

王 腾, 谢 婷, 任 爽, 等. BS/DTAB 复配修饰膨润土的表征及对苯酚、菲的不同吸附模式[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(8): 1716–1723.

WANG Teng, XIE Ting, REN Shuang, et al. Characterization of different adsorption mechanisms of phenol and phenanthrene with BS/DTAB modified bentonite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(8): 1716–1723.

BS/DTAB 复配修饰膨润土的表征及对苯酚、菲的不同吸附模式

王 腾¹, 谢 婷¹, 任 爽¹, 孟昭福^{1,2*}, 田 凯¹, 张 洋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.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:为了探究总修饰比例对复配修饰膨润土表面结构特性及对不同疏水性的有机污染物(苯酚、菲)吸附模式的影响。采用十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)复配十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)修饰膨润土,研究了复配修饰膨润土总碳和总氮含量、比表面(S_{BET})、X射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)和扫描电镜(SEM)的特征,并分析了总修饰比例、表面特性及吸附量三者相关性。结果显示:红外图谱及电镜扫描均证实了DTAB在BS-12两性膨润土表面的修饰;随着总修饰比例的增大,复配修饰膨润土对苯酚及菲的吸附量增大,在总修饰比例超出150%CEC后吸附量开始下降;总碳含量、层间距(d_{001})变化规律与总修饰比例成正比,比表面积变化规律与总修饰比例成反比,且变化幅度均在总修饰比例超出150%CEC后增大。相关性分析结果表明,复配修饰膨润土对苯酚和菲的吸附能力由总碳含量决定,BS/DTAB复配修饰膨润土对苯酚吸附模式为分配吸附,而对菲的吸附模式为分配吸附和表面吸附共存的模式。

关键词:复配修饰;膨润土;苯酚;菲;表面特征

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)08-1716-08 doi:10.11654/jaes.2017-1715

Characterization of different adsorption mechanisms of phenol and phenanthrene with BS/DTAB modified bentonite

WANG Teng¹, XIE Ting¹, REN Shuang¹, MENG Zhao-fu^{1,2*}, TIAN Kai¹, ZHANG Yang¹, LIU Wei^{1,3}, LI Wen-bin⁴

(1.College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2.Key Lab of Nutrition and Agro-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 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 637009, China)

Abstract: This paper investigates the association between the combined modified ratio, surface characteristics, and adsorption of organic pollutants on modified bentonite, modified by amphoteric modifier, dodecyl dimethyl betaine (BS-12), and cationic modifier, Dodecyltrimethylammonium Bromide (DTAB). Total carbon content, specific surface area (S_{BET}), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) were studied to determine the determinants of phenol and phenanthrene adsorption on BS/DTAB combined modified bentonites. Results showed that the DTAB on the surface of BS-12 amphoteric bentonite was confirmed by the FTIR and SEM. With the increase of the total modification ratio (TMR), adsorption of phenol and phenanthrene increased, and the adsorption began to decrease after the TMR exceeded 150% CEC. Change of the total carbon content and layer spacing (d_{001}) of combined modified bentonites were proportional to the TMR, the change of S_{BET} was inversely proportional to the TMR, and the variation range is increased after

收稿日期:2017-12-14 录用日期:2018-02-01

作者简介:王 腾(1990—),男,山西太原人,博士研究生,从事环境污染修复研究。E-mail:540608663@qq.com

*通信作者:孟昭福 E-mail:zfmeng1996@263.net

基金项目:国家自然科学基金项目(41271244);陕西省重点研发计划(2017SF-385)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41271244); Key Research-development Project in Shaanxi Province(2017SF-385)

the TMR exceeded 150% CEC. Results of correlation analysis showed that the adsorption of phenol and phenanthrene to the bentonite was determined by the total carbon content, the sorption of phenol on the bentonite were of the mode of partitioning, while the sorption of phenanthrene of the mode of partitioning and surface adsorption.

Keywords: combined modified; bentonite; phenol; phenanthrene; surface characteristics

随着我国工业与能源产业的迅速发展,土壤有机污染(酚类、PAHs)问题日益严重^[1-2]。由于天然土壤对有机污染物固持能力较弱^[3-5],有机污染物易随水分扩散或向地下迁移^[6-7],导致污染范围扩大,造成地下水污染,对人类生命健康造成危害^[8]。

膨润土作为一种良好的吸附材料,具有比表面积大、成本低、易获取等优势^[9-10]。近年来,通过有机改性提升吸附材料吸附效率已经成为环境科学与工程领域关注的焦点之一。已有研究证实采用两性表面修饰剂修饰膨润土,可有效地提升膨润土对苯酚^[11-12]、苯胺^[13-14]等有机污染物和铬^[15-16]、镉^[17-19]等重金属污染物的吸附能力,两性修饰膨润土在处理有机-无机混合污染体系时可表现出良好的泛吸附能力^[20],但对有机污染物的吸附能力弱于阳离子有机修饰土。为了进一步提升两性修饰膨润土对有机污染物的吸附能力,研究者采用阳离子型表面修饰剂复配修饰两性修饰膨润土^[21],李彬等^[22]采用CTMAB(十六烷基三甲基溴化铵)复配修饰BS-12(十二烷基二甲基甜菜碱)两性修饰膨润土,证实BS/CTMAB复配修饰膨润土对苯酚吸附量为两性修饰膨润土的9.47倍。

