万方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2020
Vol.41 No.11
第41卷 第11期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第11期
2020年11月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第11期2020年11月
Vol.41, No.11 Nov., 2020

有机改性蒙脱土对萘的吸附机制和影响因子

侯静雯[1,2], 施维林[1*], 高娟[2*]
(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210018)

摘要: 我国场地土壤中多环芳烃(PAHs)污染或PAHs-重金属 复合污染是常见的污染类型,对公众健康与环境构成巨大威胁. 本研究利用耗散型石英晶体微天平(QCM-D)技术和批量吸附实验,探究实验室制备的2种有机改性黏土对萘的吸附机制,以及萘与Cu^{2+}共存时黏土颗粒吸附情况. 结果表明, 25℃时,十六烷基三甲基溴化铵改性蒙脱土(CTAB-SMF)的吸附等温线符合Freundlich模型($R^2>0.92$, $n>1$),说明其对萘的吸附位点具有多样性,在较高萘平衡浓度($c_e=1$ mmol·L^{-1})下吸附分配系数K_d为SMF的13.4倍; 3-巯基丙基三甲氧基硅烷改性蒙脱土(TMSP-SMF)的吸附等温线符合Langmuir模型($R^2>0.96$),在较高萘平衡浓度($c_e=1$ mmol·L^{-1})下吸附分配系数K_d为SMF的1.14倍. 说明2种有机改性黏土对萘的吸附效果优于SMF颗粒. 3种黏土颗粒对萘的吸附焓在$-30\sim-10$ kJ·mol^{-1}之间,均为自发物理吸附. 溶液离子强度升高抑制了SMF吸附萘,但对改性黏土吸附萘无显著影响. 萘平衡浓度较低($c_e=0.1$ mmol·L^{-1})时, Cu^{2+}的存在使TMSP-SMF对萘的吸附效果增加了3倍; 同时萘能促进2种改性黏土对Cu^{2+}的吸附. 本研究通过原位在线QCM-D检测了黏土对萘的吸附机制,结果与批量吸附实验结果一致:CTAB-SMF对萘的吸附位点主要为黏土层间的改性剂基团,TMSP-SMF则位于黏土颗粒表面的改性剂基团. 本项研究结果显示,QCM-D技术是一种有效的原位在线表征黏土膜吸附有机污染物的方法, 2种有机改性的黏土颗粒可作为应用于PAHs或PAHs-重金属复合污染场地的修复材料.

关键词:多环芳烃(PAHs); 耗散型石英晶体微天平(QCM-D); 吸附; 有机改性蒙脱土; 多环芳烃-重金属复合污染; 萘
中图分类号: X131.2; X53 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)11-5133-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202003269

Investigating Adsorption of Naphthalene to Organo-Modified Montmorillonites and Influencing Factors

HOU Jing-wen[1,2], SHI Wei-lin[1*], GAO Juan[2*]
(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210018, China)

Abstract: There are many sites contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) or combined PAHs-heavy metal in China, which pose serious health-risks to local people and environments. Dissipative quartz crystal microbalance (QCM-D) was applied to investigate the adsorption of naphthalene to two organic-modified smectite clays (cetyltrimethyl ammonium bromide modified montmorillonite, CTAB-SMF, and 3-mercapto propyl trimethoxy silane modified montmorillonite, TMSP-SMF) and original SMF, together with batch adsorption experiments. The results, based on in-situ online QCM-D experiments, showed that the adsorption sites of CTAB-SMF on naphthalene were mainly CTAB grouped between the interlayers of clay particles, while TMSP-SMF's were TMSP grouped on the surfaces of clay particles. The isotherms of naphthalene adsorption to CTAB-SMF fitted well ($R^2>0.92$) with the Freundlich model, while the adsorption isotherms to TMSP-SMF and SMF fitted well with the Langmuir model ($R^2>0.96$). The parameters of CTAB-SMF ($n>1$) indicated that the adsorption sites of naphthalene to CTAB-SMF were heterogeneous and the adsorption increases at higher equilibrium concentration. The adsorption capacity q_{max} of TMSP-SMF is significantly greater than that of SMF ($P<0.05$). Based on the calculation, the value of ΔH_{obs} for these three clays (CTAB-SMF, TMSP-SMF, and SMF) were within the range of -30 to -10 kJ·mol^{-1}, which indicated that it was a spontaneous exothermic physical process. The solution ionic strength could decrease the adsorption of naphthalene to SMF, but had limited effects on naphthalene adsorption to the two organo-modified clay particles. The existence of Cu^{2+} in the solution could enhance naphthalene adsorption to the three particles, and naphthalene could improve Cu^{2+} adsorption to these two modified clays. The results of this study show that QCM-D is a useful technique to indicate the changes of clay film during the process of adsorption, and the two organo-modified clay particles have the potential to be remediation materials to remediate PAHs or PAHs-heavy metal-contaminated sites.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); dissipative quartz crystal microbalance (QCM-D); adsorption; organo-clay particles; compound contamination of PAHs & heavy metals; naphthalene

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类具有"三致"效应的持久性有机疏水污染物[1]. 场地污染土壤中PAHs-重金属复合污染是常见的污染类型,并且PAHs与重金属共同存在时具有的生物毒性要高于其各自存在时的生物毒性[2]. 相比较生物降解[3]、植物固定[2]、膜技术[4]和

收稿日期: 2020-03-26; **修订日期**: 2020-05-05
基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFA0207001, 2018YFC1802005); 国家自然科学基金项目(41773125, 31570515)
作者简介: 侯静雯(1994~),女,硕士研究生,主要研究方向为风险评价与生态安全,E-mail: kinow79524@163.com
* 通信作者,E-mail: weilin-shi@163.com; juangao@issas.ac.cn

吸附[5]等方式,吸附是一种价格低廉且操作简单的去除 PAHs 或 PAHs-重金属复合污染的方法[6]. 目前,利用改性提高传统吸附材料(如黏土[7]和活性炭[8])对一种或一类污染物吸附的研究十分常见,如使用十六烷基三甲基溴化铵改性黏土去除 PAHs[9]以及使用 3-巯基丙基三甲氧基硅烷改性黏土去除重金属[10],但是对于使用这两种改性黏土去除 PAHs-重金属复合污染的研究并不多; 而且对吸附机制的研究主要通过批量实验、色谱和光谱等技术[5,11,12],缺少实时在线的研究方法. 耗散型石英晶体微天平(dissipative quartz crystal microbalance, QCM-D)是一种质量传感器,可实时在线检测芯片上的质量变化,常用于探究各类物质在界面的行为[13~15],近年来 QCM-D 已被应用于探究吸附剂对大气污染物去除[16]. 但借助 QCM-D 探究污染物在溶液/矿物界面的吸附行为的研究几乎没有.

本研究的创新之处在于:①首次利用 QCM-D 技术实时在线观测黏土膜对萘的吸附过程和膜形态的变化; ②使用 2 种改性方式对天然蒙脱土进行有机改性,并探究其对 PAHs 中溶解度最高的萘[17](0.245 mmol·L^{-1}[18])的吸附过程,并分析吸附机制; ③以 Cu^{2+} 作为重金属代表污染物,探究 2 种不同有机改性蒙脱土对萘-Cu^{2+} 复合污染的去除效果.

1 材料与方法

1.1 实验试剂与实验仪器

主要试剂:萘(Nap, 99.5%)、3-巯基丙基三甲氧基硅烷(TMSP, 95%)购自 Sigma Aldrich(美国); 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 99%)购自 Biosharp(中国,安徽); 乙腈、二氯甲烷和无水乙醇(均为色谱纯)购自 Merck(德国); 蒙脱土 SMF 购自浙江丰虹黏土化工有限公司; 氯化钠(NaCl, 99%)、氯化钙($CaCl_2$, 99%)和氯化铜($CuCl_2$, 99%)购自国药集团化学试剂有限公司(中国,北京); 多聚-L-赖氨酸(7~15 万分子量 poly-l-lysine, PLL)购自上海源叶生物科技有限公司; 实验所用溶液均由 Millipore 系统(德国)制备的超纯水(18.2 MΩ·cm, 25℃)配制.

