# HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹啉酸的吸附研究

丁春霞 1.2, 何紫君 1, 郑 琛 3, 蔡利民 3, 龚道新 2,3\*

(1.湖南农业大学理学院,长沙 410128;2.湖南农业大学烟草研究院,长沙 410128;3.湖南农业大学资源环境学院,长沙 410128)

摘 要:以天然蒙脱石为原料,十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB)为改性剂,制备用于去除水中二氯喹啉酸的吸附剂。借助X射线 衍射(XRD)和傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对制备的吸附剂进行结构表征,结果表明:HDTMAB成功负载于蒙脱石层间,增大了蒙脱 石的层间距。同时,采用批量平衡技术,考察了接触时间、初始浓度、温度、pH值、吸附剂用量对HDTMAB改性蒙脱石对二氯喹啉酸 吸附的影响,结果表明:经HDTMAB改性后的蒙脱石对二氯喹啉酸的吸附容量有了显著的提高,其吸附动力学符合准二级动力学 模型,化学吸附为速率控制步骤;二氯喹啉酸吸附平衡数据可用 Linear 和 Freundlich 模型较好地拟合;在二氯喹啉酸初始浓度为 10.00 mg·L<sup>-1</sup>时,当温度由 25 ℃升高到 45 ℃,HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹啉酸的吸附容量从 1.86 mg·g<sup>-1</sup>减小到 1.65 mg·g<sup>-1</sup>,吸 附为放热过程;吸附容量随着二氯喹啉酸溶液 pH 值的增大而减小。

关键词:二氯喹啉酸;HDTMAB;改性;吸附

中图分类号: S482.4 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)09-1755-07 doi:10.11654/jaes.2014.09.013

#### Quinclorac Adsorption on HDTMAB-modified Montmorillonite

DING Chun-xia<sup>1,2</sup>, HE Zi-jun<sup>1</sup>, ZHENG Chen<sup>3</sup>, CAI Li-min<sup>3</sup>, GONG Dao-xin<sup>2,3\*</sup>

(1.College of Science, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2.Institute of Tobacco Research, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 3.College of Resource and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: Natural montmorillonite, characteristized with high hydrophilicity, shows little adsorption of non-polar organic substances. This study examined the adsorption of quinclorac on the montmorillonite modified by hexadecyltrimethyl ammonium bromide (HDTMAB) as influenced by contact time, adsorbate concentration, temperature, pH and adsorbent doses. The modified adsorbent was also characterized by X-ray diffraction(XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR). HDTMAB was adsorbed in the interlayer of montmorillonite, which expanded the layer spacing of the modified montmorillonite. The modified montmorillonite exhibited higher quinclorac removal efficiency than the unmodified montmorillonite did. The experimental data was fitted very well with the pseudo-second-order kinetic model, indicating that chemisorption was the controlling step of the adsorption. The adsorption isotherm of quinclorac was in good agreement with Linear and Freundlich isotherm models. The adsorption capacity decreased from 1.86 mg  $\cdot$  g<sup>-1</sup> to 1.65 mg  $\cdot$  g<sup>-1</sup> with temperature increase from 25 °C to 45 °C at an initial concentration of 10.00 mg  $\cdot$  L<sup>-1</sup>, suggesting that the adsorption was exothermic. Adsorption capacity of quinclorac on modified montmorillonite decreased pH.

Keywords: quinclorac; HDTMAB; modification; adsorption

除草剂的大量使用一方面给农业生产带来了便利,另一方面其导致的环境污染和生态毒害问题也日 益严重<sup>[1]</sup>。二氯喹啉酸是一种高选择性激素类除草剂, 主要用于稻田防治稗草<sup>[2]</sup>。因其性质稳定,在环境中很 难降解,具有持久性、生物累积性和高毒性<sup>[3-4]</sup>,这对生 态环境和人类健康带来了极大的威胁<sup>[5-6]</sup>,由此产生的 环境问题已引起人们的广泛关注。

近年来,国内外研究者利用微生物降解<sup>[7]</sup>、光催化 降解<sup>[8]</sup>以及生物炭吸附<sup>[9]</sup>等多种修复措施来减小二氯 喹啉酸对生态环境的危害。吸附法因具有操作简单、 吸附效率高且不产生有害副产物等优点而常被用于 对土壤和地下水中有机污染物的原位修复<sup>[10]</sup>。近年研

