

李月,雷思聪,石炎,等.土壤性质对1-丁基-3-甲基咪唑类离子液体吸附/脱附行为的影响[J].农业资源与环境学报,2017,34(1):30-37.  
LI Yue, LEI Si-cong, SHI Yan, et al. Effects of Soil Characteristics on Sorption-Desorption of 1-butyl-3-methyl-imidazolium-based Ionic Liquids[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2017, 34(1): 30-37.

## 土壤性质对1-丁基-3-甲基咪唑类离子液体 吸附/脱附行为的影响

李月,雷思聪,石炎,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2种咪唑类离子液体(ILs)——氯化1-丁基-3-甲基咪唑([Bmim][Cl])和1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐([Bmim]((CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N))在16种土壤上的吸附/脱附规律,探讨了土壤理化性质对于吸附/脱附行为的影响。研究发现,[Bmim][Cl]和[Bmim]((CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N)的土壤吸附系数与土壤阳离子交换量(CEC)呈正相关性,相关系数(R<sup>2</sup>)分别为0.8429和0.8353(P<0.05),表明土壤主要通过静电作用来吸附ILs,而与土壤总有机碳含量(TOC%)的R<sup>2</sup>值仅分别为0.0035和0.0730(P<0.01),说明ILs与土壤有机质的疏水结合作用为相对次要。ILs阴离子基团对吸附行为有一定的影响,但并不明显。ILs吸附/脱附的迟滞系数(HI)均小于1,可能与(ILs)在土壤粘土/有机质上的不可逆结合有关。其中,CEC和[Bmim][Cl]和[Bmim]((CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N)的HI之间存在较大的相关性(R<sup>2</sup>分别为0.7729,0.7815,P<0.01),说明CEC对迟滞行为有着不可忽视的影响。

**关键词:**土壤性质;离子液体;吸附;脱附

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:2095-6819(2017)01-0030-08 doi: 10.13254/j.jare.2016.0233

### Effects of Soil Characteristics on Sorption-Desorption of 1-butyl-3-methyl-imidazolium-based Ionic Liquids

LI Yue, LEI Si-cong, SHI Yan, QIU Yu-ping\*

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

**Abstract:** Effects of soil characteristics on sorption-desorption of 1-butyl-3-methyl-imidazolium-based ionic liquids ([Bmim][Cl] and [Bmim]((CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N)) by sixteen natural soils were studied. The value of sorption coefficient K<sub>d</sub> of [Bmim][Cl] and [Bmim]((CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N) ranged from 2.5 to 15.9 L·kg<sup>-1</sup> and 2.9 to 16.4 L·kg<sup>-1</sup>, respectively. The high positive correlation could be observed between the soil CEC and the K<sub>d</sub> of [Bmim][Cl] and [Bmim]((CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N) (R<sup>2</sup>=0.8429 and 0.8353, P<0.05, respectively). In contrast, TOC exhibited the weak correlations with K<sub>d</sub> (R<sup>2</sup>=0.0035 and 0.0730, P<0.01, respectively). It probably indicated that the electrostatic interaction between ILs cation and negatively charged soil was the dominant sorption mechanism, while the hydrophobic interaction played the secondary role in ILs sorption. Additionally, IL anions showed an insignificant impact on the total sorption of ILs. The sorption-desorption hysteresis indexes (HI) of two ionic liquids by soils were less than 1, which was generally attributed to their irreversible binding to soil components such as clay minerals and soil organic matter. The high linear relationships between desorption HI and CEC were observed (R<sup>2</sup> values for [Bmim][Cl] and [Bmim]((CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N) were 0.7729 and 0.7815, P<0.01, respectively), showing CEC had a considerable influence on the sorption-desorption hysteresis of ionic liquids.

**Keywords:** soil properties; ionic liquids (ILs); sorption; desorption

收稿日期:2016-09-28

基金项目:国家自然科学基金(21377093,21677108)

作者简介:李月(1990—),女,湖北襄阳人,硕士研究生,从事土壤污染化学研究。E-mail: 1432869@tongji.edu.cn

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

离子液体(ILs)是一类由阴/阳离子构成的,室温下呈液态的有机熔融盐。它具有难挥发、不易燃、可设计等优良特性,被视为传统有机溶剂的“绿色”替代品<sup>[1-4]</sup>。大多数ILs水溶性较大<sup>[2,5]</sup>,易在生产及应用过程中进入土壤/水环境,并难以生物降解<sup>[6-8]</sup>。因此,对环境而言,ILs难言“绿色”。

咪唑类ILs工业应用广泛,其在土壤的吸附研究已有一些报道<sup>[8-10]</sup>。Stepnowski<sup>[11]</sup>最早发现土壤表面负电荷和ILs阳离子间存在静电作用。Mrozik等<sup>[10]</sup>观察到,当长链烷基取代ILs浓度较高时,存在双层吸附现象;二层ILs会与首层吸附的ILs形成很强的偶极相互作用。Studzińska等<sup>[12]</sup>则认为,ILs的吸附能力和土壤有机质含量有很大正相关性,推测ILs疏水性基团可通过疏水作用与有机质结合,过程中可能存在氢键和 $\pi \cdots \pi$ 作用等。从以上研究可知,ILs在土壤中的吸附机制较为复杂,甚至存在相互冲突的学术观点。同时,由于研究的土壤样本量有限,因此得到的吸附规律还不普遍,有待更多的土壤样本来进行验证。