主要仪器:高效液相色谱仪 LC-2030(岛津,日本),紫外-可见分光光度计 UV-2700(岛津,日本),耗散型石英晶体微天平(QCM-D,中国科学院南京土壤研究所与中国科学院苏州生物医学工程技术研究所自主研发),Synergy UV 超纯水系统(密理博,德国),DF-101S 恒温加热磁力搅拌器(予华仪器,巩义),CT15RT 离心机(天美仪器,上海),Alpha 1-2 LD plus 冻干机(克里斯,德国),振荡培养箱 ZQTY-70(知楚仪器,上海).

1.2 有机改性蒙脱土的制备方法

将 SMF(CEC = 230.16 mmol·kg^{-1}, CEC 通过 $BaCl_2$-$MgSO_4$ 强迫交换法测定)悬浮在超纯水,均匀混合 6 h 后收集直径为 0.5~2.0 μm 的颗粒冻干后研磨备用[19].

CTAB-SMF 的制备[20]:根据公式(1)计算修施比例为(1∶1)时 CTAB 的量[9].

$$W = (1/2) \times m \times \mathrm{CEC} \times M \times 10^{-6} \quad (1)$$

式中,W 为 CTAB 的质量(g),m 为 SMF 的质量(g),CEC 为 SMF 的阳离子交换量(mmol·kg^{-1}),M 为 CTAB 的摩尔质量(364.45 g·mol^{-1}).

将 0.42 g CTAB 粉末溶于 200 mL 超纯水中,加入 10 g SMF, 60℃条件下搅拌 4 h 后离心弃去上清液,使用超纯水反复洗涤颗粒数次至无 Br^-($AgNO_3$ 沉淀法检测); 最后将沉淀在 105℃下干燥 24 h,研磨后备用.

制备 TMSP-SMF[10]:将 5 g SMF 样品分散在 100 mL 超纯水中搅拌 2 h,加入 5 g TMSP 搅拌 3 h. 将离心获得的黏土颗粒产物在 80℃烘箱中固化 12 h. 经二氯甲烷洗涤固化产物 10 次,使用无水乙醇连续洗涤数次去除残留的有机硅烷,所得颗粒于 70℃下干燥 12 h 后研磨备用.

1.3 实验方法

1.3.1 吸附等温实验

在温度为 25、35 和 45℃下进行吸附等温实验,分别称取黏土颗粒 0.02 g 加入 20 mL 带 PTFE 垫片盖的样品瓶中,加入 10 mL(0.007 8 ~ 0.156 mmol·L^{-1})萘溶液(2‰乙腈). 前期实验证明黏土颗粒对萘的吸附在 6 h 达到吸附平衡,因此本实验中样品于 200 r·min^{-1}下振荡 12 h 后离心,上清液经 0.22 μm 的 PTFE 滤膜过滤后测定萘含量.

1.3.2 离子强度的影响

在温度为 35℃、黏土投加量为 2 g·L^{-1}以及萘溶液为 0.156 mmol·L^{-1}时,改变 NaCl 浓度来调节背景溶液阳离子强度(10 mmol·L^{-1} 和 100 mmol·L^{-1}). 分别探究 3 种黏土颗粒在两种离子强度下对溶液中萘的去除效果.

1.3.3 体系中 Cu^{2+} 的存在对吸附萘的影响

在温度为 35℃、黏土投加量为 2 g·L^{-1}以及 Cu^{2+} 浓度为 0 或 10 mmol·L^{-1}的条件下,探究萘在 0.007 8 ~0.156 mmol·L^{-1} 之间时, 3 种黏土颗粒对萘的去除效果. 本实验中,使用 $CaCl_2$ 保持无 Cu^{2+} 对照组背景溶液中二价阳离子浓度为 10 mmol·L^{-1}.

1.3.4 体系中萘的存在对吸附 Cu^{2+} 的影响

在温度为 35℃、黏土投加量为 2 g·L^{-1}以及萘

溶液为 0 或 0.156 mmol·L^{-1}时，调节 Cu^{2+} 的浓度（0.1～10 mmol·L^{-1}）探究 3 种黏土对 Cu^{2+} 的吸附效果.

1.3.5　QCM-D 原位在线检测实验

使用由中国科学院南京土壤研究所与中国科学院苏州生物医学工程技术研究所自主研发的 QCM-D，对 3 种蒙脱土吸附萘的过程进行检测. PLL 溶液（0.2 g·L^{-1}）通过芯片达到平衡后，通 0.5 g·L^{-1}的黏土悬液，待频率稳定后通过 0.156 mmol·L^{-1}的萘溶液等待频率稳定后获得数据. 更换溶液之前需通过超纯水冲洗膜表面，全部操作的进样速度维持在 15 μL·min^{-1}. 本实验通过检测频率的变化（ΔF）反映芯片表面质量的改变（Δm）［式（2）］[21]；当芯片上的薄膜黏弹性改变时，QCM-D 能检测到耗散系数的变化（ΔD）从而计算 $\Delta D/\Delta F$ 绝对值以推测薄膜黏弹性[22].

$$\Delta F = -\left(\frac{2F^2}{\sqrt{c_{66}\times\rho_q}}\times\frac{\Delta m}{A}+\frac{F^{1.5}}{\sqrt{\pi\times c_{66}\times\rho_q}}\times\sqrt{\rho_L\times\eta_L}\right) \quad (2)$$

式中，F 为石英晶体的固有频率（Hz），Δm 为电极表面的质量变化（即为 m_1 和 m_2，ng），ρ_L（1×10^3 g·L^{-1}）和 η_L（2.98×10^{-3} Pa·s）为流体的密度和黏度，ρ_q 为石英晶体的密度（2.648 g·cm^{-3}），c_{66} 为石英晶体的压电强化剪切模量［2.947×10^{11} g·（cm·s^2）$^{-1}$］，A 为金芯片面积（约为 0.50 cm^2）.

1.4　分析方法

1.4.1　改性蒙脱土的表征

使用 Rigakus Ultima IV X 射线衍射仪（理学，日本）对改性前后蒙脱土层间距的变化进行分析；通过 Thermo I50 红外光谱仪（赛默飞世尔科技有限公司，美国）得到样品的傅里叶变换红外光谱（FTIR），扫描次数为 64，分辨率为 4 cm^{-1}；表面形貌使用 SEM FEI Quanta 400FEG 电子显微镜（赛默飞世尔，美国）进行测定；比表面积、孔隙大小等使用 Micromeritics 三站全功能性多用气体吸附仪 3Flex 4.04（麦克，美国）进行 N_2 吸附解吸实验确定.

1.4.2　萘的分析方法

采用高效液相色谱仪 LC-2030（岛津，日本）对萘进行测定. 测试条件为甲醇和水（体积比 80%∶20%）混合物作为流动相，流速 1.0 mL·min^{-1}，柱温 40℃，紫外检测器 λ =275nm.

1.4.3　Cu^{2+} 的检测方法

根据《HJ 486-2009 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法》[23]对溶液中的 Cu^{2+} 浓度进行测定. 使用 100 g·L^{-1}的盐酸羟胺将 Cu^{2+} 还原为 Cu^+，Cu^+ 与 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉在中性或弱酸性条件下反应生成黄色络合物，使用紫外-可见分光光度计 UV-2700（岛津，日本）在 λ =457 nm 处测量吸光度.

