

软阳离子钾改性蒙脱石矿物对硝基苯的强化 吸附实验研究

江强明¹, 张姚娜², 吴宏海²

(1. 闽西职业技术学院 化学工程系, 福建 龙岩 364021; 2. 华南师范大学 化学与环境学院, 广东 广州 510006)

摘要: 考察软阳离子钾改性蒙脱石在 K^+ 存在的条件下对硝基苯的强化吸附行为, 详细分析比较了 Henry 和 Freundlich 方程对硝基苯吸附等温线的拟合结果, 同时还进行了吸附热力学研究。实验结果表明, 软阳离子钾对蒙脱石吸附硝基苯具有强化作用, 硝基苯在蒙脱石上的吸附符合 Freundlich 和 Henry 方程, 两模型方程线性拟合结果的相关系数均在 0.96 以上。热力学分析结果表明, 硝基苯在蒙脱石上的吸附过程是一个自发的放热过程, 说明蒙脱石对硝基苯的吸附主要由分配与 EDA 作用机制所控制。钾离子存在可为硝基苯吸附营造有利场所, 不仅改善准入条件, 同时增加某些吸附点位, 从而促进并强化蒙脱石对硝基苯的吸附。

关键词: 蒙脱石, 硝基苯, 强化吸附, 钾阳离子

中图分类号: P579; X78

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)06-1074-07

Experimental research on intensified adsorption of soft K^+ cation-modified montmorillonite mineral for nitrobenzene

JIANG Qiang-ming¹, ZHANG Yao-na² and WU Hong-hai²

(1. Department of Chemical Engineering, West Fujian Vocational and Technical College, Longyan 364021, China; 2. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The sorption behaviors of nitrobenzene (NB) onto the soft K^+ cation modified montmorillonite (K-Mt) under the conditions of adding of K^+ ion and varying reaction temperatures were investigated in this paper. The sorption kinetic experiments showed that the sorption equilibrium of NB could be reached within 8 h. A comparative analysis of the Henry and Freundlich equations was made to evaluate the sorption isotherms of NB onto the K-Mt, and some thermodynamic experiments were conducted to explore the sorption mechanism. The results show that soft cation of K^+ can strengthen the sorption of K-Mt for NB. The adsorption isotherms of NB by the K-Mt can be fitted well with Henry and Freundlich equation ($R_2 > 0.96$). Moreover, the research results of thermodynamic sorption experiments demonstrate that the sorption of NB onto the K-Mt is a spontaneous exothermic process mainly controlled by both the hydrophobic bonding and $n-\pi$ electron-donor-acceptor (EDA) interaction between clay mineral surface and nitrobenzene. The presence of K^+ ion is likely to be a favorable factor due to increasing some sorption sites and improving the accessing condition for sorption, leading to the promotion of sorption for NB onto the K-Mt.

Key words: montmorillonite; nitrobenzene; intensified adsorption; potassium cation

收稿日期: 2011-09-08; 修订日期: 2011-10-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41072034); 广东省自然科学基金资助项目(10151063101000028)

作者简介: 江强明(1963-), 男, 汉族, 讲师, 主要研究方向: 高级氧化与环境分析, E-mail: jiangqm65@sina.com; 通讯作者: 吴宏海, 男, 教授, 博士, 环境科学专业, 主要研究方向: 纳米环境生物矿物学与环境地球化学, E-mail: wuhonghai@scnu.edu.cn

蒙脱石等黏土矿物是表层土壤和地下含水层的重要地球化学相,而且由于表面积大,分布广泛,因而其对毒害有机污染物的吸附性能不可忽视。目前许多研究已表明,蒙脱石对疏水性有机物具有很强吸持能力,特别是经过无机盐离子(如钾离子)改性的蒙脱石,具有强吸附某些有机污染物(如硝基苯类化合物, NACs)的能力(Rana *et al.*, 2009; Qu *et al.*, 2011)。当钾、铵离子存在条件下,黏土矿物对硝基苯类化合物的吸附很强,而对未含有苯环的其他硝基类化合物的吸附却很弱,可能原因是黏土矿物硅氧烷表面的吸附点与 NACs 的苯环间可能发生强的电子供体-受体(EDA)专性作用(Haderlein and Schwarzenbach, 1993)。Chen 等(Chen and Huang, 2009)研究表明,蒙脱石能够吸附 NACs,而且其有效吸附硝基苯的硅氧烷疏水性表面单元只有纳米级尺度,同时研究发现软阳离子 Cs^+ 、 K^+ 等与硅烷表面以内圈层配位接触,可改善表面疏水性条件。这样,可以利用蒙脱石表面或层间域中阳离子的可交换性,引入软阳离子(如 Ag^+ 、 Cs^+ 、 K^+)营造有利于硝基苯进入矿物表面硅烷吸附点的介质条件(Aggarwal *et al.*, 2006),以便实现黏土矿物对硝基苯类化合物的促进强化吸附(Chen *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2011)。