本文选用两种阴离子差异较大的1-丁基-3-甲基咪唑类ILs,研究了系列土壤对其的吸附-脱附行为,通过分析土壤理化性质(阳离子交换量、总有机碳含量、土壤质地等)与ILs土壤吸附之间的定量关系,探讨了土壤对该类ILs的吸附机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

试剂:CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>Cl, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 乙腈, 异丙醇等(国药集团化学试剂有限公司),以上所用试剂均为分析纯。氯化1-丁基-3-甲基咪唑([Bmim][Cl]), 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐([Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]) (上海成洁化工科技有限公司),纯度均大于98%,离子液体结构式见表1。

仪器:高效液相色谱仪HPLC-Agilent1200(Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)、总有机碳分析仪

(岛津),马尔文MS-3000粒度仪(Mastersizer 3000, Malvern Instruments, England),pH计(雷磁),电导率仪(雷磁),旋转培养器(Kylin-Bell Lab Instruments Co., Ltd, Haimen),恒温培养箱(上海一恒科学仪器有限公司)。

### 1.2 试验土壤及理化性质测定

本课题的16种土壤样品采自中国不同地区的表层土壤(0~20 cm),经室温风干后研磨过筛(1 mm)备用。土壤阳离子交换量采用BaCl<sub>2</sub>-MgSO<sub>4</sub>法<sup>[13]</sup>测定;利用总有机碳分析仪测量土壤的总有机碳含量;应用马尔文MS-3000粒度仪测定土壤的粒度分布;土壤的pH值在土壤/水比为1:2条件下用pH计测定。

### 1.3 吸附-脱附实验

用0.005 mmol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>溶液作为背景液配制ILs溶液,其浓度范围为0.5~3.0 mmol·L<sup>-1</sup>。根据OECD导则<sup>[14]</sup>,采用批量平衡法测量土壤吸附ILs的量。称取0.500 0±0.001 0 g土壤于称量管中,加入20 mL不同浓度(0.5~3.0 mmol·L<sup>-1</sup>)ILs的溶液,在25℃恒温下,置于转盘上转摇24 h,达到吸附平衡后,离心后静置澄清2 h后,取上层清液,利用高效液相色谱测量得出土壤吸附ILs量。

取出上述吸附实验平衡后上层清液10 mL(含取出样品),再加入10 mL 0.005 mmol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>溶液,进行脱附实验。实验条件与吸附实验相同,转盘上转摇24 h,达到平衡后静置澄清,取样测量。

### 1.4 样品分析方法

样品利用高效液相色谱进行测量,色谱柱为C<sub>18</sub>柱(250×4.6 mm, I.D. S-5μm, Waters, Milford, MA, USA),流动相为30%乙腈+80%缓冲盐(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, pH=3),检测波长为218 nm,进样量为10 L,进样速度为1 mL·min<sup>-1</sup>。

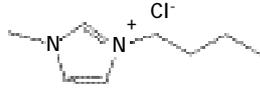
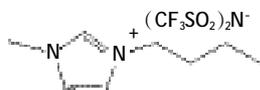
### 1.5 数据分析

#### 1.5.1 吸附-脱附实验数据分析

利用Freundlich吸附等温方程进行数据拟合

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n}$$

表1 2种离子液体结构式  
Table 1 Structures of two selected ionic liquids

名称	缩写	摩尔质量/g·mol <sup>-1</sup>	结构
氯化1-丁基-3-甲基咪唑	[Bmim][Cl]	174.67	
1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐	[Bmim][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]	419.36	

其中,  $q_e$  为吸附平衡时, 每克土壤吸附 ILs 量,  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $C_e$  为吸附平衡时 ILs 的浓度,  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $K_f$  为 Freundlich 吸附系数,  $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-n}$ ;  $1/n$  为吸附强度;  $K_d$  为吸附系数,  $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ , 当平衡吸附浓度  $C_e = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $K_d$  在数值上等于  $K_f$ 。

1.5.2 吸附-脱附滞后系数(HI)

吸附-脱附滞后系数采用文献[15]和[16]的定义。

$$HI = \frac{q_e^d - q_e^s}{q_e^s} \Big|_{T, C_e}$$

其中,  $q_e^s$  和  $q_e^d$  分别是单次吸附、脱附平衡时, ILs 在土壤上剩余量,  $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; 下标 T 和  $C_e$  分别是反应温度和反应平衡时 ILs 浓度。

