

长链两性修饰土对 Cd^{2+} 的吸附动力学

秦普学¹, 孟昭福², 郑萍英¹, 刘源辉², 白俊风², 刘灿灿², 韩德海²

(1.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2.西北农林科技大学理学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要:以两性表面修饰剂十八烷基二甲基甜菜碱(BS-18)修饰的壤土土样为研究对象,在 Cd^{2+} 单一条件和与苯酚共存的复合条件下,通过不同的速度参数研究了修饰土样对 Cd^{2+} 的吸附动力学特征,并对吸附机制进行探讨。结果显示,在 20 °C 和 40 °C 温度下单一、复合两种处理的条件下,不同修饰比例 BS-18 修饰土样的各速度参数均大于未修饰土样,且总体上均随着修饰比例的增加而增大,表明修饰可以显著加快壤土土样对 Cd^{2+} 的吸附速度;吸附反应分为快速反应和慢速反应 2 个阶段,总反应平均速度 V_t 由快速吸附反应速度 V_f 和慢速吸附反应速度 V_s 共同决定;温度升高,单一处理 Cd^{2+} 的总反应平均速度基本不变,复合处理则下降;加入苯酚可以加快 Cd^{2+} 的总反应平均速度,40 °C 时则表现为抑制效应。 Cd^{2+} 吸附速度的描述以双常数方程动力学模型为最佳模型,模型参数 A 、 B 值可以用来描述吸附速度的大小。

关键词: 吸附动力学;两性修饰;双常数方程模型; Cd^{2+}

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2010)06-1105-06

Adsorption Kinetics of Cd^{2+} on Soil Modified with Long Chain Amphoteric Modifier

QIN Pu-xue¹, MENG Zhao-fu², ZHENG Ping-ying¹, LIU Yuan-hui², BAI Jun-feng², LIU Can-can², HAN De-hai²

(1.College of Resources and Environment, Northwest A & F University, Yangling 712100, China; 2.College of Science, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

Abstract: The experiments were carried out to find out the mechanism of adsorption kinetics of Cd^{2+} on Lou soil which was modified by amphoteric surface modifying agent-Octadecane-Betaine(BS-18). The results showed that with the single treatment and complex treatment at 20 °C and 40 °C, all the velocity parameters of modified soil samples were greater than the unmodified soil samples, and the velocity increased as the increase of the modified proportion as a whole. It was showed that the absorption velocity of the soil samples on Cd^{2+} could be accelerated significantly by BS-18. Adsorption reaction was divided into two stages: fast adsorption and slow adsorption, total-adsorption-velocity(V_t) of the overall reaction was decided both by reaction rate of the fast-adsorption-velocity(V_f) and the slow-adsorption-velocity(V_s) jointly. As the temperature rising, the total average speed of the single treatment to Cd^{2+} remained basically unchanged, on the contrary, that of the complex treatment decreased. The average rate of the overall reaction could be speed up when phenol was added, but it was slowed down at 40 °C. As for the description on the experimental data of the adsorption kinetics, the two-constant equation model was the best one, and the model parameters A and B could be used to describe the adsorption rate.

Keywords: adsorption kinetics; amphoteric modification; two-constant equation model; cadmium ion

工农业生产的快速发展产生了大量的废弃物,使得农业环境特别是土壤环境承受日益严重的污染。有机物和重金属污染是土壤污染最常见的形式。土壤中的重金属污染是一种不可逆的污染过程,土壤中重金属不仅对粮食作物的生长造成影响,还可以通过食物链在人体内富集,引发癌症和其他疾病,影响人体健

康。土壤吸附固定重金属能力的强弱,对土壤中重金属的活性和生物有效性的影响很大,而且其吸附能力受多种因素影响。增强土壤对重金属的吸附,可以减弱土壤中重金属的活性,降低其向食物链、地下水迁移的可能性,这对于保护生态环境和人体健康具有重要的意义。

目前通过化学修饰来增强土壤对污染物吸附能力的研究较多,大多数研究集中在阳离子型修饰剂修饰土壤或粘粒矿物对有机污染物的吸附上。研究表明,利用阳离子型表面修饰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