硝基苯(简称 NB)是一种化工原料,广泛应用于国防、印染、塑料、农药和医药等工业,全世界每年排入环境中的硝基苯量超过 1 万吨,现已成为常见的有毒污染物。硝基苯可破坏人体的肝脏和呼吸系统,由于其毒性强、分布广,美国环保局(EPA)及我国国家环保部均将其列入优先污染物名单。目前硝基苯对人类、动物和细菌的毒性效应,已有大量研究的报道。环境治理与预防控制方面,在生物降解方面的研究较多,而有关天然土壤中硝基苯环境行为的报道却较少。因此,硝基苯有机污染物的来源及其在环境中的行为与归宿依然是当今环境科学研究的重要课题。硝基苯一旦进入到土壤中,就会受到土壤有机质和黏土矿物表面的吸附控制,部分会被土壤固定,使硝基苯的活性降低,从而减少对环境的危害。

蒙脱石既是一种比表面积大、分布很广的黏土矿物,也是土壤中主要的活性组分之一。蒙脱石是 2:1 型层状黏土矿物,单位晶胞由两片顶角朝里的 $\text{Si}-\text{O}$ 四面体中夹一片 $\text{Al}-\text{O}$ 或 $\text{Mg}-\text{O}$ 八面体形成一个结构层。蒙脱石结构层之间没有共用的氧或

羟基,因而层与层之间的结合力很弱。由于组成蒙脱石的八面体片中发生类质同像置换使得蒙脱石结构层具负电荷(每单位晶胞 0.2~0.6 负电荷),而层与层之间必然出现相当数量的阳离子和水分子。蒙脱石的层间域是指蒙脱石结构层与层之间的几何空间,它具有层间交换、层间吸附、层间催化、层间聚合以及层间柱撑等特性。对蒙脱石的改性就是基于蒙脱石的这些性质,蒙脱石在治理环境污染方面所能发挥特殊功效正是利用了它的上述性能。

尽管人们目前已经认识到矿物学机制对硝基苯吸附滞留的重要性,但仍没有搞清楚黏土矿物吸附硝基苯的增强机理。另外从扩大环境治理应用潜能考虑,也需要加强矿物表面特别是黏土矿物表面对毒害性污染物环境行为的界面过程控制研究。因此本文在详细分析蒙脱石矿物的理化性质基础上,着重考察蒙脱石对硝基苯吸附的等温曲线和吸附热力学方程,同时进行热力学方程的数学模拟计算,目的在于探索蒙脱石矿物对硝基苯吸附及其强化作用所须遵循的机理与机制,查明矿物吸附剂和硝基苯污染物吸附质的理化性质与吸附参数之间的内在关系,为今后受污染土壤与地下水的修复提供环境矿物学理论与实验依据。

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

蒙脱石的理想化学式为 $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。本文样品产自江西某地,为经过选矿纯化的钙基蒙脱石产品。硝基苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, 天津市东丽区东南化工实验厂)、氯化钾(KCl , 天津市大茂化学试剂厂)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 天津市大茂化学试剂厂)均为分析纯。

硝基苯贮备液的配制:称取 2 g 硝基苯,用无水乙醇作为溶剂,并加入少量甲醇以增加溶解度(体积比不超过 0.2%),用乙醇稀释定容至 1 000 mL 容量瓶,后置于冰箱中避光保存待用。然后,根据需要用二次水将贮备液稀释成不同浓度作为工作吸附液。分别移取 2 g/L 硝基苯溶液 2.5、5、10、15、20 和 25 mL 到 100 mL 容量瓶中,加去离子水定容到刻度,即可获得浓度分别为 50、100、200、300、400 和 500 mg/L 的吸附工作液。而且每次所用的工作液均为新鲜配制。主要仪器设备有:紫外可见光分光光度计(V/VIS-2802S, 汇锐科学仪器有限公司)、电