2 结果与分析

2.1 土壤基本理化性质

土壤部分性质见表 2。其中, 土样 S1 的阳离子交换量最大, 为  $18.70 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; 土样 S13 阳离子交换量最小, 为  $4.04 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。土壤样品的有机质含量除 S14 为 7.94% 之外, 其余在 0.54%~2.96% 之间。除土样 S15 pH 值为 4.52 呈酸性外, 大多土壤样品为中性或弱碱性。从粒径分布上看, 土壤样品 50% 以上为沙土, 最高达到 88.80%; 粘土含量较少, 鄱阳土样含量最高为 11.40%。

2.2 ILs 在土壤中的吸附行为

土壤对两种 ILs 的吸附等温线见图 1。利用 Freundlich 吸附等温方程对数据进行拟合, 相关参数见表 3, 除土样 S11、S13 外, 拟合相关系数  $R^2$  均达到 0.99 以上。S13 拟合效果较差的原因可能在于其 ILs 的吸附量极小。由拟合后的吸附等温线(图 1)可以看出, 在浓度较低时 ( $< 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), ILs 在土壤上的吸附速率较快, 随着 ILs 浓度的增加, 土壤上吸附位点逐渐减小, 吸附速率也逐渐降低。在本实验浓度下, 土壤对 ILs 的平衡吸附量低于土壤的阳离子交换量, 土壤上存在空缺吸附位点, 表明 ILs 在土壤上只存在单层吸附。

土壤对 [Bmim][Cl] 的吸附系数  $K_d$  在  $2.5 \sim 15.9 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  之间, 对 [Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] 吸附系数  $K_d$  在  $2.9 \sim 16.4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  之间。其中土样 S1 对两种 ILs 的吸附量均为最大, 这可能与其较大的阳离子交换量 ( $18.70 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 有关。土样 S13 对两种 ILs 的吸附量均最小, 这与其较小的阳离子交换量 ( $4.04 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 和有机质含量 (0.54%) 有关。土样 S14 具有最大的有机质含量 (7.94%), 然而其对 [Bmim][Cl] 和 [Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] 吸附系数并不是最大, 仅分别为  $8.1 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $10.5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 要小于土样 S1、S5、S6、S7 和 S16 的相应值(表 3)。

本研究中, 大多数的土壤对 [Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]

表 2 土样理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of soils

土样	采样地	CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	TOC/%	pH 值	粒径		
					粘土 Clay( $< 2 \mu\text{m}$ )/%	壤土 Silt( $2 \sim 20 \mu\text{m}$ )/%	沙土 Sand( $> 20 \mu\text{m}$ )/%
S1	黑龙江哈尔滨	18.70	1.08	6.98	0.33	25.00	74.60
S2	河南安阳	12.40	1.67	8.13	0.00	14.00	86.00
S3	陕西西安	10.55	1.34	8.23	1.18	44.70	54.10
S4	江苏泰兴	7.37	1.11	8.06	0.00	11.20	88.80
S5	吉林长春	14.86	2.52	7.51	0.49	23.10	76.40
S6	黑龙江嫩江	15.28	1.36	7.86	0.13	20.00	79.90
S7	上海杨浦	10.67	0.73	7.77	0.33	28.00	71.70
S8	安徽合肥	10.22	0.95	7.68	0.95	37.60	61.40
S9	江苏南通	6.21	1.05	7.89	0.00	13.90	86.10
S10	西藏拉萨	7.27	0.54	8.31	1.98	34.20	63.80
S11	云南曲靖	6.50	0.80	8.52	1.35	39.40	59.20
S12	云南昆明	6.22	0.81	6.95	1.30	26.40	72.40
S13	广西柳州	4.04	0.54	6.37	2.44	41.00	56.50
S14	黑龙江伊春	12.57	7.94	7.20	3.45	29.98	66.57
S15	江西鄱阳	7.63	2.27	4.52	11.40	36.50	52.10
S16	黑龙江齐齐哈尔	13.96	2.96	6.58	2.71	14.31	82.98

注: CEC 为阳离子交换量, TOC 为总有机碳含量。

Note: CEC is cation exchange capacity; TOC is total organic carbon.

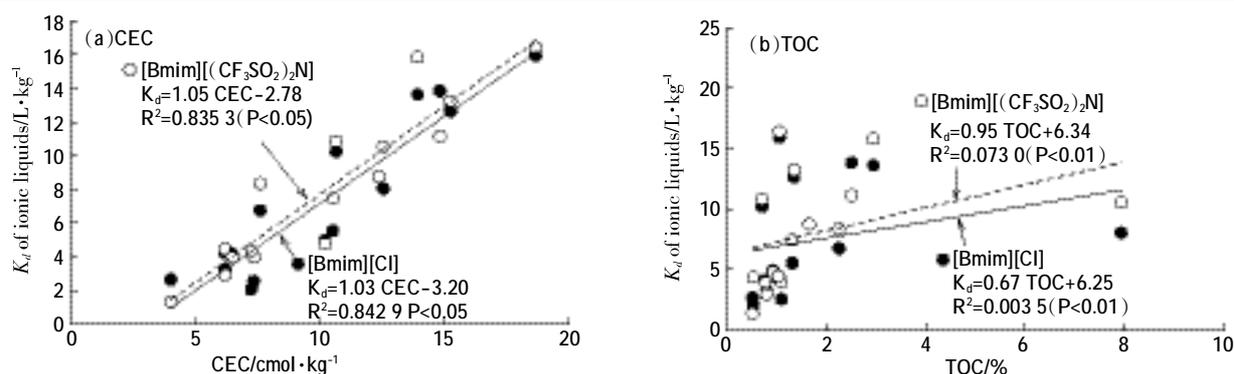


图1 土壤对2种离子液体的吸附系数  $K_d$  与CEC(a), TOC(b)之间关系  
Figure 1 The relationship of  $K_d$  of IBILs and soil CEC(a),  $K_d$  of IBILs and TOC(b)