本课题组已发表相关文章,通过对比苯酚和菲在复配修饰膨润土上吸附的表观热力学及温度效应,得出复配修饰膨润土对两种污染物吸附模式存在差异^[23],而复配修饰膨润土对有机污染物的吸附特性与其表面结构密切相关,Zhu等^[24]研究证实,随着改性膨润土表面CTMAB填充密度的增加,其对有机污染物的亲和力增强,郑玉婴等^[25]研究表明,长碳链型表面活性剂通过插层,改变膨润土层间距,可提升膨润土与有机相的相容性,Wang等^[26]采用两种季铵盐TMA(四甲基氯化铵)及HDTMA(三甲基溴化铵)修饰蒙脱土,通过X射线衍射、红外光谱等证实改性蒙脱

土表面特性影响了其对酸性染料的吸附特性。

有机修饰膨润土对有机污染物具有分配吸附、表面吸附、静电引力等多种吸附机制,有机污染物的疏水性不同,其在同一种有机修饰膨润土表面的吸附机制必然有所差异,进而影响有机修饰膨润土对它们的吸附能力。因此研究两性及其复配修饰膨润土的表面结构特征与对不同疏水性有机污染物吸附能力之间的内在联系,对于从微观机制上揭示吸附机制差异,对于两性复配修饰土在有机污染物吸附的应用上具有实际意义。

本文以两性表面活性剂十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12,以下统一简写为BS)改性膨润土为基础,复配修饰阳离子型表面修饰剂十二烷基三甲基溴化铵(DTAB),并对不同修饰比例的复配修饰膨润土进行表征,研究了总修饰比例对复配修饰膨润土表面结构特性及对不同疏水性的有机污染物(苯酚、菲)吸附的影响,目的在于探究两性复配修饰膨润土对不同疏水性有机污染物吸附模式的决定因素。

1 材料与方法

1.1 供试材料

实验采用膨润土为钠基膨润土,购于信阳同创膨润土公司,原土使用水洗法提纯,提纯后CEC=1 003.3 mmol·kg⁻¹,TOC=4.98 g·kg⁻¹。

供试表面修饰剂及有机污染物基本性质见表1。

1.2 阳离子两性复配修饰膨润土的制备

BS两性修饰膨润土及BS/DTAB复配修饰膨润土均采用湿法制备^[23]:称取一定质量膨润土(BS两性修饰膨润土),按水土比10:1加入配制好的BS(DTAB)溶液,40℃恒温水浴振荡6 h,离心分离,弃去上清液,以去离子水洗涤3遍后60℃烘干;烘干后研磨过60目

表1 供试材料基本性质
Table 1 The basic properties of the materials

供试材料	BS-12	DTAB	苯酚	菲
分子式	C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	C ₁₅ H ₃₄ N·Br	C ₆ H ₅ OH	C ₁₄ H ₁₀
纯度	AR	AR	AR	AR
分子量	271.43	308.34	94.11	178.23
生产厂商	天津兴光助剂厂	天津市致远化学试剂有限公司	西陇化工股份有限公司	Aladdin Chemistry

筛,备用。以修饰比例+修饰剂的方式表示,例如100BS是指修饰比例为100%CEC,表面修饰剂为BS,而50BS+50DTAB是指BS和DTAB均按照膨润土CEC以50%比例进行复配修饰。

BS(DTAB)用量通过式(1)计算:

$$W=m \times \text{CEC} \times M \times 10^{-6} \times R/b \quad (1)$$

式中: W 为修饰剂质量,g; m 为膨润土质量,g;CEC为修饰膨润土样的阳离子交换量, $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$; M 为修饰剂的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为修饰比例; b 为修饰剂产品质量分数。

1.3 实验设计

污染物浓度梯度均设为9个浓度,其中苯酚浓度梯度设置为5、10、20、50、100、200、300、400、500 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,菲浓度梯度设置为0、1、2、5、10、15、20、25、30 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (以25%二甲基亚砷水溶液作为溶剂),控制温度为25℃,pH值为7,溶液均含浓度为0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸钾作为背景离子。

1.4 实验方法

1.4.1 测定方法

吸附实验均采用批处理法进行^[23],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分光光度计于251 nm(全波长扫描证明该波长下脱附的BS、DTAB及溶液中的二甲基亚砷对菲的影响可忽略^[21])下测定。

总碳氮含量采用美国LECO CS-344碳硫测定仪测定。

比表面积采用V-Sorb2800P比表面积及孔径分析仪,多点BET方法测定。

XRD分析采用日本理学D/max 2500型X射线衍射仪测定,2 θ 测量范围:5°~40°。根据入射光波长 λ 和衍射角 θ 可以计算实验各土层间距,参照Bragg公