热恒温鼓风干燥箱 (HG-9146A, 上海精宏实验设备有限公司)、气浴恒温振荡器 (ZD-85A 型, 江苏金坛市荣华仪器制造有限公司)、低速离心机 (KDC-40, 科大创新股份有限公司中佳分公司)、冷冻干燥机 (FD-1C-80, 上海楚定分析仪器有限公司) 和比表面积测定仪 (ASAP 2000 型, Micromeritics 公司)。

硝基苯标准曲线绘制: 吸取 100 mg/L 的硝基苯标准溶液 0、0.5、1.5、2.5、3.5 和 4.5 mL 分别置于 50 mL 比色管中, 用去离子水定容, 其浓度分别为 0、1、3、5、7 和 9 mg/L。后用紫外可见分光光度法在 268 nm 下测定其吸光度, 根据吸光度与浓度关系绘制标准曲线。本研究获得的标准工作曲线拟合方程为: $y = 0.0623x - 0.0004$, 相关系数 $R^2 = 1.00$ 。

1.2 蒙脱石钾离子化改性

将蒙脱石 50 g 分别加入到 300 mL 一定浓度的 KCl 溶液中, 在室温下搅拌 24 h, 悬浊液经真空过滤, 产物用去离子水洗涤至用 AgCl 溶液检验不到滤液中有 Cl^- 存在为止, 然后将滤干的蒙脱石进行冷冻干燥, 获得 K^+ 改性蒙脱石, 备用。

1.3 吸附实验方法与步骤

采用批处理吸附等温线与热力学实验, 具体步骤如下:

称取 1 g 蒙脱石于 20 mL 玻璃瓶, 分别加入所需 KCl 固体 0.447 3、0.745 5 和 1.491 g, 后各自吸取 50、100、200、300、400 和 500 mg/L 的硝基苯工作溶液 20 mL 置于玻璃瓶中, 分别配成 KCl 浓度为 0.3、0.5 和 1.0 mol/L 等 3 个系列。瓶内保留最小顶空, 不留气泡, 立即盖上内衬聚四氟乙烯的胶塞并用铝盖密封, 以防止挥发。分别于 30、40 和 50°C 的气浴恒温振荡器内恒温避光振荡 (200 r/min) 8 h, 后 3 500 r/min 转速下离心 10 min, 取出上清液, 经过滤后快速在紫外光谱分析仪上测定 NB 的吸光度。所有的吸附实验和空白实验分别重复两次。吸附量经吸附前后 NB 溶液的浓度差值计算确定。

确定吸附平衡时间的实验条件: 反应在 30°C 的气浴恒温振荡器内进行, 并分别振荡 4、8、12、16 和 20 h。确定 K^+ 浓度效应实验条件: 基本实验过程相同, 硝基苯初始浓度为 120.3 mg/L 和温度 30°C 条件下进行, 电解质 K^+ 浓度设为 0、0.1、0.3、0.5 和 1.0 mol/L, 初步考察效应比较理想的钾离子浓度。为了避免受可能发生的盐析作用影响, 钾离子浓度为零时加入 0.5 mol/L 的 Na^+ 。

2 结果与讨论

2.1 蒙脱石表征与理化性质

蒙脱石天然样品的 XRD 谱如图 1 所示, 其 $d(001)$ 层间距为 1.54 nm 可以判断实验蒙脱石样品为钙基蒙脱石。蒙脱石样品后经过钾离子交换改性, $d(001)$ 层间距减至 1.23 nm, 吸附硝基苯后 $d(001)$ 层间距进一步略有减小 (李静等 2011), 与相关文献报导一致。蒙脱石的粒度分布峰值出现在 18 nm 左右, 其中粒径 5~20 nm 的蒙脱石占 60% 以上。蒙脱石的总比表面积很大, 理论内比表面积为 750 m^2/g , 外比表面积为 50 m^2/g 。蒙脱石的介孔结构也较发育。

