

低分子量有机酸对赤铁矿吸附二氯喹啉酸的影响及机理

杨丽华^{1,2}, 龚道新^{1,2*}, 袁雅洁¹, 周健¹, 肖浩¹

(1.湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128; 2.湖南农业大学农业环境保护研究所, 长沙 410128)

摘要: 采用批量平衡振荡法研究了6种低分子量有机酸对人工合成的赤铁矿吸附二氯喹啉酸的影响, 并利用傅里叶红外光谱 (FTIR) 探讨其机理。结果表明: 不同浓度的6种低分子量有机酸存在时, Freundlich 模型能较好地描述二氯喹啉酸在赤铁矿中的吸附行为 ($R^2 > 0.749$), 二氯喹啉酸与赤铁矿的总吸附能力 ($\lg K_f$ 值) 从高到低顺序为乙酸 > 草酸 > 丁二酸 > 酒石酸 > 苹果酸 > 柠檬酸; 在供试浓度范围内 (0~32 mmol·L⁻¹), 乙酸、柠檬酸、草酸、酒石酸、丁二酸和苹果酸均促进二氯喹啉酸的吸附, 其中高浓度的草酸促进作用较明显。FTIR 分析表明, 二氯喹啉酸主要通过氢键、络合反应及电荷转移等作用吸附在赤铁矿上, 赤铁矿吸附二氯喹啉酸后 Fe-O 键特征峰均未发生变化, 吸附主要是由表面作用引起的。分别加入乙酸、草酸和柠檬酸后, 乙酸 (草酸和柠檬酸) 强烈的缔结在 Fe-O 键结构上, 均在赤铁矿表面上形成了 Fe-O-二氯喹啉酸-乙酸 (草酸和柠檬酸) 结构, 赤铁矿、二氯喹啉酸与乙酸 (草酸和柠檬酸) 之间存在配位络合作用、氢键和电荷转移等作用。

关键词: 低分子量有机酸; 赤铁矿; 二氯喹啉酸; 吸附; 机理

中图分类号: X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2015)07-1301-10 doi:10.11654/jaes.2015.07.011

Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on Adsorption of Quinclorac by Hematite

YANG Li-hua^{1,2}, GONG Dao-xin^{1,2*}, YUAN Ya-jie¹, ZHOU Jian¹, XIAO hao¹

(1.College of Resource and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2.Institute of Agricultural Environmental Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: Adsorption of chemicals in soil greatly influences their bioavailability and environmental fates. Here the effects of six low-molecular-weight organic acids on the adsorption of quinclorac by hematite were studied using batch equilibrium technique. The adsorption mechanisms were also explored by FTIR spectral analysis method. Freundlich equation fitted well the adsorption isotherms of quinclorac on hematite under the presence of six low-molecular-weight organic acids at different concentrations ($R^2 > 0.749$). Total sorption capacity ($\lg K_f$) of quinclorac on hematite was in order of acetic acid > oxalic acid > succinic acid > tartaric acid > malic acid > citric acid. All six organic acids mildly promoted the adsorption of quinclorac on hematite at the concentrations of 0 to 32 mmol·L⁻¹, with the strongest promoting effects by oxalic acid at high concentrations. Results of FTIR showed that the adsorption of quinclorac by hematite was mostly via weak forces such as H-bond, complexation reaction, charge transfer and so on. The typical peaks of the Fe-O bond in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ did not change before and after adsorption, suggesting that the adsorption occurred on the surface of hematite. The binding of organic acids with Fe-O bonds facilitated the formation of Fe-O-quinclorac-acetic acids structure on the surface of hematite.

Keywords: low-molecular-weight organic acids; hematite; quinclorac; adsorption; mechanism

二氯喹啉酸 (Quinclorac), 化学名称为 3,7-二氯喹啉-8-羧酸 (3,7-dichloro quinoline -8- carboxylic

acid), 是由德国巴斯夫公司于 1985 年开发的一种新型选择性苗后处理除草剂, 属于激素型喹啉羧酸类药剂^[1]。该药具有用量少, 残效期长, 对稗草特效、施用适期宽等优点, 属于长残效除草剂, 其通过吸附作用在土壤中可累积, 土壤中残留量较大, 易对后茬敏感作物产生药害^[2-3]。近几年我国水田改旱田中除草剂残留药害逐年增加, 由于二氯喹啉酸显酸性, 在酸性土壤中降解缓慢, 水田使用二氯喹啉酸对后茬旱田作物、

收稿日期: 2015-01-21

基金项目: 湖南省研究生科研创新项目 (CX2011B309); 农业部农药残留试验项目 (NYBNYCL20100057); 湖南省科技厅项目 (2006FJ4266); 湖南省科技厅一般项目 (2014SK3178)

作者简介: 杨丽华 (1982—), 女, 湖南怀化人, 博士, 主要从事农药残留及环境污染化学方面的研究。E-mail: yanglihua0745@163.com

* 通信作者: 龚道新 E-mail: gdx4910@163.com

蔬菜引起的药害尤为突出,特别在南方水稻与烟草轮作地区,可造成烟草生长畸形^[2,4-5]。因此,该类除草剂在土壤中的残留及对后茬作物的安全性等问题引起了人们的普遍关注。

目前关于二氯喹啉酸污染的土壤修复和对受害烟苗的外源物质修复的研究较多^[4,6-7],而其对下茬作物产生药害的原因和机理报道较少^[17]。土壤组分对农药的吸附,直接影响农药的生物活性和毒性,一些学者对土壤中二氯喹啉酸的吸附行为进行了研究^[5-6,8-9],但对其在根际环境中的吸附行为尚不明确。有研究表明,根际环境中含有大量的根系分泌物,它们可显著影响根际土壤中持久性有机污染物(POPs)的吸附、解吸及生物可利用性^[10-16]。低分子量有机酸是土壤中广泛存在的一类非常活泼的物质,植物在生长过程中其根系会不断分泌出各种有机酸,植物残体分解过程中和土壤微生物代谢过程中均会产生有机酸,低分子量有机酸被土壤胶体和矿物吸附后可导致土壤组分的表面性质发生改变,从而影响营养元素的有效性、污染物的迁移、毒性和生物有效性^[11,15,17]。到目前为止,文献上还很少有关于低分子量有机酸对二氯喹啉酸吸附影响的报道^[9]。乙酸、草酸、酒石酸、丁二酸、苹果酸和柠檬酸是土壤溶液中主要的低分子量有机酸,代表着脂肪族的一元、二元和三元酸^[9,18]。赤铁矿是热带、亚热带地区土壤中最常见的氧化物矿物,广泛存在于我国各类水稻土中,其表面积较大,表面活性官能团较多,电荷的可变性较强,是我国南方水稻土中重要的土壤活性组分^[19]。探讨低分子量有机酸对土壤活性成分与二氯喹啉酸相互作用的影响,对阐明影响土壤活性组分的有关因素,深入了解二氯喹啉酸在不同条件下的迁移转化及残留规律,揭示其相互作用机理,提出防控措施指导农业生产具有重要的理论和实际意义。本文采用批量平衡法,通过不同低分子量有机酸作用下赤铁矿吸附二氯喹啉酸性能分析,