式: $2d\sin\theta=\lambda$ 。

FT-IR分析采用Nicolet5DX型傅里叶变换红外光谱仪,实验用KBr(AR)购自北京化学试剂公司。

SEM采用日本日立公司S-4800型扫描式电子显微镜进行样品形貌分析。

1.4.2 数据处理方法

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 结果与讨论

2.1 修饰比例对膨润土吸附苯酚及菲的影响

复配修饰膨润土吸附苯酚和菲的等温吸附线见图1。吸附苯酚的等温吸附线为线性,表明复配修饰膨润土对苯酚的吸附模式以分配吸附为主,而吸附菲的等温吸附线为非线性,表明复配修饰膨润土对菲的吸附模式以表面吸附为主。采用Langmuir及Freundlich模型对复配修饰膨润土吸附苯酚及菲的等温吸附线进行拟合,通过相关系数比较,决定采用Freundlich模型对不同修饰比例膨润土吸附苯酚及菲的等温线进行拟合,拟合结果见表2,相关系数在 $P=0.01$ 水平上均显著相关。由表2中复配修饰膨润土对苯酚、菲吸附的拟合参数可以看出,BS/DTAB复配修饰条件下,与吸附容量有关的 k 值,与图1中苯酚、菲平衡吸附量变化规律一致,证实了拟合结果的合理性。

将复配修饰膨润土中BS与DTAB修饰比例之和定义为总修饰比例^[23]。如图1所示,在50%~250%CEC总修饰比例范围内,复配修饰膨润土对苯酚、菲的吸附分别表现为100BS+150DTAB>50BS+100DTAB≈50BS+150DTAB>50BS+50DTAB>50BS+25DTAB>50BS及50BS+100DTAB>50BS+50DTAB≈50BS+150DTAB≈50BS+25DTAB≈100BS+150DTAB>50BS,可见采用DTAB复配修饰BS两性膨润土,在一

表2 Freundlich模型拟合参数
Table 2 Fitting parameters of Freundlich model

土样	Freundlich模型拟合参数					
	苯酚			菲		
	r	k	n	r	k	n
50BS	0.977 1**	17.18	0.67	0.963 4**	42.43	1.67
50BS+25DTAB	0.998 0**	40.42	0.88	0.987 7**	29.95	2.50
50BS+50DTAB	0.991 5**	68.00	0.96	0.985 6**	42.04	2.00
50BS+100DTAB	0.999 1**	112.76	1.03	0.980 1**	54.75	1.92
50BS+150DTAB	0.996 6**	112.76	1.04	0.976 1**	38.98	2.04
100BS+150DTAB	0.999 7**	110.55	0.88	0.973 8**	31.59	2.44

定修饰比例范围内可提升复配修饰膨润土对苯酚及菲的吸附能力,随着膨润土表面总修饰比例的增大,复配修饰膨润土对苯酚及菲的吸附量逐渐增大,但吸附量均在总修饰比例超出150%CEC后开始下降。

2.2 BS/DTAB两性复配修饰膨润土的红外光谱

图2为复配修饰膨润土红外图谱,DTAB标准红外图谱在2918 cm⁻¹、2851 cm⁻¹及1481 cm⁻¹处出现特征峰,由图中可以看出,50BS在复配修饰DTAB后,2926 cm⁻¹及2854 cm⁻¹处的长碳链C-H伸缩振动峰偏移到2922 cm⁻¹及2852 cm⁻¹处,并在1465 cm⁻¹处出现了-CH₂剪式振动峰,随着DTAB修饰比例的增大,逐渐向1481 cm⁻¹处移动。与50BS红外图谱相比,复配修饰土样红外图谱的变化证实了DTAB已修饰到表面。

2.3 BS/DTAB两性复配修饰膨润土的XRD分析

图3为复配修饰膨润土XRD图谱,通过Bragg方程计算得到的层间距d₀₀₁见表3。由图3可以看出,在BS两性修饰基础上,随着DTAB修饰比例的增大,复配修饰膨润土的衍射峰向小角度移动,层间距增大,

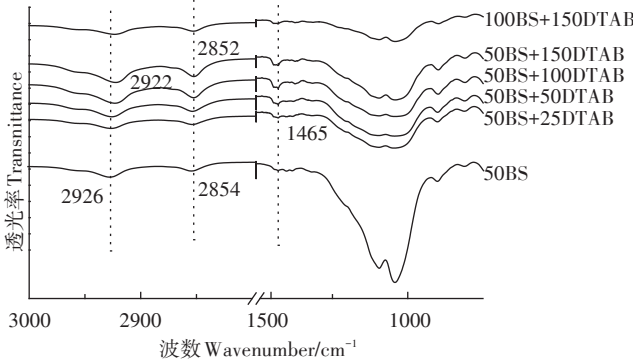
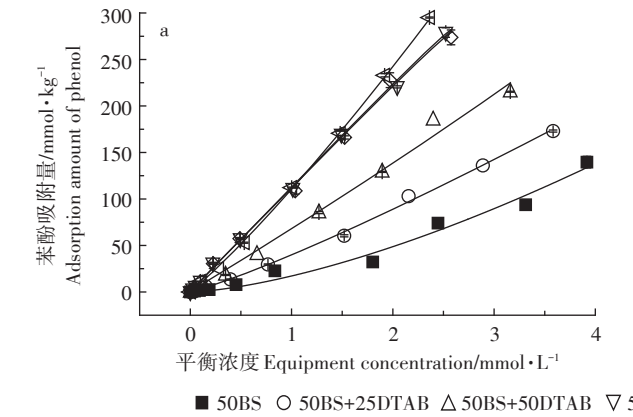