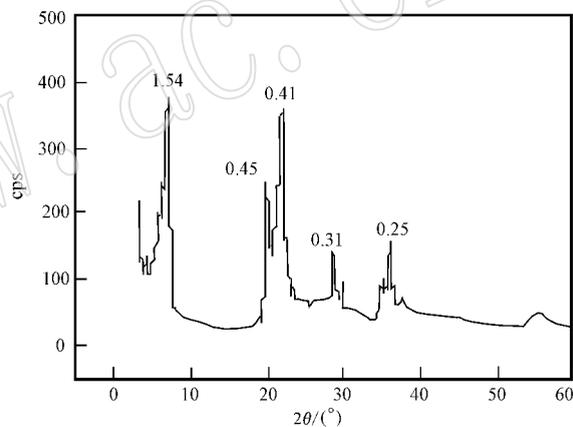


图 1 蒙脱石样品 X 射线衍射 (XRD) 图谱
Fig. 1 XRD pattern of montmorillonite sample

2.2 吸附平衡时间确定

图 2 为硝基苯的吸附量随反应时间变化而改变的分布关系图。从图 2 可以得出, 蒙脱石对硝基苯的吸附在 8 h 就可以达到平衡。

2.3 钾离子浓度效应

图 3 表示在不同钾离子浓度 (硝基苯浓度为 120.3 mg/L 和 30°C) 下, 蒙脱石对硝基苯吸附时吸附量的变化趋势。从图 3 可看出, 随着溶液中钾离子的升高, 蒙脱石对硝基苯的吸附量逐渐增加。其中以 1.0 mol/L K^+ 改性的蒙脱石吸附效果最好。当 K^+ 浓度为 0 时, 蒙脱石对硝基苯的吸附量最低。同一温度下蒙脱石对硝基苯的吸附能力, 随着 K^+ 浓度的增加而增强, 这说明软阳离子 K^+ 对蒙脱石吸附硝基苯产生了强化作用。因此, 后面将考察不同 K^+ 浓度对蒙脱石吸附硝基苯进行等温曲线与热力学的影响。

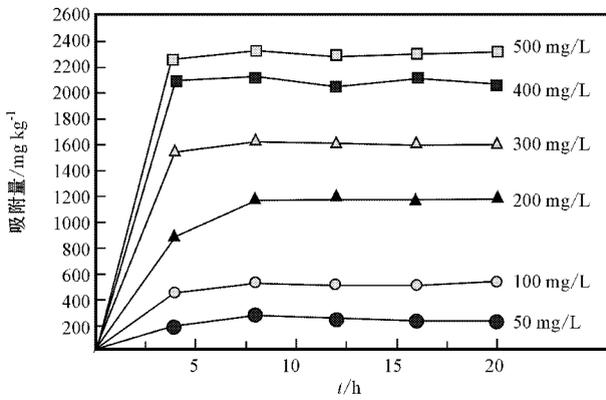


图 2 蒙脱石(K-Mt)对硝基苯的吸附反应平衡时间
Fig. 2 Equilibrium time of sorption of nitrobenzene by K-Mt

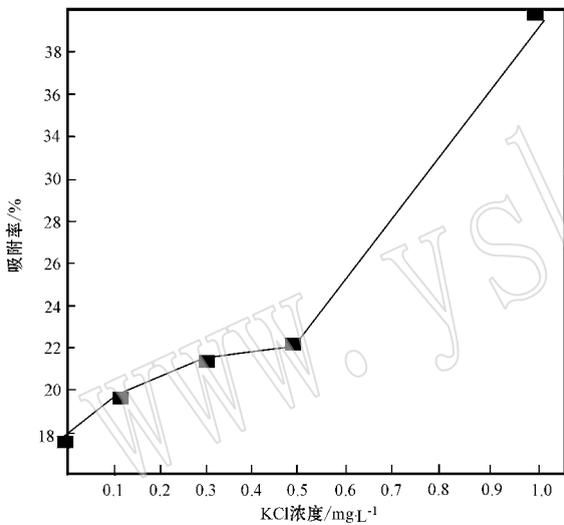


图 3 钾离子浓度对蒙脱石吸附硝基苯的影响
Fig. 3 Effect of K⁺ cation concentration on sorption of nitrobenzene by K-Mt

