

有机修饰剂对壤土的离子交换修饰研究

孟昭福¹, 龚宁¹, 李荣华¹, 张增强¹, 张一平²

(1. 西北农林科技大学理学院, 陕西杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100)

摘要:研究了有机修饰剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)对于壤土 2 层次土样修饰的离子交换机制. 结果表明, 土壤表面的 CTMAB 和 $\text{Ca}^{2+}/2$ 的总和(S_{CC})可以作为一个简便有效的指标用来判断修饰机制的实质, 它的研究证实了 CTMAB 对于壤土 2 层次土样的修饰是离子交换修饰和疏水键修饰共存的机制. 疏水键修饰机制开始出现于修饰比例 20% ~ 28% CEC 范围内, 并随修饰比例和 CTMAB 摩尔分数的增大而线性增大, 但直到 50% CEC 修饰比例时疏水键修饰机制才显现出其对于土壤性质的影响, 100% CEC 左右修饰比例是疏水键修饰超过离子交换修饰而成为主要修饰机制的转折点. Vanselow 离子选择性系数表明壤土土样对于 CTMAB 的吸附偏好要远远大于对 Ca^{2+} 的吸附. 热力学研究结果表明, 随总浓度增加, 在 25% ~ 100% CEC 比例区间, 修饰反应由放热、熵减反应转变为吸热熵增反应, 而在 100% ~ 200% CEC 区间, 表观焓变和表观熵变表现出焓、熵趋于减小的趋势, 总体上表现出由 25% ~ 100% CEC 区间的熵变控制的自发性反应向 100% ~ 200% CEC 区间的焓变控制的自发性过程转换的热力学特征, 佐证了上述修饰机制的合理性.

关键词: 修饰机制; 离子交换; 疏水键; 壤土; 热力学

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1412-06

Ionic Exchange Modification Mechanism Between Organic Modifier and Lou Soil

MENG Zhao-fu¹, GONG Ning¹, LI Rong-hua¹, ZHANG Zeng-qiang¹, ZHANG Yi-ping²

(1. College of Science, Northwest A&F University, Yangling Shaanxi 712100, China; 2. College of Natural Resource and Environment, Northwest A&F University, Yangling Shaanxi 712100, China)

Abstract: The ionic exchange modification mechanism between cationic organic modifier, cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB), and two layers of Lou soil, tillage layer (TLLS) and clay layer (CLLS), were studied. The results show that a simple and effective index, sum of amounts of CTMAB and $\text{Ca}^{2+}/2$ (S_{CC}), can be used to judge the essence of modification mechanism between CTMAB and Lou soil. S_{CC} demonstrates that the modification of CTMAB to two layers of Lou soil is the coexist of both ionic exchange and hydrophobic bond mechanism. The hydrophobic bond modification appears in the range of modification ratio 20%-28% CEC and linearly increases with an increase of both modification ratio and molar fraction of CTMAB, but its effects on the properties of soil become emergence just until 50% CEC modification ratio, and the hydrophobic bond mode exceeds the ionic exchange mode at about 100% CEC modification ratio and becomes main modification mechanism. The Vanselow selectivity coefficients show that the adsorption preference of Lou soil to CTMAB is stronger than that to calcium ion. The results of thermodynamics indicate that with an increase of modification ratio, the modification reaction transform from exothermic and entropy decrease to endothermic and entropy increase in the range of modification ratio 25%-100% CEC, while both pseudo enthalpy change and pseudo entropy change display a decrease trend in the range of modification ratio 100%-200% CEC, and in total, the modification reaction is a spontaneous reaction which controlled by entropy change in range of modification ratio 25%-100% CEC but controlled by enthalpy change in range of modification ratio 100%-200% CEC. The rationality of modification mechanism could be demonstrated by the results of thermodynamics.

Key words: modification mechanism; ionic exchange; hydrophobic bond; Lou soil; thermodynamics

土壤有机污染现在已经成为一个严重的环境问题, 如何增大土壤吸附固定有机污染物的能力, 减弱有机污染物在土壤中的活动性, 并在后期通过适当的措施对其进行减害化或无害化处理, 对于保护土壤环境和人体健康无疑具有十分重要的意义.