图2 复配修饰膨润土FT-IR红外图谱
Figure 2 FT-IR spectra of the bentonites



在表面总修饰比例超出150%CEC后,XRD图谱均出现两个衍射峰。由表3可知,在50BS基础上复配修饰DTAB后,随着总修饰比例的增大,晶面衍射角(*d*₀₀₁)向小角度移动。根据Bragg方程计算可得*d*₀₀₁晶面间距由1.85 nm增加到3.29 nm,而两个晶片实际层间距(*d*(*d*=*d*₀₀₁-0.96,0.96 nm为每片晶片的厚度^{[27])}由0.89 nm增加到2.33 nm,增幅为1.44 nm。

由Tanford^[28]公式:

$$l_c(\text{nm})=0.15+0.126\ 5n \tag{2}$$

式中,*n*为烷烃链的碳原子数,计算得到完全伸直的十二烷烃链长*l*_c为1.668 nm,再加上DTAB离子头基

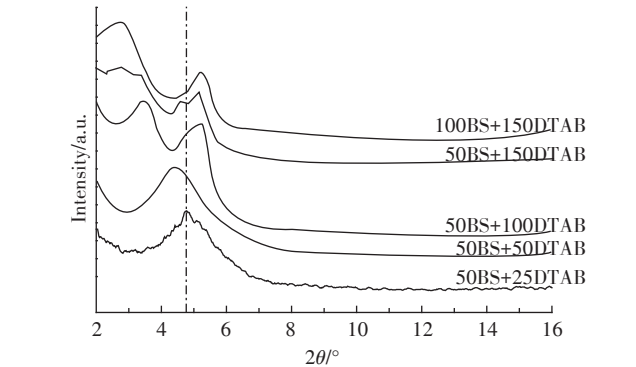


图3 复配修饰膨润土XRD图谱
Figure 3 XRD patterns of the bentonites

表3 复配修饰膨润土实际层间距及晶层夹角			
Table 3 The actual layer spacing and crystal layer angle			
处理	<i>d</i> ₀₀₁ /nm	实际层间距 <i>d</i> /nm	晶层间夹角 <i>θ</i> / (°)
50BS+25DTAB	1.85	0.89	28.45
50BS+50DTAB	2.00	1.04	33.83
50BS+100DTAB	2.51	1.55	56.07
50BS+150DTAB	3.15	2.19	—
100BS+150DTAB	3.29	2.33	—

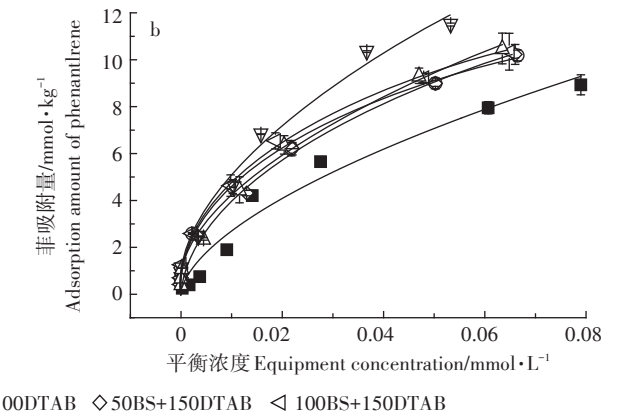


图1 修饰比例对复配修饰膨润土吸附苯酚(a)及菲(b)的影响
Figure 1 Effect of modification ratio on adsorption of phenol(a) and phenanthrene(b) by BS/DTAB combined modified bentonite

长度 0.2~0.3 nm, 得到 DTAB 总长度约为 1.918 nm。根据陈德芳等^[29]得出的计算表面活性剂在蒙脱土晶片层间排列取向公式:

$$d_{001}=l_c \sin\theta+0.96 \quad (3)$$

可得, 随着总修饰比例的增大, 复配修饰膨润土层间表面活性剂 DTAB 排列方式由平躺型向斜立型转变。在低修饰比例(<75% CEC)条件下, 表面活性剂以直链形式平躺排列插入膨润土层间, 造成层间距增大, 随着总修饰比例的提升(75%~100%CEC), DTAB 以直链形式半倾斜排列插入膨润土层间, 当总修饰比例超出 150%CEC, DTAB 在膨润土层间开始出现倾斜排列, 此时 XRD 图谱出现双峰, 通过 Bragg 方程计算得到两个层间距 d 值, 分别为 50BS+100DTAB (1.70 nm, 2.51 nm)、50BS+150DTAB (1.71 nm, 3.51 nm)、100BS+150DTAB (1.68 nm, 3.29 nm), 对比发现, 较大 d 值约为较小 d 值的两倍, 可能是由于当修饰比例超出 150%CEC 后, DTAB 开始以倾斜排列方式插层进入土样层间, 而已插入层间的 DTAB 通过疏水碳链继续与后续 DTAB 相结合, 在层间形成双层由 DTAB 组成的有机相, 造成复配修饰膨润土层间距大幅增加。因此随着总修饰比例的提升, XRD 图谱出现双峰结构, 是由于 DTAB 在复配修饰膨润土层间不同的排列方式所造成。