1.5　数据处理

采用 Origin 2017 分析软件对实验数据进行处理和作图；IBM SPSS Statistic24 对实验数据进行统计分析. 吸附等温实验数据使用独立样本 T 检验进行不同数据组之间的差异性分析（α =0.05）；离子强度的影响实验数据使用协方差分析对拟合直线的斜率及截距进行差异性分析（α =0.05），若两条回归直线斜率与截距均无显著差异，即直线无差异，否则两直线存在差异.

2　结果与讨论

2.1　改性蒙脱土的表征

2.1.1　X 射线衍射和傅里叶变换红外光谱分析

3 种黏土颗粒 X 射线衍射结果见图 1（a）. 可以观测到有机改性黏土颗粒具有 SMF 的特征峰（2θ 为 14.40°、20.92°、22.02°、26.74°、27.82° 和 28.72°），说明改性未破坏蒙脱土结构. 由图 1（a）可知，SMF 的 d_{001} 为 1.23 nm，TMSP-SMF 的 d_{001} 增加了 0.01 nm，说明大部分 TMSP 在黏土颗粒的外表面[24]；CTAB-SMF 的 d_{001} 增加了 0.12 nm，说明 $CTAB^+$ 进入黏土颗粒中间层[20]，此结果与柴琴琴等[9]的研究结果一致. d_{001} 层间距的变化与改性方式有关，TMSP-SMF 改性主要发生黏土外表面的硅氧键，因此层间距的变化不明显[10].

3 种黏土颗粒的 FTIR 光谱如图 1（b）所示，CTAB-SMF 和 TMSP-SMF 在波长 2 929.39、2 859.96 和 2 854.18 cm^{-1} 处出现烷烃链上—CH_3 和—CH_2 的伸缩振动特征峰；且放大 TMSP-SMF 的谱图上可以见到 2 559.12 cm^{-1} 处微弱的—SH 峰，有研究表明—SH 不易检测[25]. 以上结果表明 CTAB 和 TMSP 成功进入 SMF 结构.

2.1.2　N_2 吸附-脱附等温线及 SEM 形貌分析

由于改性剂分子占据了 SMF 颗粒的部分孔体积，影响 2 种有机改性黏土颗粒对 N_2 的吸附，因此相比于 SMF 颗粒（B.E.T. 比表面积 = 54.47 m^2·g^{-1}），有机改性后蒙脱土的 B.E.T. 值变小，CTAB-SMF 减少 24.5%，TMSP-SMF 减少 37.0%.

图 2 显示 3 种黏土颗粒的形貌为层状结构，且 SMF 团聚程度较高，TMSP-SMF 次之，CTAB-SMF 则未观察到团聚. 经过改性，功能基团进入蒙脱土层间，导致 CTAB-SMF 层间距提高，使得黏土层结构更加疏松且不易团聚.

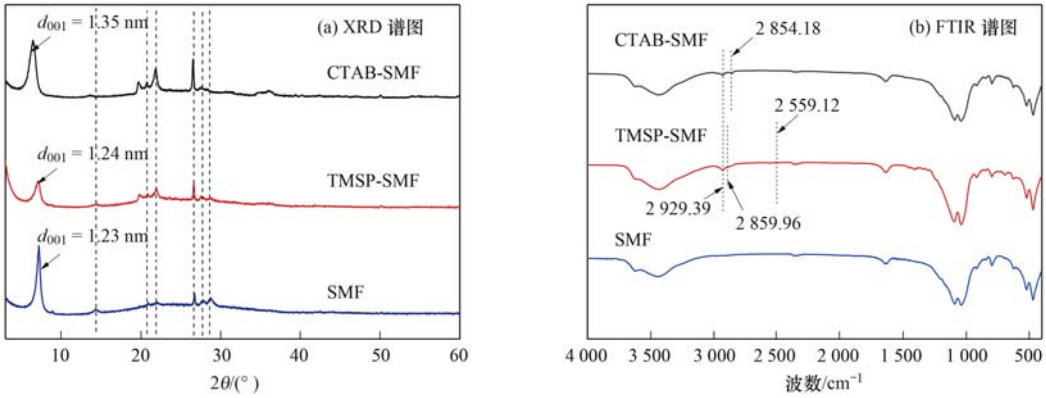

图 1 3 种黏土颗粒的 XRD 谱图和 FTIR 谱图

Fig. 1 XRD spectrums and the FTIR patterns of CTAB-SMF, TMSP-SMF, and SMF

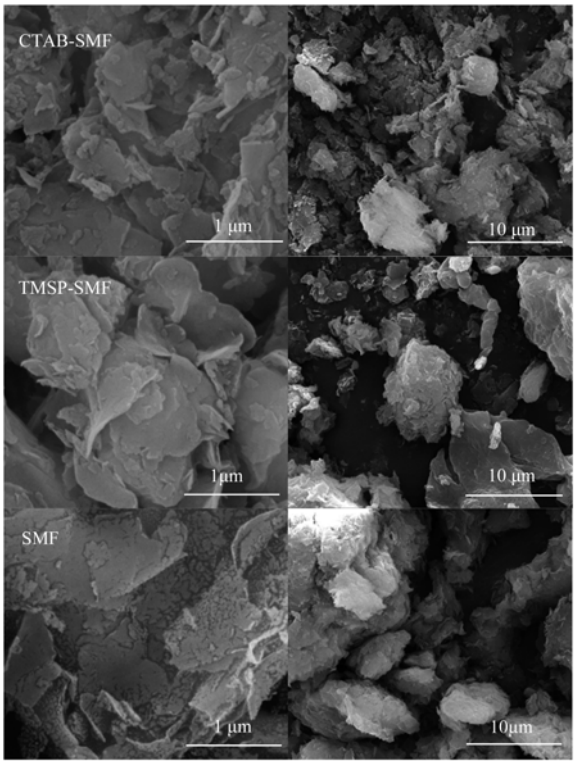

图 2 CTAB-SMF、TMSP-SMF 和 SMF 的 SEM 电镜图

Fig. 2 SEM images of CTAB-SMF, TMSP-SMF, and SMF

2.2 吸附等温实验和吸附热力学

2.2.1 吸附等温实验

图 3 显示, CTAB-SMF 吸附等温线符合 Freundlich 模型($R^2 > 0.92$),而 TMSP-SMF 和 SMF 的吸附等温线符合 Langmuir 模型($R^2 > 0.96$),见表 1.

在 25℃下 CTAB-SMF 的 Freundlich 模型 n 值为 1.14 ± 0.01,说明 CTAB-SMF 对萘存在多种吸附位点,CTAB 分子插入蒙脱土层间,为吸附萘提供了更多空间及位点. 表 1 显示,当萘平衡浓度较高时(c_e = 1 mmol·L^{-1}),CTAB-SMF 的 K_d 值[(1 180 ± 170) L·kg^{-1}]约为 SMF 的 K_d 值[(88.0 ± 1.11) L·kg^{-1}]的 13.4 倍; 但当萘平衡浓度较低时(c_e = 0.01 mmol·L^{-1}),CTAB-SMF 的 K_d 值[(237 ± 30.0) L·kg^{-1}]小于 SMF 的 K_d 值[(1 060 ± 3.01) L·kg^{-1}]($P < 0.05$). 这是因为当萘浓度较低时,CTAB-SMF 对萘的吸附主要在黏土颗粒表面位点,B.E.T. 数据显示改性后黏土颗粒表面微孔减少,因此萘分子在 CTAB-SMF 表面的吸附受到抑制,当萘浓度升高时,萘分子与黏土层间的 CTAB 相互作用增加,使得吸附效果提高. 当萘平衡浓度较高时(c_e = 1 mmol·L^{-1}),TMSP-SMF 对萘的 q_{max}[(0.12 ± 0.08) mmol·g^{-1}]与 SMF[(0.09 ± 0.01) mmol·g^{-1}]相比显著提高($P < 0.05$),TMSP-SMF 的 K_d 值[(100 ± 10.1) L·kg^{-1}]明显高于 SMF 的 K_d 值[(88.0 ± 1.11) L·kg^{-1}]($P < 0.05$); 当萘平衡浓度较低时(c_e = 0.01 mmol·L^{-1}),TMSP-SMF 与 SMF 的 K_d 值则无显著差异($P < 0.05$); 这是因为当萘浓度低时,黏土颗粒对萘的吸附位点数量远多于萘分子的量,而萘浓度升高时,SMF 颗粒对萘的吸附受到吸附位点限制,FTIR 结果显示 TMSP 基团成功接枝于 TMSP-SMF 颗粒表面,因此使得 TMSP-SMF 发挥

