

脞土对十六烷基三甲基溴化铵的吸附研究

杨亚提, 孟昭福, 赵 敏

(西北农林科技大学 理学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 采用一次平衡法初步研究了脞土对十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)的吸附机制。结果表明, 脞土对CTMAB的吸附等温线属于S型, 吸附量和吸附力很大; pH增加, 土壤对CTMAB的吸附量略有增加; CTMAB在土壤表面是多层吸附, 以单分子或二分子缔合体的形式吸附于土壤表面; CTMAB在土壤-溶液体系的临界表面胶团浓度 smc 显著小于溶液体系CTMAB的临界胶团浓度 cmc 。

[关键词] 脞土; 十六烷基三甲基溴化铵; 吸附; 表面改性

[中图分类号] S153.3

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2007)02-0149-04

Studies on the adsorption of cetyltrimethylammouium bromide (CTMAB) in old manured loessal soil

YANG Ya-ti, MENG Zhao-fu, ZHAO Min

(College of Science, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: The adsorption of cetyltrimethylammouium bromide in old manured loessal soil was studied by equilibrium method. Results showed that the adsorption isotherms belonged to S type, the adsorbed amount and adsorbed affinity were very high. The adsorbed amount increased slightly with the increase of pH. CTMAB adsorption in soil was multi-layer, CTMAB with single molecule or double molecule combination was adsorbed by soil. Surface micelle concentration (smc) of CTMAB in soil-solution system was obviously less than critical micelle concentration (cmc) of CTMAB in solution.

Key words: old manured loessal soil; cetyltrimethylammouium bromide; adsorption; surface modification

对表面活性剂在固液界面上吸附现象的研究是一个具有重要意义的课题。在诸多界面过程如悬浮、絮凝和环境治理等过程中, 表面活性剂在固液界面上的聚集对其起着非常关键的作用^[1]。关于表面活性剂在固体表面吸附的研究多见于氧化物固体(SiO_2 , SbO_3 等)及一些常见的吸附剂(活性炭等)^[1-7]。

十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)是一种应用十分广泛的阳离子表面活性剂, 其除了具有很强的杀菌能力外, 另一个特点是容易吸附在固体表面, 尤其是带负电荷的固体表面, 因此是一种良好的固体表面改性剂。近年来, 在污水处理中, 用经阳离子表

面活性剂改性过的粘土去除水中的污染物已有报道, 如朱利中等^[8]用阴-阳离子表面活性剂对膨润土进行改性, 研究了有机膨润土对水中苯胺、苯酚的吸附性能; 李万山等^[9]研究了TMA改性粘土矿物对模拟地下水中苯系物的吸附。但对于天然土壤吸附表面活性剂及用表面活性剂对其表面改性的研究报道较少。

本研究初步探讨了陕西杨陵脞土表层及粘化层对CTMAB的吸附机制, 以期对土壤表面改性、水污染和土壤污染的综合治理提供理论依据。

· [收稿日期] 2005-12-26

[基金项目] 西北农林科技大学重点专项基金

[作者简介] 杨亚提(1964-), 女, 陕西乾县人, 副教授, 博士, 主要从事土壤环境化学研究。E-mail: yatyang@hotmail.com

1 材料与方法

1.1 土壤样品制备

供试土壤为塬土, 采自陕西杨凌西北农林科技大学西农校区北门外 200 m 处, 其中耕层采 0~20 cm 土壤, 粘化层采 110~130 cm 土壤。土样风干后过 1 mm 筛, 其理化性质见表 1。

表 1 供试塬土的基本理化性质

Table 1 Physical chemical properties of old manured loessal soil

土层 Soil layer	pH	CaCO ₃ / (g·kg ⁻¹)	阳离子代换量/ (mol·kg ⁻¹) CEC	有机质/ (g·kg ⁻¹) OM
耕层 Cultivated layer	8.66	75.5	20.6	11.2
粘化层 Clay layer	8.24	3.2	28.09	8.8

1.1.1 钙饱和塬土制备 取耕层、粘化层土样各 200 g, 用 0.5 mol/L CaCl₂ 溶液 200 mL 分次饱和处理 4 次, 用去离子水洗至无 Cl⁻, 60 ℃ 烘干, 过 0.25 mm 筛后备用。