目前研究较多的是用阳离子型表面修饰剂对土壤或粘粒矿物进行修饰, 使土壤或粘粒矿物的亲水性表面转变为疏水性表面, 采用这种方法可以使修饰土样对于有机污染物的吸附能力比未修饰土样增加几十到上百倍^[1~10]. 对于阳离子表面修饰剂对粘粒矿物表面的修饰机制, 有学者认为十六烷基三甲

基铵(HDTMA)与粘粒矿物表面存在着离子交换吸附和疏水碳链的疏水键合吸附 2 种修饰机制^[11], 并且可以用 3 个临界浓度把吸附划分为 4 个区^[12], 当加入季胺盐的量小于粘土矿物的 CEC 时, 离子交换反应占优势^[13]. 此外, 其他学者也研究了表面活性剂在膨润土表面的堆积密度和有机膨润土复合物吸附能力关系^[14], 有机粘粒矿物吸附的温度效应^[15],

收稿日期: 2007-05-08; 修订日期: 2007-07-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(40301021); 西北农林科技大学青年学术骨干支持计划项目

作者简介: 孟昭福(1968 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为土壤环境化学, E-mail: zfmeng1996@263.net

HDTMA 在粘粒表面的构型^[15~19],HDTMA 和 TMA 离子交换效应对孔结构、表面特征和蒙脱吸附性质的影响^[20],HDTMA 吸附与粘粒电荷密度关系^[21]以及粘粒矿物的吸附动力学^[22]等.

迄今,修饰改性机制的研究主要集中在表面较为均一的粘土矿物等样品上,对于复杂的土壤体系的研究涉及较少,而应用离子交换模式和热力学对有机修饰剂与土壤之间的修饰反应机制进行理论上的深入研究目前更是鲜见相关报道.因此以离子交换模式和热力学探讨有机修饰剂对土壤表面的修饰反应机理,推求修饰反应的特征参数,对于深化和丰富土壤表面修饰理论无疑具有重要意义.

本试验以离子交换模式研究了阳离子有机修饰剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)对壤土耕层、粘化层 2 层次土样的修饰反应特征,并通过热力学参数对其交换反应的机制进行探讨和佐证,力图阐明阳离子表面修饰剂在土壤表面的修饰机制,以期为有机修饰剂在土壤有机污染物的吸附应用方面的研究提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土样为黄土母质的壤土,西北农林科技大学西农校区北校外 200 m 处农田处采集,其中耕层(tillage layer of Lou soil, TLLS)采样深度为 0~10 cm,粘化层(clay layer of Lou soil, CLLS)采样深度为 1.1~1.3 m.2 种土样均风干,过 1 mm 尼龙筛.供试土样基本理化性质见表 1.

表 1 供试土样基本理化性质

土壤	Table 1 Basic physical and chemical properties of soils used				
	pH	粘粒 (< 0.01 mm) /g·kg ⁻¹	OM /g·kg ⁻¹	CEC /mmol·kg ⁻¹	CaCO ₃ /g·kg ⁻¹
壤土耕层	8.66	452.2	11.2	206.0	75.5
壤土粘化层	8.24	530.4	8.8	280.9	3.20

土壤表面修饰剂采用阳离子型的十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB, AR).

1.2 实验设计

1.2.1 Ca²⁺ 饱和土样的制备

先将壤土耕层、粘化层土样各 200 g 以 0.5 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液 200 mL 饱和 6 次,使之 Ca²⁺ 饱和,然后用去离子水抽滤洗涤至无 Cl⁻,透析至透析袋外水的电导率与纯水相近,60℃烘干,过 60 目筛,备用.

