

董志强, 徐素玮, 孙境蔚, 等. 咪唑离子液体在砂土中的吸附与运移[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(5): 930-935.

DONG Zhi-qiang, XU Su-wei, SUN jing-wei, et al. Sorption and transport of imidazolium-based ionic liquid (IBILs) in sand soil columns[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(5): 930-935.

咪唑离子液体在砂土中的吸附与运移

董志强, 徐素玮, 孙境蔚, 施心怡, 邱宇平*

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要:研究了三种咪唑离子液体([C₂MIM][PF₆], [C₄MIM][PF₆]和[C₄MIM][BF₄])在砂土环境中的静态吸附与动态运移规律, 讨论了离子液体阴/阳离子结构变化对其吸附/运移行为的影响。结果表明: 三种离子液体的砂土吸附系数(K_d)介于 4.3~7.7 L·kg⁻¹ 之间, 整体吸附量偏低, 暗示其环境迁移能力强。在静态吸附中, 随着阳离子碳链长度从 C2 增加到 C4, 离子液体的吸附能力得到提升, 迁移能力随之下降, 相比而言, 阴离子(PF₆⁻和 BF₄⁻)的改变对 K_d 几乎没有影响; 然而在动态柱实验中, 阴离子变化能影响阻滞系数 R 值的大小, 这得益于离子液体在土柱中经历反复的吸附-脱附过程, 从而使阴离子之间的差异得以放大。首次采用 CXTFIT 软件对离子液体的运移进行数值模拟发现, 其观察值和模拟值高度吻合, 表明非平衡模型适合定量描述和预测离子液体在环境中的运移规律。

关键词: 离子液体; 砂土; 运移; 吸附

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2017)05-0930-06 doi:10.11654/jaes.2016-1503

Sorption and transport of imidazolium-based ionic liquid (IBILs) in sand soil columns

DONG Zhi-qiang, XU Su-wei, SUN jing-wei, SHI Xin-yi, QIU Yu-ping*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In this work, batch experiments and column experiments were conducted to investigate the sorption and transport of [C₂MIM][PF₆], [C₄MIM][PF₆] and [C₄MIM][BF₄] in sand-soil system, and the influence of IBILs anion/cation structure on IBILs sorption/transport was discussed. It showed that the soil sorption coefficient (K_d) of three IBILs ranged from 4.3 to 7.7 L·kg⁻¹. The low total sorption capacity of IBILs suggested their high environmental mobilities. In batch experiments, with the increase of carbon chain length of IL cations from C2 to C4, the adsorption of IBILs improved. Accordingly, the migration ability of IBILs in soils decreased. In contrast, the change of anions (PF₆⁻ and BF₄⁻) showed the negligible impact on K_d of IBILs. However, in the column experiments, the change of anions can affect the retardation coefficient (R value), which was due to the repeated sorption-desorption process of IBILs in the sand-soil column. Therefore, the influence of IBILs anions was amplified. CXTFIT software was firstly used to simulate the transport of IBILs, and the observed values were in good agreement with the simulated ones, which showed that the non-equilibrium model is suitable for describing and predicting the transport of IBILs in the environment.

Keywords: ionic liquid; sand soil; transport; sorption

离子液体是室温或近室温下, 完全由阴离子和阳离子组成的液态熔盐化合物^[1]。其蒸汽压低、不可燃、难降解, 可替代传统有机溶剂用于绿色合成工业^[2-3]。

咪唑类离子液体是应用最广泛的类型, 它通常由 1-烷基-3-甲基取代的咪唑阳离子和无机/有机阴离子所组成, 该物质水溶性较大, 会随工业废水的排放进

收稿日期: 2016-11-25

作者简介: 董志强(1990—), 男, 河南焦作人, 硕士研究生, 从事土壤污染化学研究。E-mail: 1531301@tongji.edu.cn

* 通信作者: 邱宇平 E-mail: ypqiu@tongji.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(21377093, 21677108)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(21377093, 21677108)