结合高灵敏度的傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),分析了吸附二氯喹啉酸和低分子量有机酸前后赤铁矿表面有关官能团红外光谱特征频率的变化,以期对低分子量有机酸作用下两者之间作用机理的解析提供有价值的结构信息和参考。

1 材料与方法

1.1 仪器及试剂

Perkin Elmer Spectrum 65 傅里叶变换红外光谱仪(珀金埃尔默仪器有限公司);XRD-6000 衍射仪(日本岛津公司);Agilent Technologies 1260 型高效液相色谱仪(美国安捷伦公司,配有紫外检测器和化学工作站);JSM-6380LV 型扫描电镜(日本电子株式会社);QUADRASORBI 66 比表面积分析仪(美国康塔仪器公司)。

乙酸、酒石酸和柠檬酸(天津市恒兴化学试剂制造有限公司),DL-苹果酸(天津市光复精细化工研究所),丁二酸(天津博迪化工股份有限公司)和草酸(天津市永大化学试剂有限公司)。低分子量有机酸均为分析纯,其化学性质见表1。

1.2 二氯喹啉酸标准品

由农业部农药检定所提供,纯度为98.1%,其化学结构与基本理化性质见表2。

1.3 赤铁矿的合成及处理

赤铁矿按文献^[20]的方法进行合成,45℃下烘干,研磨后过200目筛备用,采用BET-N₂吸附法测定赤铁矿的比表面积为32.70 m²·g⁻¹,采用酸碱滴定法测定其电荷零点为7.83。对供试的人工合成的赤铁矿样品进行扫描电镜(SEM)、X射线衍射光谱仪(XRD)及FTIR表征分析。FTIR测试条件为:扫描范围在4000~400 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹。XRD测试条件为:CuKα射线,Ni滤波,管电压为40 kV,管电流为30 mA;由布拉格方程($2d\sin\theta=n\lambda$)计算矿物晶层面间距 d 。

表1 供试低分子量有机酸的化学性质

Table 1 Properties of low-molecular-weight organic acids used

有机酸种类 Organic acid species	分子式 Molecular formula	基团形式 Ligand form	解离常数 Dissociation constants			相对分子质量 Relative molecular mass	络合稳定常数 lgK _{Al} Complex stability constant
			pK ₁	pK ₂	pK ₃		
乙酸 Acetic acid	CH ₃ COOH	HL	4.76	—	—	60.05	1.51
DL-苹果酸 DL-malic acid	C ₄ H ₆ O ₅	H ₂ L	3.40	5.11	—	134.09	5.40
酒石酸 Tartaric acid	C ₄ H ₆ O ₆	H ₂ L	3.22	4.82	—	150.09	5.62
草酸 Oxalic acid	C ₂ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O	H ₂ L	1.23	4.19	—	126.07	6.16
丁二酸 Succinic acid	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	H ₂ L	4.21	5.62	—	118.09	2.15
柠檬酸 Citric acid	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	H ₃ L	3.14	4.77	6.39	210.14	7.98

表 2 二氯喹啉酸的化学结构及基本理化性质

Table 2 Chemical structure and basic properties of quinclorac

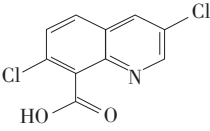
化学结构 Chemical construction	理化性质 Physicochemical property	
	分子式 Molecular formula	$C_{10}H_5Cl_2NO_2$
	分子量 Molecular weight	242.06
	pKa	4.35
	水中溶解度 Water solubility(pH 7.0)	$64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
	分配系数 Partition coefficient(pH 7.0)	0.07

图 1 和图 2 是赤铁矿的红外光谱、XRD 和扫描电镜图谱。根据红外图谱可知, 3456.53 cm^{-1} 处的宽峰是赤铁矿表面的 O-H 与水形成的氢键产生的伸缩振动峰, 1532.10 cm^{-1} 处是 H-O-H⁺ 的弯曲振动峰, 896.35 cm^{-1} 和 795.46 cm^{-1} 两处是 Fe-OH 振动峰, 535.28 cm^{-1} 处是赤铁矿内部的 Fe-O 键的特征峰。从 XRD 图谱可以看出, 赤铁矿衍射图谱中出现 0.3684 、 0.2699 nm 和 0.2516 nm 的特征衍射峰, 对应的 2θ 位置分别为 24.14° 、 33.16° 和 35.66° , 峰形尖锐, 显示结晶程度良好, 纯度较高。通过赤铁矿的扫描电镜图像可发现, 合成的赤铁矿为颗粒状球体聚集物, 颗粒

排列无序, 表面呈疏松、凸凹不均匀的多孔状结构, 大小不均一, 结晶程度良好。

1.4 吸附实验

以下试验均同时做未加有机酸的对照实验, 各处理均设 3 次重复。

1.4.1 低分子量有机酸对二氯喹啉酸在赤铁矿中吸附等温线的影响

准确称取赤铁矿 2.0 g 于 250 mL 锥形瓶中, 加入适量去离子水溶液, 恒温磁力搅拌成均匀的悬浊液, 以 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸或氢氧化钠不断地调节悬浊液的 pH 值, 直至 pH 值稳定在 6.0 (约需一周); 用去离

