1] Nourmoradi H, Khiadani M, Nikaeen M. Multi-component adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene from aqueous solutions by montmorillonite modified with tetradecyl trimethyl ammonium bromide. *Journal of Chemistry*, 2013, DOI: 10.1155/2013/589354

[2] Xu S H, Sheng G Y, Boyd S A. Use of organoclays in pollution abatement. *Advances in Agronomy*, 1997, 59: 25—62

[3] 孟昭福, 杨淑英, 张一平. 苯胺在有机修饰黏化层壤土中的吸附动力学. *土壤学报*, 2010, 47(4): 684—691

[4] 孟昭福, 张一平. 有机修饰改性土对镉离子的吸附及温度效应. *土壤学报*, 2005, 42(2): 238—246

[5] 刘新程, 董元华, 刘惠军. 阳离子与金霉素在土壤中竞争吸附的研究. *土壤学报*, 2010, 47(4): 781—785

[6] Park J W, Lee J J, Choi J. Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite. *Chemosphere*, 2002, 49(10): 1309—1315

[7] 沈学优, 卢瑛莹, 吴双双, 等. 有机膨润土在 Pb^{2+} 和 p-硝基苯酚复合污染中的吸附及机理. *环境科学*, 2004, 25(3): 168—170

[8] Andini S, Cioffi R, Montagnaro F, et al. Simultaneous adsorption of chlorophenol and heavy metal ions on organophilic bentonite. *Applied Clay Science*, 2006, 31(1/2): 126—133

[9] Jovic-jovicic N, Milutinovic-nikolic A, Bankovic P, et al. Organo-inorganic bentonite for simultaneous adsorption of Acid Orange 10 and lead ions. *Applied Clay Science*, 2010, 47(3/4): 452—456

[10] Stathi P, Litina K, Gournis D, et al. Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 316(2): 298—309

[11] Sun H L, Zhu L Z. Simultaneous adsorption of organic pollutant and heavy metal onto surfactant-modified organobentonites with Chelating Ligands. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2007, 28(8): 1475—1479

[12] 孙洪良, 朱利中. 十六烷基三甲基季铵盐-乙硫醇铵盐复合改性膨润土吸附性能研究. *环境科学学报*, 2010, 30(5): 1037—1042

[13] Meng Z F, Zhang Y P, Zhang Z Q. Simultaneous adsorption of phenol and cadmium on amphoteric modified soil. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2/3): 492—498

[14] 孟昭福, 李婷, 杨淑英, 等. BS-12 两性修饰膨润土对 Cd(II) 的吸附. 第五届全国农业环境科学学术研讨会. 中国, 南京. 2013: 142—149

[15] 李婷, 孟昭福, 张斌. 两性修饰膨润土对苯酚的吸附及热力学特征. *环境科学*, 2012, 33(5): 1632—1638

[16] Xu S H, Boyd S A. Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates. *Langmuir*, 1995, 11(7): 2508—2514

(责任编辑: 汪枳生)