收稿日期:2014-03-20

基金项目:湖南省教育厅科学研究项目(13C393);湖南省科技厅 一般项目(2014SK3178);农业部农药残留基金项目 (NYBNYCL20100057)

作者简介:丁春霞(1977—),女,湖南邵东人,在读博士生,主要研究方向为有机污染物的修复治理。E-mail:38498413@qq.com

<sup>\*</sup> 通信作者: 龚道新 E-mail: gdx4910@163.com

究发现,蒙脱石因资源丰富、价格低廉、环境友好且具 有高比表面积和较大的阳离子交换容量等优点<sup>[11-12]</sup>, 是用于去除环境中污染物的一种良好吸附剂<sup>[13]</sup>。

然而,天然蒙脱石具有较强的亲水性,对极性物 质具有很强的吸附性,而对非极性或弱极性的有机污 染物的吸附性能较差,要提高其对疏水性物质的吸附 能力需对天然蒙脱石进行有机改性[14]。Sanchez-Martin 等临用十八烷基三甲基溴化铵改性蒙脱石、高岭土、 海泡石等不同的天然粘土矿物吸附除草剂戊菌唑、利 谷隆、草不绿、阿特拉津、甲霜灵,结果表明:经过改性 后的粘土矿物对有机农药的吸附能力大大提高,有机 改性蒙脱石对戊菌唑和甲霜灵的吸附能力可高达天 然蒙脱石对其吸附能力的 100 倍。Undabeytia 等<sup>116</sup>用 有机改性蒙脱石去除离子型有机农药甲磺苯胺、咪唑 喹啉酸,去除效果良好,在农药含量为10mg·L<sup>-1</sup>的污 染水体中,有机改性蒙脱石对其吸附率可达 92%~ 100%;Cruz-Guzmán 等[17-18]用不同的有机阳离子改性 蒙脱石分别吸附土壤和水体中的除草剂伏草隆和西 玛津,结果发现,有机改性蒙脱石可有效去除环境中 有机污染物,去除率与农药的疏水性以及改性剂的种 类有密切关系。可见,通过对天然蒙脱石进行表面改 性可大大提高其对环境中疏水性有机污染物的吸附 性能。

迄今为止,关于改性蒙脱石对二氯喹啉酸的吸附 研究还未见有文献报道,本研究拟通过对天然蒙脱石 进行改性而制得的改性蒙脱石用于对除草剂二氯喹 啉酸的吸附,为天然蒙脱石在对环境中有机农药污染 修复方面的实际应用提供科学依据。

# 1 材料和方法

#### 1.1 材料与仪器

实验材料:天然蒙脱石(浙江省安吉县荣建矿产 精制厂),阳离子交换量(CEC)为67 mmol·100g<sup>-1</sup>,比 表面积为63.69 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>;二氯喹啉酸标准品(纯度为 98.1%,农业部农药检定所提供);氢氧化钠、冰乙酸、 硫酸、十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB)等试剂都为 分析纯试剂,甲醇为色谱纯。

实验仪器:SPH-2102C 恒温振荡培养箱(上海世 平实验设备有限公司);DF-101S 集热式恒温加热磁 力搅拌器(巩义予华仪器有限责任公司);PHS-3C 精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器 厂);TD5A 台式多管架离心机(长沙英泰仪器有限责 任公司);Agilent 1260 型高效液相色谱仪(美国安捷 伦科技有限公司);WQF-310型红外光谱仪(北京瑞 利分析仪器公司);XRD-6000型X 衍射仪(日本岛津 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 HDTMAB 改性蒙脱石的制备

准确称取 20g天然蒙脱石于圆底烧瓶中,加入 400 mL4 mol·L<sup>-1</sup>的硫酸溶液,于 50℃条件下反应 4 h, 过滤,将滤渣用去离子水洗涤至中性,105℃条件下 干燥,碾磨并过 200 目筛。

准确称取 2 倍 CEC 的 HDTMAB 溶于 200 mL 蒸 馏水中,往其中加入 10 g 经硫酸处理过的蒙脱石,于 60 ℃条件下反应 4 h 后,离心,弃去上清液,再用去离 子水洗涤至无 Br<sup>-</sup>。最后将滤渣在 105 ℃条件下干燥, 研磨、过 200 目筛。