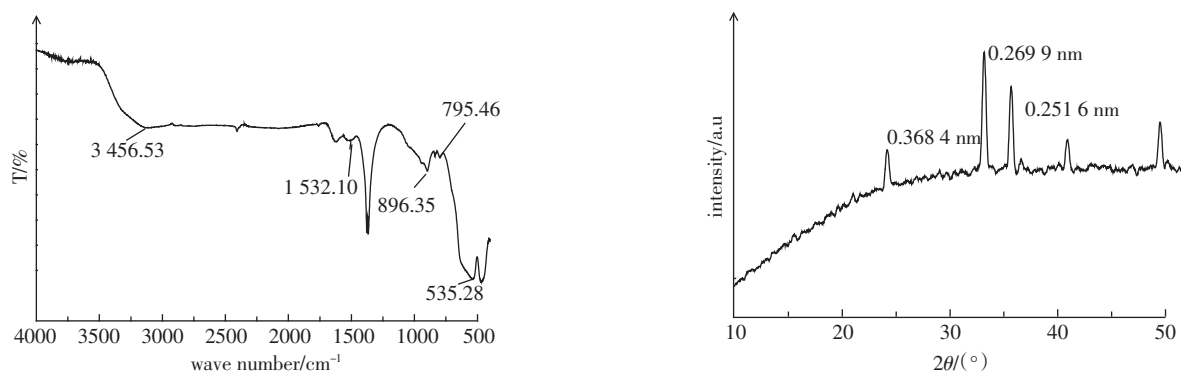


图 1 赤铁矿的红外光谱图和 XRD 衍射图

Figure 1 FTIR spectra and XRD patterns of hematite

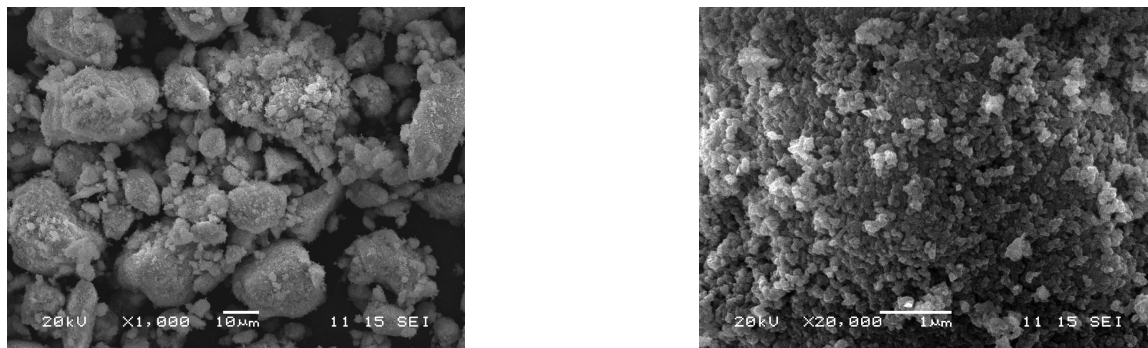


图 2 赤铁矿的扫描电镜(左:×1k;右:×20k)

Figure 2 SEM micrograph of hematite(left:×1k, right:×20k)

子水定容至 100 mL,此时矿物浓度为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在磁力搅拌下吸取上述赤铁矿悬浊液 5.0 mL 于 50 mL 具塞离心管中,加入不同浓度的二氯喹啉酸标准工作溶液 10.0 mL,使其最终浓度分别为 0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、12.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;加入 10.0 mL 有机酸溶液(最终浓度分别为 0、2.0、4.0、8.0、32.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,以 0.01 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 作支持电解质,0.05% NaN_3 抑制微生物分解),盖好塞子后,在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下以 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 在避光条件下振荡 24 h,然后在室温下 $3500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,取上清液经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,待 HPLC 测定其中二氯喹啉酸浓度。

1.4.2 低分子量有机酸浓度对二氯喹啉酸在赤铁矿中吸附的影响

在磁力搅拌下分别吸取上述供试矿物的悬浊液 5.0 mL 于 50 mL 具塞离心管中,加入质量浓度为 $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二氯喹啉酸标准工作溶液 10.0 mL;分别加入 10.0 mL 不同浓度的 6 种供试低分子量有机酸溶液(最终浓度分别为 0、2.0、4.0、8.0、16.0、32.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,其中含 0.01 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 和 0.05% NaN_3),盖好塞子后,在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下以 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 在避光条件下振荡 24 h;余下处理步骤同 1.4.1。

1.5 二氯喹啉酸的 HPLC 分析检测条件

Welch Materials ultimate C18 不锈钢色谱柱(250 $\text{mm} \times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$),流动相 A 为甲醇,B 为 1% 乙酸水溶液,A:B=45:55(V/V),流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,检测波长为 240 nm,柱温为 30°C ,进样量为 20 μL 。

1.6 吸附量计算

赤铁矿对二氯喹啉酸的吸附量用下式计算:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

式中: q_e 为吸附量, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 是溶液中二氯喹啉酸的初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 表示吸附平衡时溶液中二氯喹啉酸的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 表示溶液体积, mL; m 表示赤铁矿的质量, g。

2 结果与分析

2.1 低分子量有机酸对二氯喹啉酸在赤铁矿中吸附等温线的影响

图 3 是不同浓度的柠檬酸、酒石酸、苹果酸、乙酸、草酸和丁二酸存在时二氯喹啉酸在赤铁矿中吸附等温线的情况。与对照相比,加入不同浓度的低分子量有机酸会使赤铁矿对二氯喹啉酸吸附量增大或减小,但 6 种低分子量有机酸浓度的变化对二氯喹啉酸

的吸附等温线形状影响不显著。由表 3 可见,在不同浓度的低分子量有机酸存在时,二氯喹啉酸在赤铁矿中的等温吸附数据均符合 Freundlich 模型 $q_e = K_f C_e^{1/n}$ ($R^2 > 0.749$, $n=7$),该模型中 $\lg K_f$ 值是与吸附容量和吸附强度有关的常数, $\lg K_f$ 值越大表示二氯喹啉酸与矿物的吸附亲和力越强。从表 3 中的数据可知,4 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸存在时二氯喹啉酸与赤铁矿的亲和力最小($\lg K_f$ 为 2.10),而当 32 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸存在时二氯喹啉酸与赤铁矿的亲和力最大($\lg K_f$ 为 2.51)。经 SPSS 软件中单因素方差分析法分析得出,不同种类低分子量有机酸存在时二氯喹啉酸与赤铁矿的亲和力存在显著差异($P < 0.05$),而同一种有机酸不同浓度下二氯喹啉酸与赤铁矿的亲和力不存在显著差异($P > 0.05$)。这意味着有机酸存在时,赤铁矿对二氯喹啉酸的吸附能力随有机酸种类的不同差异较大。不同浓度的 6 种低分子量有机酸存在时,二氯喹啉酸与赤铁矿总的亲和力从高到低顺序为乙酸(9.52)>草酸(9.45)>丁二酸(8.97)>酒石酸(8.96)>苹果酸(8.84)>柠檬酸(8.87)。乙酸和草酸的促进作用最强,其次是酒石酸和丁二酸,最小的为柠檬酸。由表 1 中供试低分子量有机酸的分子结构特征可知,柠檬酸含有 3 个羧基和 1 个羟基,酒石酸带 2 个羧基和 2 个羟基,苹果酸含有 2 个羧基和 1 个羟基,丁二酸含有 2 个羧基,草酸含有 2 个羧基,而乙酸为一元羧酸;此外,6 种低分子量有机酸的相对分子质量以柠檬酸最大,乙酸最小。由此可以推测,低分子量有机酸促进二氯喹啉酸在赤铁矿中吸附能力与其分子结构的复杂程度(羧基和羟基数)和分子质量大小有关,含更多功能团的低分子量有机酸可能在矿物表面占据更多的结合位点,分子质量大的低分子量有机酸在矿物表面有更高的覆盖度,因此对二氯喹啉酸的吸附可能产生更大的空间位阻效应。

2.2 低分子量有机酸浓度对二氯喹啉酸在赤铁矿中吸附的影响

不同浓度的低分子量有机酸对二氯喹啉酸在赤铁矿中吸附的影响结果见图 4。乙酸、丁二酸、草酸、苹果酸、酒石酸和柠檬酸在整个供试浓度范围(0~32 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)内均促进二氯喹啉酸的吸附,其中高浓度的草酸促进作用较明显,增长幅度为 1.01%~69.35%。利用 SPSS 软件中单因素方差分析法分析不同浓度低分子量有机酸对二氯喹啉酸在赤铁矿中吸附量的影响,结果见表 4。可以看出,同一种低分子量有机酸不同浓度时二氯喹啉酸在赤铁矿中的吸附量,以及同一浓度不同种类有机酸之间的吸附量并不存在显著差