2.4 吸附等温线模型拟合

描述矿物对硝基苯吸附的等温方程可采用 Henry 型和 Freundlich 型两种吸附等温方程, Henry 线性模型等温式为:

$$q = K_d \times C_e \quad (1)$$

Freundlich 模型等温式为:

$$\lg q = \lg K_f + n \lg C_e \quad (2)$$

Langmuir 吸附等温式为:

$$q = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (3)$$

式中, K_d 为分配系数, 表示硝基苯在蒙脱石和溶液间的分配系数, K_L 、 K_f 为与吸附容量和吸附强度有关的常数, n 用来指示吸附等温线的非线性大小, q 、

q_m 和 C_e 分别是矿物对 NB 的吸附量 (mg/kg)、Langmuir 最大吸附量 (mg/kg) 和溶液中 NB 平衡浓度 (mg/L)。若 $n = 1$ 时, 即为线性分配吸附等温线; $n > 1$ 时为非线性吸附等温线, 且 n 越小表示吸附的非线性越强。图 4 为 Henry 和 Freundlich 方程对吸附等温曲线的拟合结果图。表 1 列出 3 个温度条件下, K^+ 浓度为 1 mol/L 时的改性蒙脱石对硝基苯吸附等温曲线的拟合结果。实验采用 Langmuir 模型对实验数据进行拟合, 未能得出相关的理想拟合结果 (未列出), 说明本实验结果并不符合 Langmuir 模型。

表 1 改性蒙脱石对硝基苯吸附等温线的 Henry 与 Freundlich 方程两模式拟合结果

Table 1 Fitting results of sorption isotherms of NB onto K-Mt by two models (Henry and Freundlich equations)

$t/^\circ\text{C}$	Henry 模式		Freundlich 模式		
	K_d	R^2	$\lg K_f$	n	R^2
30	7.55	0.996	0.504	1.14	0.996
40	5.05	0.989	0.540	1.07	0.993
50	5.27	0.965	1.279	0.71	0.993

从表 1 可以看出, 在各种温度下, 采用 Henry 模型和 Freundlich 模型拟合, 拟合相关系数 R^2 都在 0.96 以上, 其中 Freundlich 方程的拟合实验数据结果吻合度更好。当温度较低时吸附效果较好, Freundlich 模型中 n 值也接近于 1, 那么在此情况下线性吸附模型可以用来描述蒙脱石矿物对硝基苯的吸附行为, 并且蒙脱石对硝基苯的吸附作用主要以分配作用为主 (类似土壤有机质对水相有机物吸附的溶解作用) (Hundal *et al.*, 2001; Müller *et al.*, 2007)。相反温度升高则吸附量减少并非线性程度增强, 可能此时硝基苯的吸附点位有限发生竞争吸附, 而且温度升高弱吸附会脱附解吸, 可能那些难解吸专性吸附占主导。

从表 1 结合图 4 还可得到以下初步认识: 当 K^+ 浓度和蒙脱石剂量固定时, 随着温度降低, 硝基苯在蒙脱石上的分配比例有所上升, 而温度升高使分配吸附作用降低, 蒙脱石对硝基苯的专性吸附作用为主导。在相同温度下 (如 30°C), K^+ 的浓度越高, 蒙脱石对硝基苯的吸附量越大, 说明 K^+ 对蒙脱石吸附硝基苯具有明显的促进强化作用。而且 K^+ 浓度升高 n 值更趋近 1, 蒙脱石对硝基苯的吸附线性程度增大。上述表明温度与 K^+ 因素可引起硝基苯吸附