收稿日期:2009-12-31

基金项目:国家自然科学基金(40301021);西北农林科技大学青年学术骨干支持计划

作者简介:秦普学(1983—),男,陕西渭南人,在读硕士,主要从事土壤环境化学方面的研究。E-mail:qinpuxue_2008@163.com

通讯作者:孟昭福 E-mail:zfmeng1996@263.net

力^[1-6]。有关修饰土对重金属吸附的研究较少^[7-9],孟昭福^[10]的研究证实,以阳离子型有机修饰剂 CTMAB 修饰壤土,修饰土对 Cd²⁺的吸附能力明显低于未修饰土样,Cd²⁺活动性增加,危害性增大。

两性表面修饰剂的亲水基上同时具有正电基团和负电基团,因此孟昭福提出以其作为土壤表面修饰剂得到的两性表面修饰土就具有了对重金属离子的吸附能力,这一点已被甜菜碱型两性修饰壤土对 Cd²⁺、苯酚的吸附研究所证实^[11-12]。杨海妮等^[13]研究表明,两性修饰剂修饰后红壤性水稻土对 Cd²⁺的吸持能力增强,Cd²⁺在土样中的稳定性增强。

由于土壤环境中有机物、重金属污染通常是共存的,苯酚又是最常见的有机污染物,研究在苯酚共存条件下,修饰土样对 Cd²⁺的吸附动力学特征,分析其对 Cd²⁺吸附速度的变化规律,对于探索和完善两性修饰土在有机物、重金属复合污染下的合理应用更具意义。因此,本文以长碳链的 BS-18 作为土壤修饰剂,在 Cd²⁺单一条件与苯酚共存条件下,通过不同的速度参数分析其对 Cd²⁺吸附速度的变化规律,探讨修饰土对重金属吸附的动力学特征,以期从动力学角度描述两性修饰土对重金属的吸附特征和机制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试黏化层土样采于西北农林科技大学北校门外后河边台地,采样深度为 1.5~1.8 m。土样风干,过 1 mm 尼龙筛。土样基本理化性质见表 1。

土壤表面修饰剂采用两性表面修饰剂十八烷基二甲基甜菜碱(BS-18, AR, 天津兴光助剂厂)。重金属污染物采用 Cd²⁺溶液,以 3CdSO₄·8H₂O(AR)配制;有机污染物采用苯酚溶液,以苯酚(AR)配制。

土壤表面修饰采用湿法。由于表面修饰剂主要通过电性引力结合在土壤表面,在土壤修饰中习惯上采用表征土壤表面负电荷电位数量的 CEC 为基础来计算加入的表面修饰剂的量^[14]。称取一定质量土样,按

表 1 供试土样基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of soils used

pH	黏粒(<0.01 mm)Clay/ g·kg ⁻¹	OM/ g·kg ⁻¹	CEC/ mmol·kg ⁻¹	CaCO ₃ / g·kg ⁻¹	Cd ²⁺ / g·kg ⁻¹
8.57	530.4	5.68	188.9	3.1	ND

注:pH 测定电位法(水土比 1:1);黏粒吸管法;OM 重铬酸钾氧化法(外加热法);CEC 乙酸钠-火焰光度法;CaCO₃ 中和滴定法;Cd²⁺火焰原子吸收分光光度计(HITACHI Z-5000 型)。

其 CEC 以一定比例称取 BS-18,加入去离子水中,加热至 40 ℃,搅拌使 BS-18 溶解;在搅拌过程中,加入供试土样,水浴保持温度反应 6 h,静置让其充分沉降,尽量除去上清液,以去离子水洗涤 3 遍,60 ℃烘干,过 1 mm 尼龙筛,备用。

1.2 试验设计与方法

1.2.1 试验设计

土壤修饰比例按土样 CEC 分别设 25%、50%、100%、150% 4 个比例,以未修饰原土(CK)为对照。试验温度设 20 ℃、40 ℃,每个处理设 3 个重复。试验处理设 Cd²⁺单一处理(300 μg·mL⁻¹)和 Cd²⁺+苯酚复合处理(300 μg·mL⁻¹+300 μg·mL⁻¹),上述污染物溶液均以 0.05 mol·L⁻¹ CaCl₂ 作为背景溶液进行 Cd²⁺吸附动力学试验。