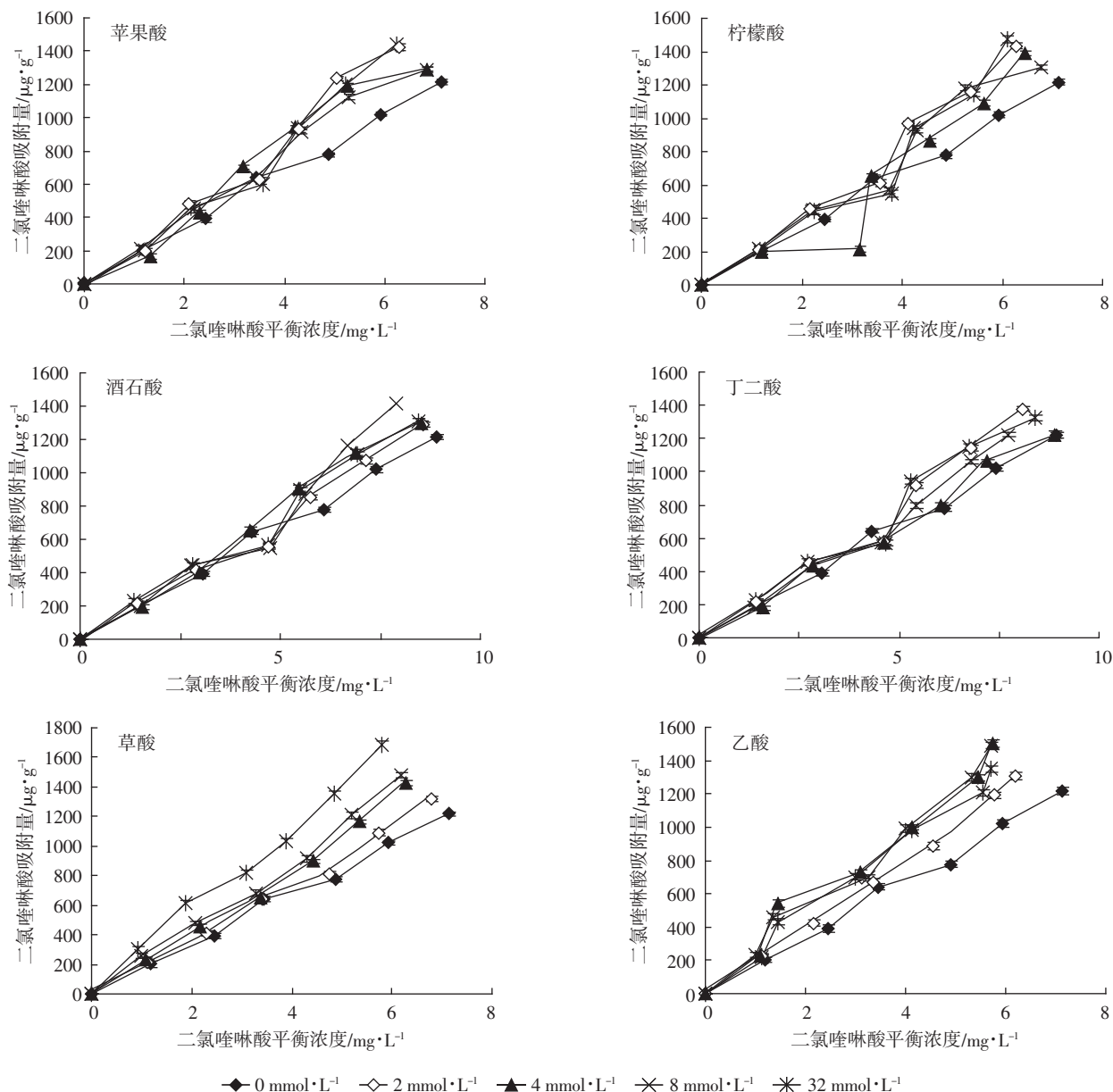


图 3 不同浓度的低分子量有机酸对二氯喹啉酸在赤铁矿中吸附等温线的影响

Figure 3 Adsorption isotherms of quinclorac by hematite at different concentrations of low-molecular-weight organic acids

异($P>0.05$),一般认为有机酸主要通过两种机制来影响矿物对有机污染物的吸附量。一种是低分子量有机酸具有酸溶解作用、络合溶解作用和还原活化作用,可活化铁氧化物,低分子量有机酸如草酸和柠檬酸可通过羧基和羟基功能团与矿物形成内圈或外圈复合物^[2],而二氯喹啉酸分子中的羟基也可与赤铁矿表面的羟基发生配位交换形成络合物,低分子量有机酸存在时,其可能与二氯喹啉酸以及赤铁矿表面的 Fe^{3+} 形成复合物,即低分子量有机酸在二氯喹啉酸与矿物之间起着桥接作用,二氯喹啉酸分子除了占据它正常的

吸附点位外,还可借助低分子量有机酸的桥接作用以二氯喹啉酸-低分子量有机酸复合物的形式被矿物吸附。另一机制是有机酸同样通过其自身在赤铁矿中的吸附来影响赤铁矿的表面电荷性质,已有研究表明土壤或矿物表面的负电荷随有机酸加入量的增加逐渐增加,正电荷先随有机酸加入量的增加迅速减小,而后再逐渐减小^[12-13]。本文结果显示低分子量有机酸浓度对二氯喹啉酸的吸附量的影响并不显著,说明在此条件下第一种机制在促进二氯喹啉酸吸附中起主导作用。

表 3 不同浓度低分子量有机酸存在时二氯喹啉酸在赤铁矿中 Freundlich 等温吸附方程的拟合参数

Table 3 Parameters for Freundlich adsorption isotherm equation of quinclorac by hematite at different concentrations of low-molecular-weight organic acids

有机酸种类 Organic acid species	参数 Parameter	有机酸浓度 Organic acid concentrations/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$				
		0	2	4	8	32
柠檬酸 Citric acid	$\lg k_f$	2.23	2.26	2.10	2.28	2.23
	$1/n$	1.01	1.10	1.20	1.02	1.13
	R^2	0.993**	0.979**	0.749*	0.960**	0.947**
酒石酸 Tartaric acid	$\lg k_f$	2.23	2.25	2.19	2.21	2.31
	$1/n$	1.01	0.99	1.15	1.13	0.95
	R^2	0.993**	0.980**	0.994**	0.960**	0.965**
DL 苹果酸 DL-malic acid	$\lg k_f$	2.23	2.21	2.13	2.28	2.22
	$1/n$	1.01	1.19	1.29	1.03	1.17
	R^2	0.993**	0.972**	0.961**	0.992**	0.976**
草酸 Oxalic acid	$\lg k_f$	2.23	2.28	2.31	2.39	2.51
	$1/n$	1.01	0.99	1.03	0.94	0.90
	R^2	0.993**	0.994**	0.994**	0.988**	0.989**
丁二酸 Succinic acid	$\lg k_f$	2.23	2.28	2.17	2.22	2.30
	$1/n$	1.01	1.03	1.10	1.08	1.00
	R^2	0.993**	0.971**	0.981**	0.986**	0.959**
乙酸 Acetic acid	$\lg k_f$	2.23	2.29	2.43	2.43	2.37
	$1/n$	1.01	1.03	0.96	0.94	0.99
	R^2	0.993**	0.998**	0.914**	0.954**	0.959**

注:* 表示相关性达 5%显著水平;** 表示相关性达 1%极显著水平。

Note:* and ** mean that correlation coefficients are significant at 5% and very significant at 1%, respectively.

