

BS-12+DAS 复配修饰膨润土对苯酚、菲的不同 吸附模式和机理

王腾¹ 孟昭福^{1, 2†} 谢婷¹ 张洋¹ 任爽¹ 刘伟^{1, 3} 李文斌⁴

(1 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨陵 712100)

(2 农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西杨陵 712100)

(3 新疆工程学院化学与环境工程系, 乌鲁木齐 830091)

(4 西华师范大学环境科学与工程学院, 四川南充 637009)

摘要 为探究阴离子型表面修饰剂对两性修饰膨润土吸附不同类型有机污染物的影响, 采用阴离子型表面修饰剂正十烷基磺酸钠 (DAS) 对两性修饰剂十二烷基二甲基甜菜碱 (BS-12) 修饰膨润土进行复配修饰, 恒温浸泡处理法研究复配修饰膨润土对疏水性不同的有机污染物苯酚和菲的吸附模式差异及原因, 并对比了不同温度、pH 和离子强度条件下供试土样吸附苯酚及菲的吸附量及表观热力学参数。结果表明: BS+DAS 复配修饰土样对苯酚及菲的吸附量随 DAS 修饰比例的增大而减小, 且苯酚吸附量变化更为显著, 复配修饰土样对苯酚的吸附模式为“无限”型分配吸附, 对菲为“有限”型分配吸附; 供试土样对苯酚及菲的吸附均为物理吸附, 呈现增温负效应; pH 升高促进了供试土样对苯酚的吸附, 抑制了菲的吸附; 离子强度在 0.001 ~ 0.1 mol L⁻¹ 范围内, 可促进供试土样对苯酚及菲的吸附; 热力学参数结果表明, BS+DAS 两性复配修饰膨润土对苯酚及菲的吸附是自发的物理吸附过程, DAS 增大了土样表面正辛醇/水分配系数的对数 (log*P*), 造成了苯酚及菲吸附模式的不同, 结果证实, 以化学修饰方式增强土样有机碳含量以增加对不同疏水性有机污染物的吸附, 不但要考虑有机碳含量的影响, 同时也要考虑土样表面有机相和污染物之间“相溶性”的差异。

关键词 阴离子型表面修饰剂; 复配修饰; 有机污染物; 吸附

中图分类号 X53 **文献标识码** A

随着我国工业的快速发展, 有机污染物对土壤和地下水资源的污染已成为当前环境污染修复的焦点问题, 由于天然土壤对有机污染物固定能力较弱, 有机污染物可通过淋溶、挥发、扩散等作用进入空气^[1-2]、水体中, 通过食物链积累进入人体, 对人类生命健康造成危害^[3-4]。前人采用化学方法对土壤^[5-6]、黏土矿物^[7-8]、生物质炭^[9-10]等材料进行修饰改性, 增强材料对有机污染物的吸附能力, 从而降低有机污染物在土壤中的迁移能力。

近年来, 为了提升膨润土对有机、无机污染物的同时吸附能力, 研究者采用两性^[11-13]、两性-阳离子^[14-15]、两性-阴离子^[16]、阴-阳离子^[17-18]、两性-非离子^[19-20]等方式对膨润土进行改性, 并对改性后膨润土对有机、无机污染物的吸附性能进行较多的研究。研究表明, 采用两性表面修饰剂修饰膨润土, 可提升膨润土对苯酚、苯胺、镉、铬等污染物的吸附能力^[21], 采用阳离子型表面修饰剂对两性修饰膨润土进行复配修饰, 增强膨润土表面疏水性, 可进一步提升两性膨润土对有机污染物的吸附能力^[22-23], 而阴离子型表面修饰剂多被用来提升膨润土对重金属离子的吸附能力^[24]。前人研究证实, 苯酚在阳离子改性膨润土表面的吸附以分配作用为主^[25], 而多环芳烃在水体颗粒物上的吸附同时存在分配吸附及表面吸附^[26], 由于有机污染物具有不同疏水性, 具有分配、表面、电荷引力等多种不同的吸附机制, 在同一表面可表现出不同类型的吸附机制, 但目前的研究主要集中于单一修饰表面上单一有机污染物的吸附研究, 而对于复杂的两性-阴离子复配修饰吸附基质表面对不同疏水性有机污染物的吸附差异及原因则鲜有研究报道。

本研究以阴离子型表面活性剂正十烷基磺酸钠 (DAS) 复配修饰十二烷基二甲基甜菜碱 (BS-12) 两性修

* 国家自然科学基金项目 (41271244) 和陕西省重点研发计划项目 (2017SF-385) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41271244) and the Key Research-Development Project (No.2017SF-385) in Shaanxi Province

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: zfmeng1996@263.net

作者简介: 王腾 (1990—), 男, 山西太原人, 博士研究生, 主要从事环境污染修复研究。E-mail: NWAFF_WT1990@163.com

收稿日期: 2017-11-27; 收到修改稿日期: 2018-01-04

饰膨润土,通过分析不同修饰比例 BS+DAS 复配修饰膨润土对苯酚和菲的吸附量、表观热力学参数的变化,探究两性-阴离子型复配修饰膨润土吸附不同疏水性有机污染物的差异及其原因。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

供试修饰剂:两性表面修饰剂采用十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12,分析纯,天津兴光助剂厂生产,以下统一简称为BS);阴离子型表面修饰剂采用正十烷基磺酸钠(DAS,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产)。疏水碳链的正辛醇/水分配系数对数值(log*P*)及结构式见表1。

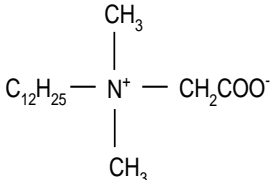
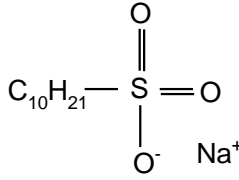
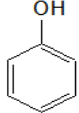
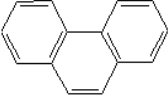
供试黏土矿物为钠基膨润土(购于信阳同创膨润土公司),使用前采用水洗法^[27]提纯,提纯后基本理化性质为pH 9.59、阳离子代换量CEC 1 003 mmol kg⁻¹、总有机碳TOC 4.98 g kg⁻¹。

有机污染物采用苯酚、菲(纯度为95%,均为分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产,结构式见表1。

BS修饰膨润土和BS+DAS复配修饰膨润土均采用湿法制备^[28]。其表示方法按修饰比例+修饰剂的方式表示,如50BS是指按膨润土CEC以50%比例BS进行修饰,100BS+100DAS是指BS和DAS均按膨润土CEC以100%比例进行复配修饰。

表1 供试材料正辛醇/水分配系数对数值(log*P*)及结构式

Table 1 Logarithmic n-octanol / water partition coefficient (log*P*) and structural formula of the materials tested

供试材料 Materials tested	BS-12 Dodecyl dimethyl betaine	DAS Sodium decane-1-sulfonate	苯酚 Phenol	菲 Phenanthrene
分子式 Molecular formula	C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	C ₁₀ H ₂₁ NaO ₃ S	C ₆ H ₅ OH	C ₁₄ H ₁₀
结构式 Structural formula				
分子量 Molecular weight	271.43	244.33	94.11	178.23
辛醇/水分配系数 对数值(log <i>P</i>) Logarithmic n-octanol / water partition coefficient (log <i>P</i>)	1.33±0.24	2.89±0.39	1.46	4.5