1.2.2 实验方案

定义 CTMAB 的摩尔分数:

$$X_s = n(\text{CTMAB})/[n(\text{Ca}^{2+}/2) + n(\text{CTMAB})]$$

式中 n 为物质的量(mol),括号内为物质的基本单元形式.分别按土样 CEC 一定比例(耕层、粘化层 2 层次土样均设 25%、50%、100%、150%、200% CEC 修饰比例)计算起始离子交换溶液的总浓度,该总浓度为 CTMAB + (CaCl₂/2)混合溶液的总浓度(简称为总浓度),在每一总浓度下再进一步配制 CTMAB 与 CaCl₂/2 的混合溶液系列,混合溶液系列保持混合溶液中 CTMAB + 1/2Ca²⁺ 的总浓度不变,CTMAB 的摩尔分数 X_s 设为 0.1、0.25、0.4、0.5、0.6、0.85、0.95.实验设 20℃、40℃ 2 个温度,每 1 处理重复 2 次.

1.2.3 实验方法

取 7 个 50 mL 离心管,用万分之一天平各准确称取钙饱和耕层土样 0.5 g 放入离心管中,称量(离心管 + 土样)总重,然后,加入 15 mL 上述不同 CTMAB 摩尔分数的 CTMAB 和 CaCl₂ 的系列混合溶液,恒温振荡,以 Batch 法平衡 24 h,离心分离,测定平衡上清液中的 Ca²⁺ 和 CTMAB 浓度,以差减法确定土样吸附的 CTMAB 的量;分离上清液后,称重(离心管 + 土 + 残余上清液),以称重的差值计算土壤中残留上清液中的 Ca²⁺,再在移去上清液并称重后离心管中加入 10% 的 NaCl 溶液 15 mL 解吸 Ca²⁺,在同样温度下,以 Batch 法振荡平衡 24 h,离心分离,取上清液测定 Ca²⁺ 的量,解吸的 Ca²⁺ 的量与残余上清液中 Ca²⁺ 的量的差值即为土壤表面吸附的 Ca²⁺ 的量.

粘化层土样实验方法同上,CTMAB 与 CaCl₂ 的系列混合溶液总浓度按粘化层 CEC 计算.

1.3 测定方法

钙离子的测定采用日立 Z-5000 原子吸收分光光度计,以火焰法测定,塞曼效应校正背景吸收,以插入标准法进行分析质量控制.

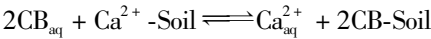
CTMAB 测定采用两相滴定法.方法简述如下,总量 2~5 mL 季胺盐溶液放入一具塞试管中,试管中放有 2 mL 四氯乙烷,0.5 mL pH 4.5 柠檬酸一氢盐缓冲液和 0.1 mL 曙红 y 指示剂,滴定样品前,试管在一涡旋混合器中剧烈摇动 30 s 以从水相中萃取季胺盐至四氯乙烷相.四氯乙烷相呈粉红至红色表明季胺盐的存在,溶液以标准 SDS 溶液滴至无色为终点.

1.4 数据处理

1.4.1 离子交换反应 Vanselow 选择性系数 K_s 的求

取^[23]

钙饱和土样对 CTMAB(简称为 CB)的交换性吸附按下列反应进行:



Vanselow 选择性系数计算公式为:

$$K_v = \frac{[\text{CB} - \text{Soil}]^2 \cdot (\text{Ca}^{2+})_{\text{aq}}}{[\text{Ca}^{2+} - \text{Soil}] \cdot (\text{CB})_{\text{aq}}^2} \cdot \frac{1}{[\text{CB} - \text{Soil} + \text{Ca}^{2+} - \text{Soil}]}$$

式中, CB-Soil、Ca²⁺-Soil 分别表示土样表面吸附的 CTMAB、Ca²⁺ 的量, [] 表示物质的量浓度, mol·kg⁻¹; (CB)_{aq}、(Ca²⁺)_{aq} 分别表示水相中 CTMAB、Ca²⁺ 的量, () 表示活度, mol·L⁻¹.

水相溶液中的活度计算方法如下:

$$(\text{Ca}^{2+})_{\text{aq}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{aq}} f_{\text{Ca}}, \quad (\text{CB})_{\text{aq}} = [\text{CB}]_{\text{aq}} f_{\text{CB}}$$

式中, f_{Ca}、f_{CB} 分别为 Ca²⁺、CTMAB 的活度系数, 由于无法得到 CTMAB 的分子直径 a, 在此活度系数的计算采用 Davies 公式:

$$-\lg f_i = AZ_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right)$$

式中, A 值在 20℃ 时为 0.507 0, 40℃ 时为 0.526 2.