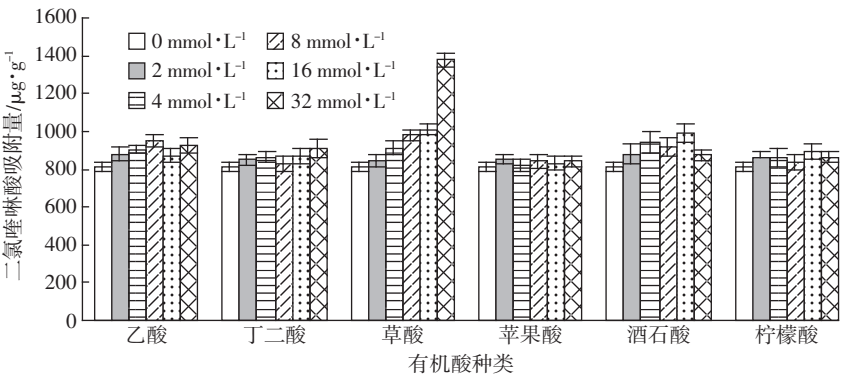


图 4 不同浓度低分子量有机酸对二氯喹啉酸在赤铁矿中吸附的影响

Figure 4 Effects of low-molecular-weight organic acids at different concentrations on adsorption of quinclorac by hematite

表 4 方差分析表

Table 4 Analysis of variance

源 Source	Ⅲ型平方和 Type Ⅲ sum of squares	df	均方 The mean square	F	Sig.
校正模型 Correction model	174 694.686 [*]	12	14 557.891	1.976	0.077
截距 Intercept	1.403E7	1	1.403E7	1 905.191	0.000
不同浓度 Different concentrations	98 933.109	7	14 133.301	1.919	0.113
不同有机酸 Different organic acids	70 005.301	5	14 001.060	1.901	0.133
误差 Error	169 412.589	23	7 365.765		
总计 Total	2.870E7	36			
校正的总计 The total of correction	344 107.275	35			

注:* $R^2=0.508$ (调整 $R^2=0.251$)。

2.3 赤铁矿对二氯喹啉酸吸附机理的红外光谱分析

图 5 为赤铁矿与二氯喹啉酸吸附前后的 FTIR 图谱,将其中(a)、(b)和(c)红外光谱图进行比较可知,赤铁矿(b)及赤铁矿吸附二氯喹啉酸后(c)中 535 cm^{-1} 处的 Fe-O 键特征峰均未发生变化,因此认为吸附是由表面作用引起的。它们的不同之处主要有:①赤铁矿吸附二氯喹啉酸后其表面的 O-H 与水形成的氢键产生的伸缩振动峰从 $3\ 456.53\text{ cm}^{-1}$ 向低波数移动至 $3\ 419.06\text{ cm}^{-1}$,表明吸附过程中二氯喹啉酸与赤铁矿表面羟基之间形成了“氢键”形式的结合,使赤铁矿表面羟基的缔合程度增高,波数下移^[22-23];②赤铁矿中 H-O-H⁺的弯曲振动峰($1\ 532.10\text{ cm}^{-1}$)吸附后均发生明显的减弱甚至消失,其原因在于赤铁矿与二氯喹啉酸产生的络合吸附反应及氢键效应使得 H-O-H⁺的对称性增加,静电中和使 H-O-H 的对称性大于 H-O-H⁺偶极距^[19];③赤铁矿吸附二氯喹啉酸后其表面 O-H 的伸缩振动吸收峰从 $1\ 615.86\text{ cm}^{-1}$ 向高波数移至 $1\ 622.58\text{ cm}^{-1}$,且振动强度增强,说明有电荷转移^[23];④赤铁矿的 O-H 面内弯曲伸缩振动峰从 $1\ 366.51\text{ cm}^{-1}$ 向低波数移至 $1\ 344.79\text{ cm}^{-1}$,说明有氢键形成^[22]。

选择供试 6 种低分子量有机酸中的乙酸、草酸和柠檬酸(分别对应一元酸、二元酸和三元酸)来研究低分子量有机酸存在时二氯喹啉酸在赤铁矿中的吸附机理。图 6 为低分子量有机酸、赤铁矿吸附二氯喹啉酸和赤铁矿吸附二氯喹啉酸后的红外光谱图。

将图 6 中(b)赤铁矿吸附二氯喹啉酸和乙酸与图 5 中(c)赤铁矿吸附二氯喹啉酸的红外光谱图进行比较,两曲线的不同之处主要有:①吸附乙酸后,吸附了二氯喹啉酸的赤铁矿的 Fe-O 键振动峰从 535.09

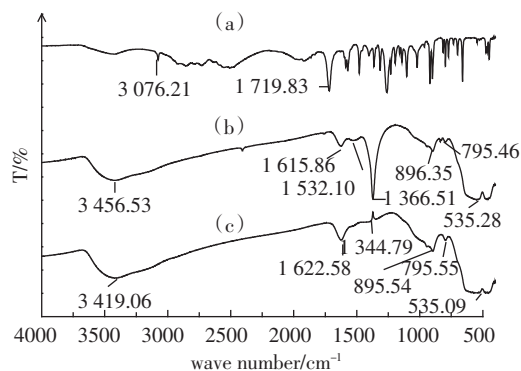
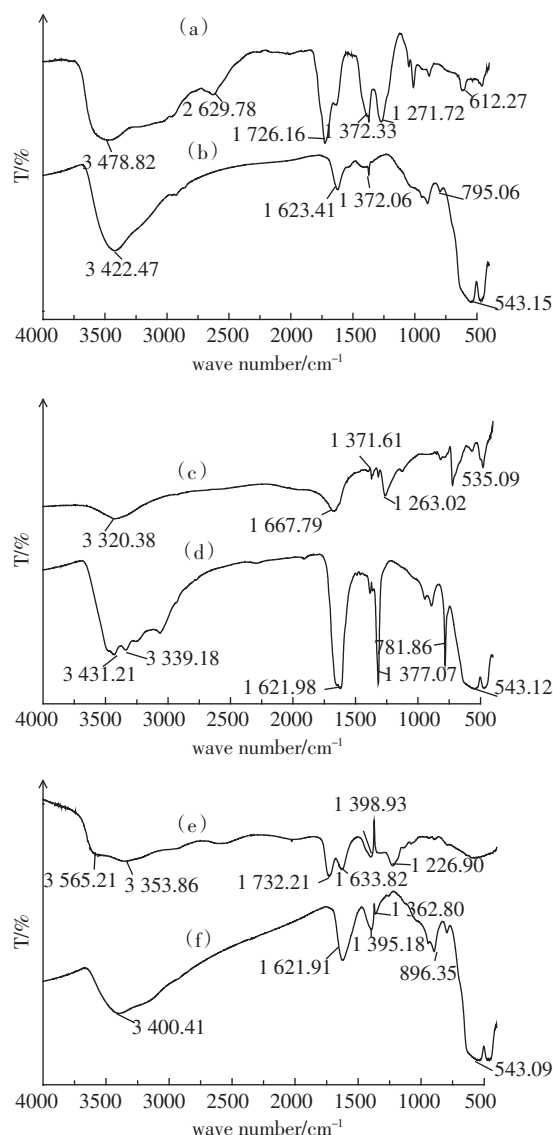