表3 土壤吸附[Bmim]Cl和[Bmim]([CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]Freundlich 相关参数  
Table 3 The Freundlich adsorption parameters of [Bmim]Cl and [Bmim]([CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]

土样	[Bmim]Cl				[Bmim]([CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]			
	$K_f / ((\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-n})$	$1/n_s$	$R^2$	$K_d / \text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	$K_f / ((\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-n})$	$1/n_s$	$R^2$	$K_d / \text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$
S1	0.015 9	0.620 0	0.998 6	15.9	0.016 4	0.698 2	0.995 9	16.4
S2	0.008 7	0.538 2	0.994 6	8.7	0.008 7	0.851 6	0.996 2	8.7
S3	0.005 5	0.932 3	0.992 9	5.5	0.007 4	0.728 7	0.997 2	7.4
S4	0.002 5	0.546 7	0.992 3	2.5	0.003 9	0.764 8	0.997 4	3.9
S5	0.013 8	0.599 5	0.995 5	13.8	0.011 1	0.695 0	0.996 8	11.1
S6	0.012 6	0.613 5	0.987 8	12.6	0.013 2	0.721 0	0.998 5	13.2
S7	0.010 2	0.482 8	0.991 5	10.2	0.010 8	0.741 7	0.992 3	10.8
S8	0.004 9	0.675 3	0.991 0	4.6	0.004 7	0.845 0	0.999 5	4.7
S9	0.004 2	0.668 5	0.991 5	4.2	0.004 4	0.788 8	0.993 9	4.4
S10	0.002 0	0.853 0	0.991 5	2.8	0.004 3	0.474 7	0.990 6	4.3
S11	0.004 1	0.697 5	0.983 7	4.1	0.003 9	0.764 8	0.987 4	4.3
S12	0.003 2	0.768 6	0.992 9	3.2	0.002 9	0.884 6	0.998 7	3.9
S13	0.002 6	0.829 0	0.921 1	2.6	0.001 3	0.957 2	0.955 6	3.3
S14	0.008 0	0.750 0	0.999 4	8.1	0.010 5	0.788 0	0.993 1	10.5
S15	0.006 7	0.763 3	0.998 5	6.7	0.008 3	0.696 7	0.997 6	8.3
S16	0.013 8	0.757 9	0.996 8	13.8	0.015 8	0.604 3	0.999 7	15.8

注:  $K_f$  为 Freundlich 吸附系数,  $K_d$  为当平衡浓度为  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时的吸附系数,  $1/n_s$  为 Freundlich 指数。

Note:  $K_f$  is Freundlich sorption coefficient;  $K_d$  is the equilibrium sorption coefficient when the equilibrium concentration of IBILs is  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $1/n_s$  is Freundlich exponent for sorption.

吸附量稍大于[Bmim]Cl,这是由于前者的阴离子基团[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>具有较大的水合半径,结合[Bmim]<sup>+</sup>后疏水性强于后者导致的。Ropel等<sup>[17]</sup>证实[Bmim]([CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]和[Bmim]Cl的辛醇-水分配系数(Kow)分别为0.620和0.004,前者的疏水性高于后者,进而使得其与土壤有机质的疏水相互作用更强。

在水溶液中,[Bmim]Cl几乎完全以阴、阳离子态存在<sup>[18]</sup>, [Bmim]([CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]中的[Bmim]<sup>+</sup>和[CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>会部分以离子对形式存在, Katsuta等<sup>[19]</sup>

测得[Bmim]([CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]离子对形成常数为  $6.3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,说明离子对的存在形态不多,还是以离子态为主。因此,2种物质的[Bmim]<sup>+</sup>阳离子都可以和土壤中的Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等阳离子进行阳离子交换作用而被土壤吸附。此外,阳离子上的疏水性基团可以与土壤有机质通过疏水作用结合。因此,探讨土壤吸附ILs量与土壤CEC和TOC的之间定量关系有助于分析其吸附机理。图1a表明,两种ILs吸附系数  $K_d$  与16种土壤CEC之间存在较强的正相关关系,[Bmim]Cl

和[Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]的相关性系数 R<sup>2</sup> 分别达到 0.842 9 和 0.835 3(P<0.05);相比之下,吸附系数与 TOC 的相关性较小,R<sup>2</sup> 仅分别为 0.003 5 和 0.073 0 (P<0.01)。