离子强度 I 的计算公式如下:

$$I = \frac{1}{2} \sum (c_i \cdot Z_i^2)$$

1.4.2 热力学参数的计算

以 lnK_v-X_s 作图, 然后在 X_s 值 0~1 范围内以数值积分的方法计算出离子交换反应的表现平衡常数 K_a, Vanselow 表观选择性系数 K_v 与离子交换反应的表现平衡常数 K_a 的关系为:

$$\ln K_a = \int_0^1 \ln K_v dX_s$$

相应的热力学参数的计算:

$$\Delta G = -RT \ln K_a$$

$$\Delta H = R \left(\frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \right) \cdot \ln \left(\frac{K_{a, T_2}}{K_{a, T_1}} \right)$$

$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T}$$

2 结果与分析

2.1 CTMAB 离子交换吸附——S_{cc} 曲线变化

离子交换是在等电荷、等质量的原则上发生和进行的. 按 1.4.1 中离子交换反应的模式, 若 CTMAB 在土样表面发生的是离子交换反应形式, 则交换到土样表面上的 CTMAB 应该能够置换出等电荷量的钙离子, 也就是交换反应发生前后土样表面上的交换点位的总数量应该不变, 即在相同的总浓

度前提下, 无论添加液中 CTMAB 的摩尔分数如何变化, 土壤表面 2 种物质的总物质量应该基本上保持不变, 即 CB-Soil + (Ca²⁺/2)-Soil 基本保持不变, 否则的话则可能在土壤表面上发生其他类型的反应. 前人的研究结果^[11]显示, 表面修饰剂在土样表面的反应可能包括离子交换反应和以疏水键形式发生的反应. 由于疏水键反应不发生 CTMAB 和 Ca²⁺ 的交换反应, 那么如果有疏水键反应发生, 就应该表现出 CB-Soil + (Ca²⁺/2)-Soil 的总物质的量随 CTMAB 的摩尔分数的增加而增加的变化趋势, 因此 CB-Soil + (Ca²⁺/2)-Soil 可以作为一个简便指标, 用来判断土样表面发生的表面修饰反应的形式. 为简便起见, 以符号“S_{cc}”(Sum of CTMAB and Calcium ion)来代表 CB-Soil + (Ca²⁺/2)-Soil 总量. 为了说明在不同总浓度下, S_{cc}随 CTMAB 摩尔分数 X_s 的变化趋势, 将每个 CTMAB + (Ca²⁺/2)总浓度下 S_{cc}值随 CTMAB 摩尔分数 X_s 变化曲线以线性模型(S_{cc} = A × X_s + B)进行拟合, 拟合的结果见表 2.

表 2 结果可见, 除 25% CEC 比例拟合不显著外, 其余均呈极显著相关, 证实拟合结果的可靠性. 根据上述分析, 结合表 2 的结果可见, 2 个温度下, 按土样 CEC 比例, CTMAB + (Ca²⁺/2)总浓度不同, S_{cc} 变化趋势不同. 壤土 2 层次土样中, 在总浓度为 25% CEC 时的 S_{cc} 值随 CTMAB 摩尔分数的变化基本上变化不大, 拟合所得直线的斜率值很小, 证实 CTMAB 对土壤表面的修饰以离子交换为主; 当总浓度 50% CEC 时, 2 层次土样的 S_{cc} 值随 CTMAB 摩尔分数的增加, 开始出现增加趋势, 且增加的趋势随 CTMAB + (Ca²⁺/2)总浓度的增大而增大, 拟合所得直线的斜率 A 也随之相应增大, 证实以疏水键形式结合到土壤表面上的 CTAMB 的比例也在相应增加. 该结果表明, CTMAB 对土样表面的修饰改性的反应模式显然同时与 2 种模式有关, 即除离子交换反应外, 已经开始出现疏水吸附模式, 在这一点上 2 层次土样具有共性.