2.4 BS/DTAB 两性复配修饰膨润土总碳含量及比表面积

由表 4 中复配修饰膨润土总碳含量、总氮含量及比表面积(S_{BET})结果可知, 随着复配修饰膨润土表面总修饰比例的增大(75%~250%CEC), 总碳及总氮含量逐渐增大, 比表面积减小。结合 XRD 衍射结果, 当复配修饰膨润土总修饰比例小于 150%CEC 时, DTAB 进入膨润土层间, 导致层间距增大, 同时修饰剂占据了膨润土层间内表面积, 导致比表面积减小; 随着复配修饰膨润土表面总修饰超出 150% CEC, 总碳氮含量、层间距及比表面积变化幅度增大, 这是由于当总修饰比例超出 150%CEC 后, DTAB 在复配修饰膨润土表面和层间开始出现疏水结合, 由层间插层向外表面吸附转变^[32], 表面有机相覆盖程度增大, 导致比表面积减小。这与前人对 BS 与 CTMAB 复配修饰膨润土的研究结果相似^[30-33]。

2.5 BS/DTAB 两性复配修饰膨润土电镜扫描结果

通过对比图 4 中复配修饰膨润土 SEM 特征可以看出, 50BS+25DTAB 表面为疏松的片层结构(图 5), 凹凸不平较为粗糙, 随着 DTAB 修饰比例的增大,

表 4 复配修饰膨润土的总碳、总氮及比表面积

Table 4 Total carbon, total nitrogen and S_{BET} of the bentonites

处理	总碳含量/%	总氮含量/%	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
50BS+25DTAB	12.77	0.95	25.01
50BS+50DTAB	14.22	1.07	18.94
50BS+100DTAB	20.53	1.61	1.88
50BS+150DTAB	21.12	1.66	1.22
100BS+150DTAB	23.12	1.81	0.17

50BS+150DTAB 表面紧实程度增大, 较 50BS+25DTAB 表面更为光滑, 100BS+150DTAB 表面填充度更高, 片层结构不明显, 表面光滑, 这与前文总碳氮含量及比表面积变化规律相吻合。对比各修饰比例 SEM 图可以看出, 在总修饰比例超出 150%CEC 后, 复配修饰膨润土表面有机相包裹程度增大, 层状结构不明显, 表面更加紧实光滑, 与前文 XRD 衍射结果相吻合, 证实 BS/DTAB 复配修饰膨润土在总修饰比例超出 150%CEC 后, 土样表面出现有机相的外部修饰。这与前人对 CTMAB 的研究结果相似^[34]。

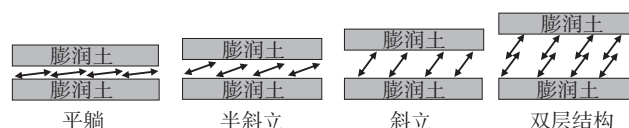


图 4 表面修饰剂在复配修饰膨润土层间排列方式

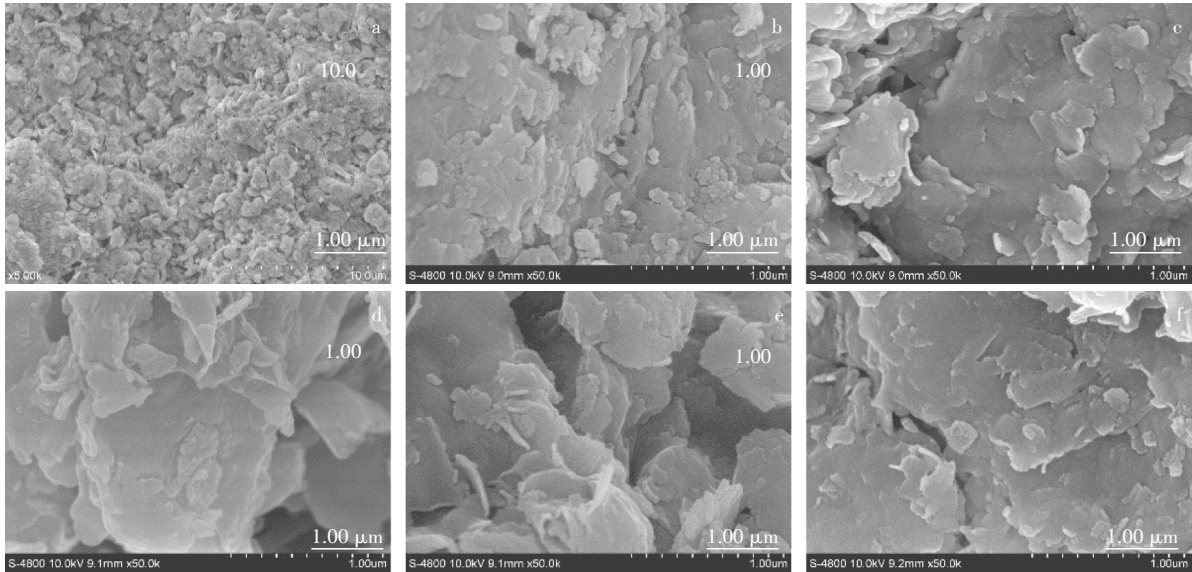
Figure 4 Arrangement of modifiers in the bentonites

2.6 BS/DTAB 复配修饰膨润土总修饰比例、表征及吸附量相关性分析

表 5 为复配修饰膨润土对苯酚及菲吸附量、总修饰比例、总碳氮含量、比表面积及层间距的相关性分析结果。结果显示, 苯酚吸附量与总修饰比例及层间距呈显著正相关, 与总碳、总氮含量呈极显著正相关, 与比表面积呈显著负相关, 与菲吸附量相关性未达显著水平; 菲吸附量与总修饰比例、比表面积、层间距及总碳含量相关性未达显著水平。