1.1.2 氢质塬土制备 称取定量供试土样盛于烧杯中, 缓慢滴加 0.5 mol/L HCl, 用玻棒搅拌, 直到土壤不剧烈冒泡为止。放置过夜, 倾去上部清液, 再滴加 0.2 mol/L HCl, 直至土样中游离碳酸钙全部分解为止。然后用 0.02 mol/L HCl 调节土壤悬液 pH 为 6.0~6.5, 并保持一昼夜不变。经稀酸处理的土壤, 用蒸馏水清洗、离心, 直至离心液中无 Cl⁻ 为止。分离出的悬液用电渗析法将交换性离子渗析去除, 直至中室悬液的上部清液与蒸馏水的电导值相近, 然后用红外灯干燥器于 60 ℃ 低温烘干, 研磨过 0.25 mm 尼龙筛, 即为氢铝质土壤, 装瓶备用。

1.2 试验方法

1.2.1 CTMAB 浓度的测定(两相滴定法)^[10] 将总量 2~5 mL 的 CTMAB 溶液加入一具塞试管中, 试管中放有 2 mL 二氯甲烷, 0.5 mL pH 缓冲液(25 g 柠檬酸一氢盐溶于 100 mL 去离子水中, 以 10 mol/L NaOH 溶液调至 pH=4.5) 和 0.1 mol 曙红 y 指示剂(溶解 50 mg 曙红 y (yellowish) 染料于 100 mL 去离子水中), 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 CTMAB 至二氯甲烷相。二氯甲烷相呈粉红色表明有 CTMAB 的存在, 溶液以标准阴离子表面活性剂(十二烷基磺酸钠, SDS) 溶液滴至无色为终点, 在滴定过程中, 试管在涡旋混合器中剧烈摇动。

1.2.2 塬土对 CTMAB 的吸附试验 (1) pH 对塬土吸附的影响。称取 1 g 氢质土壤 7 份于一系列 50 mL 塑料离心管中, 每份加入适量 0.02 mol/L NaNO₃ 溶液, 再加入不等量 0.1 mol/L HNO₃ 或 NaOH 调节 pH 至不同值, 加入量之和为 10 mL, 将制成的胶体悬液振摇 30 min, 放置过夜, 再加入 10 mL 0.02 mol/L CTMAB 溶液, 使溶液中 CTMAB 的起始浓度为 0.01 mol/L, 支持电解质的浓度为 0.01 mol/L。25 ℃ 下恒温平衡 24 h 期间, 在 HY-4 型震荡机上慢速振摇 4 次, 每次 30 min。再以 4 000 r/min 离心 10 min, 用 pH 计测平衡液的 pH, 两相滴定法测清液中的 CTMAB 浓度。根据平衡前后 CTMAB 浓度变化计算土壤胶体对 CTMAB 的吸附量。(2) 吸附等温线测定。以 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液作支持电解质。称取 1.00 g 钙饱和土壤于 50 mL 塑料离心管中, 分别加入 20 mL 含有不同浓度 ($1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/L) CTMAB 的 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液。在 298 K 下恒温间歇缓慢振荡 2 h, 恒温 24 h, 离心分离, 用两相滴定法测定清液中的 CTMAB 浓度, 差减法求土壤胶体对 CTMAB 的吸附量。

1.2.3 电解质对饱和吸附 CTMAB 塬土悬液聚沉值的影响 分别取 20 g/L 饱和吸附了 CTMAB 的塬土悬液 5 mL 于 5 支 20 mL 试管中, 依次加入相同浓度 (0.05 mol/L) 的 NaCl, Na₂SO₄, Na₃PO₄, CaCl₂ 和 AlCl₃ 溶液, 刚好出现浑浊时记下所用电解质的体积, 电解质对悬液的聚沉值为:

$$C/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = V_{\text{电}} C_{\text{电}} / (V_{\text{悬}} + V_{\text{电}})。$$

式中: $V_{\text{电}}$ 为电解质溶液的体积, $C_{\text{电}}$ 为电解质溶液的浓度, $V_{\text{悬}}$ 为悬液的体积。

2 结果与讨论

2.1 CTMAB 浓度测定

本研究采用两相滴定法^[10], 其原理是根据阳离子表面活性剂与酸性染料形成有色的络合物, 当用阴离子表面活性剂标准溶液滴定时, 阴阳离子表面活性剂会生成更稳定的离子对络合物沉淀。在滴定过程中染料不断地被释放出来, 在水相中显色, 最后滴定剂夺取与染料结合的阳离子表面活性剂, 使染料全部游离出来, 发生颜色变化, 指示终点到达。这种方法的程序很多, 本研究利用水溶性染料曙红在含有阳离子表面活性剂的溶液中显色, 选择二氯甲烷作为萃取剂将曙红-阳离子表面活性剂络合物萃取到油相, 进行系列标准溶液等浓度混旋滴定至无