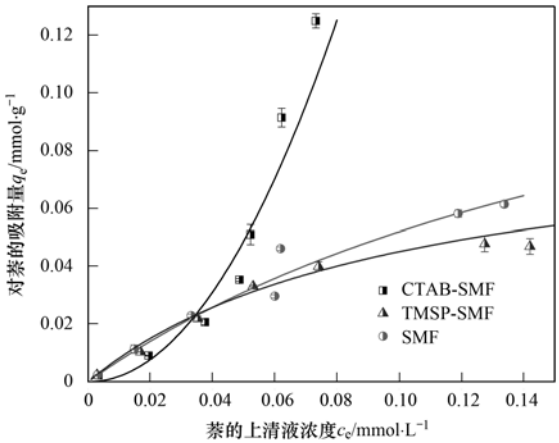

图 3 CTAB-SMF、TMSP-SMF 和 SMF 对萘吸附效果

Fig. 3 Adsorption effect of CTAB-SMF, TMSP-SMF, and SMF on Nap

出吸附优势. 这些结果说明在萘浓度较高的情况，有机改性黏土颗粒对萘的去在除能力优于 SMF.

当温度从 25℃升高至 45℃（表 1），3 种黏土颗粒对萘的 K_d 均表现为下降趋势；但当 c_e 为 1 mmol·L^{-1}时，CTAB-SMF 的 K_d 表现为上升趋势. 说明 TMSP-SMF 与 SMF 对萘的吸附由物理吸附主导；而 CTAB-SMF 对萘的吸附在溶液平衡浓度较高时，可能发生了化学吸附.

表 1　3 种黏土对萘的吸附等温线参数[1)]

Table 1　Adsorption isothermal model parameters of the three clays

黏土种类	温度/℃	Freundlich 模型参数			K_d/L·kg^{-1}	
		R^2	K_f/L^n·g^{-1}·mmol^{1-n}	n	c_e = 0.01 mmol·L^{-1}	c_e = 1 mmol·L^{-1}
CTAB-SMF	25	1.00	1.18 ± 0.05	1.14 ± 0.01	237 ± 30.0	1 180 ± 170
	35	0.92	1.40 ± 0.14	1.17 ± 0.03	192 ± 10.0	1 400 ± 80.0
	45	0.97	1.50 ± 0.09	1.19 ± 0.05	176 ± 20.0	1 500 ± 90.0
	温度/℃	Langmuir 模型参数			K_d/L·kg^{-1}	
		R^2	K_l/L·mmol^{-1}	q_{max}/mmol·g^{-1}	c_e = 0.01 mmol·L^{-1}	c_e = 1 mmol·L^{-1}
TMSP-SMF	25	1.00	9.09 ± 0.01	0.12 ± 0.08	1098 ± 20.0	100 ± 10.1
	35	1.00	7.07 ± 0.00	0.12 ± 0.00	849 ± 10.4	100 ± 10.1
	45	0.99	6.73 ± 0.00	0.08 ± 0.04	564 ± 40.0	70.1 ± 3.00
	温度/℃	Langmuir 模型参数			K_d/L·kg^{-1}	
		R^2	K_l/L·mmol^{-1}	q_{max}/mmol·g^{-1}	c_e = 0.01 mmol·L^{-1}	c_e = 1 mmol·L^{-1}
SMF	25	0.98	11.0 ± 0.01	0.09 ± 0.01	1060 ± 3.01	88.0 ± 1.11
	35	0.96	10.0 ± 0.04	0.08 ± 0.01	870 ± 8.00	80.0 ± 2.10
	45	0.96	7.58 ± 0.05	0.07 ± 0.01	570 ± 2.12	67.0 ± 2.13

1）Freundlich 模型中 $K_d = K_f \times c_e^{(n-1)}$；Langmuir 模型中 $K_d = K_l \times q_{max}/(1 + K_l \times c_e)$

2.2.2　吸附热力学

表 2 列出了 25～45℃下的 3 种颗粒对萘的吸附等温线的参数. 根据 van't Hoff 方程［公式(3)］对 $1/T$ 和 $\ln K_d$ 作图得出表观吸附焓 ΔH_{obs}（kJ·mol^{-1}）[19,26].

$$\ln K_d = -\Delta H_{obs}/R \times (1/T) + \varepsilon \qquad (3)$$

式中，K_d 为 c_e = 0.01 mmol·L^{-1}时的吸附分配系数（L·kg^{-1}）；R 为通用气体常数［8.134 J·(mol·K)$^{-1}$］，T 为吸附环境温度(K)，ε 为常数.

3 种黏土颗粒对萘的表观吸附焓 ΔH_{obs} 在 −30 ～ −10 kJ·mol^{-1}之间，说明 3 种蒙脱土颗粒对萘的吸附是自发放热的物理吸附[26]. 此结果说明萘与改性剂中的疏水烷烃链间分配在吸附中起主要作用.

表 2　3 种黏土颗粒对萘的吸附热力学参数

Table 2　Adsorption thermodynamic parameter of the three clays

黏土种类	温度/℃	$\ln K_d$[1)]/L·g^{-1}	ΔH_{obs}/kJ·mol^{-1}	R^2
CTAB-SMF	25	−1.44 ± 0.01	−11.83 ± 0.18	0.96
	35	−1.65 ± 0.02	−11.83 ± 0.18	0.96
	45	−1.74 ± 0.01	−11.83 ± 0.18	0.96
TMSP-SMF	25	0.09 ± 0.02	−26.20 ± 0.22	0.98
	35	−0.16 ± 0.03	−26.20 ± 0.22	0.98
	45	−0.57 ± 0.01	−26.20 ± 0.22	0.98
SMF	25	0.06 ± 0.02	−24.29 ± 0.62	0.95
	35	−0.14 ± 0.05	−24.29 ± 0.62	0.95
	45	−0.74 ± 0.06	−24.29 ± 0.62	0.95

1）c_e = 0.01 mmol·L^{-1}时计算所得 K_d 值

2.3　QCM-D 原位在线检测实验结果

图 4 为 3 种黏土颗粒 QCM-D 原位在线检测实验结果，因亲水性及絮凝能力不同，黏土膜形成阶段用时不同［图 4(b)、4(d)和 4(f)］，黏土膜形成时间越短说明黏土疏水性越强[27]. 图 4 结果表明，有机改性后黏土颗粒的疏水性增强（疏水性大小为 CTAB-SMF > TMSP-SMF > SMF）.