1.2.2 吸附剂材料的表征

傅里叶红外光谱仪(FT-IR)表征:制样采用溴化 钾压片的方法,样品与溴化钾的质量比为1:100,扫描 波数在400~4000 cm<sup>-1</sup>之间,扫描精度为32次·min<sup>-1</sup>。

X 射线衍射仪(XRD)表征:X 射线源为 CuKα( $\lambda$ = 0.154 06),电压/电流为 40 kV/30 mA,扫描范围 2 $\theta$  在 2°~30°之间,扫描速度为 2°·min<sup>-1</sup>,d001 层间距 d 的 计算公式:  $d=\lambda/2\sin\theta$ 

1.2.3 天然蒙脱石和 HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹 啉酸的吸附性能比较

称取天然蒙脱石和 HDTMAB 改性蒙脱石各 0.10 g 置于离心管中,分别加入 20.00 mL 初始浓度为 1、5、 10、15、20、30 mg·L<sup>-1</sup> 的二氯喹啉酸溶液,于恒温振荡器 (150 r·min<sup>-1</sup>,25 ℃)中振荡 24 h 后离心,取上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后供 HPLC 分析,空白实验结果表 明,吸附过程中二氯喹啉的降解及离心管对其的吸附 可以忽略不计,每个实验平行 3 次。吸附量和去除率分 别按公式(1)、(2)计算:

吸附量 
$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$
 (1)

去除率=
$$\frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\%$$
 (2)

式中:q 为吸附剂对二氯喹啉酸的吸附容量,mg·g<sup>-1</sup>;  $C_0$ 、 $C_e$ 分别为初始时刻、平衡时溶液中二氯喹啉酸的浓度,mg·L<sup>-1</sup>;V为二氯喹啉酸溶液体积,mL;m为吸附剂质量,g。

1.2.4 HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹啉酸吸附研究

在吸附动力学实验中,称取 0.10gHDTMAB 改性蒙 脱石置于离心管中,加入 20.00 mL、10.00 mg·L<sup>-1</sup> 的二

氯喹啉酸溶液,于不同时刻取样、离心、过膜、检测。

在吸附等温线实验中,称取 0.10g HDTMAB 改性 蒙脱石置于离心管中,加入 20.00 mL 的不同浓度 (1.00~30.00 mg·L<sup>-1</sup>)的二氯喹啉酸溶液,分别于恒温 振荡器 (150 r·min<sup>-1</sup>),25、35、45 ℃中振荡 24 h 后,离 心、过膜、检测。

在二氯喹啉酸水溶液的 pH 值对吸附影响的实验中,温度为 25 ℃,二氯喹啉酸水溶液 pH 值用 0.1 mol·L<sup>-1</sup>的 HCl 或 NaOH 调至 3.57~10.71。

在 HDTMAB 改性蒙脱石用量实验中,二氯喹啉 酸的初始浓度为 10.00 mg·L<sup>-1</sup>,HDTMAB 改性蒙脱石 用量为 0.50~25.00 g·L<sup>-1</sup>。

1.2.5 二氯喹啉酸的 HPLC 检测方法

采用安捷伦公司的 HPLC 配紫外检测器,色谱柱 Agilent TC-C18(5 μm,4.6 mm×250 mm),液相色谱条 件为:流动相为甲醇-0.1%醋酸水溶液(60:40,V/V), 总流速为 1.0 mL·min<sup>-1</sup>,检测波长为 240 nm,柱温 30 ℃,进样量为 20 μL。

# 2 结果与讨论

# 2.1 吸附材料的表征

#### 2.1.1 傅里叶红外光谱

天然蒙脱石和 HDTMAB 改性蒙脱石的傅里叶 红外光谱图见图 1。3447 cm<sup>-1</sup> 处是蒙脱石层间硅氧 四面体和铝氧八面体同晶置换所产生的羟基收缩振 动峰<sup>[19]</sup>,改性后其变弱并向低波数方向移动,1035 cm<sup>-1</sup> 处为蒙脱石中 Si-O-Si 的反对称伸缩振动峰。除此以 外,在 HDTMAB 改性蒙脱石上出现了一些 HDTMAB 的特征峰:2850 cm<sup>-1</sup> 和 2923 cm<sup>-1</sup> 处分别为-CH<sub>2</sub> 的对