2.3 土壤理化性质对吸附行为的影响

表 4 通过 16 种土壤对 [Bmim][Cl] 和 [Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] 吸附系数 K<sub>d1</sub> 和 K<sub>d2</sub> 与土壤性质之间相关性矩阵的讨论,全面直观地探讨了土壤物理化学性质对土壤吸附 ILs 的影响。从表 4 可以看出,CEC 与 K<sub>d1</sub> 和 K<sub>d2</sub> 之间呈现出最高正相关性,分别为 0.91 和 0.92(P<0.05);TOC 与 K<sub>d1</sub> 和 K<sub>d2</sub> 相关性小于 CEC,分别为 0.26 和 0.37,该结果和前面章节的结论是一致的。pH 值与吸附系数 K<sub>d1</sub> 和 K<sub>d2</sub> 之间呈负相关性,当土壤 pH 值降低时,土壤胶体微粒表面所负电荷也减少,其阳离子交换量也降低,土壤对 ILs 的吸附能力

将会有所下降。理论上,土壤质地越细,粘土含量越高,土壤比表面积越大,对有机物的吸附有促进作用。在本实验中,土壤吸附能力与粘土含量没有呈现出较大相关性,这与土壤样品的粘土含量普遍较低有很大关系。土壤中的 CEC 主要来自于有机质和土壤交换性盐基离子(Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>),从相关性矩阵中可以看出,CEC 与 TOC 和沙土含量都呈现出正相关,相关性分别为 0.32 和 0.34。

2.4 ILs 在土壤中脱附行为

本实验从 16 种土壤中选用了 5 种土壤(S1, S3, S5, S10, S14)进行了 ILs 的脱附研究,脱附等温线一般也符合 Freundlich 方程,但是在趋势上落后于脱附等温线<sup>[20]</sup>,这是由于吸附质的迁移引起的,这种现象称为滞后现象。表 5 为利用 Freundlich 拟合相关脱附数据,图 2 为 5 种土吸附/脱附等温线。从图 2 中可以

表 4 土壤性质与[Bmim][Cl]和[Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]吸附系数K<sub>d1</sub>,K<sub>d2</sub>之间相关性矩阵  
Table 4 Correlation matrix for the soil properties and adsorption coefficients

(K<sub>d1</sub>, K<sub>d2</sub>) of [Bmim][Cl] and [Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]

项目	CEC	TOC	pH	粘土 Clay	壤土 Silt	沙土 Sand	K <sub>d1</sub>	K <sub>d2</sub>
CEC	1							
TOC	0.32	1						
pH	0.04	-0.22	1					
粘土 Clay	-0.22**	0.29**	-0.83	1				
壤土 Silt	-0.32**	-0.08**	-0.14	0.36	1			
沙土 Sand	0.34	0.01	0.32	-0.55	-0.98	1		
K <sub>d1</sub>	0.91*	0.26	-0.15	-0.10**	-0.35**	0.34	1	
K <sub>d2</sub>	0.92*	0.37	-0.17	0.00	-0.35**	0.31	—	1

注:K<sub>d1</sub> 和 K<sub>d2</sub> 分别是土壤吸附[Bmim][Cl]和[Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]的吸附系数,“\*”表示显著 t 检验后,0.01<P<0.05,“\*\*”表示显著 t 检验后,P<0.01。数据统计量为 16 种土壤。

Note: K<sub>d1</sub> and K<sub>d2</sub> are the sorption coefficients of [Bmim][Cl] and [Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N], respectively; “\*” means 0.01<P<0.05 after significant t-test; “\*\*” means P<0.01 after significant t-test. The data obtained from 16 tested samples.

表 5 [Bmim][Cl]和[Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]在土壤上脱附 Freundlich 参数  
Table 5 Desorption Freundlich parameters of [Bmim][Cl] and [Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] onto the selected soils

土样	[Bmim][Cl]					[Bmim][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]				
	K <sub>f(des)</sub> (mmol·g <sup>-1</sup> )/(mmol·L) <sup>-n</sup>	1/n <sub>d</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>des1</sub> /L·kg <sup>-1</sup>	HI <sub>1</sub>	K <sub>f(des)</sub> (mmol·g <sup>-1</sup> )/(mmol·L) <sup>-n</sup>	1/n <sub>d</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>des2</sub> /L·kg <sup>-1</sup>	HI <sub>2</sub>
S1	0.018 4	0.629 6	0.999 5	18.4	0.157 2	0.019 8	0.717 9	0.991 7	19.8	0.207 3
S3	0.007 7	1.262 9	0.987 8	7.7	0.454 5	0.010 5	0.709 3	0.992 3	10.5	0.418 9
S5	0.014 6	0.552 7	0.997 6	14.6	0.280 5	0.013 9	1.195 7	0.995 5	13.9	0.252 3
S10	0.004 7	1.003 2	0.982 0	4.7	0.678 6	0.006 9	0.484 4	0.987 7	6.9	0.581 4
S14	0.009 7	0.525 3	0.996 1	9.7	0.225 0	0.013 2	0.651 2	0.998 7	13.2	0.257 1

注:K<sub>f(des)</sub>和 1/n<sub>d</sub> 分别为 Freundlich 脱附系数和脱附指数,K<sub>des1</sub>,K<sub>des2</sub> 分别为土壤对[Bmim][Cl]和[Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]的脱附常数,HI<sub>1</sub>,HI<sub>2</sub> 分别为土壤对[Bmim][Cl]和[Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]吸附-脱附滞后系数。

Note: K<sub>f(des)</sub> is Freundlich desorption coefficient; 1/n<sub>d</sub> is Freundlich exponent for desorption; K<sub>des1</sub>, K<sub>des2</sub> is desorption coefficients of [Bmim][Cl] and [Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N], respectively; HI<sub>1</sub>, HI<sub>2</sub> is sorption-desorption hysteresis index for [Bmim][Cl] and [Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N], respectively.