1.2.2 试验方法

分别准确称取 1.000 0 g 修饰土样置于 13 只 50 mL 离心管中,再用移液管各加入上述单一或复合处理溶液 10.00 mL,然后盖紧盖子,将 13 只离心管放入恒温水浴 20 ℃/40 ℃振荡,依次分别振荡 5 min、10 min、20 min、40 min、1 h、2 h、4 h、8 h、16 h、24 h、36 h、40 h、48 h,然后取出离心(360 0 r·min⁻¹)10 min,用火焰原子吸收分光光度计(HITACHI Z-5000 型)测定上清液 Cd²⁺浓度。

1.3 数据处理

双常数模型定义为: $S=A \cdot t^B$,

式中: t 为时间,h; S 为 t 时刻吸附质在土样中的吸附量,μg·g⁻¹; A 、 B 为模型拟合参数。模型拟合均采用 Curvexpert 1.3 以逐步逼近法非线性拟合。

2 结果与分析

2.1 两性修饰土对 Cd²⁺吸附的动力学特征

在不同温度下,不同处理土样中 Cd²⁺的吸附量随时间变化的动力学曲线见图 1。按文献[14]分别计算起始吸附速度 $V_{0.08}$ 、快速反应阶段平均速度 V_f 、慢速反应阶段平均速度 V_s 、总反应平均速度 V_t 、转折时间 t_c 、转折吸附速度 V_c ,所得各速度参数结果列于表 2。

如图 1 所示,Cd²⁺在各供试土样中的吸附量随时间变化的趋势十分相似,均呈现在起始阶段吸附量随时间变化上升较快,此后随时间增加吸附速率变缓的特点,中间均出现一个转折点,其后供试土样对 Cd²⁺的吸附量随时间变化较小。该结果表明,Cd²⁺的吸附均显示出快速吸附阶段和慢速吸附阶段两阶段吸附的特征^[14]。

图1同时表明,在2个温度和2个处理下,各供试修饰土样的吸附动力学曲线表明,在试验时间内修饰土样对 Cd^{2+} 的吸附能力均高于原土。在48 h内均呈现出 $150\% \text{CEC} > 100\% \text{CEC} > 50\% \text{CEC} > 25\% \text{CEC} > \text{CK}$,结果具有良好的一致性。

2.2 修饰比例对 Cd^{2+} 吸附速度的影响

表2表明, V_t 、 $V_{0.08}$ 、 V_f 、 V_s 、 V_e 在2个温度和2个处理下,修饰土样的各速度参数均高于未修饰土样,不同修饰比例修饰土样其速度参数大小顺序总体上也具有相同的变化规律,均随着修饰比例的增加而增大。该结果与图1的结果具有良好的一致性,证实以BS-18两性修饰剂修饰土样后,可以显著加快对 Cd^{2+} 的吸附速度。 t_e 主要在0.31~0.70 h之间,整体上差异不显著。