称和反对称伸缩振动峰以及 1475 cm<sup>-1</sup> 处的 C-H 弯 曲振动峰和 C-N 的伸缩振动峰<sup>[20]</sup>。这表明在改性过 程中,HDTMAB 分子和蒙脱石之间发生了插层反应。 1638 cm<sup>-1</sup> 处为蒙脱石中水分子-OH 的弯曲振动峰, 改性后移向高波数 1640 cm<sup>-1</sup> 处,同时吸收带强度降 低,表明随着 HDTMAB 取代了蒙脱石中的水合阳离 子,蒙脱石层间含水量减少,说明蒙脱石的表面特性 已从亲水性变为疏水性<sup>[21]</sup>。

2.1.2 X 射线衍射分析

为了进一步了解 HDTMAB 是否插层到天然蒙脱 石层间,对天然蒙脱石和改性蒙脱石进行了 X 射线 衍射分析,谱图见图 2。从图 2 中(a)可知天然蒙脱石 典型的特征峰是5.86°,对应的 d001 面层间距为 1.507 nm。用HDTMAB 改性后的蒙脱石典型的特征 衍射峰向小角方向移动,其对应的 d001 面层间距为 2.322 nm。这意味着 HDTMAB 和蒙脱石层间的无机 阳离子通过阳离子交换作用已插层到蒙脱石层间,大 大增加了蒙脱石的层间间距<sup>[20]</sup>。



X 射线衍射谱图

Figure 2 XRD spectra of natural montmorillonite(a) and HDTMAB-modified montmorillonite(b)

# 2.2 天然蒙脱石和 HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹啉 酸吸附性比较

天然蒙脱石和 HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹啉 酸的去除率见图 3。在二氯喹啉酸初始浓度为1.00~ 30.00 mg·L<sup>-1</sup>范围内,HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹 啉酸的吸附率均明显高于天然蒙脱石对其的吸附率。 当二氯喹啉酸的初始浓度为 1.00 mg·L<sup>-1</sup>时, HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹啉酸的吸附率最高达 95%以上,而天然蒙脱石对其最大吸附率不足 5%。这 主要由于 HDTMAB 改变了天然蒙脱石的表面属性。 通过前面 X 衍射和红外光谱的表征可知,HDTMAB



Figure 3 Comparison of quinclorac adsorption on natural montmorillonite(a) and HDTMAB-modified montmorillonites(b)

通过离子交换作用进入到矿物层间,增大了蒙脱石的 层间距,HDTMAB的长链烷基会在蒙脱石层间域和 表面形成"疏水区",通过"疏水作用力"可以将疏水性 二氯喹啉酸吸附在这些区域内<sup>[22]</sup>。这是HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹啉酸吸附能力明显大于天然蒙 脱石的主要原因。

## 2.3 HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹啉酸的吸附

2.3.1 HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹啉酸的吸附动 力学模型

HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹啉酸的吸附量随 吸附时间的变化情况见图 4。从图 4 中(a)可以看出, HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹啉酸的吸附容量随着 接触时间增加而变大,在最初的 1 h 内吸附剂对二氯 喹啉酸的吸附容量迅速达到 1.769 mg·g<sup>-1</sup>,随后逐渐 增加,直到 2 h 后达到吸附平衡。这可能是因为吸附 刚开始时在吸附剂表面存在着大量的吸附位点,这些



图 4 接触时间对 HDTMAB 改性蒙脱石吸附二氯喹啉酸的 影响(a)和准二级动力学拟合曲线(b)

Figure 4 Effect of contact time on quinclorac adsorption by HDTMAB-modified montmorillonite(a) and Pseudo-second-order kinetic plot(b)

#### 农业环境科学学报 第33卷第9期

吸附位点随着吸附时间的延长而逐渐减少<sup>[23]</sup>。吸附动 力学模型可很好地用于推断吸附机理和吸附剂对污 染物的吸附效率,实验数据用常用的准一级动力学模 型和准二级动力学模型进行拟合,所得的相关参数见 表1,准二级动力学拟合曲线见图4中(b)。