1.2 实验设计

吸附实验采用吸附等温线的方法进行,每个处理设2个重复。供试土样设50BS+25DAS、50BS+50DAS、50BS+100DAS和50BS+150DAS;100BS+25DAS、100BS+50DAS、100BS+100DAS和100BS+150DAS复配修饰膨润土,以膨润土原土(CK),50BS和100BS单一修饰膨润土为对照。

苯酚浓度梯度设置5、10、20、50、100、200、300、400、500 μg ml⁻¹ 9个浓度,菲浓度梯度设置0、1、2、5、10、15、20、25、30 μg ml⁻¹ 9个浓度,苯酚和菲均设温度为25 °C,pH为7,均含0.1 mol L⁻¹ KNO₃作为背景离子。

实验条件主要考虑温度、pH、离子强度。温度设 10 °C、25 °C 和 40 °C (起始溶液 pH=7, 离子强度为 0.1 mol L⁻¹); pH 设 2、4、6、7、8、10 (温度为 25 °C, 离子强度为 0.1 mol L⁻¹); 以 KNO₃ 为背景离子, 离子强度设 0.001、0.01、0.1、0.5 mol L⁻¹ (温度 25 °C, 溶液起始 pH 7)。

实验采用恒温浸泡处理法进行, 准确称取 0.2000 g 各土样加入至 9 只 50 ml 具塞离心管 (苯酚、菲分别使用塑料、玻璃离心管) 中, 并加入 20.00 ml 上述不同浓度的苯酚溶液或菲溶液 (25% 二甲基亚砜水溶液作为溶剂), 盖紧盖子, 并使用封口胶密封, 防止苯酚或菲挥发, 150 r min⁻¹ 条件下, 设定不同温度、pH 及离子强度, 恒温振荡 24 h (前期动力学实验表明, 24 h 均已达到吸附平衡), 4 800 r min⁻¹ 离心 15 min, 然后测定上清液中苯酚或菲的平衡浓度, 用差减法确定供试土样对水中苯酚或菲吸附量。同时做无土对照组。

苯酚采用 UV-1200 紫外可见分光光度计以 4-氨基安替比林法测定, 试剂空白校正背景吸收。菲采用 SP-2100 型 UV-VIS 分光光度计 251 nm (全波长扫描证明该波长下脱附的 BS 与 DAS 对菲的影响可忽略) 下测定。

1.3 数据处理

采用 Henry 及 Freundlich 模型对供试土样吸附苯酚及菲的等温吸附线进行拟合, 通过相关系数比较, 采用 Henry 模型对供试膨润土吸附苯酚的等温线进行拟合, 表达式为:

$$S=K_h c$$

式中, S 为吸附平衡时土样吸附苯酚的量 (mmol kg⁻¹); c 为平衡时土样上清液中苯酚的浓度 (mmol L⁻¹); K_h 为模型参数 (由模型拟合求取), 参数 K_h 值表征吸附质在吸附剂与溶剂中分配的比例, 称为分配系数, 在一定程度上可以表示吸附质在吸附剂表面的结合能力。

采用 Freundlich 模型对供试膨润土吸附菲的等温线进行拟合, Freundlich 模型表示式为:

$$S=k_f c^{(1/n)}$$

式中, S 为吸附平衡时固相吸附剂吸附菲的量 (mmol kg⁻¹); c 为吸附平衡时土样上清液中含有的菲浓度 (mmol L⁻¹); k_f 表征吸附质在固相吸附剂与溶剂中的分配系数; n 表征吸附质在吸附剂表面的结合能力。(为区分 Henry 和 Freundlich 模型中的参数, K_h 代表 Henry 模型参数, K_f 代表 Freundlich 模型参数)

表观热力学参数的计算: Henry 模型的参数 K_h 相当于同一平衡浓度范围内热力学平衡常数, 即 $K_h=K_a$; Freundlich 模型中的 k_f 与表观平衡常数 K_a 具有以下关系, $k_f^n=K_a$, 由 K_a 计算出的热力学参数被定义为表观热力学参数^[29], 公式如下:

$$\Delta G=-RT \cdot \ln K_a$$

$$\Delta S=\frac{\Delta H-\Delta G}{T}$$

$$\Delta H=R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \cdot \ln \left(\frac{K_{aT_2}}{K_{aT_1}} \right)$$

式中, ΔG 为标准自由能变 (kJ mol⁻¹); R 为常数 (8.314 5 J mol⁻¹ K⁻¹); T 为吸附温度 ($T_1=293.16$ K、 $T_2=313.6$ K); ΔH 为吸附过程焓变 (kJ mol⁻¹); ΔS 为吸附过程熵变 (J mol⁻¹ K⁻¹)。

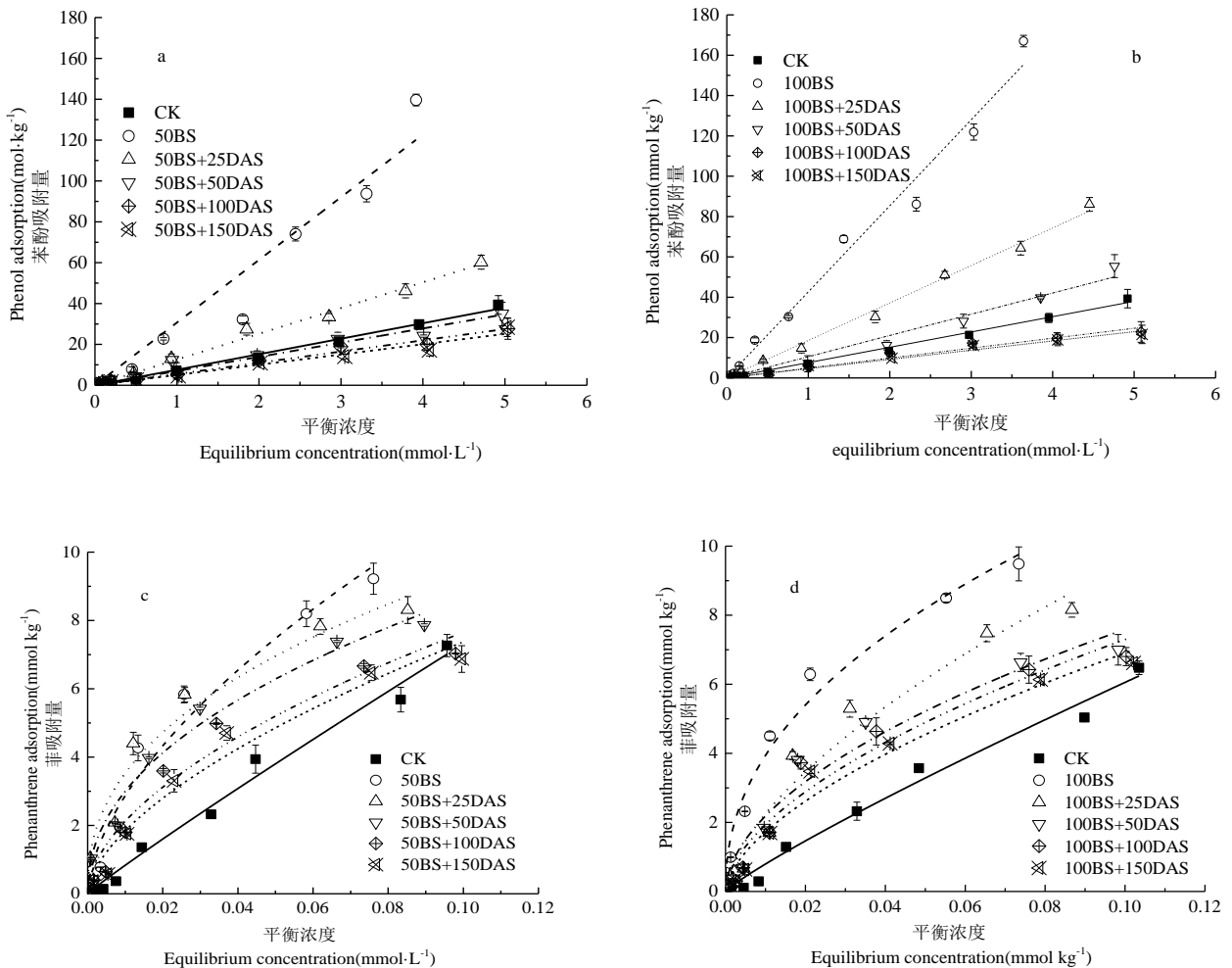
模型拟合采用 CurveExpert 1.3 非线性拟合软件进行数据拟合; 采用 IBM SPSS 分析数据差异性; 采用 Origin 9.0 软件进行绘图。