图1表明, Cd^{2+} 的吸附均显示出快速吸附阶段和慢速吸附阶段两阶段吸附的特征,同时表2结果显

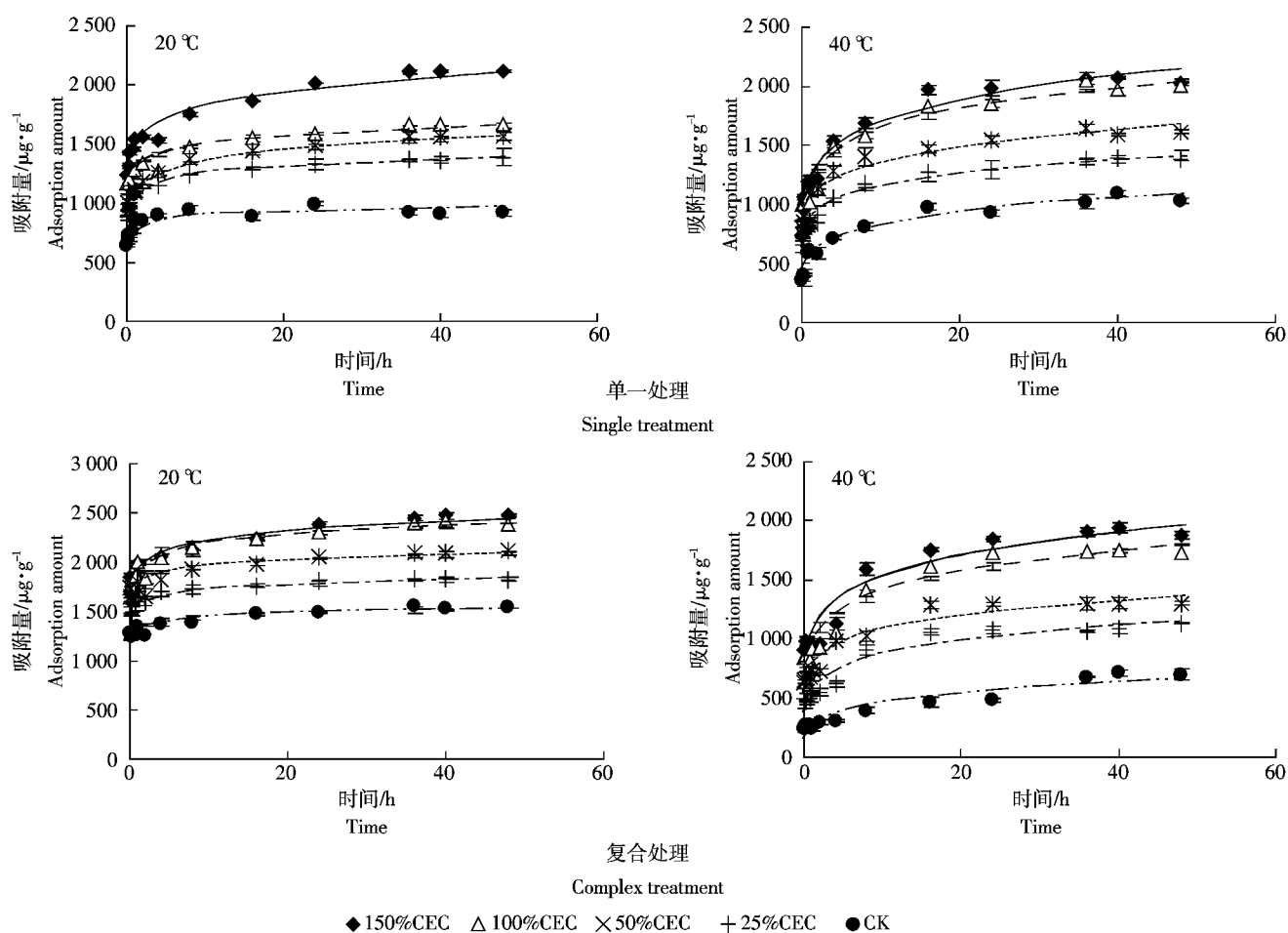
示, V_t 、 V_f 和 V_s 均随着修饰比例的增加而增大,三者具有相同的变化规律,该结果说明作为总体吸附速率表征的 V_t 是由 V_f 和 V_s 共同决定的, V_f 和 V_s 对总吸附反应速度均有贡献,和阳离子型CTMAB修饰土样对苯酚具有不同的吸附速度特征^[14]。

2.3 Cd^{2+} 吸附速度参数的温度效应

表2显示,温度由20℃升高到40℃, Cd^{2+} 单一处理时, Cd^{2+} 吸附的 V_t 基本不变, Cd^{2+} 与苯酚复合处理时 V_t 下降。表2同时表明,在 Cd^{2+} 单一及与苯酚复合两个处理下,快速吸附速度 V_f 均下降,而慢速吸附速度 V_s 均上升。该结果进一步证实前述快速吸附以电荷引力这一物理吸附为主,温度升高导致其吸附速度下降,而慢速吸附以土样表面吸附的 Cd^{2+} 向内部扩散为主,升温有利于扩散,因此增加了慢速吸附速度 V_s 。

2.4 Cd^{2+} 吸附速度参数的单一、复合效应

表2结果显示,在 Cd^{2+} 与苯酚共存的情况下,20



注:图中数据点为实测数据,曲线为双常数动力学方程拟合结果

Note: Data points in figure 1 are the measured data, curves are the double constant kinetic equation fitting results

图1 修饰土样中 Cd^{2+} 的吸附动力学曲线

Figure 1 Adsorption kinetic curves of cadmium ion in modified soil

表 2 供试土样吸附 Cd²⁺的速度参数
Table 2 Velocity parameters of cadmium ion adsorption on soil