黏土膜的质量 m_1 和黏土吸附萘的质量 m_2 结果见表 3. 将质量归一化为摩尔吸附量 q_e 计算见公式(4)：

$$q_e = 1\,000 \times m_2/m_1 \times (1/M_{Nap}) \qquad (4)$$

式中，q_e 为吸附平衡时的吸附量（mmol·g^{-1}）；m_1 和 m_2 分别为黏土膜的质量和吸附萘的质量（ng）；M_{Nap}为萘的摩尔质量（128 g·mol^{-1}）.

q_e 大小顺序为 CTAB-SMF > TMSP-SMF > SMF. 根据 QCM-D 实验结果，计算 c_e 为 0.156 mmol·L^{-1}

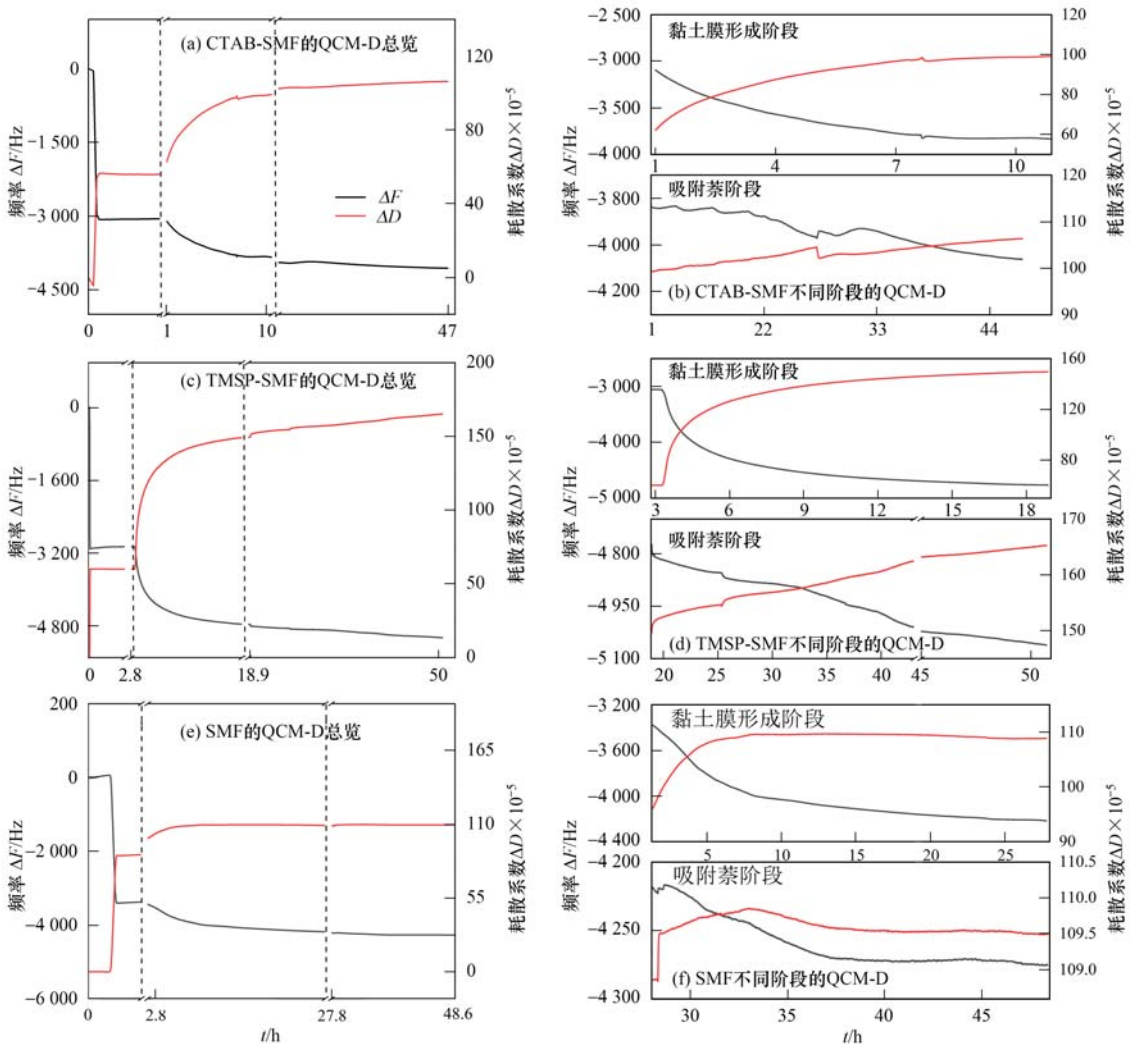

图 4 3 种黏土颗粒 QCM-D 原位在线检测实验结果

Fig. 4 In situ online QCM-D detection of three clays

时 CTAB-SMF、TMSP-SMF 和 SMF 对萘的吸附分配系数 K_d(分别为13 462、7 500和1 474 $L\cdot kg^{-1}$),此结果比批量吸附实验的模型参数(c_e 为 0.156 $mmol\cdot L^{-1}$时)计算的 K_d(分别为 910、451 和 365 $L\cdot kg^{-1}$)更大,但趋势一致. 据此推测原因,在 QCM-D 实验中,芯片检测的质量变化,除吸附在黏土膜上的萘,也存在自然沉降的萘; 此外,批量吸附实验中,通过离心分离颗粒和液相,从而导致颗粒的双电层被破坏,原来在双电层中的萘都变成自由的溶液态,因此 QCM-D 实验数据计算所得的 K_d 大于模型计算所得的 K_d.

图 5 反映了黏土颗粒在芯片上的成膜阶段以及吸附萘阶段平衡时 ΔD 与 ΔF 的关系,斜率大小反映了薄膜黏弹性的强弱,绝对值越大说明膜的黏弹性越强,而值倾向零则说明膜具有刚性膜的特征[28]. 通过对黏土膜黏弹性的分析,可推测黏土颗粒对萘的吸附方式.

图 5 显示,黏土膜形成阶段,$\Delta D/\Delta F$ 绝对值的大小顺序为 TMSP-SMF > CTAB-SMF > SMF. 此结果说明 SMF 黏土膜具有刚性膜特征,而 CTAB-SMF 及 TMSP-SMF 形成的黏土膜较松散,这是由于 $CTAB^+$ 进入黏土层间增加了层间距,从而导致黏土膜结构变疏松; TMSP 分子接枝在黏土外表面受到背景溶液的作用力,因此黏土膜在溶液中更具黏弹性[21]. 此结果与 SEM 电镜表征结果一致.

在黏土膜吸附萘时,$\Delta D/\Delta F$ 绝对值的大小顺序为 TMSP-SMF > CTAB-SMF > SMF. 对于 TMSP-SMF,萘吸附在黏土表面的 TMSP 基团,与背景溶液间的作用力增强,进一步增加了黏土膜结构的疏松程度; 而对于 CTAB-SMF,萘分子进入黏土层间,活动范围受限,使得 CTAB-SMF 黏土膜疏松程度的改变小于 TMSP-SMF; 同时,SMF 具有最为紧实的黏土膜结构,吸附萘后它的黏土膜疏松程度几乎没有改变,说明原黏土 SMF 对萘的吸附十分有限. 这些结果表明 QCM-D 能很好地应用于实时在线检测膜形态的改变,为后期预测地下土层吸附污染后黏土层的变化,及修复

表 3　3 种黏土颗粒 QCM-D 实验平衡参数

Table 3　Balance parameters of the three clays

黏土种类	黏土膜形成阶段				吸附萘阶段				
	ΔF/Hz	$\Delta D\times10^{-5}$	$\Delta D/\Delta F$	m_1/ng	ΔF/Hz	$\Delta D\times10^{-5}$	$\Delta D/\Delta F$	m_2/ng	q_e/mmol·g^{-1}
CTAB-SMF	742.25	372.00	−0.47	9.81	223.40	67.60	−0.25	2.61	2.10 ± 0.98
TMSP-SMF	1 714.70	900.00	−0.51	23.44	289.80	150.00	−0.51	3.55	1.17 ± 1.02
SMF	873.38	129.00	−0.10	11.13	56.54	5.50	−0.02	0.29	0.23 ± 0.17