2 结果

2.1 修饰比例对 BS+DAS 复配修饰膨润土吸附苯酚及菲的影响

图 1 为不同比例 DAS 复配修饰在 25 °C 条件下对 BS 两性膨润土吸附苯酚及菲的影响。由图 1a、图 1b 可知, 两性修饰膨润土对苯酚吸附量随着 BS 修饰比例的增大而增大; 对于 BS+DAS 复配修饰土样, 在 50BS 基础上, 随着 DAS 修饰比例的增大, 土样对苯酚吸附量逐渐降低, 当复配修饰比例超出 25%CEC 后,

土样吸附量小于 CK, 而在 100BS 基础上, 土样对苯酚吸附量随 DAS 修饰比例增大而降低, 复配修饰比例超出 50%CEC 后吸附量小于 CK。图 1c、图 1d 可以看出, 对于两性修饰膨润土, 随着 BS 修饰比例的增大, 土样对菲吸附量表现为 100BS>50BS>CK。在 50BS、100BS 基础上复配修饰 DAS, 随着 DAS 复配修饰比例增大, 供试复配修饰土样对菲吸附量均呈降低趋势, 但与苯酚吸附量变化规律不同, 供试复配修饰土样对菲的吸附量始终大于 CK, 菲吸附量随平衡浓度变化呈 L 型吸附等温线形式。



注: 50BS 是指按膨润土 CEC 以 50%比例 BS 进行修饰, 25DAS 是指 DAS 按膨润土 CEC 以 25%比例进行修饰。下同
Note: 50BS means that the modification ratio of BS was 50% CEC, whereas 25DAS means that the modification ratio of DAS was 25% CEC. The same below

图 1 修饰比例对苯酚 (a、b) 及菲 (c、d) 吸附量的影响

Fig.1 Effect of modification ratio on adsorption of phenol (a, b) and phenanthrene (c, d)

2.2 温度对 BS+DAS 复配修饰土样吸附苯酚及菲的影响

图 2 为温度对供试土样吸附苯酚及菲的影响。在最大浓度条件下 (苯酚为 500 $\mu\text{g ml}^{-1}$, 菲浓度为 30 $\mu\text{g ml}^{-1}$), 随着温度的升高 (10 $^{\circ}\text{C}$ ~40 $^{\circ}\text{C}$), 供试土样对苯酚及菲的吸附量均呈下降趋势, 总体上显示为增温负效应现象。

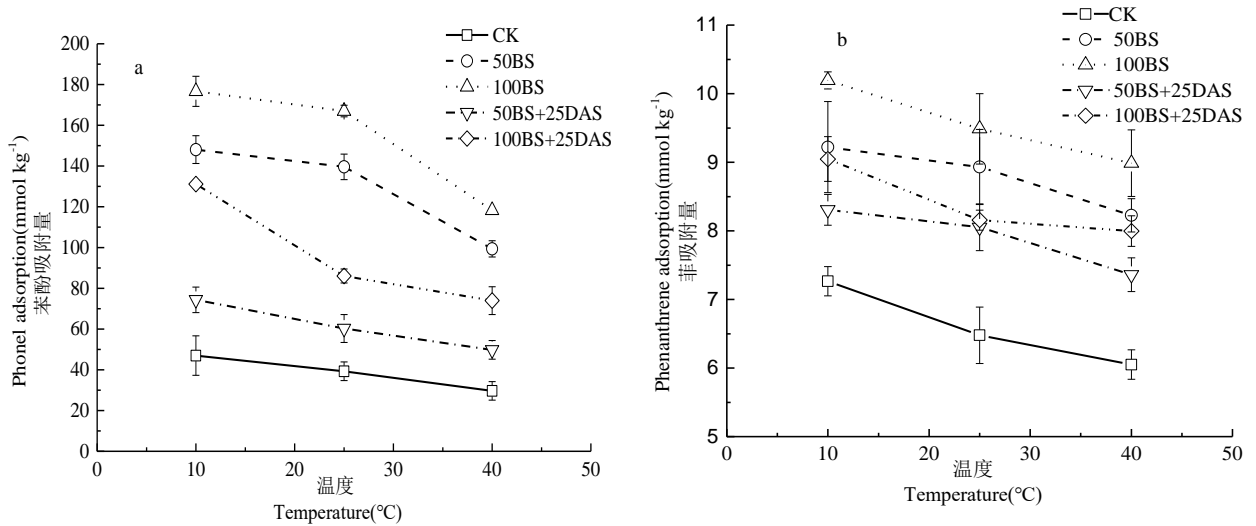


图2 温度对供试土样吸附苯酚 (a) 及菲 (b) 的影响

Fig.2 Effect of temperature on adsorption of phenol (a) and phenanthrene (b)

2.3 pH 对 BS+DAS 复配修饰土样吸附苯酚及菲的影响

供试土样对苯酚及菲吸附量随 pH 变化规律如图 3 所示。结果显示，随着 pH 升高，供试土样对苯酚及菲吸附量变化规律存在差异。在 pH 2~7 范围内供试土样对苯酚的吸附量略有波动，但变化不大，当 pH>7 时，供试土样对苯酚的吸附量呈显著下降趋势（图 3a），而对于菲，则随 pH 升高，吸附量一直呈下降趋势（图 3b）。