## 表 1 HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹啉酸吸附动力学 方程拟合参数

Table 1 Fitting parameters of kinetic models for quinclorac adsorbed by HDTMAB-modified montmorillonite

$q_{ m e,exp}$	准一级动力学			准二级动力学			
$mg \cdot g^{-1}$	$k_1/\min^{-1}$	$q_{ m el}$ , $_{ m cal}/{ m mg} \cdot { m g}^{-1}$	$R^2$	$k_2/g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$	$q_{\mathrm{e}2}, {}_{\mathrm{cal}}/\mathrm{mg} \!\cdot\! \mathrm{g}^{-\mathrm{l}}$	$R^2$	
1.893	0.005	0.216	0.445	0.188	1.905	0.999	

注:q<sub>e,ep</sub>为实验得到的平衡吸附量;q<sub>el,el</sub>和 q<sub>e,el</sub>分别为根据准一级、二级动力学模型的吸附量计算值;k<sub>1</sub>、k<sub>2</sub>分别为准一级、准二级动力 学速率常数;R<sup>2</sup>为拟合相关系数。

从图 4 中(b)可以很明显看出,用准二级动力学 模型来拟合时,其相关性良好(R<sup>2</sup>=0.999),而且从表 1 可以看出通过准二级动力学模拟计算出的二氯喹 啉酸的平衡吸附量(1.905 mg·g<sup>-1</sup>)和实验得到的 数据(1.893 mg·g<sup>-1</sup>)十分接近。而用准一级动力学拟 合其相关系数小,并且用此模型计算的吸附量(0.216 mg·g<sup>-1</sup>)与实验所得的数据相差很大。这说明 HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹啉酸的吸附动力学符 合准二级动力学模型而不符合准一级动力学模型,说 明其吸附过程是以化学吸附为速率控制步骤<sup>[24]</sup>。

2.3.2 HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹啉酸吸附等温线

吸附等温线表明在平衡状态时吸附过程中的吸附质在溶液和吸附剂之间的分配。图5为不同温度下改性蒙脱石对二氯喹啉酸吸附等温线。随着温度的升高改性蒙脱石对二氯喹啉酸的吸附量减小,在二氯喹



图 5 HDTMAB 改性蒙脱石吸附二氯喹啉酸的吸附等温线 Figure 5 Isotherms of quinclorac adsorption by

HDTMAB–modified montmorillonite

啉酸初始浓度为 10.00 mg·L<sup>-1</sup>时,HDTMAB 改性蒙脱 石对二氯喹啉酸的吸附容量随着温度的升高而从 1.86 mg·g<sup>-1</sup>减小到 1.65 mg·g<sup>-1</sup>。这说明吸附为放热过 程,高温不利于二氯喹啉酸在改性蒙脱石上的吸附, 随温度的升高,二氯喹啉酸的流动性增大,动能增大, 当吸附质分子的动能大于其在吸附剂表面活性位点 对其的吸引力时<sup>[23]</sup>,将导致吸附质分子二氯喹啉酸在 改性蒙脱石上的吸附量随着温度的升高而降低。

为了进一步了解二氯喹啉酸在 HDTMAB 改性蒙 脱石上的吸附行为,分别采用 Linear、Langmuir 以及 Freundlich 等温模型对实验数据进行拟合。拟合得到 的参数见表 2。根据决定系数  $R^2$  来看, Freundlich 和 Linear 等温吸附模型更适合描述二氯喹啉酸在 HDTMAB 改性蒙脱石上的吸附行为,相比之下,Langmuir 单层吸附模型显然不适合描述等温吸附过程, Langmuir 模型中吸附剂有最大的吸附容量,吸附等温 线最终达到一个水平<sup>[25]</sup>,而在HDTMAB改性蒙脱石对 二氯喹啉酸的吸附等温线(图 5)中可以明显看出,不 同温度下的吸附等温线几乎都是直线,说明二氯喹啉 酸在改性蒙脱石上的吸附是多层的协同吸附过程[29]。 其次,根据分别代表吸附容量和吸附强度的大小 $K_{f}$ 和 n 参数来看,这两个参数值均随着温度的升高而减 小,和前面实验所得到的吸附量随着温度的升高而减 小是一致的;另外,n 值都是大于1的,吸附剂和吸附 质分子之间有较强吸附作用力<sup>[27]</sup>,表明 HDTMAB 改 性蒙脱石对二氯喹啉分子有较强的吸附作用力。