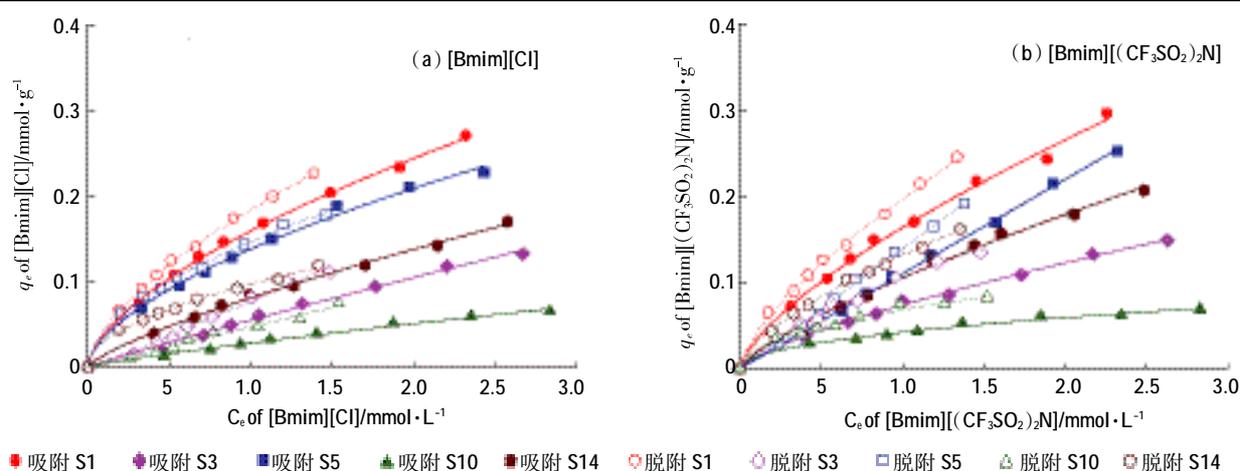


图 2 两种离子液体 [Bmim][Cl](a), [Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N](b)在土壤上的吸附/脱附曲线

Figure 2 Sorption-desorption isotherms of [Bmim][Cl](a) and [Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N](b) onto the selected soils

看出, 5 种土样对同种 ILs 的脱附能力存在较大差异, 总体趋势为: S1>S5>S14>S3>S10, 由此看出对 ILs 吸附量大的土壤与 ILs 之间的结合并不牢固, ILs 也较易从土壤上脱附而进入土壤溶液中。

土壤对有机物不可逆转的吸附现象可以用迟滞系数(HI)进行定量<sup>[21]</sup>。本研究 HI 在 25 °C, C<sub>e</sub> 为 1 mmol·L<sup>-1</sup> 条件下求得, HI<sub>1</sub>、HI<sub>2</sub> 分别为土壤吸附/脱附 [Bmim][Cl] 和 [Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] 的迟滞系数, 从表 5 中可以看出, 迟滞系数 HI 均小于 1。当 HI 远小于 1 时, 可能是由于有机质和矿物引起的不可逆的热力学变化引起的<sup>[22]</sup>。

本实验进一步探究了 CEC 与 HI 之间的关系, 对 [Bmim][Cl] 和 [Bmim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] 化合物而言, 其拟合相关系数 R<sup>2</sup> 均较大(图 3a), 分别 0.772 9 和 0.781 5 (P<0.01)。表明土壤 CEC 对 ILs 不仅能影响土壤吸附, 同时能影响土壤脱附。而 TOC 与 HI 间的相关系数均较小, 说明二者无显著相关。

### 3 讨论

土壤 CEC 和 TOC 与吸附系数 K<sub>d</sub> 之间的相关性关系研究表明, ILs 的阳离子基团与土壤的表面结合位点之间的静电作用是吸附的主要机制, 这和 Stepnowski 等<sup>[23]</sup>、Mrozik 等<sup>[24]</sup>的研究结论相一致。相较于 CEC, 整体上 TOC 与吸附系数 K<sub>d</sub> 之间的相关性较小, 说明 TOC 对于吸附作用的影响有限。其中 S14 土壤的 TOC 为 7.94%, 远高于其他土壤, 但对吸附能力却没有明显的促进作用。因此, 在本实验样本下, ILs 与土壤有机质疏水结合只是起到相对次要的作用。相比而言, Studzińska<sup>[12]</sup>的研究认为随着土壤 TOC 含量增加, 土壤对 ILs(特别是含长链烷基链的离子液体)的吸附量会明显增大。在其研究中, TOC 含量超高(44.8%)的土样 SV 对 ILs 的吸附量有较大提高, 对 1-己基-3-甲基咪唑氯的吸附量(K<sub>d</sub>=404 L·kg<sup>-1</sup>)明显高于 1-乙基-3-甲基咪唑氯和 1-丁基-3-甲基咪唑氯