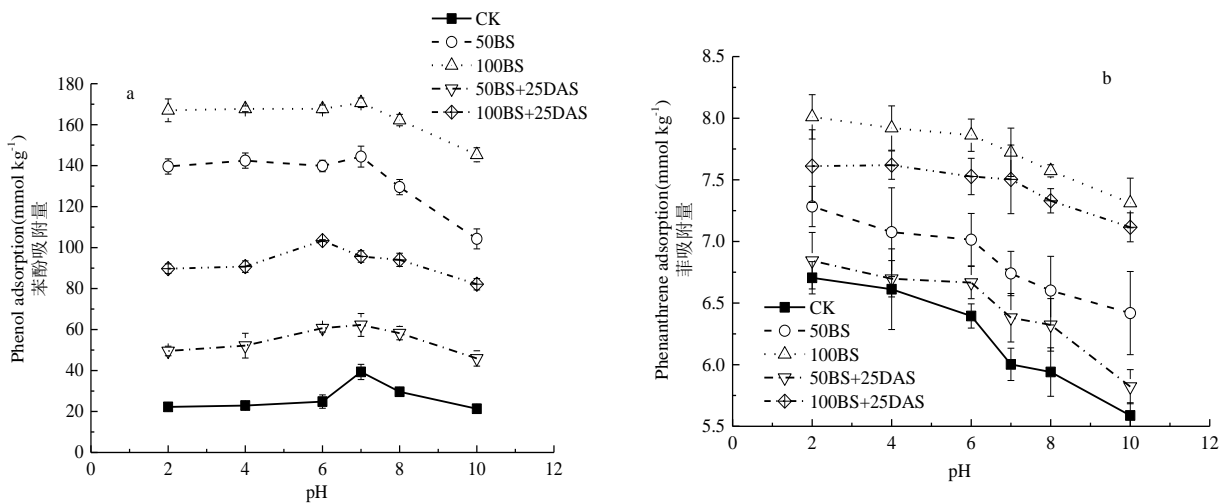


图3 pH 对供试土样吸附苯酚 (a) 及菲 (b) 的影响

Fig.3 Effect of pH on adsorption of phenol (a) and phenanthrene (b)

2.4 离子强度对 BS+DAS 复配修饰土样吸附苯酚及菲的影响

离子强度对供试土样吸附苯酚及菲的影响如图 4 所示。随着溶液中 KNO_3 浓度的增大 ($0.01\sim 0.5 \text{ mol L}^{-1}$)，供试土样对苯酚及菲的吸附量变化具有一致性。在 $0.01\sim 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ 离子强度范围内，供试土样对苯酚及菲吸附量均随 KNO_3 浓度增大而增加，对苯酚吸附量提升分别为：CK (38.38%) > 100BS+25DAS (11.58%) > 100BS (3.31%) > 50BS (2.16%) > 50BS+25DAS (1.89%)；菲吸附量提升分别为：CK (22.63%) > 100BS (8.96%) > 50BS (8.27%) > 100BS+25DAS (2.12%) > 50BS+25DAS (1.53%)。在 $0.1\sim 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ 离子强度范围内，供试土样对苯酚及菲吸附量均随 KNO_3 浓度增大而变化不大。

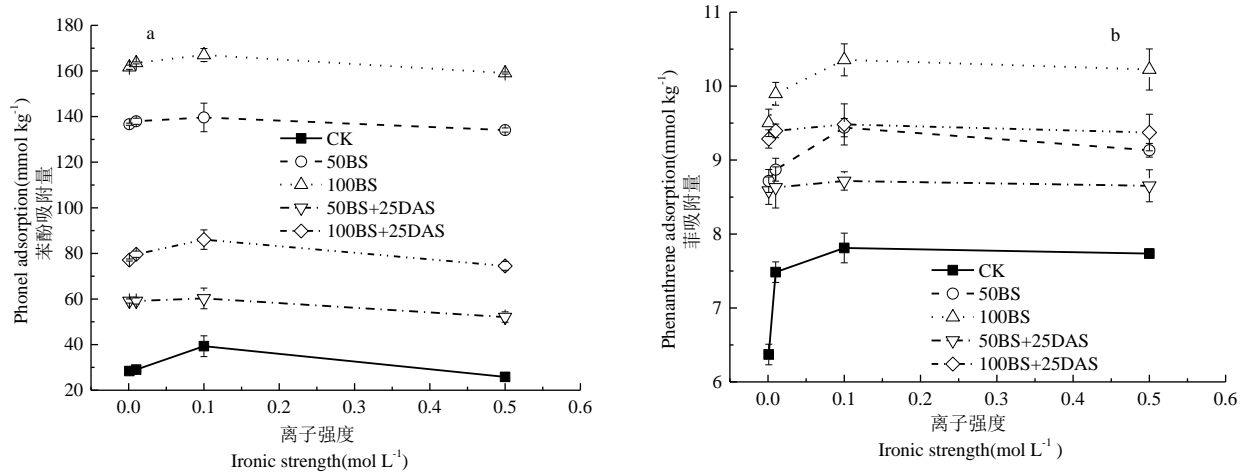


图 4 离子强度对供试土样吸附苯酚 (a) 及菲 (b) 的影响

Fig.4 Effect of ionic strength on adsorption of phenol (a) and phenanthrene (b)

2.5 BS+DAS 复配修饰膨润土吸附苯酚及菲的热力学特征

表 2 为供试土样吸附苯酚的 Henry 模型与菲的 Freundlich 模型拟合参数及表观热力学参数, 各供试土样对苯酚及菲的吸附等温线拟合相关性均达到极显著水平 ($p < 0.01$)。在 25 °C 条件下, BS 两性修饰膨润土与苯酚吸附容量有关的指标 K_h 值随着 BS 修饰比例增大而增大; 而对于疏水性更强的菲, 随着 BS 修饰比例的增大, 吸附容量有关的指标 k_f 及吸附强度 n 值均降低。BS+DAS 复配修饰膨润土, 随着总修饰比例增大, 供试土样对苯酚的吸附容量 (K_h) 降低; 对菲的吸附容量 (k_f) 与吸附亲和力 (n) 均表现为先增大后降低。由表 2 中表观热力学参数可见, 各供试土样吸附苯酚的吸附自由能变均呈现 $\Delta G < 0$ 的结果, 属于自发反应, 表观自由能变 $-\Delta G$ 的大小顺序 Henry 模型拟合的分配系数 K_h 值的顺序完全一致, 证实吸附自发性越大吸附量越大; 50BS+DAS 复配修饰土样对苯酚的 ΔH 除 50BS+150DAS 外均为负值, $-\Delta H$ 随 DAS 修饰比例的增大而减小, ΔS 随 DAS 修饰比例由负值逐渐增大为正值, 总体显示出放热熵增过程; 100BS+DAS 复配修饰土样对苯酚的 ΔH 及 ΔS 均为负值, $-\Delta H$ 随 DAS 修饰比例增大而增大, ΔS 则逐渐减小, 表现为放热熵减过程。

各供试土样吸附菲的吸附自由能变均为负值, 属于自发反应, 50BS 阶段复配修饰 DAS, $-\Delta G$ 随 DAS 修饰比例增大而增大, 100BS 阶段, $-\Delta G$ 随 DAS 修饰比例增大而减小, 供试土样吸附菲 ΔH 、 ΔS 均为负值, 在 50BS 和 100BS 基础上, 随着 DAS 修饰比例的增大, $-\Delta H$ 、 $-\Delta S$ 均表现为先增大后减小, 总体表现为放热熵减反应。