# 2.4 pH 值对改性蒙脱石吸附二氯喹啉酸的影响

将 0.10 g 改性蒙脱石分别投入到不同 pH(范围 为 3.59~10.71)的二氯喹啉酸水溶液中,测得其对不 同 pH 的二氯喹啉酸的吸附量和吸附率如图 6。

图 6 中(a)、(b)分别为 HDTMAB 改性蒙脱石对 二氯喹啉酸的去除率和吸附量随着溶液 pH 值变化 的曲线,随着溶液 pH 值由 3.59 增大到 10.71,改性蒙 脱石对二氯喹啉酸的吸附量由 1.93 mg·g<sup>-1</sup>减小到 1.39 mg·g<sup>-1</sup>,吸附率由 96.33%减小到 69.54%。溶液的



图 6 pH 值对 HDTMAB 改性蒙脱石吸附二氯喹啉酸的影响 Figure 6 Effect of pH on quinclorac adsorption by HDTMABmodified montmorillonite

pH值影响着二氯喹啉酸在溶液中的存在形式以及改 性蒙脱石的表面电荷,常温下,二氯喹啉酸分子在纯 水的溶解度为60 mg·L<sup>-1</sup>,pKa为4.35<sup>[28]</sup>,当溶液 pH小 于其 pKa 时,具有疏水性的分子态二氯喹啉酸比具 有亲水性离子态的所占的比例大,此时二氯喹啉酸分 子可与改性蒙脱石层间或表面的 HDTMAB 的烷基链 通过疏水作用结合,以分配作用吸附在改性蒙脱石的 有机相中;而当 pH值大于 pKa 时,以阴离子态存在 的二氯喹啉酸占的比例增大,其亲水性增强,不利于 吸附在疏水性的有机粘土矿物上。其次,当 pH值增 大时,HDTMAB 改性蒙脱石表面所带的正电荷将减 少,负电荷增加使得其与阴离子态的二氯喹啉酸之间 静电斥力增大,从而造成改性蒙脱石对二氯喹啉酸的 吸附量随着 pH值的增大而减小。

# 2.5 HDTMAB 改性蒙脱石的用量

往一系列初始浓度为 10.00 mg·L<sup>-1</sup> 的二氯喹啉 酸水溶液(pH=5.23)中分别加入不同量的改性蒙脱石, 于吸附平衡后得到改性蒙脱石对二氯喹啉酸的去除 率(b)和吸附容量(a)随着其用量的变化曲线如图 7。

当改性蒙脱石用量从 0.50 g·L<sup>-1</sup> 增大到 25.00 g·L<sup>-1</sup>时,其对二氯喹啉酸的去除率从 55.06% 增大到 95.72%,吸附量从 11.01 mg·g<sup>-1</sup>减小到 0.38 mg·g<sup>-1</sup>。这

表 2 等温吸附模型拟合参数

Table 2	Parameters	of isotherm m	nodels for	quinclorac	adsorption b	v HDTMAB	-modified	montmorillonite
100010 -	- aranotoro	or noothorn n	10010101	quintororac	accorption a	,	mound	momenturiormeterice

<i>T/</i> K	Line	ear		Langmuir			Freundlich	
	$K_{ m d}/{ m L}ullet{ m g}^{-1}$	$R^2$	$b/L \cdot mg^{-1}$	$q_{ m m}/{ m mg} \cdot { m g}^{-1}$	$R^2$	$K_{ m f}/{ m L} \cdot { m mg}^{-1}$	n	$R^2$
298	1.589	0.987	0.758	6.667	0.750	2.114	2.511	0.968
308	1.193	0.990	0.647	23.256	0.353	1.377	1.617	0.991
318	0.885	0.992	0.129	10.417	0.419	1.191	1.348	0.981