2.2 CTMAB 与 Ca²⁺ 离子交换的选择性

由 2.1 中的分析结果知, 对于总浓度 > 50% CEC 处理的交换反应来说, 已经不是纯粹的离子交换反应, 中间已经包含有疏水键吸附的内容, 故在此以 Vanselow 离子交换模型计算的结果并非是对实际离子交换反应的表征, 而是一种模拟, 故在此计算的选择性系数 K_v 称之为表观 Vanselow 离子选择性系数, 以表观 Vanselow 离子选择性系数计算的热力学

表 2 线性回归结果									
Table 2 Results of linear regression									
土壤	温度 /℃	修饰比例 R (CEC)/%	$S_{CC} = A \times X_s + B$			$A = C \times R + D$			$R_0/\%$ (当 $A = 0$)
			A	B	r	C	D	r	
耕层	20	25	0.004 8	0.062 8	0.532 1	0.189 3	− 0.053 4	0.995 8 ^{∗∗}	28.22
		50	0.042 0	0.041 5	0.929 3 ^{∗∗}				
		100	0.114 9	0.035 8	0.990 8 ^{∗∗}				
		150	0.232 1	0.010 9	0.988 5 ^{∗∗}				
		200	0.332 9	0.003 8	0.994 5 ^{∗∗}				
	40	25	0.008 7	0.076 0	0.460 3	0.209 3	− 0.047 1	0.999 8 ^{∗∗}	22.49
		50	0.054 3	0.060 5	0.921 8 ^{∗∗}				
		100	0.162 7	0.040 9	0.979 6 ^{∗∗}				
		150	0.263 6	0.030 7	0.983 9 ^{∗∗}				
		200	0.374 2	0.020 8	0.982 7 ^{∗∗}				
粘化层	20	25	0.019 6	0.077 6	0.922 8 ^{∗∗}	0.287 0	− 0.069 6	0.995 4 ^{∗∗}	24.26
		50	0.075 1	0.072 2	0.995 7 ^{∗∗}				
		100	0.191 0	0.063 8	0.993 0 ^{∗∗}				
		150	0.348 5	0.048 2	0.993 7 ^{∗∗}				
		200	0.524 4	0.017 4	0.998 7 ^{∗∗}				
	40	25	0.017 5	0.089 4	0.558 7	0.237 9	− 0.049 0	0.993 6 ^{∗∗}	20.61
		50	0.081 0	0.070 5	0.989 0 ^{∗∗}				
		100	0.171 5	0.083 0	0.971 2 ^{∗∗}				
		150	0.284 6	0.079 1	0.980 6 ^{∗∗}				
		200	0.449 1	0.052 6	0.998 8 ^{∗∗}				

参数称之为表观热力学参数.

以 Vanselow 离子交换模型(见 1.4.1)计算表示交换过程土样对离子的选择性系数 K_v ,考察土样在 CTMAB 与 Ca^{2+} 离子交换过程中对二者之间的选择性,结果见表 3.结果表明耕层、粘化层土样 $\ln K_v$ 的数值分别在 3 ~ 16 和 5 ~ 16 之间,说明壤土土样对于 CTMAB 的吸附偏好要远远大于对 Ca^{2+} 离子吸附的偏好.

表 3 Vanselow 离子选择性系数					
Table 3 Vanselow ionic selectivity coefficients					
修饰比例 (CEC)/%	$\ln K_v$				
	耕层		粘化层		
	20℃	40℃	20℃	40℃	
25	7.40 ~ 9.61	3.02 ~ 8.54	6.68 ~ 10.67	5.10 ~ 9.10	
50	8.49 ~ 9.41	9.09 ~ 9.70	9.87 ~ 11.53	9.95 ~ 13.25	
100	8.01 ~ 11.62	8.38 ~ 10.99	10.42 ~ 12.05	9.96 ~ 14.89	
150	9.21 ~ 12.08	10.16 ~ 12.38	11.73 ~ 14.06	10.07 ~ 14.60	
200	9.06 ~ 16.86	9.79 ~ 13.15	12.51 ~ 16.36	9.61 ~ 14.41	

2.3 CTMAB 吸附的热力学特征

按 1.4.2 以离子选择性系数法计算所得 CTMAB 吸附的表观热力学参数结果列于表 4.