表 2 模型拟合参数及表观热力学参数

Table 2 Fitting parameters and apparent thermodynamic parameters of the model

温度 Temperature	土样 Soil	苯酚 Phenol					菲 Phenanthrene					
		Henry 模型 Henry model		表观热力学参数 Apparent thermodynamic parameters			Freundlich 模型 Freundlich model			表观热力学参数 Apparent thermodynamic parameters		
		r	K_h	r	k_f	n	r	k_f	n	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)
10°C	CK	0.9923**	9.29	-5.25	-9.46	-14.87	0.9825**	64.16	0.94	-9.24	-25.50	-57.43
	50BS	0.9832**	37.86	-8.56	-9.84	-4.54	0.9632**	44.47	0.60	-5.32	-0.79	15.98
	100BS	0.9924**	48.62	-9.14	-6.12	10.68	0.9876**	38.78	0.48	-4.16	-8.95	-16.90
	50BS+25DAS	0.9899**	15.88	-6.51	-10.83	-15.25	0.9593**	24.59	0.42	-3.18	-5.91	-7.56
	50BS+50DAS	0.9765**	7.34	-4.69	-2.56	7.55	0.9703**	24.90	0.46	-3.47	-7.41	-11.28

	50BS+100DAS	0.9946**	5.90	-4.18	-3.29	3.16	0.9583**	27.63	0.56	-4.37	-9.39	-14.41
	50BS+150DAS	0.9378**	4.71	-3.65	3.08	23.75	0.9690**	29.54	0.60	-4.80	-3.63	5.44
	100BS+25DAS	0.9925**	30.69	-8.06	-23.49	-54.47	0.9769**	52.51	0.67	-6.26	-16.59	-36.50
	100BS+50DAS	0.9947**	19.99	-7.05	-30.04	-81.19	0.9778**	40.31	0.63	-5.44	-25.38	-70.43
	100BS+100DAS	0.9862**	17.73	-6.77	-59.99	-187.96	0.9760**	36.84	0.62	-5.27	-15.17	-34.96
	100BS+150DAS	0.9887**	16.31	-6.57	-59.33	-186.33	0.9761**	36.12	0.63	-5.28	-11.25	-21.07
25°C	CK	0.9943**	7.59	-5.02	-9.46	-14.87	0.9803**	46.16	0.88	-8.38	-25.50	-57.43
	50BS	0.9510**	30.68	-8.49	-9.84	-4.54	0.9634**	42.43	0.60	-5.56	-0.79	15.98
	100BS	0.9843**	42.66	-9.30	-6.12	10.68	0.9819**	32.02	0.46	-3.91	-8.95	-16.90
	50BS+25DAS	0.9932**	12.60	-6.28	-10.83	-15.25	0.9699**	25.40	0.46	-3.35	-5.91	-7.56
	50BS+50DAS	0.9604**	6.95	-4.81	-2.56	7.55	0.9752**	26.20	0.50	-3.66	-7.41	-11.28
	50BS+100DAS	0.9864**	5.50	-4.23	-3.29	3.16	0.9744**	29.68	0.61	-4.60	-9.39	-14.41
	50BS+150DAS	0.9708**	5.03	-4.00	3.08	23.75	0.9761**	29.62	0.63	-5.06	-3.63	5.44
	100BS+25DAS	0.9950**	18.58	-7.24	-23.49	-54.47	0.9564**	39.87	0.63	-5.71	-16.59	-36.50
	100BS+50DAS	0.9728**	10.52	-5.83	-30.04	-81.19	0.9523**	26.37	0.54	-4.38	-25.38	-70.43
	100BS+100DAS	0.9703**	4.92	-3.95	-59.99	-187.96	0.9471**	27.52	0.58	-4.75	-15.17	-34.96
	100BS+150DAS	0.9782**	4.59	-3.78	-59.33	-186.33	0.9653**	27.70	0.60	-4.96	-11.25	-21.07

3 讨论

苯酚和菲作为两种疏水性差异较大的有机污染物,二者在 BS+DAS 复配修饰膨润土表面的吸附量变化规律存在差异。由图 1a、图 1b 可以看出, BS+DAS 复配修饰膨润土对苯酚吸附量随平衡浓度变化呈线性关系,说明供试土样对苯酚的吸附模式为分配吸附,这与孟昭福^[29]、朱立中^[30]等研究结果相似,而供试土样对菲的等温吸附线呈非线性(图 1c、图 1d),说明供试土样吸附菲与吸附苯酚具有不同的机制。100BS+DAS 复配修饰土样对苯酚及菲的吸附量始终大于 50BS+DAS 复配修饰土样,表明 BS 含量对复配修饰土样对苯酚及菲的吸附能力具有重要作用,这与李婷等^[11]对两性修饰膨润土的研究结论相同。通过测定供试土样有机碳含量可知,与未修饰膨润土相比,50BS 土样总碳含量上升 12.77%,100BS 土样总碳含量上升 18.12%,即土样总碳含量与苯酚及菲吸附量呈正比,而随着 DAS 修饰比例的增大,土样总碳含量平均下降 6.00%,造成复配修饰土样对苯酚及菲的吸附量逐渐降低(数据未发表)。

随着温度升高,复配修饰膨润土对苯酚及菲的吸附量均呈下降趋势,总体上显示为增温负效应现象,证实 BS+DAS 复配修饰膨润土对苯酚和菲的吸附与两性修饰膨润土相似^[11,20],也具有“感温钝化”作用^[29],BS+DAS 复配修饰膨润土对苯酚及菲的吸附为物理吸附放热反应为主,这与 BS+SDS 复配修饰膨润土吸附苯酚研究结果相似^[27]。当 pH>7 时,供试土样对苯酚的吸附量显著下降,这是由于供试土样主要通过分配作用吸附苯酚,吸附量与溶解度成反比,苯酚在水中的解离常数 pKa=9.95,当 pH<9.95 时,苯酚主要以 C₆H₅OH 分子形式存在,随着 pH 升高苯酚离子化增强,供试土样对苯酚的吸附能力逐渐减弱^[28];溶液 pH 的变化对菲的吸附量影响更为显著,随着 pH 升高,供试土样对菲吸附量一直呈下降趋势,溶液 pH 的变化虽不会影响菲的分子形态^[28],但李文斌等^[32]研究表明,低 pH 条件有利于壤土和生物炭对菲的吸附,这是由于高 pH 条件下,OH⁻的增多会增强吸附剂体系对疏水性菲的排斥性,从而降低对菲的吸附能力。离子强度对 BS+DAS 复配修饰膨润土吸附苯酚和菲的影响基本一致,随着溶液中 KNO₃ 浓度的增大(0.01~0.5 mol L⁻¹),供试土样对苯酚及菲的吸附量变化具有一致性,在 0.01~0.1 mol L⁻¹ 浓度范围内,随着 KNO₃ 浓度逐渐升高,苯酚和菲由于盐析作用溶解度降低^[27],吸附量增大。