色。滴定终了SDS与CTMAB物质的量(n)之间的关系见表2。表2表明,3次重复的重现性较好,由此证明CTMAB与SDS是等物质量结合成的稳定络合物。据此,本研究选用这种方法测定下述吸附平衡液中CTMAB的浓度。

表2 n_{CTMAB} 与 n_{SDS} 之间的关系
Table 2 Relation between n_{CTMAB} and n_{SDS}

n_{SDS}/mol	n_{CTMAB}/mol		
	第1组 Group 1	第2组 Group 2	第3组 Group 3
6	6.1	6.6	6.6
3	3.15	3.05	3.15
1.5	1.5	1.5	1.43
0.3	0.32	0.31	0.305
线性方程 Linearity equation	$n_{CTMAB} = 1.0223n_{SDS}$ $R^2 = 0.9995$	$n_{CTMAB} = 1.0793n_{SDS}$ $R^2 = 0.9995$	$n_{CTMAB} = 1.083n_{SDS}$ $R^2 = 0.9995$

2.2 pH对塿土吸附CTMAB的影响

图1表明,pH对土壤吸附CTMAB的影响不显

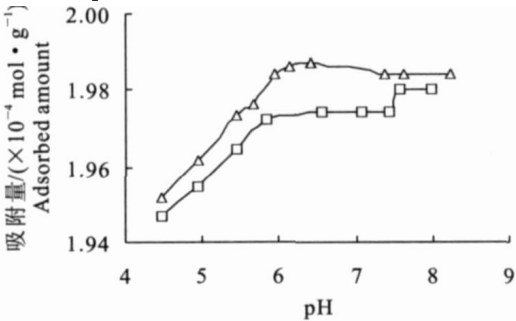


图1 pH对塿土吸附CTMAB的影响
- - - 粘化层; - □ - 耕层

Fig. 1 Effect of pH on old manure
loessal soil adsorbed CTMAB
- - - Clay layer; - □ - Cultivated layer

2.3.2 吸附等温式及其特征 根据吸附等温线形状,分别选用单分子层Langmuir吸附等温式和S型Langmuir等温式拟合曲线^[2,11],结果见表3。

单层Langmuir等温式为:

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{KC}{1 + KC}; \tag{1}$$

直线式为:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m K} + \frac{C}{\Gamma_m}; \tag{2}$$

S型Langmuir等温式为:

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{KC^n}{1 + KC^n}; \tag{3}$$

直线式为:

著。低pH值时,土壤对CTMAB具有较高的吸附量,这是由于塿土属恒电荷土壤,表面负电荷量及CEC大(表1),所以对CTMAB有很强的吸附能力。随pH增加,CTMAB略有增加,pH>6.0时吸附量基本恒定,这与pH对土壤表面负电量大小的影响有关。塿土含有少量的可变电荷组分,如有机质、游离氧化铁等(表1),随pH增加,负电量有所增加,因此对CTMAB的吸附量有所增加。

2.3 塿土对CTMAB的吸附等温线特征

2.3.1 吸附等温线特征 图2表明,塿土对CTMAB的吸附等温线属于S型,低平衡浓度时表层和粘化层对CTMAB的吸附量接近,且随平衡浓度增加吸附量直线增加,随后有一突跃区,吸附量急剧增加;CTMAB平衡浓度大于 $2.2 \times 10^{-5} mol/L$ 后吸附量增加幅度小。初步说明塿土对CTMAB的吸附并非单分子层吸附。塿土不同层面对CTMAB的吸附量表现为:粘化层>耕层,这与粘化层粘粒含量、负电量及CEC高有关。

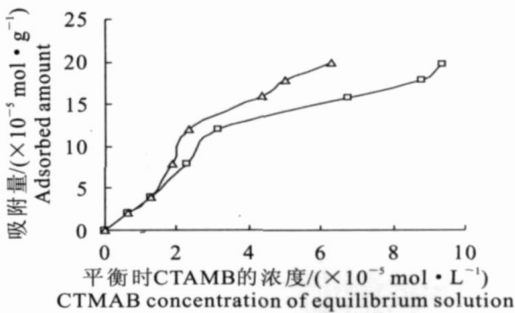


图2 塿土对CTMAB的吸附等温线特征
- - - 粘化层; - □ - 耕层

Fig. 2 Isothermal curves of CTMAB
absorption by old manure loessal soil
- - - Clay layer; - □ - Cultivated layer