图 5 二氯喹啉酸(a)、赤铁矿(b)及赤铁矿吸附二氯喹啉酸后(c)的红外光谱图谱

Figure 5 FTIR spectra of quinclorac(a), hematite(b) and its complex(c)



(a) 乙酸; (b) 吸附二氯喹啉酸和乙酸后的赤铁矿; (c) 草酸; (d) 吸附二氯喹啉酸和草酸后的赤铁矿; (e) 柠檬酸; (f) 吸附二氯喹啉酸和柠檬酸后的赤铁矿

(a) acetic acid; (b) hematite after adsorption of quinclorac and acetic acid; (c) oxalic acid; (d) hematite after adsorption of quinclorac and oxalic acid; (e) citric acid; (f) hematite after adsorption of quinclorac and citric acid

图 6 低分子量有机酸、赤铁矿吸附二氯喹啉酸和低分子量有机酸后的红外光谱图

Figure 6 FTIR spectra of low-molecular-weight organic acids and of hematite adsorbed with both quinclorac and low-molecular-weight organic acids

cm^{-1} 向上移至 543.15 cm^{-1} , 表明乙酸强烈地缔结在 Fe-O 键结构上,即在吸附了二氯喹啉酸的赤铁矿的表面形成了 Fe-O-(乙酸)结构^[23-24];②吸附了二氯喹啉酸的赤铁矿表面的 O-H 伸缩振动峰从 $3\ 419.06\text{ cm}^{-1}$ 移至 $3\ 422.47\text{ cm}^{-1}$,和吸附了二氯喹啉酸的赤铁矿表

面的 O-H 面内弯曲伸缩振动峰从 $1\,344.79\text{ cm}^{-1}$ 向高波移至 $1\,372.06\text{ cm}^{-1}$, 说明有电荷转移^[23]。

将图 5 中(b)赤铁矿与图 6 中(b)赤铁矿吸附二氯喹啉酸和乙酸两红外光谱图进行比较, 主要的不同有: 赤铁矿表面的 O-H 与水形成的氢键产生的伸缩振动峰从 $3\,456.53\text{ cm}^{-1}$ 向低波移至 $3\,422.47\text{ cm}^{-1}$, 表明有氢键作用发生^[25-26]; 赤铁矿表面的 O-H 伸缩振动峰从 $1\,615.86\text{ cm}^{-1}$ 移至 $1\,623.41\text{ cm}^{-1}$, 赤铁矿的 O-H 面内弯曲伸缩振动峰从 $1\,366.51\text{ cm}^{-1}$ 向高波移至 $1\,372.06\text{ cm}^{-1}$, 说明有电荷转移^[23]; 赤铁矿表面的 Fe-O 键振动峰从 535.28 cm^{-1} 移至 543.15 cm^{-1} , 表明乙酸和二氯喹啉酸强烈地缔结在 Fe-O 键结构上, 即在赤铁矿的表面形成了 Fe-O-(乙酸、二氯喹啉酸)结构^[23-24]。

图 6 中(c)、(d)两曲线分别是草酸与吸附二氯喹啉酸和草酸后的赤铁矿的红外光谱图。对比图 6 中的(d)与图 5 中的(c)曲线, 两者不同之处主要有: ①吸附草酸后, 吸附了二氯喹啉酸的赤铁矿表面的 O-H 面内弯曲伸缩振动峰从 $1\,344.79\text{ cm}^{-1}$ 向低波移至 $1\,317.07\text{ cm}^{-1}$, 说明有氢键形成^[22-23, 27]; ②吸附了二氯喹啉酸的赤铁矿表面的 O-H 伸缩振动峰从 $3\,419.06\text{ cm}^{-1}$ 向高波移至 $3\,431.21\text{ cm}^{-1}$, 说明有电荷转移^[23, 27]; ③吸附了二氯喹啉酸的赤铁矿表面的 Fe-OH 振动峰从 795.55 cm^{-1} 向低波移至 781.86 cm^{-1} , 且伸缩振动强度增强, 峰型尖锐, 说明草酸与赤铁矿发生了络合吸附作用或氢键作用^[27]; ④吸附了二氯喹啉酸的赤铁矿的 Fe-O 键振动峰从 535.09 cm^{-1} 移至 543.12 cm^{-1} , 表明草酸强烈地缔结在 Fe-O 键结构上, 即在赤铁矿的表面形成了 Fe-O-(草酸)结构^[23-24]; ⑤吸附草酸后, $3\,339.18\text{ cm}^{-1}$ 处出现一新峰, 是赤铁矿内的结晶水振动峰, 吸附了二氯喹啉酸的赤铁矿表面的 H-O-H 的伸缩振动峰轻微降低 ($1\,622.58\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1\,621.98\text{ cm}^{-1}$), 且伸缩振动强度增强, 表明有结晶水存在。这意味着在该吸附过程中, 赤铁矿内的结晶水起着重要作用^[27]。

将图 5 中(b)赤铁矿与图 6 中(d)赤铁矿吸附二氯喹啉酸和草酸两红外光谱图进行比较, 两者的不同之处与上述图 6 中的(d)与图 5 中的(c)曲线的比较基本一致。

图 6 中(e)、(f)两曲线分别是柠檬酸与吸附二氯喹啉酸和柠檬酸的赤铁矿的红外光谱图。对比图 6 中的(f)与图 5 中的(c)曲线, 两者的不同之处主要有: ①吸附柠檬酸后, 吸附了二氯喹啉酸的赤铁矿的