从分子结构上看, BS 具有一个 C_{12} 的烷基疏水碳链及 2 个分别带正、负电荷的亲水基团, DTAB 具有一个 C_{12} 的烷基疏水碳链及一个带正电的亲水基团, 通过计算可得, BS 与 DTAB 疏水碳链 $\lg P$ (正辛醇/水分配系数对数值) 值分别为 1.33 ± 0.24 与 0.67 ± 0.23 ^[35], 而苯酚与菲的 $\lg P$ 值分别为 1.46 与 4.5, 可见苯酚与土样表面由 BS 与 DTAB 形成的有机相 $\lg P$ 值更接近, 亲和力更强。

对于疏水性较弱的苯酚, 复配修饰膨润土对苯酚的吸附量与总碳含量相关性达极显著水平, 根据前文



50BS(a)、50BS+25DTAB(b)、50BS+50DTAB(c)、50BS+100DTAB(d)、50BS+150DTAB(e)、100BS+150DTAB(f)

图5 复配修饰膨润土SEM特征
Figure 5 SEM images of the bentonites

表5 复配修饰膨润土总修饰比例、碳氮含量及吸附量的相关性分析

Table 5 Correlation analysis of the TMR ,total carbon and nitrogen content and adsorption of the bentonites

	苯酚吸附量	菲吸附量	总修饰比例	总碳含量	总氮含量	比表面积	层间距
苯酚吸附量	1						
菲吸附量	0.369	1					
总修饰比例	0.904*	-0.036	1				
总碳含量	0.979**	0.254	0.949*	1			
总氮含量	0.979**	0.262	0.944*	1.000**	1		
比表面积	-0.987**	-0.353	-0.894*	-0.985**	-0.988**	1	
层间距	0.893*	-0.062	0.984**	0.947*	0.945*	0.909*	1

注:*表示相关性在0.05水平显著,**表示相关性在0.01水平显著。
Note:* indicates that the correlation coefficient is significant at $P=0.05$ level,** indicates that the correlation coefficient is significant at $P=0.01$ level.

对总碳含量的分析,总碳含量表征了复配修饰膨润土总修饰比例的大小,总修饰比例越大,复配修饰膨润土层间和表面的修饰剂数量越多,有机相的插层及表面包裹现象越显著,造成层间距增大,比表面积减小。由图1可知,复配修饰膨润土通过分配作用吸附苯酚,层间及表面有机相的增多,促进了苯酚的分配吸附,且随着复配修饰比例的增大,复配修饰膨润土对苯酚吸附量逐渐增大,当总修饰比例超出150%CEC后,复配修饰膨润土表面有机相饱和,对苯酚的吸附量减小。因此,BS/DTAB复配修饰膨润土中总碳的含量决定了复配修饰膨润土对苯酚的吸附能力。

对于疏水性更强的菲,复配修饰膨润土对菲的吸附量与总碳氮含量正相关但未达到显著水平,与比表面积、层间距呈负相关,但未达到显著水平。由图1

可知,复配修饰膨润土对菲的等温吸附线为非线性,是表面吸附和分配吸附共存所造成的^[36],而有机相含量是主要影响因素,随着总修饰比例的增大,复配修饰膨润土层间及表面有机相增多,比表面积减小,由于疏水性的差异,菲与土样表面有机相亲和力降低,随着复配修饰膨润土表面有机相覆盖程度逐渐增大,菲逐渐吸附在有机相表面,有机相表面对菲的吸附点位随着修饰比例增大而增多,与苯酚单一的分配作用不同,此时复配修饰膨润土对菲的吸附是多种吸附模式共同作用的结果。

综上所述,BS/DTAB复配修饰膨润土吸附苯酚及菲的决定因素为总碳含量,随着DTAB复配修饰比例的增大,复配修饰膨润土总碳含量增大,苯酚及菲吸附量上升;而苯酚与菲吸附模式的决定因素,则是复

配修饰膨润土表面有机相 $\lg P$ 值, 结合图 1 等温吸附线拟合结果, 当有机污染物与复配修饰膨润土表面有机相 $\lg P$ 值相近时, 吸附亲和力强, 等温吸附线为线性形式(图 1a), 吸附模式为“无限”型分配吸附, 而有机污染物与表面有机相 $\lg P$ 值相差较大时, 有机污染物在复配修饰膨润土表面有机相中溶解度有限, 等温吸附线为 L 型曲线形式(图 1b)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, 有机改性膨润土对有机污染物的吸附能力主要受有机碳含量的影响, 而改性膨润土表面有机相和污染物之间“相溶性”的差异则会影响改性膨润土对有机污染物的吸附模式。

3 结论

(1) 随着复配修饰膨润土总修饰比例的增大, 供试土样对苯酚及菲的吸附量增大, 对苯酚及菲的吸附模式分别为分配吸附和表面吸附, 苯酚及菲吸附量均在总修饰比例超出 150%CEC 后开始下降。

(2) 复配修饰膨润土总碳、总氮含量、层间距(d_{001})随总修饰比例增大而增大, 比表面积随总修饰比例增大而减小, 且变化幅度均在总修饰比例超出 150% CEC 后增大。