$$\lg \frac{\Gamma}{\Gamma_m - \Gamma} = \lg K + n \lg C. \tag{4}$$

式中: Γ 为吸附量, Γ_m 为饱和吸附量; C 为CTMAB平衡浓度; K 为吸附平衡常数; n 为表面胶团集数。以试验所得吸附量与平衡时浓度的数据,根据(2)和(4)式进行线性拟合,方程分别为:

$$C/\Gamma = 0.041C + 0.138 \text{ (耕层)}$$

$$(C > 2.25 \times 10^{-5}), R^2 = 0.9959;$$

$$C/\Gamma = 0.0404C + 0.075 \text{ (粘化层)}$$

$$(C > 2.25 \times 10^{-5}), R^2 = 0.9392;$$

$$\lg \frac{\Gamma}{\Gamma_m - \Gamma} = 1.37 \lg C + 6.06 \text{ (耕层)},$$

$$R^2 = 0.9864;$$

$$\lg \frac{\Gamma}{\Gamma_m - \Gamma} = 1.52 \lg C + 6.85 (\text{粘化层}),$$

$$R^2 = 0.9706,$$

由直线的斜率和截距可分别求出 Γ_m , n 和 K , 并可进一步以 (5) 式求出临界表面胶团浓度 $smc^{[11]}$, 计算结果见表3。

$$smc = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^{\frac{n+1}{n}} \cdot K^{-\frac{1}{n}} \quad (5)$$

拟合方程表明, C/Γ 与 C 只在一定浓度范围呈直线关系, 说明实际吸附不符合单层 Langmuir 吸附等温式, 但 $C > 2.25 \times 10^{-5}$ 以后的数据符合线性关系, 由此可求出最大吸附量 (表3)。S 型线性拟合相关系数 R^2 表明, CTMAB 在土壤表面是多层吸附。表3中的 n 值表明, CTMAB 的表面胶团聚集数大于1, 由此可推测 CTMAB 在土壤表面的吸附模型为: 首先, CTMAB 带正电的极性基团通过静电作用吸附于土壤颗粒表面; 然后, 吸附于表面的 CTMAB 疏水基团与溶液中的 CTMAB 疏水基团缔合。本试验中 n 值说明 CTMAB 基本上是以单分子及二分子缔

合体的混合形式吸附于土壤表面。

表3中的 smc 值说明 CTMAB 在其平衡浓度较低时就可于土壤表面形成胶团, 即在低浓度时, CTMAB 就可能以二分子缔合形式被土壤吸附。将 smc 值与图2比较, 图2中的突跃区在浓度轴的延长线所对应的浓度与 smc 计算值接近, 即突跃区对应于表面活性剂双分子胶团在土壤表面的吸附, 即原来吸附在土壤表面的单个 CTMAB⁺ 就成为吸附中心, 通过表面活性剂碳氢链之间的疏水作用, 形成表面胶团, 因此吸附量急剧增加; 浓度达到一定值时, 表面原来吸附的单个 CTMAB⁺ 部分为表面胶团所取代, 所以吸附量增加幅度较小。 smc 值显然小于 CTMAB 溶液的临界胶团浓度 $cmc (1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L})^{[11]}$, 这与 CTMAB 所处的溶液环境有关。土壤表面负电量, 表面活性剂分子与土壤静电作用力强, 致使土壤表面附近 CTMAB 分子聚集, 土壤表面附近 CTMAB 浓度大于本体溶液, 即在本体溶液浓度较低时, CTMAB 形成二分子胶团是可能的。

表3 CTMAB 在塋土-溶液界面上的 Γ_m , n , K 及 smc 值

Table 3 Γ_m , n , K and smc of CTMAB in old manured loessal soil and solution

土层 Soil layer	$\Gamma_m / (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	n	K	$smc / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
耕层 Cultivated layer	2.439×10^{-4}	1.37	1.15×10^6	1.52×10^{-6}
粘化层 Clay layer	2.475×10^{-4}	1.52	7.08×10^6	2.24×10^{-6}

2.4 电解质对饱和吸附 CTMAB 塋土悬液稳定性的影响

根据 2.3.2 节可知, CTMAB 以单分子及二分子缔合体的混合形式吸附于土壤表面, 即对土壤进行了表面改性, 致使土壤的负电荷表面变为正。相同浓度 (0.05 mol/L) 的电解质溶液对饱和吸附 CTMAB 塋土悬液 (浓度为 20 g/L) 的聚沉值的大小即说明这一情况 (表4)。

表4 电解质对改性塋土悬液的聚沉值

Table 4 Coagulation value of electrolyte on suspension solution of modified old manured loessal soil