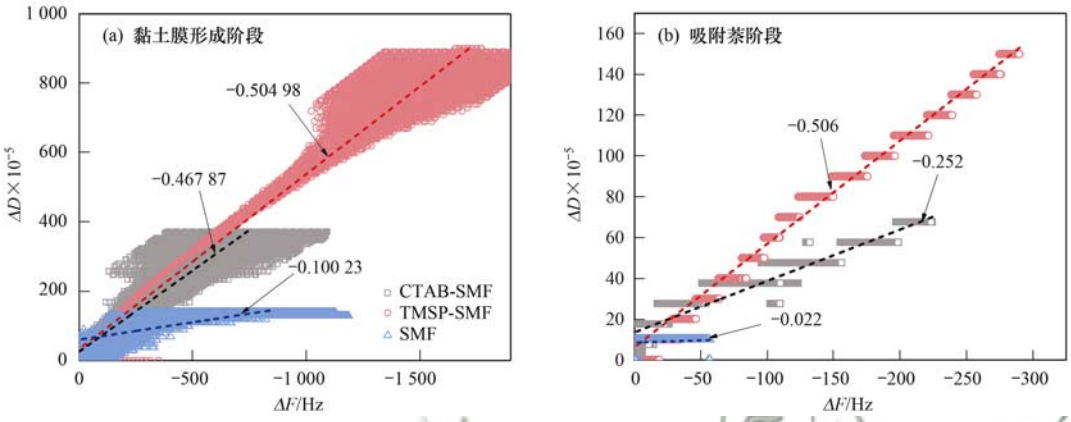

图 5　3 种黏土颗粒 QCM-D 原位在线检测不同阶段平衡时耗散变化(ΔD)和频率变化(ΔF)

Fig. 5　Measured dissipation change (ΔD) and frequency change (ΔF) at adsorption equilibrium of the three clays in different stages during QCM-D detection

试剂的使用所引起的环境影响提供新的思路.

2.4　离子强度对吸附萘的影响

图 6 反映了离子强度对 3 种黏土颗粒吸附萘的影响. 有机改性黏土颗粒在不同离子强度条件下的吸附等温线无显著差异($P>0.05$),但是高离子强度明显抑制了 SMF 对萘的吸附($P<0.05$).

表 4 显示,c_e 为 1 mmol·L^{-1}时,CTAB-SMF 在高离子强度条件下对萘的 K_d 值[(5 320 ± 130) L·kg^{-1}]约为低离子强度条件下 K_d 值[(1 431 ± 230) L·kg^{-1}]的 4 倍; TMSP-SMF 在不同离子强度条件下对萘的 K_d 值差异不大,而 SMF 在高离子强度条件下对萘的吸附则受到抑制. 这是因为,当溶液中 Na^+浓度增加时,SMF 表面萘的吸附位点被大量水合性强的 Na^+ 占据[19],不易吸附疏水性分子萘;而有机改性黏土颗粒增加了对萘的吸附位点,所以受离子强度的影响不显著. 溶液离子强度实验结果表明,有机改性后的黏土颗粒在应对环境中离子强度变化具有优于未改性黏土颗粒的效果.

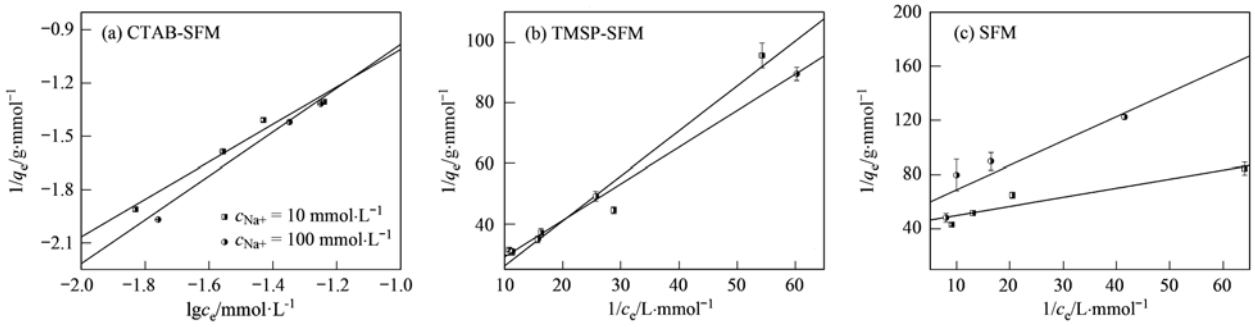

图 6　离子强度对 3 种黏土吸附萘的影响

Fig. 6　Effect of ionic strength on the adsorption of naphthalene to the three clays

2.5　Cu^{2+}与萘对吸附的相互影响

从图 7 可见,Cu^{2+}的存在增加了 3 种黏土颗粒对萘的吸附. 表 5 显示,当萘平衡浓度较低时,Cu^{2+}显著减少了 CTAB-SMF 对萘的吸附($P>0.05$); 当萘平衡浓度升高时,Cu^{2+}的存在使黏土颗粒对萘的 K_d 值增加了 1 倍. 对于 TMSP-SMF 和 SMF,Cu^{2+}提高了 2 种黏土对萘的 q_{max}(均提高了 0.01 mmol·g^{-1}); 此外,当萘平衡浓度较低时,Cu^{2+}的存在使 TMSP-SMF 对萘的 K_d 值提高了 3 倍.

图 8 显示,萘抑制了 SMF 颗粒对 Cu^{2+}的吸附,而增加了有机改性黏土对 Cu^{2+}的吸附. 计算结果表明,萘存在时,SMF 对 Cu^{2+} 的 q_{max} 降低了 0.08 mmol·g^{-1},而 CTAB-SMF 增加了 0.27 mmol·g^{-1},TMSP-SMF 增加了 0.1 mmol·g^{-1}(表 6).

表 4 不同离子强度下 3 种黏土吸附等温模型拟合参数[1)]

Table 4 Fitting parameters of the three clay adsorption isothermal models with different ionic strength

黏土名称	$c(Na^+)$/mmol·L^{-1}	Freundlich 模型参数			K_d/L·kg^{-1}	
		R^2	K_f/L^n·g^{-1}·mmol^{1-n}	n	c_e = 0.01 mmol·L^{-1}	c_e = 1 mmol·L^{-1}
CTAB-SMF	10	0.97	1.11 ± 0.01	1.05 ± 0.01	981 ± 33.0	1 431 ± 230
	100	0.96	1.80 ± 0.02	1.24 ± 0.00	1 040 ± 23.2	5 320 ± 130
	$c(Na^+)$/mmol·L^{-1}	Langmuir 模型参数			K_d/L·kg^{-1}	
		R^2	K_l/L·mmol^{-1}	q_{max}/mmol·g^{-1}	c_e = 0.01 mmol·L^{-1}	c_e = 1 mmol·L^{-1}
TMSP-SMF	10	0.95	7.61 ± 0.01	0.09 ± 0.01	381 ± 12.2	930 ± 10.0
	100	1.00	14.1 ± 0.03	0.06 ± 0.01	340 ± 11.5	620 ± 10.0
	$c(Na^+)$/mmol·L^{-1}	Langmuir 模型参数			K_d/L·kg^{-1}	
		R^2	K_l/L·mmol^{-1}	q_{max}/mmol·g^{-1}	c_e = 0.01 mmol·L^{-1}	c_e = 1 mmol·L^{-1}
SMF	10	0.89	64.82 ± 0.04	0.02 ± 0.00	200 ± 12.9	230 ± 10.1
	100	0.82	49.39 ± 0.05	0.01 ± 0.00	112 ± 65.3	130 ± 10.2

1) Freundlich 模型中 $K_d = K_f \times c_e^{(n-1)}$；Langmuir 模型中 $K_d = K_l \times q_{max}/(1 + K_l \times c_e)$

表 5 Cu^{2+} 的存在下 3 种黏土对萘的吸附等温模型拟合参数[1)]

Table 5 In the presence of Cu^{2+}, the three clays adsorption isothermal model fitting parameters for naphthalene