入土壤/水环境,并对动植物产生毒害^[4-5]。

探究离子液体在土壤中的吸附与迁移规律,是解读离子液体其他系列环境行为的关键。已有研究指出,离子液体在土壤中的吸附机理较为复杂,包括静电作用、疏水作用、氢键和 $\pi-\pi$ 作用等。吸附行为主要受制于离子液体自身结构以及土壤粒径、阳离子交换量和有机质含量^[6-7]。现有研究主要集中于探究土壤对离子液体阳离子的吸附行为^[6-8],对离子液体阴离子的角色和作用还缺乏研究^[9],且大多集中于静态吸附层面,没有考察动态吸附的变化和迁移规律特征。虽然 Studzińska 等^[10]首次采用柱动态实验研究了离子液体阳离子的运移规律,但缺乏对实验结果深入的模型分析。阴离子对离子液体迁移的影响则未见报道。

本研究将以离子液体在砂土体系中的动态淋溶实验为基础,运用一维对流弥散方程(CDE)运移模型对数据进行拟合,以获得不同离子液体的吸附穿透曲线(BTCs),进而比较阴/阳离子结构差异对咪唑类离子液体在环境中吸附和迁移行为的影响。此外,本文还进行了不同土柱高度的运移实验,以探究不同运移深度对离子液体运移的影响,同时也可得到更多的观测数据,提升本实验理论预测的准确性。

1 材料与方法

1.1 砂土与离子液体

供试土壤采自上海市杨浦区黄兴公园,为公园绿地表层土(0~15 cm)。实验用砂为河砂,粒径为 1 mm。土壤样品经 105 °C 烘干,研磨,过 1 mm 筛备用。砂与土质量比为 15:1,在此比例下,通过合理调控流速,能够杜绝柱体堵塞现象。样品有机碳(TOC)的测定采用 TC/TN analyzer (TOC-VCPN, Shimadzu, Japan),阳离子交换量(CEC)的测定采用 Gillman 等 1986 年提出的强制交换法^[11]。样品理化性质如表 1 所示。

实验用咪唑离子液体(纯度>98%)购自上海成捷化学有限公司,包括 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐[C₂MIM][PF₆],1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐[C₄MIM][PF₆]和 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐[C₄MIM][BF₄]。这三种化合物拥有不同的阳离子碳链长度以及不同

的阴离子类型,离子液体的阴/阳离子部分结构采用 Chemdraw 软件所绘制,结果如表 2 所示。

表 2 离子液体的结构

Table 2 Developed formula of ionic liquids

名称	分子结构
[C ₂ MIM][PF ₆]	
[C ₄ MIM][PF ₆]	
[C ₄ MIM][BF ₄]	

1.2 静态吸附实验

采用批平衡方法进行静态等温吸附实验。称取砂土混合物(质量比为砂:土=15:1)0.8±0.001 g 于 25 mL 玻璃管瓶中,并分别加入 20 mL 不同浓度(0.3~2.4 mmol·L⁻¹)的离子液体,背景液为 0.005 mol·L⁻¹ 的氯化钙,置于转速为 40 r·min⁻¹ 的转盘上垂直翻转,25±0.1 °C 条件下恒温吸附 24 h。预实验表明上述时间能保证达到吸附平衡。反应后离心分离,取上层清液过 0.22 μm 滤膜,选用高效液相色谱(Agilent 1200 Series HPLC System)测定离子液体的浓度。具体方法为:采用 C18 反相色谱柱(Water C18, 5 mm, 4.6×250 nm; Water, Milford, MA, USA);UV 检测器,检测波长为 218 nm,进样量为 10 μL,流速为 1 mL·min⁻¹,流动相为乙腈和 pH 3.0 的磷酸缓冲盐,流动相体积比为 30/70,出峰时间为 3.2 min。

吸附数据采用 Freundlich 模型进行拟合^[12]:

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (1)$$

式中: C_e 为吸附平衡后水相中离子液体的浓度, mmol·L⁻¹; q_e 为平衡吸附量, mmol·g⁻¹; K 为 Freundlich 常数,代表砂土混合物对离子液体的吸附能力, (mmol·g⁻¹)·(mmol·L⁻¹)⁻ⁿ; n 表示非线性的程度。

K 和 n 的值与吸附剂、吸附质的种类和吸附温度等条件有关^[13]。吸附系数 K_d (L·kg⁻¹)值取 C_e 为 1 mmol·L⁻¹ 时的值。吸附等温线采用 Sigmaplot 12.0 拟合 Freundlich 方程得到。