温度 Tem./℃	处理 Treat.	土样处理 Soil treat.	速度参数 Velocity parameters/μg·g ⁻¹ ·h ⁻¹					
			V _t	V _{0.08}	V _f	V _s	V _e	t _e /h
20	A	150%	43.86b	14 574.49c	3 418.38d	5.95efg	3 487.31d	0.40g
		100%	34.52fgh	13 291.61d	2 989.28e	3.47j	3 407.42d	0.36h
		50%	32.64gh	10 731.28ef	2 524.64fg	4.51i	2 556.58f	0.40g
		25%	28.90ij	11 278.76e	2 526.82fg	2.81k	2 911.32e	0.35h
		CK	20.19l	8 407.92gh	1 848.79j	1.65m	2 247.29g	0.33hi
	B	150%	50.98a	19 620.01a	4 413.09ab	5.13h	5 028.39b	0.36h
		100%	49.78a	20 148.69a	4 466.87a	4.40i	5 302.04a	0.34hi
		50%	43.53bc	19 614.68a	4 215.50b	2.70k	5 490.48a	0.31i
		25%	38.15de	17 555.50b	3 750.16c	2.17l	4 977.91b	0.31i
		CK	31.83hi	14 510.95c	3 108.27e	1.89lm	4 090.71c	0.31i
40	A	150%	44.84b	10 010.99f	2 624.51f	10.14a	2 095.05gh	0.52de
		100%	42.59bc	9 991.55f	2 583.69f	9.16bc	2 118.71g	0.51df
		50%	34.89fg	8 611.26gh	2 195.56h	7.11d	1 852.77hi	0.49ef
		25%	29.47ij	7 676.70h	1 928.19ij	5.65g	1 678.98 i	0.47f
		CK	22.68kl	4 415.41j	1 201.98k	5.80fg	895.09k	0.57 bc
	B	150%	40.78cd	8 853.59g	2 339gh	9.47b	1 839.85hi	0.53 cd
		100%	37.45ef	8 033.83gh	2 129.50hi	8.80c	1 664.57 i	0.54cd
		50%	28.27j	6 548.33i	1 699.39j	6.16ef	1 383.74j	0.51de
		25%	23.95k	4 510.30j	1 239.09k	6.30e	908.12k	0.58b
		CK	13.86m	1 906.93k	570.36l	4.55i	366.24l	0.70a

注:多重比较采用 Fisher(LSD)法,表中同列数据后具有相同字母表示在 5%显著性水平上不具有差异。
A 单一处理,B 复合处理;150%、100%、50%、25%分别代表 150%CEC 修饰土样、100%CEC 修饰土样、50% CEC 修饰土样、25% CEC 修饰土样。
Note: Multiple comparison use Fisher(LSD) method; the datas in the same column with the same letters expressed that has no difference at 5% level. A: Single treatment' B: Complex treatment; 150%、100%、50%、25% express samples from the clay layer of Lou soil; modified with 150% BS-18, modified with 100% BS-18, modified with 50% BS-18, modified with 25% BS-18.

℃时,总吸附速度 V_t 与快速吸附速度 V_f 均上升,而慢速吸附速度 V_s 呈下降趋势;40℃时, V_t 、 V_f 、 V_s 均呈下降趋势。该结果证实苯酚的存在导致了 Cd²⁺吸附速度温度效应的变化,同时这种影响主要体现在对快速吸附速度 V_f 的影响上。

3 讨论

3.1 Cd²⁺吸附速度参数的讨论

两性表面修饰剂 BS-18 其亲水基上同时具有正电基团和负电基团,壤土粘化层土样为恒电荷土样^[4],表面以负电荷为主,BS-18 两性修饰土对 Cd²⁺的吸附可存在以下吸附作用,BS-18 亲水基上的正电基团和土壤表面负电荷结合,而 BS-18 亲水基上的负电基团吸附 Cd²⁺,属于电性引力吸附,是 BS-18 两性修饰土吸附 Cd²⁺的主要形式。此外,类似于 BS-12 两性修饰土样^[11-12],BS-18 中的羧基和胺基可以和 Cd²⁺形成五元环,以螯合键与 Cd²⁺相结合。分析其吸附速度特征可见,BS-18 两性修饰土对 Cd²⁺的快速反应阶段以