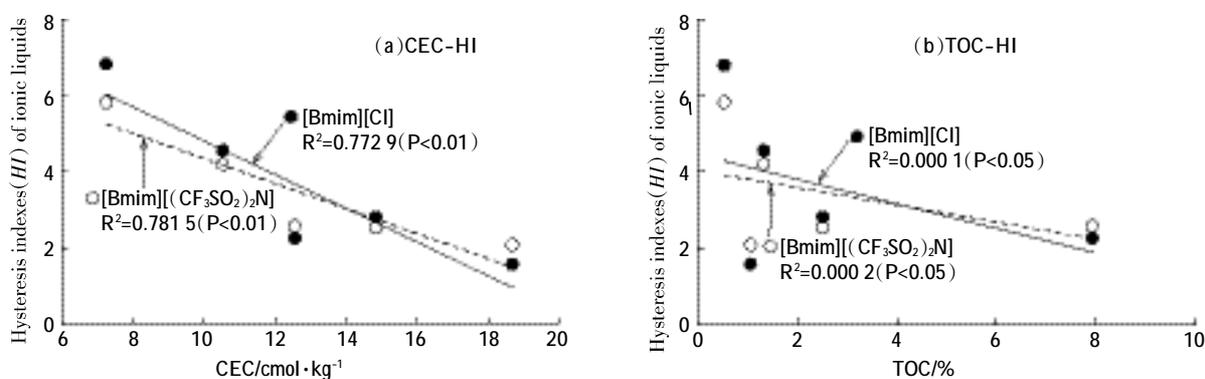


图 3 吸附-脱附迟滞系数 HI 与 CEC (a), TOC (b)之间关系图

Figure 3 The relationship of HI of IBILs and soil CEC (a), TOC (b)

( $K_d$  分别为  $12.92 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ ); 而 TOC 含量较低的 3 种土样 S I (<0.1%)、S II (0.5%)、S III (4.1%) 对 3 种 ILs 的吸附量差别并不大(均小于  $7 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。由此也可以看出,当土壤中 TOC 含量较高时,ILs 与土壤有机质疏水结合也起到重要作用;而在自然土壤 TOC 含量相对较低的情况下,这种作用并不明显。因此,为更好地讨论吸附过程中的疏水性作用,今后的研究应选用含较长烷基侧链的 ILs,并且选择含有有机质含量较大的土壤样本进行深入探究。

ILs 的脱附量一定程度上随着吸附量的增加而增加,说明土壤通过静电作用与 ILs 的结合并不牢固,ILs 较易从土壤上解吸而进入土壤溶液中进行迁移。5 种土壤对 2 种 ILs 的吸附-脱附滞后系数均小于 1,对于非挥发性且不易降解的 ILs 来说,其在土壤上出现的迟滞行为主要由于 ILs 与土壤粘土矿物和有机质不可逆的结合造成的。

关于 ILs 性质对吸附行为的影响,目前大多数研究认为阳离子基团是主要的影响因素,随着烷基侧链的增长,ILs 在土壤上的吸附量增大<sup>[12,24]</sup>。而关于阴离子的影响研究较少,阴离子基团对吸附行为是否有影响仍存在争议。Studzińska 等<sup>[12]</sup>认为阴离子对 ILs 在土壤上的吸附行为影响很微弱,可以忽略;曲玉萍等<sup>[25]</sup>通过含不同阴离子的 ILs 在膨润土上的吸附行为发现阴离子对吸附影响不大;而 Matzke 等<sup>[26]</sup>发现  $\text{IM}_{14}\text{BF}_4$  和  $\text{IM}_{14}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  两种 ILs 在不同土壤上的吸附量存在较大差异,推断出阴离子对吸附行为有一定影响;Shi 等<sup>[27]</sup>的研究发现秸秆生物质炭对  $[\text{C}_2\text{min}][\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  的吸附量是  $[\text{C}_2\text{min}][\text{Cl}]$  的将近 3 倍,阴离子对吸附行为有较大影响。在本研究中,大多数的土壤对  $[\text{Bmim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  吸附量稍稍大于  $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ ,但影响并不十分明显,这可能与土壤对 ILs 的整体吸附量较小有关。在将来的研究中,可以选用 ILs 的强吸附剂来探究阴离子基团的影响。此外,土壤中生物质炭、矿物等含量的增加,可能会大大增加土壤对 ILs 的吸附能力,增加其土壤污染风险。