注: $q_m$ 为改性蒙脱石对二氯喹啉酸吸附的最大单位吸附量; $K_d$ 、b、 $K_f$ 、n均为吸附常数; $R^2$ 为拟合相关系数。

1759

#### 农业环境科学学报 第 33 卷第 9 期





主要是由于随着吸附剂用量的增大,有效的吸附位 点增大,导致了吸附率随着吸附剂用量的增大而增 大<sup>[29]</sup>。其次,由于吸附剂用量增大,粒子之间聚集导致 吸附路径变长,吸附剂总比表面积下降,使得其吸附 容量随着吸附剂用量的增大而减小<sup>[30]</sup>。当吸附剂用量 大于 5.00 g·L<sup>-1</sup>时,吸附率增大的幅度很小,为了减小 吸附剂的浪费,吸附剂用量宜为 5.00 g·L<sup>-1</sup>。

#### 3 结论

(1)利用十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB)对天 然蒙脱石进行有机改性,改变了天然蒙脱石矿物的 表面属性,增大了天然蒙脱石的层间距,提高了矿物 的疏水性,大大增强了其对水中二氯喹啉酸的吸附 能力。

(2)HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹啉酸的吸附 动力学符合准二级动力学模型,化学吸附为速率控制 步骤;吸附等温线可用 Linear 和Freundlich 模型较好 拟合,改性蒙脱石和二氯喹啉酸分子之间有较强的 吸附作用力,是一种多层的协同吸附过程;改性蒙脱 石对二氯喹啉酸的吸附量随着温度的升高、pH 值的 增大而减小;当二氯喹啉酸的初始浓度为 10.00 mg· L<sup>-1</sup>时,改性蒙脱石的最佳用量为 5.00 g·L<sup>-1</sup>。

#### 参考文献:

- Rice P J, Rice P J, Arthur E L, et al. Advances in pesticide environmental fate exposure and assessments[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(14): 5367–5376.
- [2] Alba P, Antonio G, Maria G F, et al. Adsorption of two quinolinecarboxylic acid herbicides no homoionic montmorillonites[J]. Clays and Clay Minerals, 2003, 51(2):143-149.
- [3] 韩锦峰, 张志勇, 刘华山, 等. 稻田残留二氯喹啉酸对后茬烤烟的危害及其修复研究进展[J]. 中国烟草学报, 2013, 19(1):81-83.

HAN Jin-feng, ZHANG Zhi-yong, LIU Hua-shan, et al. Progress in research in hazardous effect of residual quinclorac on flue-cured tobacco in rice fields and its restoration[J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2013, 19(1): 81–83.

- [4] Sauco S, Eguren G, Heinzen H, et al. Effects of herbicides and freshwater discharge on water chemistry, toxicity and benthos in a Uruguayan sandy beach[J]. Marine Environmental Research, 2010, 70(3):300–307.
- [5] Resgalla J C, Noldin J A, Tamanaha M S, et al. Risk analysis of herbicide quinclorac residues in irrigated rice areas, Santa Catarina, Brazil[J]. *Ecotoxicology*, 2007, 16(8):565–571.
- [6] Mattice J D, Skulman B M, Norman R J, et al. Analysis of river water for rice pesticides in eastern Arkansas from 2002 to 2008[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 65(2):130–140.
- [7] 范 俊, 柏连阳, 刘敏捷, 等. 1 株二氯喹啉酸降解菌 QC06 的筛选鉴 定及其降解特性[J]. 中国生物防治学报, 2012, 29(3):431-436. FAN Jun, BO Lian-yang, LIU Min-jie, et al. Isolation, identification and degradation characteristics of Quinelorac-degrading Strain QC06[J]. *Chinese Journal of Biological Control*, 2012, 29(3):431-436.
- [8] Maria V P, Alba P. Direct and indirect photolysis of two quinolinecarboxylic herbicides in aqueous systems[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(6): 655–658.
- [9] 陈泽鹏, 邓建朝, 万树青, 等. 二氯喹啉酸致烟草畸形的解毒剂筛选 与解毒效果[J]. 生态环境, 2007, 16(2):453-456. CHEN Ze-peng, DENG Jian-chao, WAN Shu-qing, et al. Detoxication of some chemicals for deformity of tobacco by Quinclorac[J]. *Ecology* and Environment, 2007, 16(2):453-456.
- [10] Nevskaia D M, Lopez E C, Munoz V, et al. Adsorption of aromatic compounds from water by treated carbon materials[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(21):5786–5796.
- [11] Zhou Q, Deng S B, Yu Q, et al. Sorption of perfluorooctane sulfonate on organo-montmorillonites[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(6):688–694.
- [12] Mekhloufi M, Zehhaf A, Benyoucef A, et al. Removal of 8 –quino– linecarboxylic acid pesticide from aqueous solution by adsorption on activated montmorillonites[J]. *Environmental Monitoring and Assess –* ment, 2013, 185(12):10365–10375.
- [13] Gemeay A H, El–Sherbiny A S, Zaki A B. Adsorption and kinetic studies of the intercalation of some organic compounds onto Na<sup>+</sup>-montmorillonite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 245(1):116– 125.
- [14] Lee S M, Tiwari D. Organo and inorgano-organo-modifed clays in the remediation of aqueous solutions: An overview[J]. Applied Clay Science, 2012, 59:84–102.
- [15] Sanchez-Martin M J, Rodriguez-Cruz M S, Andrades M S, et al. Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides:Influence of clay type and pesticide hydrophobicity[J]. *Applied Clay Science*, 2006, 31(3):216–228.
- [16] Undabeytia T, Nir S, Sanchez-Verdejo T, et al, A clay-vesicle system for water purifcation from organic pollutants[J]. Water Research, 2008, 42(4):1211-1219.
- [17] Cruz-Guzmán M, Celis R, Hermosín M C, et al. Adsorption of the herbicide simazine by montmorillonite modified with natural organic