1.3 柱动态吸附实验

柱实验在 25±0.1 °C 下进行,采用砂土混合物(砂:土为 15:1)填充玻璃管(口径 2.2 cm、高 24 cm)。实验前,土柱经浓度为 0.005 mol·L⁻¹ 的氯化钙背景液浸泡

表 1 砂土部分理化性质

Table 1 Selected properties of sand soil

密度/g·cm ⁻³	孔隙度/%	总有机碳 TOC/%	阳离子交换量 CEC/cmol·kg ⁻¹
1.350	49.057	0.011	8.439

至饱和。柱顶部设置约 200 mL 的球状玻璃容器贮存离子液体,柱底部设置 2 mm 石英砂层以防止砂土流失,柱侧面分别在球体以下深度为 7、11、15、20 cm 的位置开有侧孔,以探究不同高度对离子液体运移的影响。柱下端出口接橡胶软管,由蠕动泵调控流速,泵转速设为 $10 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。流出液采用一次性注射器收集,过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜待测。离子液体溶液的初始浓度(C_0)为 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,流出液中离子液体的检测如上文所述。

柱实验采用五氟苯甲酸(PFBA)作为示踪剂,浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。PFBA 的定量检测采用高效液相色谱仪(Agilent 1200 Series HPLC System),色谱柱为 C18 反相色谱柱(Water C18, 5mm, 4.6×250 nm; Water, Milford, MA, USA),UV 检测器的检测波长为 220 nm,进样量为 $10 \mu\text{L}$,流速为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,流动相为乙腈和 pH 3.0 的磷酸缓冲盐,流动相体积比为 60/40,出峰时间为 4.5 min。

砂土混合物的孔隙度 φ 按以下公式计算:

$$\varphi = 1 - \rho_b / \rho_p \quad (2)$$

式中: ρ_b 为实测的砂土混合物密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; ρ_p 为土粒密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,一般取经验值 $2.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [14]。

在柱实验中,一维对流弥散方程(CDE)是常用溶质运移模型,主要分为两种类型:平衡模型(CDE_{eq})和非平衡模型(CDE_{non-eq})。两种模型表达式如下:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - \mu c + \gamma(x) \quad (3)$$

$$\beta R \frac{\partial c_1}{\partial T} = \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} - \frac{\partial c_1}{\partial z} - \mu c_1 - \omega(c_1 - c_2) + \gamma(x) \quad (4)$$

式中: c 为水相中溶质浓度,下标 1 和 2 分别表示平衡吸附位点和非平衡吸附位点, $\text{M}\cdot\text{L}^{-3}$; D 为水动力弥散系数, $\text{L}^2\cdot\text{T}^{-1}$; v 为孔隙水平均流速, $\text{L}\cdot\text{T}^{-1}$; $\gamma(x)$ 为平衡迁移的产出系数; β 为平衡吸附点分数 f 的函数(随着 f 的增加而增加); μ 为一阶降解系数; ω 为平衡吸附位点与非平衡吸附位点的物质交换系数; $T = vt/L = qt/\theta L$, $z = x/L$, $P_e = vL/D$ 是 Peclet 值; R 为阻滞系数,计算公式如下:

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \quad (\text{其中 } \theta \text{ 为体积水含量}) \quad (5)$$

由于示踪剂 PFBA 以及离子液体具有蒸气压低和难降解等特点[15],且不存在新的产物生成,可忽略方程(3)和(4)中的降解系数 μ 和产出速率 $\gamma(x)$,则方程(3)和(4)可简化为:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (6)$$

$$\beta R \frac{\partial c_1}{\partial T} = \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} - \frac{\partial c_1}{\partial z} - \omega(c_1 - c_2) \quad (7)$$

溶质穿透曲线 BTCs 和运移参数在 CXTFIT2.1 中进行拟合和反演。示踪剂 PFBA 穿透曲线 BTCs 的拟合采用 CDE_{eq} 模型,并通过参数反演得到柱实验基本水力参数:孔径流速 v 和弥散系数 D 。离子液体穿透曲线和溶质运移参数的描述采用 CDE_{non-eq} 模型,从而得到溶质运移关键参数:阻滞系数 R 、物质交换系数 ω 以及非平衡模型参数 β 。