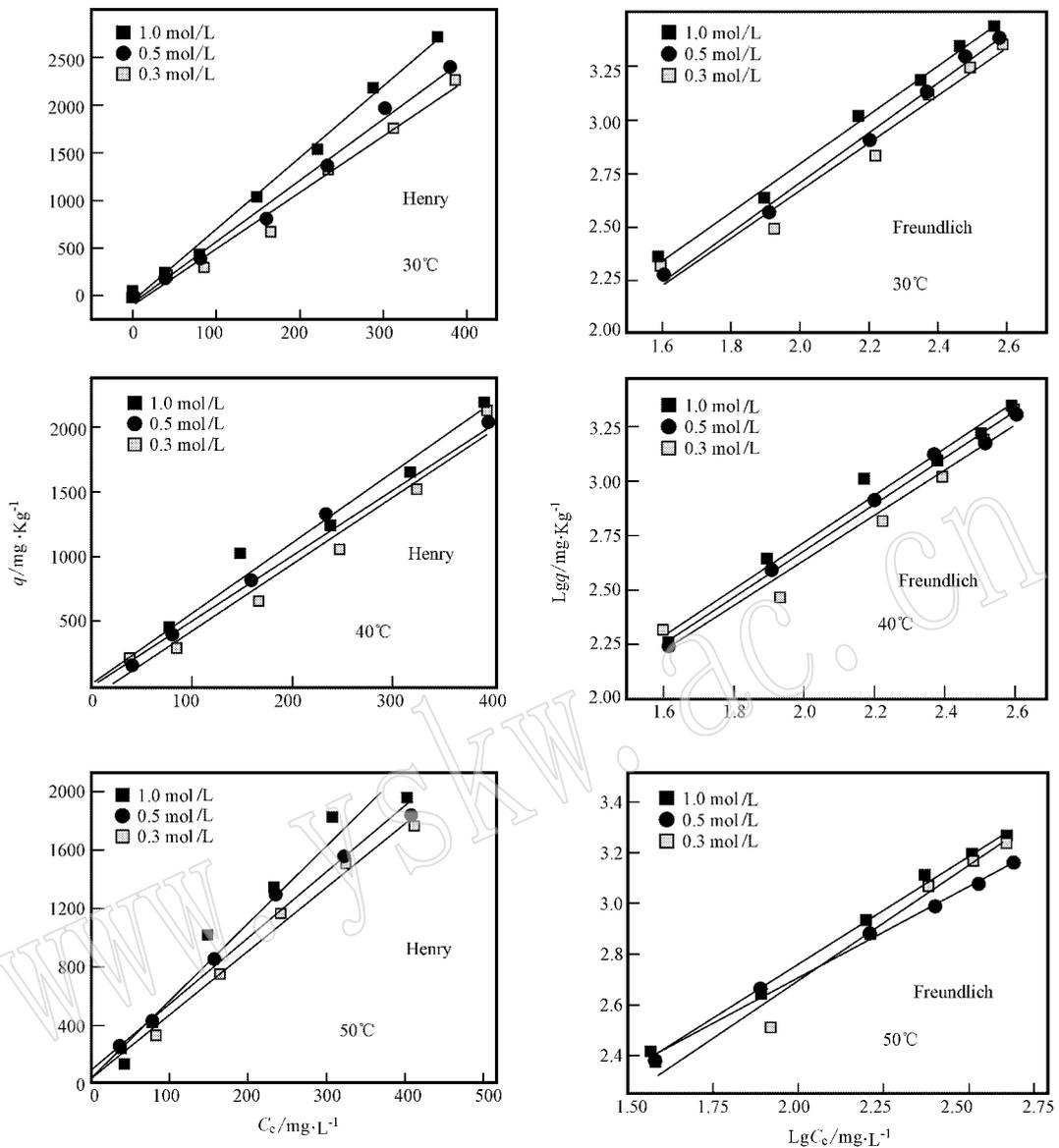


图 4 Henry 方程(左)和 Freundlich 方程(右)对不同条件下蒙脱石对硝基苯吸附等温曲线的拟合

Fig. 4 Fitting results to sorption isotherms of nitrobenzene onto K-Mt under different conditions by two models

机制发生某些变化,吸附机制可能从单一的分配模式向多种模式转化。

2.5 吸附热力学计算

吸附自由能的大小是反映物质吸附特性的重要参数,因而可以根据 ΔG 大小判断矿物对硝基苯的吸附能力和推动力。自由能负值说明硝基苯的吸附过程伴随放热,属于物理吸附。利用不同温度下硝基苯在 K^+ 改性蒙脱石上的吸附参数数值,可求得不同温度下对应的吸附分配系数 K_d 。本文着重考察在 30、40 和 50°C 下蒙脱石对硝基苯的等温吸附曲线。

吸附自由能热力学参数对吸附常数的函数关系(沈培友等, 2005)可表示为:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (4)$$

自由能改变 ΔG° 由如下公式计算:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (5)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ(298K)}{RT} + \frac{\Delta S^\circ(298K)}{R} \quad (6)$$

式中, R 为理想气体常数 ($8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), T 为绝对温度(K), K_d 为分配系数,定义为 q/C_e ; ΔH° 为焓变和 ΔS° 为熵变。 $\ln K_d(T)$ 与 $1/T$ 呈直线关系,该直线的斜率为 $-\Delta H^\circ/R$,截距为 $\Delta S^\circ/R$ 。表 2 列

出自由能变 ΔG° 、焓变 ΔH° 和熵变 ΔS° 的实验理论计算结果。

表 2 蒙脱石对硝基苯吸附热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters related to sorption of nitrobenzene onto montmorillonite