结果表明,CTMAB 对 2 层次土壤修饰反应的表观自由能变均小于 0,表明了修饰反应属于自发性

反应,表观自由能变 $-\Delta G$ 基本上随总浓度(修饰比例)的增加而增加,表明总浓度增加使得交换吸附的自发性增大.考察表观焓变和表观熵变的变化,可见

表 4 选择性系数法计算的 CTMAB 吸附热力学参数					
Table 4 CTMAB adsorption thermodynamic parameters calculated by selectivity coefficients					
土层	温度 /℃	修饰比例 (CEC)/%	ΔG /kJ·mol ^{−1}	ΔH /kJ·mol ^{−1}	ΔS /J·(mol·K) ^{−1}
耕层	20	25	− 20.65	− 75.97	− 188.72
		50	− 23.31	− 7.31	54.59
		100	− 22.82	22.16	153.44
		150	− 24.26	42.23	226.84
		200	− 25.99	32.57	199.75
	40	25	− 16.87	− 75.97	− 188.72
		50	− 24.40	− 7.31	54.59
		100	− 25.89	22.16	153.44
		150	− 28.80	42.23	226.84
		200	− 29.98	32.57	199.75
粘化层	20	25	− 21.68	− 47.03	− 86.47
		50	− 26.90	42.37	236.30
		100	− 27.79	51.67	271.04
		150	− 31.23	21.65	180.38
		200	− 33.99	− 52.65	− 63.68
	40	25	− 19.95	− 47.03	− 86.47
		50	− 31.62	42.37	236.30
		100	− 33.21	51.67	271.04
		150	− 34.83	21.65	180.38
		200	− 32.71	− 52.65	− 63.68

随总浓度增加,耕层在 25% ~ 150% CEC 比例区间,粘化层在 25% ~ 100% CEC 比例区间,随浓度增大,表观焓变由负转正,并逐渐增加,同时表观熵变也由负转正并逐渐增大,吸附反应由放热、熵减反应转变为吸热熵增反应,吸附反应的自发性由焓变控制转变为熵变控制形式;在 100% ~ 200% CEC 区间,随总浓度的增加,2 层次土样均表现出表观焓变和表观熵变趋于减小的趋势.

3 讨论

表 2 的结果表明,壤土 2 层次土样中,在总浓度为 25%CEC 时 CTMAB 与土壤表面修饰改性以离子交换为主,从总浓度 50% CEC 开始,随 CTMAB + ($\text{Ca}^{2+}/2$)总浓度的增大,以疏水键形式结合到土壤表面上 CTMAB 的比例也在相应增加.为了推求 CTMAB 修饰壤土土样时,疏水键修饰形式开始出现的临界修饰比例,将表 2 中拟合的直线的斜率 A 对总修饰比例 R (即总浓度)再进行线性回归($A = C \times R + D$),回归的结果同样列于表 2.结果发现 2 种土样在 2 个温度下的回归结果同样均为极显著相关,也就是说,直线的斜率 A 值随总修饰比例(总浓度)的增加而线性增加.由前述离子交换机理的分析可知,若修饰剂与土壤表面仅以离子交换形式修饰,则 S_{cc} 与 X_s 之间直线的斜率应为 0,因此 $A = 0$ 时的修饰比例 R_0 值可以作为 CTMAB 修饰壤土土样,疏水键修饰形式开始出现的临界修饰比例.由 $A = C \times R + D$ 推求的 R_0 值的结果也列于表 2 中.可见 R_0 值随土壤层次和温度的不同而略有不同,在 20% ~ 28% CEC 之间,这一临界比例远远低于 Xu 等^[12]对粘粒矿物所提出的 75% CEC,显然与所用土壤的性质有关.