2 结果与分析

2.1 离子液体结构对其砂土吸附行为的影响

[C₂MIM][PF₆]、[C₄MIM][PF₆]和[C₄MIM][BF₄]在砂土混合体系中的静态吸附等温线如图 1 所示,拟合参数如表 3 所示。从表 3 可以看出, r^2 均不小于 0.995 0,因此 Freundlich 吸附等温线对离子液体在砂土上的静态吸附具有较高的拟合度。三种离子液体的 n 值接近且均小于 1,因此砂土对离子液体的吸附属于浓度型吸附[16]。[C₄MIM][BF₄]和[C₄MIM][PF₆]的吸附等温线相互交错, K_d 分别为 7.5 、 $7.7 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$,说明离子液体阴离子的改变(PF₆换成 BF₄)对离子液体静态吸附量的影响不大。而[C₂MIM][PF₆]和[C₄MIM][PF₆]吸附等温线的对比则表明,保持阴离子 PF₆ 不变,阳离子 1 位碳链从乙基变为丁基,离子液体的吸附常数 K_d 从 $4.3 \text{ L}\cdot$

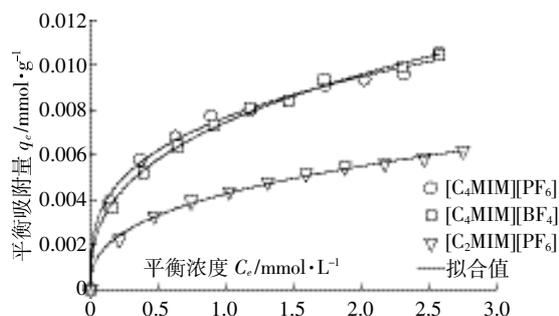


图 1 离子液体吸附实验值(点)和 Freundlich 拟合曲线(线)
Figure 1 Experimental equilibrium data(dots) and Freundlich fits (curves) for the adsorption of ILs

表 3 不同结构离子液体 Freundlich 吸附等温线拟合参数
Table 3 Comparison of the sorption changes of ILs with different anion/cation species

离子液体	$K_f / (\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})^{-n}$	n	r^2	$K_d / \text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$
[C ₄ MIM][BF ₄]	0.0075 ± 0.000006	0.3610 ± 0.0109	0.9977	7.5
[C ₄ MIM][PF ₆]	0.0077 ± 0.000008	0.3053 ± 0.0144	0.9950	7.7
[C ₂ MIM][PF ₆]	0.0043 ± 0.000004	0.3675 ± 0.0115	0.9974	4.3

kg⁻¹ 提高到 7.7 L·kg⁻¹。其主要原因是:随着碳链长度的增加,离子液体的疏水性增加,碳侧链与砂土的亲和力提升,进而导致吸附量增加^[15]。三种离子液体在砂土体系中的整体吸附能力都较低,意味着其在砂土/水介质中容易发生迁移。因此,有必要进行柱穿透实验,以解读离子液体的运移规律。

2.2 PFBA 的柱穿透曲线和运移参数

PFBA 在土柱中的运移穿透曲线(BTCs)如图 2 所示,拟合参数如表 4 所示。从图 2a 可以看出,BTCs 不存在明显的拖尾现象。表 4 中拟合参数也显示,*r*² 为 0.985 1,MSE(均方误差)为 0.003 0。这表明作为示踪剂,PFBA 在运移过程中,受到物理和化学的非平衡影响较小。因此,将 PFBA 用作示踪剂,辅以平衡模型(CDE_{eq})拟合,可以得到较为精确的水动力学参数。值得注意的是,运移距离为 20 cm 和 24 cm 时,运移的拟合值和观察值之间的差异有所增大,其原因可能是:随着运移距离的增加,PFBA 运移受到砂土不均

匀性影响增大。此外,作为示踪剂,PFBA 与砂土相互作用并非完全不存在,因此设阻滞系数 *R* 为 1 是近似处理。经拟合后,得到孔径流速的值为 1.230 cm·min⁻¹,扩散系数 *D* 的值为 0.345 0 cm²·min⁻¹。