电荷吸附为主,属于物理吸附;慢速反应阶段以表面吸附 Cd²⁺向内部扩散为主。由于慢速吸附速度以扩散为主,速度较慢,吸附时间长,故图 1 中吸附动力学曲线在 48 h 时未达到平衡。

当 BS-18 修饰比例增大,修饰在土样表面上的 BS-18 的量也增大,修饰土样表面电荷数量和螯合键吸附点位增多,因此随修饰比例增大,起始吸附速度 $V_{0.08}$ 增大,由其决定的 V_t 、 V_f 和 V_s 均相应增大。由于 V_e 是快速吸附和慢速吸附的转折点, V_f 和 V_s 必然导致 V_e 相应增大。

由于 V_t 由 V_f 和 V_s 共同决定,在 Cd²⁺单一处理时, V_f 的下降与 V_s 的上升相互抵消,导致 V_t 温度效应不明显。复合处理时,苯酚的共存对 Cd²⁺的快速吸附影响较大,升温 V_f 的下降增大,而 V_s 变化则不大,因此在 V_f 和 V_s 共同作用下 V_t 下降。该结果也进一步说明,虽然 V_f 与 V_s 对 V_t 均有贡献,但 V_f 对 V_t 的作用相对来说超过了 V_s 。

表 2 显示,温度升高,Cd²⁺单一及与苯酚复合 2

个处理下 $V_{0.08}$ 均下降,该结果也进一步证实了前述快速吸附以电荷引力为主的结果,二者相互印证。

在苯酚复合条件下,由于 BS-18 对土样在修饰同时增大了修饰土样的有机质含量,苯酚吸附于修饰土样的有机相,进一步增大了修饰土样的疏水性,因此对于亲水的 Cd^{2+} 的吸附速度显然具有阻碍作用,减慢了 Cd^{2+} 的吸附速度,这与 40℃ 时 V_f 、 V_r 、 V_s 均下降相吻合。而 20℃ 时比较特殊,苯酚的共存却促进了 Cd^{2+} 的快速吸附速度 V_f 和总吸附速度 V_t ,这可能由于苯酚与 Cd^{2+} 具有一定的结合能力,苯酚在吸附到土壤有机相的同时促进了 Cd^{2+} 的吸附,但在高温下,苯酚与 Cd^{2+} 的结合可能被抑制。该设想尚需要后续研究加以证实。

3.2 双常数方程动力学模型参数的意义

以 17 个动力学模型对 Cd^{2+} 吸附动力学试验数据拟合,结果显示,2 个温度下,各处理拟合结果的相关系数 r 基本呈现双常数方程模型>Elovich 方程模型>抛物线扩散方程模型>零级动力学方程模型的顺序,

其余模型拟合结果较差。对 Cd^{2+} 吸附动力学实验数据的描述以双常数方程模型为最佳模型,拟合结果列于表 3。

将双常数方程动力学模型 $S=A \cdot t^B$ 两边取对数线性化后,模型变形为 $\ln S=\ln A+B \cdot \ln t$ 。当 $t=1$ 时, $\ln t=0$, $B \cdot \ln t=0$, $\ln S=\ln A$, 此时 $S=A$, 即拟合参数的 A 为 1 h 时,供试土样对 Cd^{2+} 的吸附量为 S_{1h} ,单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

再将 $\ln S=\ln A+B \cdot \ln t$ 变形,可得 $\ln(S/S_{1h})=B \cdot \ln t$, 其中 S/S_{1h} 为 t 时刻实际吸附量与 1 h 吸附量的比值。当 $S/S_{1h}=0.368$ 时, $\ln(S/S_{1h})=-1$, $B=-1/\ln t$, 此时 $0<t<1$, $\ln t<0$, t 值越大, B 值越大。由此可见, B 值的物理意义为:某一 Cd^{2+} 添加浓度下,实际吸附量达到 1 h 吸附量的 36.8% 时所需的时间对数的负倒数, B 值越大,需要的时间越长,吸附速度越慢。

比较表 3 中的双常数方程动力学模型的拟合参数 A 和表 2 中供试土样吸附 Cd^{2+} 的速度参数 V_f 可知,在 2 个温度和 2 个处理下,参数 A 值大小顺序为 150%CEC>100%CEC>50%CEC>25%CEC>CK,与图 1