从分子结构上看,BS 具有一个 C₁₂ 的烷基疏水碳链及 2 个分别带正、负电荷的亲水基团,DAS 具有一个 C₁₀ 的烷基疏水碳链及一个带负电的亲水基团,通过计算可得,BS 与 DAS 疏水碳链 logP(正辛醇/水

分配系数对数值)值分别为 1.33 ± 0.24 与 2.89 ± 0.39 , 而苯酚与菲的 $\log P$ 值分别为 1.46 与 4.47, 可见土样表面由 BS 形成的有机相 $\log P$ 值更接近苯酚, 随着 DAS 复配修饰比例的增大, 土样表面有机相 $\log P$ 值逐渐大于苯酚并向菲靠近。

BS 形成的有机相 $\log P$ 值更接近苯酚, 对于苯酚的分配吸附具有决定性作用, 以 50BS、100BS 两性修饰膨润土为基础复配修饰 DAS, 少量的层间 BS 被 DAS 置换洗脱 (土样总碳含量均降低约 6.00%), 复配修饰土样层间有机相减少, 造成土样对苯酚吸附亲和力降低^[27], 自发性减弱, 吸附量降低。从表观焓变与表观熵变来看, 50BS+DAS、100BS+DAS 复配修饰土样对苯酚的 ΔH 除 50BS+150DAS 外均为负值, 焓减均证实了分配型物理吸附的特征^[33]。50BS+DAS 的 ΔS 由负值逐渐增大为正值, 总体显示出焓减熵增过程, 熵增是由于层间 BS 被置换, 造成苯酚在复配修饰土样吸附形式和结合点位增加, 所处混乱度增大, 而 100BS+DAS 的 $-\Delta S$ 逐渐增大, 总体显示出焓减熵减过程, 这是由于此阶段土样表面被 BS 有机相完全覆盖, DAS 虽然置换洗脱少量 BS, 但对于 100BS 的总量影响不大, 由于 BS 对苯酚吸附的决定作用, 单一的分配吸附成为主要形式, 因此吸附多样性减少。

而对于菲的吸附, 50BS+DAS、100BS+DAS 复配修饰土样层间 DAS 有所增多, 造成有机相 $\log P$ 值向菲靠近, 50BS+DAS 复配修饰土样由于 BS 修饰比例低, DAS 洗脱及其有机相 $\log P$ 值的影响相对较大, 因此对菲吸附容量上升, 亲和力增大, 自发性随 DAS 修饰比例增大略有增强, 而 100BS+DAS 复配修饰土样由于 BS 修饰比例大, DAS 洗脱及其有机相 $\log P$ 值的影响较小, 因此 BS $\log P$ 与菲差异较大的性质起决定作用, 造成复配修饰土样对菲的吸附容量、亲和力和自发性随 DAS 修饰比例的增大而降低。从焓变和熵变角度看, 当 DAS 修饰比例较小时 (BS+DAS 总修饰比例 < 150%CEC), 50BS+DAS、100BS+DAS 复配修饰土样吸附菲的表观焓变均为负值, $-\Delta H$ 均随 DAS 复配修饰比例增大表现为增大, 表观熵变负值逐渐增加, 熵减增大, 同样证实了对于菲存在强烈的物理吸附的特征, 从吸附等温线的形式上可见这种特征显然是表面吸附和分配吸附共存所造成的^[30,34], 由于有机相 $\log P$ 更接近菲, 在这一阶段菲的吸附由表面吸附和分配吸附共存向分配吸附为主转变, 吸附形式的均一性增大, 进而熵减增大; 但 DAS 修饰比例增加到一定程度 (BS+DAS 总修饰比例 > 150%CEC), 焓减和熵减均开始随 DAS 修饰比例增加而下降, 显然这主要是由于 DAS 在这一阶段通过疏水键形式和 BS 形成的有机相结合, 其所带负电荷增加了表面的亲水性, 进而增大了对菲吸附的阻力, 因此放热减小, 而吸附的多样性增加。

综上所述, BS+DAS 复配修饰膨润土吸附苯酚及菲的决定因素为土样总碳含量, 随着 DAS 复配修饰比例的增大, 土样总碳含量降低, 苯酚及菲吸附量下降; 而苯酚与菲吸附模式的决定因素, 则是土样表面有机相 $\log P$ 值, 结合图 1 等温吸附线拟合结果, 当有机污染物与土样表面有机相 $\log P$ 值相近时, 吸附亲和力强, 等温吸附线为线性形式 (图 1a、图 1b), 吸附模式为“无限”型分配吸附, 而有机污染物与表面有机相 $\log P$ 值相差较大时, 有机污染物在土样表面有机相中溶解度有限, 等温吸附线为 L 型曲线形式 (图 1c、图 1d) 则吸附模式为“有限”型分配和表面吸附共存的模式, 即表面有机相对有机污染物的吸附容量是有限的, 具有吸附饱和的特征。上述结果证实, 以化学修饰方式增强土样有机碳含量以增加对不同疏水性有机污染物的吸附, 不但要考虑有机碳含量的影响, 同时也要考虑土样表面有机相和污染物之间“相溶性”的差异。

4 结论

BS+DAS 复配修饰膨润土对苯酚及菲吸附量均与 DAS 复配修饰比例呈反比; 复配修饰土样对苯酚及菲的吸附均具有增温负效应, 为物理吸附; pH 升高不利于苯酚与菲的吸附; 离子强度在 $0.01 \sim 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ 范围内对苯酚及菲的吸附具有促进作用; 苯酚与土样表面有机相 $\log P$ 值相差较小, 吸附模式为“无限”型分配吸附, 菲与表面有机相 $\log P$ 值相差较大, 吸附模式为“有限”型分配吸附; 热力学参数表明 BS+DAS 复配修饰膨润土吸附苯酚及菲均为自发的物理吸附过程, DAS 对土样表面 $\log P$ 值的改变, 造成了复配修饰土样对苯酚及菲的吸附模式差异。