CTMAB- Ca^{2+} 交换试验的结果同时表明,疏水键的形成主要取决于表面有机相的形成,土样表面只有在形成 CTMAB 有机相达到一定程度时,疏水键才开始存在,对于供试壤土土样来说,这个程度就在修饰比例 20% ~ 28% CEC 左右;但只有以疏水键形式吸附的表面修饰剂的量达到一定程度时,以疏水键形式吸附的 CTMAB 对土壤性质的影响才能显现出来.在相同的 CTMAB 摩尔分数时,总浓度越大,形成的 CTMAB 有机相越多,则以疏水键形式结合的 CTMAB 的量越大, $S_{\text{cc}}-X_s$ 曲线上升越快;而总浓度小,CTMAB 有机相形成少,以疏水键形式结合的 CTMAB 的量少,二者的反应主要以离子交换的形式进行, $S_{\text{cc}}-X_s$ 曲线上升的幅度小.显然对于壤土土

样来说,疏水键性质开始显现的转折点就在 50% CEC 左右.作者以前研究工作^[24]中的 CEC、比表面等多项表面特性随修饰比例增大在 50% CEC 左右修饰比例处均出现转折点,该转折点显然主要是来源于土样表面修饰剂疏水键的作用,这也和表 2 中 S_{cc} 曲线在 50% CEC 的总浓度下随 X_s 的增大开始出现明显的上升趋势相对应.低于此转折点,由于形成的有机相较少,疏水键修饰形式的影响不明显,这就是 25% CEC 的 S_{cc} 曲线近乎平行于摩尔分数 X_s 轴的原因.

土壤表面对于 CTMAB 具有较大的亲和力,表 3 的离子选择性系数的数值证实了这一点.这主要是由于 CTMAB 与土样表面的修饰反应主要为阳离子交换作用,所加入的阳离子型表面活性剂可以置换出等电荷量的无机阳离子,同时由于有机阳离子之间存在着疏水作用和强烈的范德华力,因此粘土层间无机阳离子很容易被有机阳离子取代,其间发生的离子交换反应具有较大的趋向性,导致土壤表面对于 CTMAB 具有较大的亲和力,同时由于 CTMAB 对土样表面修饰改性后使得表面形成有机相,有机相的疏水作用对于 Ca^{2+} 具有排斥性.由于以上原因,土样表面对于 CTMAB 的选择性系数较大.该结果和前人的研究结果符合良好^[25].

表 4 可见,热力学参数的结果很好地表现出在不同反应条件下其能量及状态的不同变化趋势,同时也表现出在总浓度 25% ~ 100% CEC 和 100% ~ 200% CEC 区间不同的热力学变化特征,而这些特征与表面修饰剂与土壤表面的反应机制密切相关.在 25% ~ 100% CEC 比例区间,在总浓度低的情况下 CTMAB 吸附不存在疏水有机相的吸附阻力,离子交换反应易于进行,因而表现出放热过程,随总浓度增大,形成的有机相对于交换反应的阻力增大,需要更多的能量以克服吸附的阻力,这样使得表观焓变向正且增加的方向变化,同时由于钙离子解吸量增大,故此熵增相应增大;在 100% ~ 200% CEC 区间,随总浓度的增加,表观焓变和表观熵变表现出焓、熵趋于减小的趋势,显然这是由于 100% ~ 200% CEC 区间反应主要是以疏水键形式为主的结果,不需要过多的能量来克服疏水表面对于 CTMAB 与钙离子交换吸附的阻力,同时吸附过程中表面的疏水性对于疏水键的形成具有促进作用,使之易于发生,因此修饰过程逐渐趋向于呈现放热反应特征,同时由于钙离子交换量大大减少,少有钙离子进入溶液,而且 CTMAB 在土样表面的吸附同时也使得 CTMAB 的混

乱度降低,因而此期间呈现熵减的热力学特征.

上述热力学分析表明,100%左右修饰比例可能是 CTMAB 对壤土表面修饰从以离子交换模式为主转变到以疏水键修饰模式为主的转折点,这和作者以前研究中^[24] CTMAB 修饰壤土在修饰比例为 110%左右时比表面的特性发生转折相对应,二者相互佐证.

4 结论

CTAMB 对壤土 2 层次土样的修饰在 2 个温度下,在 20% ~ 28% CEC 范围内开始出现疏水键修饰形式,此后呈现离子交换模式和疏水键模式共存的修饰机制,疏水键形式对壤土表面的修饰程度随总修饰比例(总浓度)和 CTMAB 摩尔分数的增加而线性增加,但直到 50%修饰比例疏水键形式对于土壤性质的影响才能够显示出来,但此时依然是以离子交换吸附为主,只有当修饰比例达到 100% CEC 以后,修饰机理才以疏水键修饰为主.热力学分析的结果对于上述修饰机制提供了良好的佐证.