表 3 双常数模型拟合参数

Table 3 Fitted parameters of Cadmium adsorption by two-constant equation model

温度/℃ Temperature	处理 Treatment	土样处理 Soil treatment	双常数方程模型 $S=A \cdot t^B$ 参数 Parameters of two-constant equation model		
			r	A	B
20	单一处理 Single treatment	150%CEC	0.980 8**	1 505.956 3c	0.086 5g
		100%CEC	0.970 8**	1 296.571 1de	0.083 4g
		50%CEC	0.964 5**	1 113.501 6fg	0.078 2g
		25%CEC	0.987 8**	1 094.450 9gh	0.061 2h
		CK	0.897 6**	795.426 59j	0.051 0i
	复合处理 Complex treatment	150%CEC	0.943 8**	1 927.225 5a	0.063 4h
		100%CEC	0.966 8**	1 914.455 4a	0.055 5hi
		50%CEC	0.936 5**	1 799.171 3b	0.038 6j
		25%CEC	0.936 5**	1 597.213 5c	0.035 3j
		CK	0.926 9**	1 325.077 6d	0.036 8j
40	单一处理 Single treatment	150%CEC	0.985 6**	1 208.438 6ef	0.149 1ab
		100%CEC	0.975 5**	1 182.914 1fg	0.141 3bcd
		50%CEC	0.977 8**	999.434 02hi	0.133 3de
		25%CEC	0.983 3**	872.436 74j	0.124 8ef
		CK	0.984 9**	562.293k	0.120 6f
	复合处理 Complex treatment	150%CEC	0.952 2**	1 080.432ghi	0.157 5a
		100%CEC	0.963 2**	985.031 79i	0.155 4a
		50%CEC	0.969 5**	779.192 37j	0.143 3bc
		25%CEC	0.963 0**	581.929 21k	0.135 9cd
		CK	0.942 3**	278.156 26l	0.125 2ef

注:多重比较采用 Fisher(LSD)法;表中同列数据后具有相同字母表示在 5%显著性水平上不具有差异。当自由度 $f=12$, $P=0.01$ 时, $r=0.661 4$ 。

Note: Multiple comparison were analyzed by Fisher(LSD) method; the datas in the same column with the same letters expressed that has no difference at 5% level. $r=0.661 4$ if the degree of freedom $f=12$ and $P=0.01$.

修饰土样中镉的吸附动力学曲线的试验事实符合很好,证实了前述参数意义的可靠性。该结果同时说明, A 值可以用来描述吸附速度的大小, A 值越大,1 h 时吸附的 Cd^{2+} 数量就越多,相应的土样对 Cd^{2+} 吸附速度就越快,这一点也为 A 值与表 2 中速度参数良好的相关性所证实。

考察表 3 中的双常数方程动力学模型的拟合参数 A 与 B 可知: A 值可以用来描述吸附速度的大小, A 值越大,1 h 时吸附的 Cd^{2+} 数量就越多,相应的土样对 Cd^{2+} 吸附速度就越快; B 值是实际吸附量达到 1 h 吸附量的 36.8% 时所需的时间对数的负倒数, B 值越小,需要的时间越短,对应土样吸附 Cd^{2+} 速度越快。 A 值与 B 值呈现相反的变化规律。自由度 $f=19$, $P=0.01$, $r=0.5487$, A 值与 B 值的相关系数 $r=-0.5908$,二者呈现极显著负相关,证明二者相反的变化规律。

再考察 B 与 t_c 。 B 值是实际吸附量达到 1 h 吸附量的 36.8% 时所需的时间对数的负倒数, B 值越小,需要的时间越短, t_c 越小, Cd^{2+} 的吸附由快速反应阶段进入慢速反应阶段的时间就越短, B 与 t_c 表现为一致的变化规律。自由度 $f=19$, $P=0.01$, $r=0.5487$, B 与 t_c 的相关系数 $r=0.8677$,呈现极显著正相关。因此, B 值具有和 t_c 类似的含义,可以作为吸附速度的表征。

经过对上述各速度参数、模型参数的分析讨论,证实了壤土经长碳链两性表面修饰剂(BS-18)修饰后可以显著加快对 Cd^{2+} 的吸附速度,为从动力学角度描述两性修饰土样在有机污染物、重金属共存条件下,对重金属的吸附特征和机制提供理论依据,对两性修饰土的合理应用具有很好的指导意义。