钾离子浓度 /mol·l ⁻¹	t/°C	K _d	ΔG° /kJ· mol ⁻¹	ΔH° /kJ· mol ⁻¹	ΔS° /J· mol ⁻¹
0.3	30	5.95	-4.49		
	40	5.16	-4.14	-12.567	-26.6
	50	4.39	-3.73		
0.5	30	6.52	-4.73		
	40	5.43	-4.26	-14.916	-33.6
	50	4.55	-3.82		
1.0	30	7.55	-5.09		
	40	5.05	-4.08	-15.509	-34.9
	50	5.27	-4.19		

从表 2 中可以看出,在本研究实验浓度范围内,蒙脱石对硝基苯的吸附量,随着温度的升高而降低,即,温度的升高,不利于吸附的进行。从表 2 还可看出,吸附体系 ΔG° 均为负值,表明硝基苯吸附反应是一个自发的过程。吸附过程 $\Delta H^\circ < 0$,说明蒙脱石从水中吸附硝基苯是一个放热过程。由于吸附焓是区别化学吸附和物理吸附的一个重要标志,是吸附质和吸附剂间各种作用力共同作用的结果,那么不同作用力在吸附中所放出的热不同,如 Vonopen 等(1991)测定了各种作用力引起的吸附焓的范围(kJ/mol):范德华力(4~10)、疏水键(约 5)、氢键(2~40)、配位基交换(约 40)、偶极键(2~29)和化学键(>60)。 $\Delta H^\circ < -10$ kJ/mol,说明除了疏水力外,还存在较强的阳离子-硝基间偶极键力。硝基苯吸附过程的熵变为负值,但变化值并不大,说明硝基苯在蒙脱石上吸附后有序度有所增大。

2.6 吸附机理讨论

由于蒙脱石八面体片中存在类质同像置换(Mg²⁺和 Fe²⁺等对 Al³⁺的替代),从而使得蒙脱石晶层带有负电荷,并形成富电子中心。同时硝基苯的硝基基团具有强烈的拉电子效应,使得苯环上的 π 电子发生共轭效应,苯环的亲电性增强,易于与蒙脱石表面上的富电子中心结合,这就是蒙脱石硅氧烷表面的吸附点与硝基苯的苯环间发生强的电子供体-受体(EDA)专性吸附作用(Haderlein *et al.*, 1996)。同时,钾离子也可以与富电子中心有较紧密的结合,使得蒙脱石表面的亲水性减弱,这有利于疏

水性有机物吸附。但存在类质同像置换,蒙脱石晶层间具有负电荷,层间必然出现相应数量的阳离子(一般为 Ca²⁺或 Na⁺)和水分子。同时这些阳离子(均为水化能高的硬阳离子)与水分子构成的水化膜较厚,会遮挡部分吸附位点进入通道(如本研究中的 Na-蒙脱石的结果),从而使 EDA 作用效果减弱。由于 NB 只有一个硝基,所以它的 EDA 作用较之 TNT 的弱(Haderlein *et al.*, 1993; Qu *et al.*, 2011)。但由于 K⁺为软阳离子,水化能低并且水化膜薄,使蒙脱石裸露的硅氧烷表面单元更大且吸附位点更多,并可以营造出有利于 NB 在蒙脱石硅氧烷表面附着的空间条件,若 K⁺浓度较高,就能置换出层间域中的 Ca²⁺、Na⁺和水分子,并产生吸附强化现象。然而由于蒙脱石表层带负电性, K⁺改性的同时,必然会在蒙脱石矿物表面外层形成 K⁺层,因为 K⁺与硝基间会发生较强的静电作用(阳离子-偶极作用),也有利于蒙脱石对硝基苯的吸附。前人研究表明,钾离子引入层间后层间距减小,有利于蒙脱石对硝基苯的强化吸附,本研究结果与文献相吻合。由于硝基苯是通过硝基与表层钾离子结合,那么其苯环可以不用伏在钾离子上面,甚至可以与硅烷表面(siloxane surface)直接接触。此外,硝基与钾阳离子在作用过程中脱水也使得吸附后层间距继续减小。温度对吸附影响较大,是吸附作用较弱的直接证据(Hulscher and Cornelissen, 1996),那么吸附温度效应显著表明硝基苯在表面的吸附作用力较弱。蒙脱石内表层钾阳离子-硝基偶极之间、硅烷表面与硝基苯的苯环之间的相互作用协同控制吸附过程,对于硝基苯小分子来说,阳离子-偶极作用较之 EDA 重要。