(3) 复配修饰膨润土的红外图谱及电镜扫描均证实了 DTAB 在 BS 两性膨润土表面的修饰。

(4) 相关性分析结果表明, 总碳含量决定了复配修饰膨润土对有机污染物的吸附能力, 而表面有机相与污染物之间疏水性差异造成了苯酚与菲不同的吸附模式, 苯酚为“无限”型的分配吸附模式, 而对疏水性较强的菲, 则是“有限”型的分配与表面吸附共存模式。

参考文献:

- [1] Li H, Yu X, Zhang W, et al. Risk assessment of groundwater organic pollution using hazard, intrinsic vulnerability, and groundwater value, Suzhou City in China[J]. *Exposure & Health*, 2017(4): 1-17.
- [2] Zhang X, Xue Z, Hong L, et al. Ambient volatile organic compounds pollution in China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 55(5): 69-75.
- [3] 周际海, 袁颖红, 朱志保, 等. 土壤有机污染物生物修复技术研究进展[J]. *生态环境学报*, 2015, 24(2): 343-351.
ZHOU Ji-hai, YUAN Ying-hong, ZHU Zhi-bao, et al. A review on bio-remediation technologies of organic pollutants contaminated soil[J]. *Ecology and Environmental Science*, 2015, 24(2): 343-351.
- [4] 朱利中. 土壤及地下水有机污染的化学与生物修复[J]. *环境工程学报*, 1999(2): 65-71.
ZHU Li-zhong. Remediation of organic contaminated soil and groundwater[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 1999(2): 65-71.
- [5] 苏 艳. 环境有机污染物检测技术及应用[J]. *低碳世界*, 2015, 85(24): 12-13.
SU Yan. Environmental organic pollutants detection technology and application[J]. *Low Carbon World*, 2015, 85(24): 12-13.
- [6] 程和发, 胡二丹, 韦昌富. 矿物微孔对有机污染物吸附的机理和影响因素[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2015, 34(2): 250-256.
CHENG He-fa, HU Er-dan, WEI Chang-fu. Sorption of organic contaminants in mineral micropores: Mechanism and major controlling factors[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2015, 34(2): 250-256.
- [7] 狄 鑫, 孟昭福, 杨淑英, 等. 改性壤土对土壤有机污染物苯酚运移的阻滞模拟[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(11): 249-255.
DI Xin, MENG Zhao-fu, YANG Shu-ying, et al. Soil organic polluted matter phenol migration characteristics in modified loessial soil[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, 31(11): 249-255.
- [8] 麦碧娴, 林 峥, 张 干, 等. 珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究-多环芳烃和有机氯农药的分布及特征[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(2): 192-197.
MAI Bi-xian, LIN Zheng, ZHANG Gan, et al. Organic contaminants in surface sediments from rivers of the Pearl River Delta and Estuary-The distributions and characteristics of PAHs and organochlorine pesticides [J]. *Acta Science Circumstantiae*, 2000, 20(2): 192-197.
- [9] Dutta A, Singh N. Surfactant-modified bentonite clays: Preparation, characterization, and atrazine removal[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(5): 3876-3885.
- [10] 崔学奇, 吕宪俊, 周国华. 膨润土的性能及其应用[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2000(2): 6-9.
CUI Xue-qi, LÜ Xian-jun, ZHOU Guo-hua. Bentonite performance and its application[J]. *China Nonmetallic Minerals Industry*, 2000(2): 6-9.
- [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[J]. *环境科学*, 2012, 33(5): 1632-1638.
LI Ting, MENG Zhao-fu, ZHANG Bin. Adsorption of amphoteric modified bentonites to phenol and its thermodynamics[J]. *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的表征及其对苯酚的吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(1): 108-115.
REN Shuang, MENG Zhao-fu, LIU Wei, et al. Characterization and adsorption performance of phenol on amphoteric modified magnetic bentonites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(1): 108-115.
- [13] 孟昭福, 李荣华, 张一平, 等. 有机修饰壤土对苯胺的吸附[J]. *土壤通报*, 2008, 39(1): 143-149.
MENG Zhao-fu, LI Rong-hua, ZHANG Yi-ping, et al. Adsorption of aniline on an organic modified Lou soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(1): 143-149.
- [14] 史兵方, 左卫元, 仝海娟. 改性膨润土对水体中多环芳烃的吸附[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(4): 1680-1686.