4 结论

采用两性修饰土对有机、重金属吸附效应已经有了报道,但具有不同碳链的相同类型两性表面修饰剂是否具有相同的吸附特征以及其吸附动力学特征目前还未见报道。长碳链的 BS-18 两性土壤修饰剂修饰土样后,可以显著加快对 Cd^{2+} 的吸附速度,吸附反应分为快速反应和慢速反应 2 个阶段,二者对 V_t 都有贡献。各速度参数均随着修饰比例的增加而增大。苯酚的共存和温度对 Cd^{2+} 吸附速度的影响与具体条件有关。双常数方程模型是描述 Cd^{2+} 吸附的最佳模型,模型参数 A 值可以用来描述吸附速度的大小, B 值可以作为吸附速度的表征。BS-18 修饰土样对 Cd^{2+} 的吸附机制以亲水基上的负电基团对 Cd^{2+} 的电性吸附为主。

参考文献:

- [1] 朱利中,马获荻,陈宝梁,等. 双阳离子有机膨润土对非的吸附性能及机理的研究[J]. 环境化学, 2000, 19(3):256-261.
ZHU Li-zhong, MA Di-di, CHEN Bao-liang, et al. Sorption properties and mechanisms of phenanthrene to dual-cation organobentonites[J]. *Environmental Chemistry*, 2000, 19(3):256-261.
- [2] 高斌,王晓蓉,章敏,等. 改性土壤对模拟含油废水中油的吸附[J]. 环境科学, 2000, 21(3):89-92.
GAO Bin, WANG Xiao-rong, ZHANG Min, et al. Sorption of oil in simulated oil polluted water by modified soils [J]. *Environmental Science*, 2000, 21(3):89-92.
- [3] 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[J]. 土壤学报, 2004, 41(1):148-151.
CHEN Bao-liang, ZHU Li-zhong, LIN Bin, et al. Enhancement of cationic surfactant on immobilizing p-nitrophenol and phenol in soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(1):148-151.
- [4] Zhao H T. Surfactant-templated mesoporous silicate materials as sorbents for organic pollutants in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(22):4822-4827.
- [5] Redding A Z, Burns S E. Organoclay sorption of benzene as a function of total organic carbon content[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 250(1):261-264.
- [6] Koh S-M, Dixon J B. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene[J]. *Applied Clay Science*, 2001, 18:111-122.
- [7] Krishna B S, Murty D S R, Jai Prakash B S. Thermodynamics of chromium(VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 229(1):230-236.
- [8] Krishna B S, Murty D S R, Jai Prakash B S. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate[J]. *Applied Clay Science*, 2001, 20:65-71.
- [9] Li Z H. Sorption of ionizable organic solutes by surfactant-modified zeolite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(17):3756-3760.
- [10] 孟昭福,张一平. 有机修饰改性土对镉离子的吸附和温度效应[J]. 土壤学报, 2005, 42(2):238-246.
MENG Zhao-fu, ZHANG Yi-ping. Cd^{2+} adsorption of organic modified soils and its temperature effect[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(2):238-246.
- [11] Meng Z F, Zhang Y P, Wang G D. Effects and mechanisms of sorption of heavy metals and organic pollutants on amphoteric modified soil[J]. *Pedosphere*, 2007, 17(2):235-245.
- [12] Zhao-Fu Meng, Yi-Ping Zhang, Zeng-Qiang Zhang. Simultaneous adsorption of phenol and cadmium on amphoteric modified soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159:492-498.
- [13] 杨海妮,邓晶,孟昭福,等. 镉离子在两性修饰红壤性水稻土中运移研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(4):1604-1610.
YANG Hai-ni, DENG Jing, MENG Zhao-fu, et al. Cadmium ion transport in amphoteric modified red-earth-paddy-soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(4):1604-1610.
- [14] 孟昭福,邓晶,杨淑英,等. 有机修饰壤土对苯酚的吸附动力学[J]. 环境科学, 2009, 30(1):191-199.
MENG Zhao-fu, DENG Jing, YANG Shu-ying, et al. Adsorption kinetics of phenol on organic modified Lou soil[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(1):191-199.