参考文献

- [1] 胡泉, 樊耀波. 影响有机污染物在土壤中的迁移、转化行为的因素. 环境工程学报, 1999, 7(5): 14-22
Hu X, Fan Y B. Factors affecting behavior and fate of organic pollutants in soil(In Chinese). Chinese Journal of Environmental Engineering, 1999 (5):14-22
- [2] 陈迪云, 谢文彪, 吉莉, 等. 混合有机污染物在土壤中的竞争吸附研究. 环境科学, 2006, 27(7): 1377-1382
Chen D Y, Xie W B, Ji L, et al. Competitive sorption of mixed organic pollutants by soils (In Chinese). Environmental Science, 2006, 27(7):1377-1382
- [3] 薛强, 梁冰, 刘晓丽. 有机污染物在土壤中迁移转化的研究进展. 生态环境学报, 2002, 11(1): 90-93
Xue Q, Liang B, Liu X L. Progress on organic contaminant transport and transform in soil (In Chinese). Ecology and Environmental Science, 2002, 11(1):90-93
- [4] Gitipour S, Bowers M T, Bodoesi A. The use of modified bentonite for removal of aromatic organics from contaminated soil. Journal of Colloid & Interface Science, 1997, 196(2): 191-198
- [5] 李万山, 高斌, 冯建坊, 等. HDTMA 改性粘土对模拟地下水中苯系物的吸附. 中国环境科学, 1999, 19(3): 211-214
Li W S, Gao B, Feng J F, et al. Sorption of benzene homologues in simulated groundwater by HDTMA midified clays (In Chinese). China Environmental Science, 1999, 19(3):211-214
- [6] Jing X R, Wang Y Y, Liu W J, et al. Enhanced adsorption performance of tetracycline in aqueous solutions by methanol-modified biochar. Chemical Engineering Journal, 2014, 248:168-174
- [7] 徐仲艳, 王晓蓉. 改性土壤对模拟含硝基苯废水的吸附. 环境化学, 2002, 21(3):235-239
Xu Z Y, Wang X R. Sorption of nitrobenzene in simulated nitrobenzene polluted water by modified soils (In Chinese). Environmental Chemistry, 2002, 21(3): 235-239
- [8] 赵景婵, 郭治安, 袁红安. 改性土壤对苯系物的吸附行为研究. 西北大学学报(自然科学版), 2001, 31(4): 300-302
Zhao J C, Guo Z A, Yuan H A. Sorption properties and mechanisms of benzene homologue on surfactant-modified soil (In Chinese). Journal of Northwest University (Natural Science Edition), 2001, 31(4): 300-302
- [9] 蒋渊, 李坤权, 杨美蓉, 等. 硝酸改性对不同介孔结构生物质炭铅吸附的影响. 环境工程学报, 2016, 10(9): 4887-4894
Jiang Y, Li K Q, Yang M R, et al. Effects of Pb²⁺ adsorption on biomass-based carbons with different mesoporous structures modified with nitric acid (In Chinese). Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(9):4887-4894
- [10] Fang C, Zhang T, Li P, et al. Application of magnesium modified corn biochar for phosphorus removal and recovery from swine wastewater. International Journal of Environmental Research & Public Health, 2014, 11(9): 9217-9237
- [11] 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
Li T, Meng Z F, Zhang B. Adsorption of amphoteric midified bentonites to phenol and its thermodynamics (In Chinese). Environmental Science, 2012, 33(5): 1632-1638
- [12] 任爽, 孟昭福, 刘伟, 等. 两性修饰磁性膨润土表征及其对苯酚的吸附. 农业环境科学学报, 2017, 36(1): 108-115
Ren S, Meng Z F, Liu W, et al. Characterization and adsorption performance of phenol on amphoteric modified magnetic bentonite (In Chinese). Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(1): 108-115
- [13] 王学友. BS-8 两性改性娄土对苯酚、Cd²⁺的吸附解吸特征和机理研究. 陕西杨凌: 西北农林科技大学, 2006
Wang X Y. Study on adsorption and desorption characters and mechanism of phenol and Cd²⁺ in Lou soil modified by BS-8 (In Chinese). Yangling, Shaanxi: Northwest A&F University, 2006
- [14] 余璐, 孟昭福, 李文斌, 等. CTMAB 对 BS-12 修饰膨润土的复配修饰模式. 土壤学报, 2016, 53(2): 543-551
Yu L, Meng Z F, Li W B, et al. Mechanism of CTMAB modifying BS-12 modified bentonite (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2016, 53(2): 543-551
- [15] 李文斌, 杨淑英, 孟昭福, 等. DTAB 对两性膨润土的复配修饰机制和吸附菲的影响. 农业环境科学学报, 2015, 34(9): 1722-1729
Li W B, Yang S Y, Meng Z F, et al. Secondary modification mechanisms of BS-12 modified bentonite with DTAB and phenanthrene adsorption by combinedly modified bentonite (In Chinese). Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(9): 1722-1729

- [16] 刘源辉, 孟昭福, 白俊风, 等. Cd²⁺在两性-阴离子复配修饰壤土上的吸附-解吸行为. 环境科学学报, 2010, 30(10): 2011-2016
Liu Y H, Meng Z F, Bai J F, et al. Adsorption and desorption of Cd²⁺ on Lou soil modified with a mixture of amphoteric and anionic modifiers (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(10): 2011-2016
- [17] 邵红, 刘相龙, 李云姣, 等. 阴阳离子复合改性膨润土的制备及其对染料废水的吸附. 水处理技术, 2015, 41(1): 29-34
Shao H, Liu X L, Li Y J, et al. Preparation of anion-cationic composite modified bentonite and its adsorption of dye wastewater (In Chinese). *Technology of Water Treatment*, 2015, 41(1): 29-34
- [18] 朱利中, 王晴. 阴-阳离子有机膨润土吸附水中苯胺, 苯酚的性能. 环境科学, 2000, 21(4): 42-46
Zhu L Z, Wang Q. Sorption of aniline and phenol to anion-cation organobentonites from water (In Chinese). *Environmental Science*, 2000, 21(4): 42-46
- [19] 马麟莉, 孟昭福, 杨淑英, 等. BS-Tween20 复配修饰膨润土对 Cd²⁺吸附的研究. 土壤学报, 2014, 51(6): 1309-1316
Ma L L, Meng Z F, Yang S Y, et al. Cd²⁺ adsorption of BS-Tween20 compounded modified bentonite (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(6): 1309-1316
- [20] 任爽. BS-12+Tween 两性复配修饰膨润土的研究. 陕西杨凌: 西北农林科技大学, 2015
Ren S. Studies on the complex modification of bentonite with BS-12+Tween (In Chinese). Yangling, Shaanxi: Northwest A&F University, 2015
- [21] 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论文集. 2013
Meng Z F, Li T, Yang S Y, et al. Adsorption of Cd(II) on BS-12 modified bentonite//Fifth National Agricultural Environmental Science Symposium Proceedings (In Chinese). 2013
- [22] 白俊风, 孟昭福, 刘源辉, 等. 两性-阳离子复配修饰壤土对苯酚的吸附. 中国环境科学, 2010, 30(10): 1389-1394
Bai J F, Meng Z F, Liu Y H, et al. Adsorption of phenol on amphoteric-cationic modified Lou soil (In Chinese). *China Environmental Science*, 2010, 30(10): 1389-1394
- [23] Li W B, Liu Z, Meng Z F, et al. Composite modification mechanism of cationic modifier to amphoteric modified kaolin and its effects on surface characteristics. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2016, 13(11): 2639-2648
- [24] 李文斌, 孟昭福, 刘泽, 等. 两性与两性复配修饰膨润土增强壤土吸附 Cr(VI)的研究. 环境科学学报, 2016, 36(10): 3810-3817
Li W B, Meng Z F, Liu Z, et al. Enhanced adsorption of Cr(VI) on Lou soil by amphoteric and anphoteric-cationic modified bentonite (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(10): 3810-3817
- [25] Changchaivong S, Khaodhiar S. Adsorption of naphthalene and phenanthrene on dodecylpyridinium-modified bentonite. *Applied Clay Science*, 2009, 43(3): 317-321
- [26] 孟丽红, 夏星辉, 余晖, 等. 多环芳烃在黄河水体颗粒物上的表面吸附和分配作用特征. 环境科学, 2006, 27(5): 892-897
Meng L H, Xia X H, Yu H, et al. Adsorption and partition of PAHs on particles of the Yellow River (In Chinese). *Environmental Science*, 2006, 27(5): 892-897
- [27] 王建涛. BS-SDS 复配修饰膨润土对 Cd(II)、苯酚和 Cr(VI)的吸附特征. 陕西杨凌: 西北农林科技大学, 2014
Wang J T. Adsorption characteristics of Cd(II), Cr(VI) and phenol on complex modified bentonites with BS-12 and SDS (In Chinese). Yangling, Shaanxi: Northwest A&F University, 2014
- [28] 王建涛, 孟昭福, 杨亚提, 等. SDS 对两性修饰膨润土吸附 Cd²⁺的影响. 环境科学, 2014, 35(7): 2596-2603
Wang J T, Meng Z F, Yang Y T, et al. Effect of SDS on the adsorption of Cd²⁺ onto amphoteric modified bentonites (In Chinese). *Environmental Science*, 2014, 35(7): 2596-2603
- [29] 孟昭福, 李荣华, 张一平, 等. 有机修饰壤土对苯胺的吸附. 土壤通报, 2008, 39(1): 143-149
Meng Z F, Li R H, Zhang Y P, et al. Adsorption of aniline on an organic modified Lou soil (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(1): 143-149
- [30] 朱立中. 有机污染物界面行为调控技术及其应用. 环境科学学报, 2012, 32(11): 2641-2649