2.3 离子液体的柱穿透曲线与运移参数

土柱实验中[C₄MIM][BF₄],[C₄MIM][PF₆]和[C₂MIM][PF₆]三种离子液体穿透曲线见图 2b、图 2c 和图 2d。与 PFBA 穿透曲线相比,离子液体穿透曲线的滞后现象明显,而且存在明显的拖尾现象,其程度随运移深度的增加而增加。这表明离子液体在砂土环境中的运移适用于非平衡模型(CDE_{non-eq}),即在运移过程中受到砂土的吸附作用影响,因而移动性下降。表 4 结果表明,*r*² 值均大于 0.970 0,MSE 值均小于 0.004 4,意味着观察值和模拟值高度吻合,进一步验证了非平衡模型应用于离子液体柱运移的可行性。

由于三种离子液体阴/阳离子的组成存在差异,其柱穿透曲线也存在不同。与[C₂MIM][PF₆]相比,

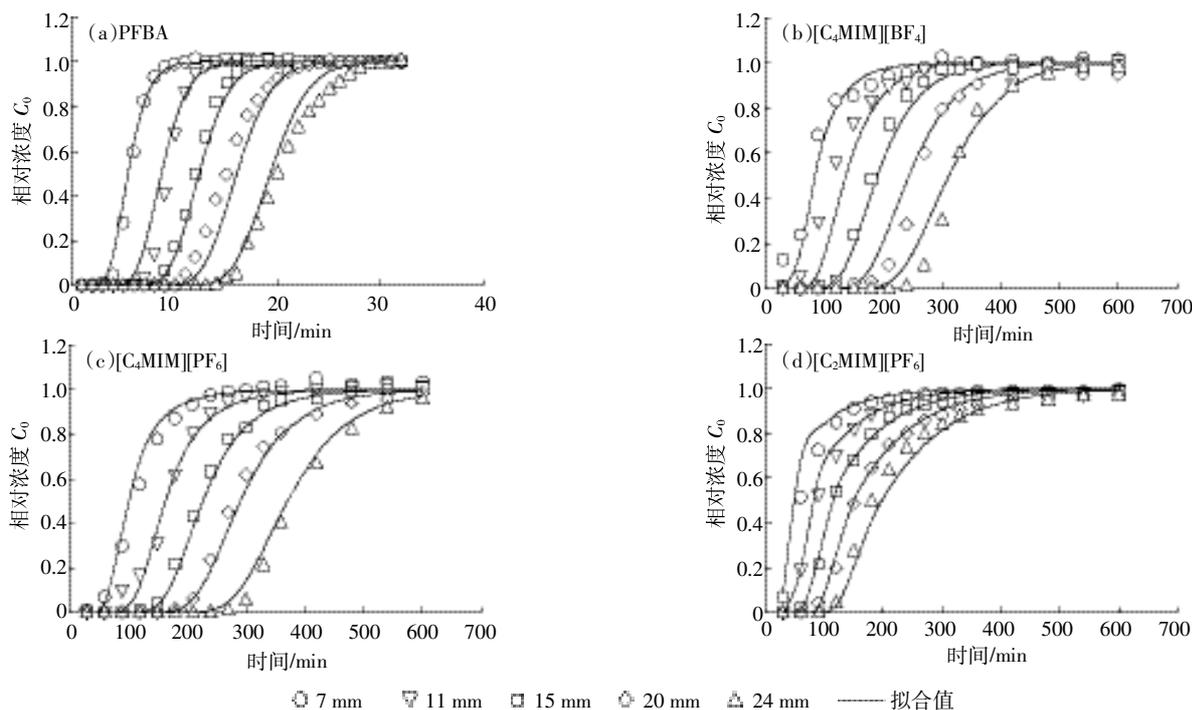


图 2 PFBA 和离子液体穿透曲线观察值和拟合值

Figure 2 The measured and modelled breakthrough curves for transport of PFBA and ILs