黏土名称	条件[2)]	Freundlich 模型参数			K_d/L·kg^{-1}	
		R^2	K_f/L^n·g^{-1}·mmol^{1-n}	n	c_e = 0.01 mmol·L^{-1}	c_e = 1 mmol·L^{-1}
CTAB-SMF	−	0.99	0.66 ± 0.01	1.10 ± 0.01	205 ± 3.00	670 ± 10
	+	0.95	1.24 ± 0.00	1.17 ± 0.01	169 ± 4.00	1 240 ± 30
		Langmuir 模型参数			K_d/L·kg^{-1}	
		R^2	K_l/L·mmol^{-1}	q_{max}/mmol·g^{-1}	c_e = 0.01 mmol·L^{-1}	c_e = 1 mmol·L^{-1}
TMSP-SMF	−	1.00	9.81 ± 0.01	0.04 ± 0.08	457 ± 10.1	42.2 ± 1.32
	+	0.99	33.0 ± 0.01	0.05 ± 0.00	1 664 ± 1.01	49.2 ± 2.54
		Langmuir 模型参数			K_d/L·kg^{-1}	
		R^2	K_l/L·mmol^{-1}	q_{max}/mmol·g^{-1}	c_e = 0.01 mmol·L^{-1}	c_e = 1 mmol·L^{-1}
SMF	−	0.99	22.2 ± 0.07	0.01 ± 0.01	326 ± 2.54	14.4 ± 1.42
	+	0.99	23.7 ± 0.04	0.02 ± 0.01	446 ± 0.01	18.2 ± 3.21

1) Freundlich 模型中 $K_d = K_f \times c_e^{(n-1)}$；Langmuir 模型中 $K_d = K_l \times q_{max}/(1 + K_l \times c_e)$；2)“+”表明背景溶液中 Cu^{2+} 浓度为 10 mmol·L^{-1}，“−”表明背景溶液不存在 Cu^{2+}

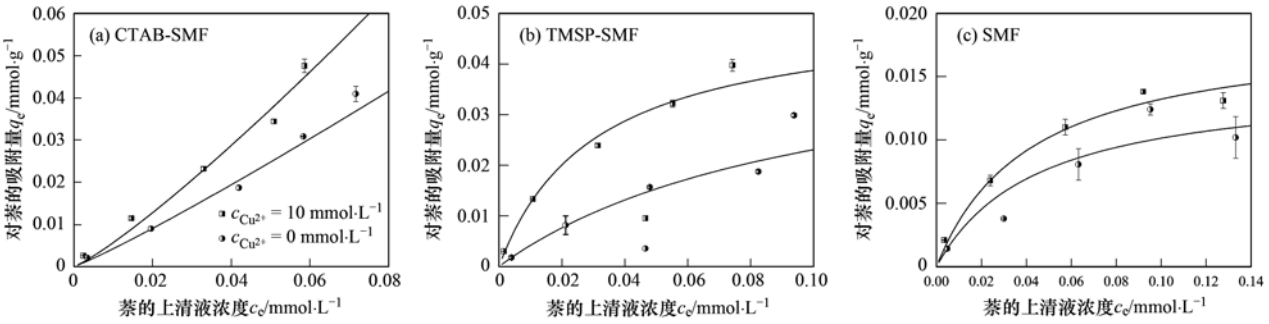

图 7 Cu^{2+} 的存在对 3 种黏土吸附萘的影响

Fig. 7 Effects of Cu^{2+} on the adsorption of naphthalene to the three clays

表 6 萘存在时 3 种黏土对 Cu^{2+} 的吸附等温模型参数

Table 6 Isothermal model parameters of adsorption of three clays to Cu^{2+} in the presence of naphthalene

黏土名称	条件[1)]	K_l/L·mmol^{-1}	q_{max}/mmol·g^{-1}	R^2
CTAB-SMF	−	4.65 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.97
	+	2.22 ± 0.02	0.62 ± 0.01	0.97
TMSP-SMF	−	71.9 ± 0.01	0.55 ± 0.00	1.00
	+	35.2 ± 0.07	0.65 ± 0.00	0.99
SMF	−	8.52 ± 0.06	0.43 ± 0.04	0.95
	+	11.4 ± 0.07	0.35 ± 0.02	0.99

1)“+”表明背景溶液中萘浓度为 0.156 mmol·L^{-1}，“−”表明背景溶液不存在萘

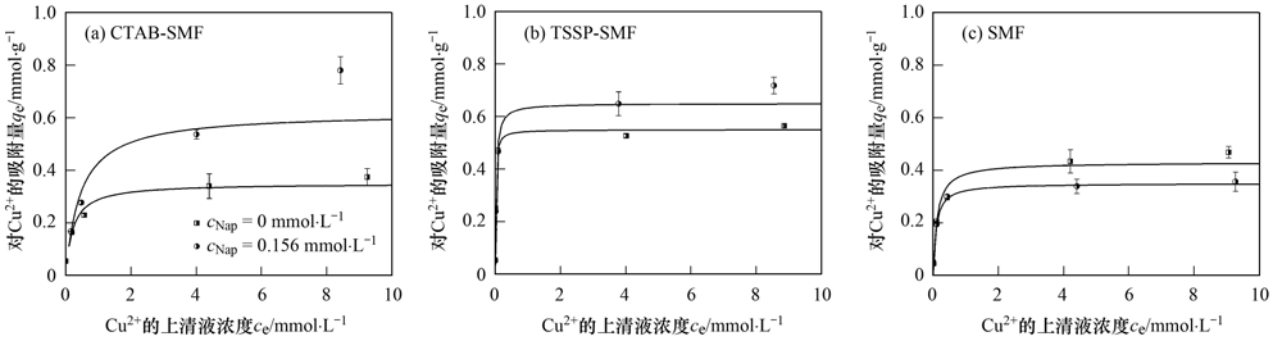

图 8　萘的存在对 3 种黏土吸附 Cu^{2+} 的影响

Fig. 8　Effects of naphthalene on the adsorption of Cu^{2+} to three clays

分析原因，Cu^{2+} 与萘的吸附位点有部分重合，萘与 Cu^{2+} 的竞争吸附抑制了 SMF 对 Cu^{2+} 的吸附；但 Cu^{2+} 能够借助静电引力和共价相互作用与苯环形成较为牢固的 Cu^{2+}—π 键[12,29]，因此 Cu^{2+} 的存在可以增加 SMF 对萘的吸附位点. CTAB-SMF 层间的烷基长链[30]和 TMSP-SMF 表面的巯基[10]均能够与 Cu^{2+} 发生络合[31]，从而提高颗粒对 Cu^{2+} 的吸附. 同时可通过 Cu^{2+}—π 键的作用增加颗粒对萘的吸附. 这些结果表明，两种有机改性黏土对萘-Cu^{2+} 复合污染的修复高于 SMF.

3　结论

（1）本研究成功合成 2 种有机改性的蒙脱土颗粒 CTAB-SMF 和 TMSP-SMF. 首次通过 QCM-D 对 3 种蒙脱土（CTAB-SMF、TMSP-SMF 和 SMF）吸附萘的过程进行在线原位检测，实验结果验证了批量吸附实验结果，CTAB-SMF 对萘的吸附位点位于黏土颗粒层间 CTAB 基团，TMSP-SMF 对萘的吸附位点位于黏土颗粒表面的 TMSP-SMF 基团.

（2）通过吸附等温模型拟合发现 CTAB-SMF 符合 Freundlich 模型，在较高萘平衡浓度下，对萘的 K_d 值提高了 12.4 倍；TMSP-SMF 与 SMF 符合 Langmuir 模型特点，在较高萘平衡浓度下 TMSP-SMF 对萘的 q_{max} 与 SMF 相比显著提高；3 种黏土颗粒对萘的吸附均能够自发进行，以物理吸附主导. 有机改性黏土在萘平衡浓度较高条件下对萘的吸附效果明显优于原始黏土.

（3）高离子强度对 SMF 吸附萘有一定抑制作用，而对 CTAB-SMF 与 TMSP-SMF 吸附萘没有显著影响，说明经改性的蒙脱土能够在实际污染场地中发挥较稳定的吸附效果.