#### 4 结论

本文研究土壤理化性质对离子液体  $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$  和  $[\text{Bmim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  吸附及脱附行为的影响,将土壤理化性质与吸附系数( $K_d$ )进行相关性分析。发现土壤阳离子交换量是影响土壤吸附能力的主要因素,而土壤有机碳含量的影响相对较小。这表明 ILs 主要通过静电作用被吸附在土壤表面,疏水作用起到相对次要

作用。吸附-脱附迟滞系数 HI 小于 1,ILs 在土壤上的迟滞行为主要由于有机质和矿物引起的不可逆的热力学变化引起的。ILs 阴离子基团对吸附行为有一定的影响,由于 ILs 在土壤上的吸附量较小,这种影响并不明显。

#### 参考文献:

- [1] Earle M J, Seddon K R. Ionic liquids: Green solvents for the future[J]. *Pure & Applied Chemistry*, 2000, 72(16): 1391-1398.
- [2] Chiappe C, Pieraccini D. Ionic liquids: Solvent properties and organic reactivity[J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2005, 18(4): 275-297.
- [3] Greaves T L, Drummond C J. Protic ionic liquids: Properties and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(1): 206-237.
- [4] 张长波,刘仲齐,杨双,等. 离子液体预处理纤维素及木质纤维素的研究进展[J]. *农业资源与环境学报*, 2013, 30(6): 20-24.  
ZHANG Chang-bo, LIU Zhong-qi, YANG Shuang, et al. Effect of ionic liquid pretreatment on the degradation efficiency of lignocellulosic biomass: A review[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2013, 30(6):20-24. (in Chinese)
- [5] Singh M P, Singh R K, Chandra S. Ionic liquids confined in porous matrices: Physicochemical properties and applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 64(10): 73-120.
- [6] Marina C B, Kristina R E, Ivana R I R, et al. A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2014, 99(1): 1-12.
- [7] Pham T P T, Cho C W, Yun Y S. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review[J]. *Water Research*, 2010, 44(2): 352-372.
- [8] 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.
- [9] 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(120): 231-236.  
SONG Ping, SHI Kai-shun, QIU Yu-ping. Advance in research of the environmental behaviors of ionic liquids in the soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(120): 231-236. (in Chinese)
- [10] Mroziak W, Jungnickel C, Paszkiewicz M, et al. Interaction of novel ionic liquids with soils[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2013, 224(11): 1759.
- [11] Stepnowski P. Preliminary assessment of the sorption of some Alkyl imidazolium cations as used in ionic liquids to soils and sediments[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2005, 58(3): 170-173.
- [12] Studzińska S, Sprynsky M, Buszewski B. Study of sorption kinetics of some ionic liquids on different soil types[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(11): 2121-2128.
- [13] 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.
- [14] OECD. No O T. 106: Adsorption-desorption using a batch equilibrium

- method[R]. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, 2000: 1-45.
- [15] Huang W, Yu H, Weber W J. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments1: A comparative analysis of experimental protocols [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1998, 31(1-2): 129-148.
- [16] Weber W J, Huang W, Yu H. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments 2: Effects of soil organic matter heterogeneity[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1998, 31(1-2): 149-165.
- [17] Ropel L, Belvèze L S, Aki S N V K, et al. Octanol-water partition coefficients of imidazolium-based ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2005, 7(2): 83-90.
- [18] Bester-Rogač M, Stoppa A, Hunger J, et al. Association of ionic liquids in solution: A combined dielectric and conductivity study of [Bmim][Cl] in water and in acetonitrile[J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pccp, 2011, 13(39): 17588-17598.
- [19] Katsuta S, Ogawa R, Yamaguchi N, et al. Ion pair formation of 1-Alkyl-3-methylimidazolium salts in water[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2007, 52(52): 248-251.
- [20] Raman S, Krishna M, Rao P C. Adsorption-desorption of atrazine on four soils of hyderabad[J]. Water Air & Soil Pollution, 1988, 40(1-2): 177-184.
- [21] Ma L, Southwick L M, Willis G H, et al. Hysteretic characteristics of atrazine adsorption-desorption by a Sharkey soil[J]. Weed Science, 1993, 41(4): 627-633.
- [22] Li J, Jing F, Xi X, et al. Kinetics, equilibrium, and mechanisms of sorption and desorption of 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol in two natural soils and their organic fractions[J]. Science of the Total Environment, 2013, 452-453: 404-410.
- [23] Stepnowski P, Mrozik W, Nichthäuser J. Adsorption of alkylimidazolium and alkyipyridinium ionic liquids onto natural soils[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(2): 511-516.
- [24] Mrozik W, Kot Owska A, Kamysz W, et al. Sorption of ionic liquids onto soils: Experimental and chemometric studies[J]. Chemosphere, 2012, 88(10): 1202-1207.
- [25] 曲玉萍, 陆颖舟, 李春喜. 5种吸附剂对水中离子液体的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2012, 6(9): 2969-2973.
- QU Yu -ping, LU Ying -zhou, LI Chun -xi. Adsorption of five adsorbents for different ionic liquids aqueous solutions[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(9):1969-2973. (in Chinese)
- [26] 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.
- [27] 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.