表 4 PFBA 与离子液体穿透曲线拟合参数
Table 4 Parameters of PFBA and ILs BTCs fitted

离子液体	SSQ	<i>R</i>	孔径流速 <i>v</i> /cm·min ⁻¹	<i>D</i> /cm ² ·min ⁻¹	β	ω	MSE	<i>r</i> ²
PFBA	0.334 5	1	1.230	0.345 0	—	—	0.003 0	0.985 1
[C ₄ MIM][BF ₄]	0.034 2	16.50	1.230	0.345 0	0.810 0	0.094 0	0.004 4	0.974 7
[C ₄ MIM][PF ₆]	0.109 9	19.80	1.230	0.345 0	0.871 0	0.458 0	0.001 4	0.992 3
[C ₂ MIM][PF ₆]	0.091 1	11.60	1.230	0.345 0	0.669 0	0.056 8	0.000 1	0.990 3

[C₄MIM][PF₆]穿透曲线变得更加平滑,曲线的滞后性和拖尾性更明显,在土柱中的保留时间进一步增加。具体而言,阳离子碳链由乙基变为丁基,阻滞系数 R 值从 11.60 提高到 19.80。这表明碳链增长导致离子液体柱迁移能力的下降,与静态吸附的结论一致。碳链增加,离子液体与砂土间的亲和力增加,从而使其迁移能力下降^[10]。对比不同阴离子基离子液体的柱迁移实验发现,[C₄MIM][PF₆]和[C₄MIM][BF₄]的阻滞系数 R 值分别为 19.80 和 16.60。造成这种差异的原因是 PF₆ 的疏水性高于 BF₄^[9],因而水体中[C₄MIM][PF₆]更容易被砂土吸附,导致其迁移能力减弱。

2.4 运移距离对 PFBA 和离子液体运移行为的影响

从图 2 可以看出,随着运移距离的增加,溶质的流出时间增加。运移增加的影响不仅体现在溶质保留时间的增加,也体现在流出溶质的浓度变化上,即穿透曲线形状的变化。为了定量描述分析运移距离对穿透曲线形状的影响,我们引入了“坡度时间”概念,用 T_s 表示。设定 T_s 等于溶质运移至枯竭浓度($C_0=0.9$)的时间减去溶质运移至穿透点($C_0=0.1$)的时间^[17]。 T_s 与运移距离 S 的关系如图 3 所示,四种溶质的 T_s 随着运移距离的增加而上升,线性拟合度均高于 0.960 0,表明运移深度影响 PFBA 和离子液体运移行为。

3 讨论

在本实验中,离子液体的阳离子碳链从乙基变为丁基,离子液体在砂土表面的吸附系数 K_d 提高约 80%,在砂土中的迁移阻滞系数 R 提升约 71%。该趋势与现有关于离子液体环境吸附行为的研究结论一致:碳链长度增加,离子液体与水分子之间亲和力减弱,而与吸附剂之间的相互作用增强,因此更容易被吸附。Kurnia 等^[18]深入分析离子液体碳链与水分子的相互作用指出,较长碳链拥有更多的正焓值和更少的

分子空间,故难以与极性的水分子相结合,从而使得疏水性增强,溶解度降低。

然而在静态吸附体系中,阴离子对离子液体在砂土中吸附的影响却未存在明显差异。[C₄MIM][BF₄]和[C₄MIM][PF₆]在静态吸附实验中的 K_d 值分别为 7.5、7.7 L·kg⁻¹,差异仅为 2.7%。相比而言,在柱动态迁移实验中,阻滞系数 R 的值从 16.60 提升到 19.80,增幅为 19.3%。阴离子是离子液体的重要组成部分,主要通过亲/疏水性的改变来影响离子液体的环境行为。由文献可知,[C₄MIM][BF₄]和[C₄MIM][PF₆]的 $\lg K_{ow}$ 分别为 -2.40 和 -1.49^[29]。因此,[C₄MIM][PF₆]和砂土具有更强的亲和力。造成[C₄MIM][BF₄]和[C₄MIM][PF₆]疏水性差异的原因在于:PF₆拥有更多的氟离子,可以与水中的氢离子形成较多的氢键。但由于氟离子间的排斥作用以及氢离子间的排斥作用,使得 PF₆的氢键键长较大,导致与水形成氢键的作用力弱于 BF₄^[19-20]。静态吸附和动态迁移实验中,阴离子影响呈现差异的原因可能是:静态吸附实验中,体系存在少量的吸附剂(0.8±0.001 g),砂土对离子液体的整体吸附能力较低;其主要吸附机制为阳离子交换作用,阴离子变化引发的吸附变化差异很小,难以通过等温线的差异来体现。而在柱动态吸附实验中,加载有约 105 g 的土柱,离子液体要在土柱中经历反复的吸附-脱附过程,从而使阴离子之间的差异得以放大,反映到阻滞系数 R 值上,便有了明显的差别^[21]。