Fe-O 键振动峰从 535.09 cm^{-1} 移至 543.09 cm^{-1} , 表明柠檬酸强烈地缔结在 Fe-O 键结构上, 即在赤铁矿的表面形成了 Fe-O-(柠檬酸)结构^[23-24]; ② $1\,395.18\text{ cm}^{-1}$ 处出现一新峰, 为柠檬酸的 O-H 键面内弯曲振动峰, 说明柠檬酸存在时, 二氯喹啉酸和柠檬酸吸附到赤铁矿的表面, O-H 键起主要作用; ③吸附了二氯喹啉酸的赤铁矿表面 O-H 键面内弯曲振动峰从 $1\,344.79\text{ cm}^{-1}$ 向高波移至 $1\,362.80\text{ cm}^{-1}$, 说明有电荷转移^[23, 27]; ④吸附柠檬酸后, 吸附了二氯喹啉酸的赤铁矿的结晶水振动峰从 $3\,419.06\text{ cm}^{-1}$ 向低波移至 $3\,400.41\text{ cm}^{-1}$, 赤铁矿-二氯喹啉酸表面的 H-O-H 的伸缩振动峰轻微降低 ($1\,622.58\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1\,621.91\text{ cm}^{-1}$), 且伸缩振动强度增强, 表明有结晶水存在^[27]。

将图 5 中(b)赤铁矿与图 6 中(f)赤铁矿吸附了二氯喹啉酸和柠檬酸两红外光谱图进行比较, 主要区别有: 赤铁矿表面的 O-H 与水形成的氢键产生的伸缩振动峰从 $3\,456.53\text{ cm}^{-1}$ 向低波移动至 $3\,400.41\text{ cm}^{-1}$, 表明吸附过程中二氯喹啉酸、柠檬酸与赤铁矿表面羟基之间形成了“氢键”形式的结合^[19, 22-23]; $1\,395.18\text{ cm}^{-1}$ 处出现一新峰, 为柠檬酸的 O-H 键面内弯曲振动峰, 说明柠檬酸存在时, 二氯喹啉酸和柠檬酸吸附到赤铁矿的表面, O-H 键起主要作用; 赤铁矿的 Fe-O 键振动峰从 535.28 cm^{-1} 移至 543.09 cm^{-1} , 表明柠檬酸和二氯喹啉酸强烈地缔结在 Fe-O 键结构上, 即在赤铁矿的表面形成了 Fe-O-(柠檬酸、二氯喹啉酸)结构^[23-24]; 赤铁矿表面的 O-H 的伸缩振动吸收峰从 $1\,615.86\text{ cm}^{-1}$ 向高波数移至 $1\,621.91\text{ cm}^{-1}$, 且振动强度增强, 说明有电荷转移^[23, 27]。

3 结论

(1) 不同浓度的 6 种低分子量有机酸存在时, Freundlich 模型能较好地描述二氯喹啉酸在赤铁矿中的吸附行为, 二氯喹啉酸与赤铁矿的总的吸附能力从高到低顺序为乙酸>草酸>丁二酸>酒石酸>苹果酸>柠檬酸, 二氯喹啉酸与赤铁矿的吸附能力因有机酸种类不同而有较大差异。

(2) 在供试浓度 ($0\sim 32\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 范围内, 乙酸、柠檬酸、草酸、酒石酸、丁二酸和苹果酸均促进二氯喹啉酸的吸附, 其中高浓度的草酸促进作用较明显。

(3) 红外光谱分析表明, 二氯喹啉酸主要通过氢键、络合反应及电荷转移等作用吸附在赤铁矿上; 赤铁矿吸附二氯喹啉酸后 Fe-O 键特征峰均未发生变化, 吸附主要是由表面作用引起。分别加入乙酸、草酸

和柠檬酸后,乙酸(草酸和柠檬酸)强烈地缔结在 Fe-O 键结构上,均在赤铁矿的表面上形成了 Fe-O-二氯喹啉酸-乙酸(草酸和柠檬酸)结构,赤铁矿、二氯喹啉酸与乙酸(草酸和柠檬酸)之间存在配位络合作用、氢键和电荷转移等作用。

参考文献:

- [1] Lü Z M, Li Z M, Sang L Y, et al. Characterization of a strain capable of degrading a herbicide mixture of quinclorac and bensulfuronmethyl[J]. *Pedosphere*, 2008, 18(5):554-563.
- [2] 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.
- [3] Lucía P, Andrés P P, Ana A, et al. Photolytic and photocatalytic degradation of quinclorac in ultrapure and paddy field water: Identification of transformation products and pathways[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(8):838-844.
- [4] 彭耀东, 钟秋瓚, 申昌优, 等. 几种解毒剂对烟草二氯喹啉酸药害的修复效果[J]. 江西农业学报, 2014, 26(11):46-50.
PENG Yao-dong, ZHONG Qiu-zan, SHEN Chang-you, et al. Remediation effects of several antidotes on phytotoxicity of quinclorac to tobacco[J]. *Acta Agriculturae Jiangxi*, 2014, 26(11):46-50.
- [5] 丁春霞, 何紫君, 郑琛, 等. 改性粘土矿物的制备及其对水体中二氯喹啉酸的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(9):2279-2285.
DING Chun-xia, HE Zi-jun, ZHENG Chen, et al. Preparation of modified clay and its adsorptive characteristics towards quinclorac from water[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(9):2279-2285.
- [6] 丁春霞, 何紫君, 郑琛, 等. HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹啉酸的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(9):1755-1761.
DING Chun-xia, HE Zi-jun, ZHENG Chen, et al. Quinclorac adsorption on HDTMAB-modified montmorillonite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(9):1755-1761.
- [7] 于庆涛, 宾波, 曾钰. 二氯喹啉酸在烟草上发生药害原因及预防措施[J]. 农学学报, 2014, 4(8):25-27.
YU Qing-tao, BIN Bo, ZENG Yu. Quinclorac injury occurred causes and preventive measures on tobacco[J]. *Journal of Agriculture*, 2014, 4(8):25-27.
- [8] 欧阳彬, 郭正元, 蔡智华. 二氯喹啉酸及其代谢体在 3 种土壤中的吸附[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2006, 32(2):73-76.
OUYANG Bin, GUO Zheng-yuan, CAI Zhi-hua. Adsorption of quinclorac and metabolism in three different types of soil[J]. *Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences)*, 2006, 32(2):73-76.
- [9] 杨丽华, 龚道新, 袁雅洁, 等. 低分子量有机酸对粘土矿物吸附二氯喹啉酸的影响[J]. 农药学报, 2013, 15(3):323-330.
YANG Li-hua, GONG Dao-xin, YUAN Ya-jie, et al. Effect of low-molecular-weight organic acids on adsorption of quinclorac by clay minerals[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2013, 15(3):323-330.
- [10] 孙冰清, 高彦征, 孙瑞. 几种低分子量有机酸和氨基酸对黄棕壤吸附菲的影响[J]. 环境科学学报, 2011, 31(1):158-163.
SUN Bing-qing, GAO Yan-zheng, SUN Rui. Effect of low-molecular-weight organic acids and amino acids on the sorption of phenanthrene in typical paleudalfs[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(1):158-163.
- [11] 孙瑞, 凌婉婷, 党红交, 等. 柠檬酸对土壤吸附五氯酚的影响[J]. 中国环境科学, 2011, 31(8):1321-1326.
SUN Rui, LING Wan-ting, DANG Hong-jiao, et al. Effect of citric acid on the sorption of pentachlorophenol in soils[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(8):1321-1326.
- [12] Ling W T, Ren L L, Gao Y Z, et al. Impact of low-molecular-weight organic acids on the availability of phenanthrene and pyrene in soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41(10):2187-2195.
- [13] White J C, Mattina M I, Lee W Y, et al. Role of organic acids in enhancing the desorption and uptake of weathered P, P', -DDE by cucurbita pepo[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 124(1):71-80.
- [14] Gao Y Z, Ren L L, Ling W T, et al. Desorption of phenanthrene and pyrene in soils by root exudates[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(4):1159-1165.
- [15] Gao Y Z, Ren L L, Ling W T, et al. Effects of low-molecular-weight organic acids on sorption-desorption of phenanthrene in soil[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2010, 74(1):51-59.
- [16] 任丽丽, 凌婉婷, 倪贺伟, 等. 模拟根系分泌物对土壤吸附菲的影响[J]. 中国环境科学, 2010, 30(1):128-132.
REN Li-li, LING Wan-ting, NI He-wei, et al. Effect of artificial root exudates on the sorption of phenanthrene in soils[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(1):128-132.
- [17] Jin Q Z, Yuan H D. Effect of low-molecular-weight organic acids on the adsorption of norfloxacin in typical variable charge soils of China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2/3):833-839.
- [18] 丁永祯, 李志安, 邹碧. 土壤低分子量有机酸及其生态功能[J]. 土壤, 2005, 37(3):243-250.
DING Yong-zhen, LI Zhi-an, ZOU Bi. Low-molecular-weight organic acids and their ecological roles in soil[J]. *Soils*, 2005, 37(3):243-250.
- [19] 方继敏, 李山虎, 龚文琪, 等. 五氯苯酚在赤铁矿表面吸附的红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(2):318-321.
FANG Ji-min, LI Shan-hu, GONG Wen-qi, et al. FTIR study of adsorption of PCP on hematite surface[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(2):318-321.
- [20] 杨小洪, 魏世勇, 李永峰. 几种铁氧化物吸附氟的能力及影响因素的研究[J]. 湖北民族学院学报:自然科学版, 2009, 27(3):248-253.
YANG Xiao-hong, WEI Shi-yong, LI Yong-feng. Fluoride adsorption capacity and influence factors of several iron oxides[J]. *Journal of Hubei University for Nationalities(Natural Science Edition)*, 2009, 27(3):248-253.
- [21] 朱俊, 蔡鹏, 黄巧云, 等. 磷酸盐和低分子量有机酸盐对红壤胶体和矿物吸附 DNA 的影响[J]. 土壤学报, 2008, 45(3):565-568.
ZHU Jun, CAI Peng, HUANG Qiao-yun, et al. Effects of phosphate and low-molecular-weight organic ligands on DNA adsorption by red soil colloids and minerals[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(3):565-

568

- [22] 欧阳天贽, 赵振华, 顾小曼, 等. 除草剂苄嘧磺隆在针铁矿表面吸附的红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(6): 1097-1100.
- OUYANG Tian-zhi, ZHAO Zhen-hua, GU Xiao-man, et al. FTIR study on the adsorption of bensulfuron-methyl by goethite[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2003, 23(6): 1097-1100.
- [23] 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 77-78.
- XIE Jing-xi. Application of infrared spectroscopy in organic chemistry and pharmaceutical chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1987: 77-78.
- [24] 王 帅, 王 楠, 李翠兰, 等. 赤铁矿和三羟铝石吸附 Cu^{2+} 的红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(9): 2403-2406.
- WANG Shuai, WANG Nan, LI Cui-lan, et al. FTIR spectroscopic analysis of Cu^{2+} adsorption on hematite and bayerite[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(9): 2403-2406.

Spectral Analysis, 2011, 31(9): 2403-2406.

- [25] Alba P, Antonio G, Maria G F, et al. Adsorption of two quinoline-carboxylic acid herbicides on homoionic montmorillonites[J]. *Clay and Clay Minerals*, 2003, 51(2): 143-149.
- [26] 常春英, 郑殷恬, 吕贻忠, 等. 三种胡敏酸对阿特拉津的吸附特性及机理研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(10): 2641-2645.
- CHANG Chun-ying, ZHENG Yin-tian, LU Yi-zhong, et al. Adsorption characteristics and mechanism of atrazine on three types of humic acid[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(10): 2641-2645.
- [27] 赵振华. 几种低分子量有机酸、磷酸对 BSA 和酶在土壤胶体、矿物表面的吸附及活性影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2002: 55-92.
- ZHAO Zhen-hua. Effects of several Low-molecular-weight organic acids and phosphate on the adsorption and activity of BSA and acid phosphatase on soil colloids and minerals[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2002: 55-92.



污染场地修复风险评价与控制

贾建丽、于妍、薛南冬 等编著

本书从污染场地的产生和特点出发, 针对污染场地修复技术的特点, 对污染场地修复过程的环境风险评价方法体系进行系统论述。全书共分八章, 主要介绍了污染场地分类及其危害、污染场地管理体系、污染场地修复技术体系、污染场地修复环境风险、污染场地修复环境风险评价、污染场地修复环境风险可控性以及污染场地修复环境风险控制等内容。

※书号: 9787122233363

※定 价: 68.0 元

※开本: 16

※出版日期: 2015 年 6 月



水处理新技术与案例

周国成、凌建军 主编

本书收集了 60 项城市污水和工业废水处理工程的处理技术方案、施工设计等方面的典型案例与实例, 涉及的内容主要有: 湖泊、流域等水体富营养化问题; 城市污水处理厂升级改造与深度处理; 焦化废水、煤化工废水、造纸废水、循环冷却水、淀粉废水、稀土废水、柠檬酸废水、啤酒废水、硅棒切片废水、木糖废水、电子工业废水、肉类加工工业废水、医药工业废水、油脂加工工业废水、钢铁废水、制药废水、纺织印染废水、化工废水、制糖废水、味精废水、重金属废水、含油废水、皮毛废水、集约化牲畜养殖场废水等各种废水的处理; 生态公厕微生物与水处理技术; 污泥处理处置; Orbal 氧化沟工艺与设备等。

※书号: 9787122197238

※定 价: 138.0 元

※开本: 16

※出版日期: 2015 年 1 月

如需更多图书信息, 请登录 www.cip.com.cn

服务电话: 010-64518888, 64518800(销售中心)

网上购书可登录化学工业出版社天猫旗舰店: <http://hxgycbs.tmall.com>

邮购地址: (100011) 北京市东城区青年湖南街 13 号 化学工业出版社

如要出版新著, 请与编辑联系, 联系电话: 010-64519525。