3 结论

软阳离子钾改性蒙脱石能从水溶液中有效地吸附硝基苯,在相同温度下蒙脱石对硝基苯的吸附能力随着 K⁺浓度的增加而增强,亦即软阳离子(K⁺)对蒙脱石吸附硝基苯具有明显的强化作用。吸附自由能 $\Delta G < 0$,表明蒙脱石对硝基苯的吸附是一个自发的过程,吸附焓变 $\Delta H < 0$,吸附表现为放热过程,故适当降低温度有利于硝基苯在蒙脱石表面上的吸附滞留。硝基苯吸附熵变为负值,说明硝基苯吸附后自由度减弱,部分硝基苯甚至进入蒙脱石层间。温度与 K⁺因素改变引起硝基苯吸附机制的某些变

化,即吸附机制可能从单一分配模式向多种模式转化,对于硝基苯小分子来说,阳离子-偶极作用较之EDA重要。

References

- Aggarwal V, Li H, Boyd S A, *et al.* 2006. Enhanced sorption of trichloroethene by smectite clay exchanged with Cs⁺[J]. Environ. Sci. Technol., 40: 894~899.
- Chen B and Huang W. 2009. Effect of background electrolytes on the adsorption of nitroaromatic compounds onto bentonite[J]. Journal of Environmental Sciences, 21: 1044~1052.
- Chen B, Huang W, Mao J, *et al.* 2008. Enhanced sorption of naphthalene and nitroaromatic compounds to bentonite by potassium and cetyltrimethylammonium cations[J]. Journal of Hazardous Materials, 158: 116~123.
- Haderlein S B and Schwarzenbach R P. 1993. Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces[J]. Environ. Sci. Technol., 27(2): 316~326.
- Haderlein S B, Weissmahr K W and Schwarzenbach R P. 1996. Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay Minerals [J]. Environ. Sci. Technol., 30(2): 612~622.
- Hulscher Th E M and Cornelissen G. 1996. Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants. a review[J]. Chemosphere, 33(4): 609~626.
- Hundal L S, Thompson M L, Laird D A, *et al.* 2001. Sorption of Phenanthrene by Reference Smectites[J]. Environ. Sci. Technol., 35: 3456~3461.
- Li Jing, Wu Honghai, He Guangping, *et al.* 2011. Study on thermodynamic and kinetic dynamics of sorption of K⁺ ion modified montmorillonite

- for nitrobenzenes[J]. Environmental Science, in press (in Chinese).
- Müller S, Totsche K U and Kögel-Knabner I. 2007. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces[J]. European Journal of Soil Science, 58: 918~931.
- Qu X, Zhang Y, Li H, *et al.* 2011. Probing the specific sorption sites on montmorillonite using nitroaromatic compounds and hexafluorobenzene[J]. Environ. Sci. Technol., 45: 2209~2216.
- Rana K, Boyd S A, Teppen B J, *et al.* 2009. Probing the microscopic hydrophobicity of smectite surfaces. A vibrational spectroscopic study of dibenzo-p-dioxin sorption to smectite[J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 11: 2976~2985.
- Shen Peiyou, Xu Xiaoyan and Ma Yijie. 2005. Study on characteristics of thermodynamics and kinetics of p-nitrophenol sorption by inorganic-organic pillared montmorillonite from water[J]. Environmental Protection Science, 31(132): 15~19 (in Chinese).
- Vonopen B, Kordel W and Klein W. 1991. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurement and experience with the applicability of the modified OECD-guideline[J]. Chemosphere, 22(4): 285~304.
- Zhang L, Luo L and Zhang S. 2011. Adsorption of phenanthrene and 1,3-dinitrobenzene on cation-modified clay minerals[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 377: 278~283.

附中文参考文献

- 李静, 吴宏海, 何广平, 等. 2011. 钾离子改性蒙脱石对硝基苯的强化吸附热力学与动力学研究[J]. 矿物学报, 待发表.
- 沈培友, 徐晓燕, 马毅杰. 2005. 无机-有机柱撑蒙脱石吸附对硝基苯酚的热力学与动力学特征研究[J]. 环境保护科学, 31(132): 15~19.