- SHI Bing-fang, ZUO Wei-yuan, TONG Hai-juan. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions using modified bentonite[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(4):1680-1686.
- [15] 孟昭福, 李 婷, 杨淑英, 等. BS-18两性修饰膨润土对Cd(II)的吸附[J]. *土壤学报*, 2013, 50(6):1236-1240.
- MENG Zhao-fu, LI Ting, YANG Shu-ying, et al. Cd(II) adsorption of BS-12 modified bentonite[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(6):1236-1240.
- [16] 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[J]. *土壤学报*, 2016, 53(2):543-551.
- YU Lu, MENG Zhao-fu, LI Wen-bin, et al. Mechanism of CTMAB modifying BS-12 modified bentonite[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2016, 53(2):543-551.
- [17] 谢 婷, 李文斌, 孟昭福, 等. BS-12+DTAB复配修饰膨润土吸附Cr(VI)和Cd²⁺的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(9):1778-1786.
- XIE Ting, LI Wen-bin, MENG Zhao-fu, et al. Studies on Cr(VI) and Cd²⁺ adsorption onto bentonite modified by a BS-12+DTAB complex[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9):1778-1786.
- [18] 邵 红, 刘相龙, 李云蛟, 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[J]. *水处理技术*, 2015, 41(1):29-34.
- SHAO Hong, LIU Xiang-long, LI Yun-jiao, et al. Preparation of anion-cationic composite modified bentonite and its adsorption of dye wastewater[J]. *Technology of Water Treatment*, 2015, 41(1):29-34.
- [19] 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[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2014.
- WANG Jian-tao. Adsorption characteristics of Cd(II), Cr(VI) and phenol on complex modified bentonites with BS-12 and SDS[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2014.
- [20] 张 斌, 孟昭福, 李 婷, 等. 两性修饰膨润土对苯酚吸附的动力学研究[J]. *干旱地区农业研究*, 2012, 30(3):200-204.
- ZHANG Bin, MENG Zhao-fu, LI Ting, et al. Adsorption kinetics of phenol on bentonite modified with BS-18[J]. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 2012, 30(3):200-204.
- [21] 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[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(9):1722-1729.
- LI Wen-bin, YANG Shu-ying, MENG Zhao-fu, et al. Secondary modification mechanisms of BS-12 modified bentonite with DTAB and phenanthrene adsorption by combinedly modified bentonite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(9):1722-1729.
- [22] 李 彬, 孟昭福, 王建涛, 等. BS-CTMAB复配修饰膨润土对苯酚的吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(6):1131-1138.
- LI Bin, MENG Zhao-fu, WANG Jian-tao, et al. Adsorption of phenol on amphoteric-cationic modified bentonites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(6):1131-1138.
- [23] 王 腾, 孟昭福, 任 爽, 等. 苯酚、菲在BS-12/DTAB复配修饰膨润土上吸附的差异[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(10):3951-3958.
- WANG Teng, MENG Zhao-fu, REN Shuang, et al. Difference between phenol and phenanthrene adsorption on BS-12/DTAB combined modified bentonite[J]. *Acta Science Circumstantiae*, 2017, 37(10):3951-3958.
- [24] Zhu R, Zhu L, Xu L. Sorption characteristics of CTMA-bentonite complexes as controlled by surfactant packing density[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2007, 294(1/2/3):221-227.
- [25] 郑玉婴, 王灿耀, 傅明连. 膨润土有机改性的FTIR和XRD研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(11):1813-1816.
- ZHENG Yu-ying, WANG Can-yao, FU Ming-lian. Research of FTIR and XRD study on the organic modification of bentonites[J]. 2005, 25(11):1813-1816.
- [26] Wang C C, Juang L C, Lee C K, et al. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2004, 280(1):27-35.
- [27] Jordan J W. Organophilic bentonites. I. swelling in organic liquids[J]. *Journal of Physical & Colloid Chemistry*, 1949, 53(2):294-306.
- [28] Tanford C. The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes[M]. Wiley, 1973.
- [29] 陈德芳, 王 重. 有机膨润土的性能与结构关系的研究[J]. *西安交通大学学报*, 2000, 34(8):92-95.
- CHEN De-fang, WANG Zhong. Relation between properties and structures for organobentonites[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2000, 34(8):92-95.
- [30] 蒋 敏, 刘学民, 张 颖. 三聚阳离子表面活性剂改性蒙脱土的制备与表征[J]. *应用化工*, 2009, 38(8):1184-1186.
- JIANG Min, LIU Xue-min, ZHANG Ying. Study on preparation and characterization of montmorillonite modified with cationic trimeric surfactant[J]. *Applied Chemical Industry*, 2009, 38(8):1184-1186.
- [31] Zhang H, Li Z, Wu B, et al. Study on characterizations of CTMAB-modified marine clay sediments and its adsorption of organic pollutants[C]. International Conference on Asian-European Environmental Technology and Knowledge Transfer, 2008:4526-4539.
- [32] Zhu R L, Zhu L Z, Zhu J X. Simultaneous sorption of aqueous phenanthrene and phosphate onto bentonites modified with AlCl₃ and CTMAB[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2007, 1(1):79-82.
- [33] 赵 斌, 王宜鑫, 赵海涛, 等. CTMAB-膨润土对苯酚等污染物的吸附特征研究[J]. *工业用水与废水*, 2007, 38(4):35-38.
- ZHAO Bin, WANG Yi-xin, ZHAO Hai-tao, et al. Adsorption characteristics of phenol and some other pollutants by CTMAB-bentonite[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2007, 38(4):35-38.
- [34] 姚 微, 王红宁, 王建伍, 等. 十六烷基三甲基溴化铵插层 α -磷酸锆复合物的合成、表征及其对酚的吸附机理[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(7):1763-1771.
- YAO Wei, WANG Hong-ning, WANG Jian-wu, et al. Preparation, characterization and adsorption mechanism for phenol of CTMAB-ZrP[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2011, 27(7):1763-1771.
- [35] Petrauskas A A, Kolovanov E A. ACD/Log P method description[J]. *Perspectives in Drug Discovery & Design*, 2000, 19(1):99-116.
- [36] 梁重山, 党 志, 刘丛强, 等. 菲在土壤/沉积物上的吸附-解析过程及滞后现象的研究[J]. *土壤学报*, 2004, 41(3):330-335.
- LIANG Chong-shan, DANG Zhi, LIU Cong-qiang, et al. Studies on sorption-desorption equilibria and hysteresis of phenanthrene by soil and sediment[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(3):330-335.