参考文献:

[1] Boyd S A, Lee J F, Mortland M M. Attenuating organic contaminant mobility by soil modification [J]. *Nature*, 1988, **333**: 345-347.

[2] Sharmasarkar S, Jaynes W F, Vance G F. BTEX sorption by montmorillonite organo-clays: TMPA, Adam, HDTMA [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2000, **119**: 257-273.

[3] Upson R T, Burns S E. Sorption of nitroaromatic compounds to synthesized organoclays [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2006, **297** (1): 70-76.

[4] Seki Y, Yurdakoç K. Paraquat adsorption onto clays and organoclays from aqueous solution [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2005, **287**(1): 1-5.

[5] Gao B, Wang X R, Zhao J C, *et al.* Sorption and cosorption of organic contaminant on surfactant modified soils [J]. *Chemosphere*, 2001, **43**(8): 1095-1102.

[6] Chen H, Zhou W J, Zhu K, *et al.* Sorption of ionizable organic compounds on HDTMA-modified loess soil [J]. *Sci Total Environ*, 2004, **326**: 217-223.

[7] Lee S Y, Kim S J. Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and halloysite [J]. *Appl Clay Sci*, 2002, **22**: 55-63.

[8] 陈宝梁,朱利中,林斌,等. 阳离子表面活性剂增强固定土壤中的苯酚和对硝基苯酚[J]. *土壤学报*, 2004, **41**(1): 148-151.

[9] 沈学优,孙晓慧,陈宝梁,等. CPC 在膨润土处理 *p*-硝基苯酚废水中的增强效应[J]. *中国环境科学*, 2004, **24**(5): 552-

555.

[10] 孟昭福,张一平,李荣华. 有机修饰壤土对苯酚的吸附及其热力学特征[J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(10): 1365-1372.

[11] Xu S H, Boyd S A. Cation exchange chemistry of hexadecyltrimethylammonium in a subsoil containing vermiculite [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1994, **58**: 1382-1391.

[12] Xu S H, Boyd S A. Cationic surfactant sorption to a vermiculite subsoil via hydrophobic bonding [J]. *Environ Sci Technol*, 1995, **29**: 312-320.

[13] Zhang Z Z, Sparks D L, Scrivner N C. Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, **27**: 1625-1631.

[14] Zhu R L, Zhu L Z, Xu L H. Sorption characteristics of CTMA-bentonite complexes as controlled by surfactant packing density [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2007, **294**: 221-227.

[15] Dultz S, Riebe B, Bunnenberg C. Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals: II . Structural effects [J]. *Appl Clay Sci*, 2005, **28**: 17-30.

[16] Li Z H, Gallus L. Surface configuration of sorbed hexadecyltrimethylammonium on kaolinite as indicated by surfactant and counterion sorption, cation desorption, and FTIR [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2005, **264**: 61-67.

[17] Slade P G, Gates W P. The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges [J]. *Appl Clay Sci*, 2004, **25**: 93-101.

[18] Lee S Y, Kim S J. Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2002, **211**(1): 19-26.

[19] Lee S Y, Kim S J. Delamination behavior of silicate layers by adsorption of cationic surfactants [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2002, **248**(2): 231-238.

[20] 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]. *J Colloid Interface Sci*, 2004, **280**(1): 27-35.

[21] Shen Y H. Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2004, **232**: 143-149.

[22] Anirudhan T S, Ramachandran M. Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters [J]. *Appl Clay Sci*, 2007, **35**: 276-281.

[23] 蒋以超,张一平. 土壤化学过程的物理化学[M]. 北京: 中国科学技术出版社,1993.

[24] 孟昭福. 有机改性土表面特性及对有机、重金属污染物吸附特征和机理的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2004. 32-47.

[25] 王晓蓉,吴顺年,李万山,等. 有机粘土矿物对污染环境修复的研究进展[J]. *环境化学*, 1997, **16**(1): 1-13.