- Zhu L Z. Controlling technology of interfacial behaviors of organic pollutants and its application (In Chinese). *Acta Science Circumstantiae*, 2012, 32(11): 2641-2649
- [31] 张富韬, 李亚峰, 薛向欣, 等. 改性膨润土对苯酚和苯胺吸附规律的影响. *沈阳建筑大学学报(自然科学版)*, 2007, 23(2): 303-305
- Zhang F T, Li Y F, Xue X X, et al. The research on adsorptive principles of modified bentonite adsorbing both phenol and aniline (In Chinese). *Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science)*, 2007, 23(2): 303-305
- [32] 李文斌, 孟昭福, 吴琼, 等. 添加复合吸附剂对壤土吸附菲和 Cr(VI)的影响. *环境科学*, 2016, 37(11): 4419-4427
- Li W B, Meng Z F, Wu Q, et al. Effect of adding compound adsorbent on phenanthrene and Cr(VI) adsorption by Lou soil (In Chinese). *Environmental Science*, 2016, 37(11): 4419-4427
- [33] 孟昭福, 张一平, 李荣华. 有机修饰壤土对苯酚的吸附及其热力学特征. *环境科学学报*, 2005, 25(10): 1365-1372
- Meng Z F, Zhang Y P, Li R H. Effects of modification of manural loessial soil by adding organic compounds on phenol adsorption and its thermodynamic characteristics (In Chinese). *Acta Science Circumstantiae*, 2005, 25(10): 1365-1372
- [34] Xing B S, Pignatello J J. Competitive sorption between 1,3-dichlorobenzene or 2,4-dichlorophenol and natural aromatic acids in soil organic matter. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(5): 614-619

Differences Models and Mechanisms of BS-12+DAS Modified Bentonite Adsorbing Phenol and Phenanthrene

WANG Teng¹ MENG Zhaofu^{1,2†} XIE Ting¹ ZHANG Yang¹ REN Shuang¹ LIU Wei^{1,3} LI Wenbin⁴

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

(2 Key Lab of Nutrition and Agro-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling, Shaanxi 712100, China)

(3 Department of Chemical and Environmental Engineering, Xinjiang Institute of Engineering, Urumqi 830091, China)

(4 College of Environmental Science and Engineering, China West Normal University, Nanchong, Sichuan 637009, China)

Abstract 【Objective】Bentonite is a cheap and efficient adsorbent that reduces the mobility of organic and inorganic pollutants in soil. Once chemically modified, the bentonite can increase its organic pollutants adsorption capacity. As organic pollutants are different in hydrophobicity, they are adsorbed by different mechanisms, such as distribution, surface, charge attraction, even on the same surface. However, the current researches are focusing mainly on single surface modification of bentonite adsorbing a single organic pollutant, with little attention to complex amphoteric anionic compound modified bentonite adsorbing organic pollutants different in hydrophobicity on its surface via different mechanisms and its causes. In this paper, Dodecyl dimethyl betaine (BS) modified bentonite was remodified with anionic surfactant Sodium 1-decanesulfonate (DAS). Analysis was done of effects of modification rates on adsorption capacity of the modified bentonite and its apparent thermodynamic parameters of phenol and phenanthrene, and further of differences in adsorption of organic pollutants different in hydrophobicity and its causes. 【Method】Sodium bentonite was purchased from the Xinyang Tongchuang Bentonite Company and further purified. BS is an amphoteric surface modifier and DAS an anionic surface modifier. BS modified bentonite and BS+DAS combined modified bentonite were prepared with the wet method. 50BS means that the modification ratio of BS is 50% CEC, whereas 100BS+100DAS means indicates that the modification ratio of both BS and DAS was 100% CEC. Phenol and phenanthrene had 9 levels of concentration forming a gradient. A batch adsorption experiment was done, placing 0.2000 g of soil sample into each 50 ml centrifuge tube (plastic or glass), adding 20.00 ml of phenol or phenanthrene solution (25% v/v, Dimethyl sulfoxide as solvent), separately into plastic tube or glass tube, covering each tube with a lid and sealing the lid with glue to prevent

volatilation of phenol and phenanthrene, putting the tubes on an oscillator with constant temperature for 24 hours of oscillation and then on a centrifuge for centrifugation, determining equilibrium concentration of phenol or phenanthrene in the supernatant, and in the end calculating adsorption of phenol or phenanthrene in the solution using the subtraction method. 【Result】 Results show that adsorption of phenol and phenanthrene on BS+DAS bentonite decreased with increasing anionic modification ratio, the effect of the BS+DAS bentonite inhibiting phenol adsorption was more significant; the sorption of phenol on the bentonite were of the mode of “unsaturated” partitioning, while the sorption of phenanthrene of the mode of “saturated” partitioning; and both were physisorption. rising temperature inhibited the sorption of both, but rising pH promoted the adsorption of phenol while inhibiting the adsorption of phenanthrene; Ionic strength, in the solution varying in the range of of 0.001 mol L⁻¹~0.1 mol L⁻¹ KNO₃ in concentration, enhanced phenol and phenanthrene adsorption; the analysis of thermodynamic parameter shows that the adsorptions of phenol and phenanthrene on BS+DAS bentonite were spontaneous process, while the adsorptions triggered by improvement of the logarithmic n-octanol/water partition coefficient ($\log P$) by DAS on the surface of BS+DAS bentonite were different in mechanism. 【Conclusion】 To improve the soil sample’s capacity of adsorbing organic pollutants different in hydrophobicity by modifying the soil sample chemically to increase its organic carbon content, it is essential not only to take into consideration the effect of organic carbon content, but also to take into account variation of the intermiscibility between organic phase of the soil surface and pollutions.

Key words Anionic surfactants; Combined modified; Organic pollutants; Adsorption

(责任编辑：卢萍)