cations[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(1):180–186.

- [18] Gámiz B, Celis R, Hermosín M C, et al. Organoclays as soil amendments to increase the efficacy and reduce the environmental impact of the herbicide fluometuron in agricultural soils[J]. Journal Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(13):7893–7901.
- [19] Alkaram U F, Mukhlis A A, Al-Dujaili A H. The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modifed bentonite and kaolinite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1): 324-332.
- [20] Gammoudi S, Frini-Srasra N, Srasra E. Influence of exchangeable cation of smectite on HDTMA adsorption: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. Applied Clay Science, 2012, 69:99-107.
- [21] Sanchez-Martin M J, Rodriguez-Cruz M S, Andrades M S, et al. Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides:Influence of clay type and pesticide hydrophobicity[J]. *Applied Clay Science*, 2006, 31(3):216–228.
- [22] Wang L, Wang A Q. Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite[J]. *Journal of Haz*ardous Materials, 2008, 160(1):173–180.
- [23] Seliem M K, Komarneni S, Byrne T, et al. Removal of nitrate by synthetic organosilicas and organoclay: Kinetics and isotherm studies [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 110:181-187.
- [24] Koswojo R, Utomo R P, Ju Y H, et al. Acid Green 25 removal from

wastewater by organo-bentonite from Pacitan[J]. Applied Clay Science, 2010. 48(1):81-86.

- [25] Limousin G, Gaudet J P, Charlet L, et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement[J]. Applied Geochemistry, 2007, 22(2):249–275.
- [26] Mirmohamadsadeghi S, Kaghazchi T, Soleimani M, et al. An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater[J]. *Applied Clay Science*, 2012, 59:8–12.
- [27] Koyuncu H, Yidiz N, Salgin U, et al. Adsorption of o-, m- and p-nitrophenols onto organically modified bentonites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2):1332-1339.
- [28] 郑雄志、曾维爱, 赵松义,等. 高效液相色谱技术检测烟草和植烟土 壤中的二氯喹啉酸残留量[J]. 中国烟草学报, 2013, 19(2):17-22. ZHENG Xiong-zhi, ZENG Wei-ai, ZHAO Song-yi, et al. Determination of quinclorac residues in tobacco and soil using HPLC coupled to photodiode array detector[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2013, 19(2):17-22.
- [29] Zhou Y, Jin X Y, Chen Z L, et al. Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2, 4–DCP from in– dustrial wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(1): 176–183.
- [30] Akçay G, Klllnç E, Akçay M. The equilibrium and kinetics studies of flurbiprofen adsorption onto *Tetrabutylammonium montmorillonite* (TBAM)[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2009, 335(1):189–193.