研究不同运移深度(7、11、15、20、24 cm)的影响是基于以下考虑:首先,农作物的土壤耕作深度主要集中在 0~30 cm;其次,增加实验观测点可以提高模拟的准确性^[22]。在本研究中,运移深度对溶质穿透曲线的影响主要体现在两个方面。

一是穿透曲线滞后(图 2),即溶质保留时间增加。PFBA 和离子液体穿透曲线,随运移深度增加均出现滞后效应,但滞后程度存在明显差异。PFBA 滞后时间随运移距离的变化率约为 0.72 min·cm⁻¹,该值与柱实验中水流速(1.230 cm·min⁻¹)的倒数 0.81 min·cm⁻¹ 非常接近,说明 PFBA 的穿透曲线的滞后效应主要由对流作用决定。[C₄MIM][PF₆]滞后时间随运移距离的变化率约为 12.93 min·cm⁻¹,该值比 0.81 min·cm⁻¹ 高一个数量级,说明运移深度对离子液体运移保留时间的影响主要是由于砂土吸附作用的存在,即砂土总量的增加为溶质的吸附提供了更多的吸附位点^[23-24]。

二是穿透曲线坡度变缓, T_s 时间增加。PFBA 与砂土的相互作用力较弱,其穿透曲线形状主要受到水

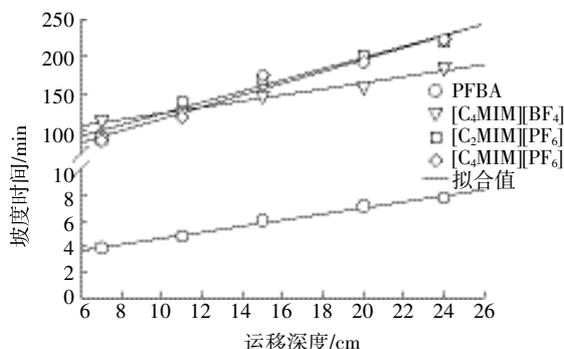


图 3 运移深度与坡度时间的关系

Figure 3 The relationship between T_s versus travel distance

动力弥散作用影响,运移深度从7 cm增加到24 cm,PFBA的 T_s 增量仅为3.91 min。离子液体([C₄MIM][BF₄],[C₂MIM][PF₆]和[C₄MIM][PF₆])运移深度从7 cm增加到24 cm时,其穿透曲线的 T_s 值增量分别为71.0、130.0 min和135.0 min。该现象说明离子液体穿透曲线的形状是水动力弥散作用和砂土吸附作用的结果。造成这种现象的原因还可能有初始浓度效应,即随着深度的增加,深层砂土中(如24 cm)离子液体的浓度是从零开始逐渐增加,而非初始的注入浓度。使深层砂土中固相和液相之间浓度梯度较低,传质阻力较大,达到平衡吸附位点饱和的时间将延长^[21,25]。

4 结论

通过静态和柱动态实验及数值模拟的方法,探究了三种咪唑类离子液体在砂土中的吸附和迁移规律。结果显示,离子液体的吸附与迁移行为主要受到阳离子的影响;阴离子对离子液体的静态吸附行为影响微弱,但对柱动态迁移影响较显著。鉴于本实验砂土样较单一、离子液体种类较少、土柱尺度较小,若要精准预测离子液体在环境中的归趋,还需进一步的系统研究。

参考文献:

- [1] 宋萍,施凯顺,邱宇平. 离子液体的土壤环境行为研究进展[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(增刊2):231-236.
SONG Ping, SHI Kai-shun, QIU Yu-ping. Advance in research of the environmental behaviour of ionic liquids in the soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(Suppl2):231-236.
- [2] Li X, Zhao D, Fei Z, et al. Applications of functionalized ionic liquids[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2006, 49(5):385-401.
- [3] Hajipour A R, Rafiee F. Basic ionic liquids: A short review[J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2009, 6(4):647-678.
- [4] Biczak R, Pawlowska B, Balczewski P, et al. The role of the anion in the toxicity of imidazolium ionic liquids[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 274:181-190.
- [5] Thuy Pham T P, Cho C, Yun Y. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review[J]. *Water Research*, 2010, 44(2):352-372.
- [6] Stepnowski P, Mroziak W, Nischhauser J. Adsorption of Alkylimidazolium and Alkylpyridinium ionic liquids onto natural soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(2):511-516.
- [7] Mroziak W, Kotlowska A, Kamysz W, et al. Sorption of ionic liquids onto soils: Experimental and chemometric studies[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(10):1202-1207.
- [8] Matzke M, Thiele K, Müller A, et al. Sorption and desorption of imidazolium based ionic liquids in different soil types[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(4):568-574.
- [9] Palomar J, Lemus J, Gilarranz M A, et al. Adsorption of ionic liquids from aqueous effluents by activated carbon[J]. *Carbon*, 2009, 47(7):1846-1856.
- [10] Studzińska S, Kowalkowski T, Buszewski B. Study of ionic liquid cations transport in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2/3):1542-1547.
- [11] Gillman G P, Sumpter E A. Modification to the compulsive exchange method for measuring exchange characteristics of soils[J]. *Soil Research*, 1986, 24(1):61-66.
- [12] Lee C M. Environmental Organic Chemistry[M]. 2nd Edition. Washington: Journal of Chemical Education, 2003.
- [13] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 123-124.
Kondo S, Ishikawa T, Abe I. Adsorption science[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 123-124.
- [14] Klute A. Physical and mineralogical methods[M]. American Society of Agronomy: Soil Science Society of America, 1986.
- [15] Jungnickel C, Mroziak W, Markiewicz M, et al. Fate of ionic liquids in soils and sediments[J]. *Current Organic Chemistry*, 2011, 15(12):1928-1945.
- [16] Shi K, Qiu Y, Li B, et al. Effectiveness and potential of straw- and wood-based biochars for adsorption of imidazolium-type ionic liquids[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2016, 130:155-162.
- [17] Ali I. Water treatment by adsorption columns: Evaluation at ground level[J]. *Separation & Purification Reviews*, 2014, 43(3):175-205.
- [18] Kurnia K A, Neves C M S S, Freire M G, et al. Comprehensive study on the impact of the cation alkyl side chain length on the solubility of water in ionic liquids[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 210:264-271.
- [19] 郑晓林. 离子液体与水混合体系的分子动力学模拟研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2013.
ZHENG Xiao-lin. Molecular dynamics simulation of ionic liquid-water mixtures[D]. Shenyang: Liaoning University, 2013.
- [20] Lemus J, Palomar J, Heras F, et al. Developing criteria for the recovery of ionic liquids from aqueous phase by adsorption with activated carbon[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 97:11-19.
- [21] 李静, 张美一, 潘纲, 等. 不同吸附模式对As(V)在TiO₂颗粒上亚稳态吸附的影响[J]. 物理化学学报, 2013, 29(7):1541-1549.
LI Jing, ZHANG Mei-yi, PAN Gang, et al. Influence of adsorption mode on metastable-equilibrium adsorption of As(V) on TiO₂ particles[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, 29(7):1541-1549.
- [22] Jabro J D, Stevens W B, Iversen W M, et al. Tillage depth effects on soil physical properties, sugarbeet yield, and sugarbeet quality[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2010, 41(7):908-916.
- [23] Liu J, Huang X, Liu J, et al. Adsorption of arsenic(V) on bone char: Batch, column and modeling studies[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 72(6):2081-2090.
- [24] Zhi-Ming Q I, Feng S Y, Helmers M J. Modeling cadmium transport in neutral and alkaline soil columns at various depths[J]. *Pedosphere*, 2012, 22(3):273-282.
- [25] 张美一. As(V)在TiO₂表面吸附的初始浓度效应研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2009.
ZHANG Mei-yi. Study on initial concentration effect of arsenate adsorption on TiO₂ surface[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Science, 2009.