（4）Cu^{2+} 的存在使 CTAB-SMF 对萘的吸附效果增加了 1 倍（萘平衡浓度高时），使 TMSP-SMF 对萘的吸附效果增加了 3 倍（萘平衡浓度低时）；萘能增加 CTAB-SMF 与 TMSP-SMF 对 Cu^{2+} 的吸附，抑制 SMF 对 Cu^{2+} 的吸附. 说明改性后的蒙脱土对于 PAHs-重金属复合污染场地的治理具备较好的应用前景.

（5）本文的研究结果表明，QCM-D 能很好地应用于实时在线检测膜形态的改变，为后期预测地下土层吸附污染后黏土层的变化，及修复试剂的使用所引起的环境影响提供新的思路；制备的 2 种有机改性蒙脱土具有修复实际 PAHs 污染程度较高或 PAHs-重金属复合污染土壤的潜力.

参考文献：

[1] Rachna, Rani M, Shanker U. Enhanced photocatalytic degradation of chrysene by Fe_2O_3 @ ZnHCF nanocubes[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **348**: 754-764.

[2] Gauthier P T, Norwood W P, Prepas E E, *et al*. Metal-PAH mixtures in the aquatic environment: a review of co-toxic mechanisms leading to more-than-additive outcomes[J]. Aquatic Toxicology, 2014, **154**: 253-269.

[3] Biswas B, Sarkar B, Mandal A, *et al*. Heavy metal-immobilizing organoclay facilitates polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation in mixed-contaminated soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **298**: 129-137.

[4] Ibrahim G P S, Isloor A M, Inamuddin, *et al*. Performance intensification of the polysulfone ultrafiltration membrane by blending with copolymer encompassing novel derivative of poly (styrene-co-maleic anhydride) for heavy metal removal from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **353**: 425-435.

[5] Saeedi M, Li L Y, Grace J R. Effect of organic matter and selected heavy metals on sorption of acenaphthene, fluorene and fluoranthene onto various clays and clay minerals [J]. Environmental Earth Sciences, 2018, **77**(8), doi: 10.1007/s12665-018-7489-0.

[6] Qu X L, Liu P, Zhu D Q. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to tetra-alkyl ammonium modified smectites via cation-π interactions [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(4): 1109-1116.

[7] Tao K L, Zhao S, Gao P, *et al*. Impacts of *Pantoea agglomerans* strain and cation-modified clay minerals on the adsorption and biodegradation of phenanthrene [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, **161**: 237-244.

[8] Dai W J, Wu P, Liu D, *et al*. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by organic montmorillonite sodium alginate nanocomposites[J]. Chemosphere, 2020, **251**,

doi：10.1016/j.chemosphere.2020.126074.

[9] 柴琴琴，呼世斌，刘建伟，等. 有机改性凹凸棒石对养猪废水中有机物的吸附研究[J]. 环境科学学报，2016，**36**(5)：1672-1682.
Chai Q Q，Hu S B，Liu J W，*et al*. The adsorption of organics in swine wastewater by organo-attapulgite [J]. Acta Scientiae Circumstantiae，2016，**36**(5)：1672-1682.

[10] Liang X F，Xu Y M，Tan X，*et al*. Heavy metal adsorbents mercapto and amino functionalized palygorskite：preparation and characterization[J]. Colloids and Surfaces A：Physicochemical and Engineering Aspects，2013，**426**：98-105.

[11] 孙中海. 活性炭及改性活性炭对溶液中萘、菲、芘的吸附特性研究[D]. 石河子：石河子大学，2018.

[12] Eeshwarasinghe D，Loganathan P，Vigneswaran S. Simultaneous removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals from water using granular activated carbon[J]. Chemosphere，2019，**223**：616-627.

[13] Peng A P，Gao J，Chen Z Y，*et al*. Interactions of gaseous 2-chlorophenol with Fe^{3+}-saturated montmorillonite and their toxicity to human lung cells [J]. Environmental Science & Technology，2018，**52**(9)：5208-5217.

[14] 周秋花. 大气细颗粒物在模拟肺液中的行为、对细胞膜的作用及其细胞毒性[D]. 济南：山东大学，2016.

[15] Zhu B，Wei X R，Song J，*et al*. Crystalline phase and surface coating of Al_2O_3 nanoparticles and their influence on the integrity and fluidity of model cell membranes[J]. Chemosphere，2020，**247**，doi：10.1016/j.chemosphere.2020.125876.

[16] Ojstršek A，Fakin D，Hribernik S，*et al*. Electrospun nanofibrous composites from cellulose acetate/ultra-high silica zeolites and their potential for VOC adsorption from air[J]. Carbohydrate Polymers，2020，**236**，doi：10.1016/j.carbpol.2020.116071.

[17] Lamichhane S，Bal Krishna K C，Sarukkalige R. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) removal by sorption：a review [J]. Chemosphere，2016，**148**：336-353.

[18] Balati A，Shahbazi A，Amini M M，*et al*. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater by using silica-based organic-inorganic nanohybrid material [J]. Journal of Water Reuse and Desalination，2015，**5**(1)：50-63.

[19] Wu Y H，Si Y B，Zhou D M，*et al*. Adsorption of diethyl phthalate ester to clay minerals[J]. Chemosphere，2015，**119**：690-696.

[20] 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 C X，He Z J，Zheng C，*et al*. Preparation of modified clay and its adsorptive characteristics towards quinclorac from water [J]. Acta Scientiae Circumstantiae，2014，**34**(9)：2279-2285.

[21] 黄耀. 典型内分泌干扰物在滤料表面吸附过程研究[D]. 重庆：重庆大学，2015.

[22] 米娜. 盐离子对牛血清蛋白在 PVDF 超滤膜面的吸附及解吸行为影响特征[D]. 西安：西安建筑科技大学，2016.

[23] HJ 486-2009，水质 铜的测定 2，9-二甲基-1，10-菲啰啉分光光度法[S].

[24] Liang X F，Qin X，Huang Q Q，*et al*. Remediation mechanisms of mercapto-grafted palygorskite for cadmium pollutant in paddy soil[J]. Environmental Science and Pollution Research，2017，**24**(30)：23783-23793.

[25] 王亚玲，李述贤，杨合. 有机改性蒙脱石负载巯基修复汞污染土壤[J]. 环境工程学报，2018，**12**(12)：3433-3439.
Wang Y L，Li S Y，Yang H. Mercury contaminated soils remediation by using organic modified montmorillonite with sulfhydryl group loading[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering，2018，**12**(12)：3433-3439.

[26] Li H，Teppen B J，Johnston C T，*et al*. Thermodynamics of nitroaromatic compound adsorption from water by smectite clay [J]. Environmental Science & Technology，2004，**38**(20)：5433-5442.

[27] 吴亚越，廖春发，陈潜，等. pH 值对高岭石同相凝聚及絮凝行为的影响[J]. 矿冶，2016，**25**(5)：36-41.

[28] Contreras A E，Steiner Z，Miao J，*et al*. Studying the role of common membrane surface functionalities on adsorption and cleaning of organic foulants using QCM-D [J]. Environmental Science & Technology，2011，**45**(15)：6309-6315.

[29] Zhu D Q，Herbert B E，Schlautman M A，*et al*. Characterization of cation-π interactions in aqueous solution using deuterium nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Journal of Environmental Quality，2004，**33**(1)：276-284.

[30] Pereira R F P，Valente A J M，Burrows H D. The interaction of long chain sodium carboxylates and sodium dodecylsulfate with lead(II) ions in aqueous solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science，2014，**414**：66-72.

[31] Celis R，Hermosín M C，Cornejo J. Heavy metal adsorption by functionalized clays[J]. Environmental Science & Technology，2000，**34**(21)：4593-4599.

HUANJING KEXUE Vol. 41 No. 11
Environmental Science (monthly) Nov. 15, 2020

CONTENTS