电解质 Electrolyte	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₃ PO ₄	CaCl ₂	AlCl ₃
聚沉值/(mmol·L ⁻¹) Coagulation value	85	2.33	0.45	97	100

表4表明, 不同价的阴离子对改性土壤悬液的聚沉值大小为 $\text{Cl}^{-1} > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$, 聚沉能力大小与此相反, 这符合 Schulze-Hardy 规则。不同价阳离子的聚沉值大小为 $\text{Na}^{+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$, 说明高价阳离子的聚沉能力小。显然, 土壤饱和和吸附 CTMAB 后表

面发生了变性, 这就进一步证实了 CTMAB 在土壤表面的吸附模型。

3 结 论

1) 两相滴定法可用于分析土壤溶液中 CTMAB 浓度。

2) 塋土对 CTMAB 有很强的吸附能力。pH 增加, 土壤对 CTMAB 的吸附量略有增加。

3) CTMAB 在土壤表面是多层吸附。首先, CTMAB 带正电的极性基团通过静电作用吸附于土壤颗粒表面; 然后, 吸附于表面的 CTMAB 疏水基团与溶液中的 CTMAB 疏水基团缔合, CTMAB 基本上是以单分子或二分子缔合体的形式吸附于土壤表面。电解质的影响进一步证实了这一吸附模型。

4) CTMAB 在土壤-溶液体系的临界表面胶团浓度 smc 显著小于溶液体系 CTMAB 的临界胶团浓度 cmc 。

(下转第159页)

的影响及其对渭河流域水资源变化的影响机理还有待进一步深入分析。

[参考文献]

- [1] 王浩, 秦大庸, 王建华. 多尺度水循环过程模拟进展与二元水循环模式的研究[M]//刘昌明, 陈效国. 黄河流域水资源演化规律与可再生性维持机理. 郑州: 黄河水利出版社, 2001: 34-42
- [2] 许炯心, 孙季. 近50年来降水变化和人类活动对黄河入海通量的影响[J]. 水科学进展, 2003, 14(6): 690-695
- [3] Frederick K D, Major D C. Climate change and water resources[J]. Climatic Change, 1997, 37: 7-23
- [4] 夏军, 谈戈. 全球变化与水文科学新的进展与挑战[J]. 资源科学, 2002, 24(3): 1-7
- [5] 水利部黄河水利委员会勘测规划设计研究院. 渭河流域水资源规划[R]. 郑州: 水利部黄河水利委员会勘测规划设计研究院, 2003: 32-35

- [6] 甘肃省水利厅. 甘肃省水资源公报[R]. 兰州: 甘肃省水利厅, 1996~2000
- [7] 陕西省水利厅. 陕西省水资源公报[R]. 西安: 陕西省水利厅, 1996~2000
- [8] Kottegoda N T. Stochastic water resources technology[M]. London: The Macmillan Press Ltd, 1980: 31-32
- [9] 李平华, 胡小晖, 程燕. 陕西关中地区水文气候状况对全球变暖的响应问题探讨[J]. 灾害学, 2002, 17(2): 37-41
- [10] 王国庆, 王云璋. 黄河上中游径流对气候变化的敏感性分析[J]. 西北水资源与水工程, 2000, 11(3): 1-5
- [11] 寇宗武. 对沿渭河地下水开发问题的思考[J]. 地下水, 2005, 27(3): 93-95
- [12] 张学成, 匡键, 井涌. 20世纪90年代渭河入黄水量锐减成因初步分析[J]. 水文, 2003, 23(3): 43-45
- [13] 水利部黄河水利委员会勘测规划设计研究院. 渭河流域水资源评价[R]. 郑州: 水利部黄河水利委员会勘测规划设计研究院, 2003: 57-59

(上接第152页)

[参考文献]

- [1] 王金水. 表面活性剂在固-液界面上吸附过程的疏水效应研究[J]. 天中学刊, 2000, 15(2): 26-31
- [2] 程世贤, 龚福忠, 李成海. 微细 Sb_2O_3 粉体对十六烷基三甲基溴化铵的吸附研究[J]. 广西大学学报, 2000, 25(3): 202-205
- [3] 钱建刚, 顾惕人. 溴化十二烷基吡啶的吸附和表面胶团化对二氧化硅悬浮液稳定性的影响[J]. 应用化学, 1997, 14(2): 40-44
- [4] 尹宝霖, 魏西莲, 孙得志. 阳离子表面活性剂在活性炭上的吸附研究[J]. 日用化学工业, 2002, 32(5): 1-3
- [5] 蒋昊, 胡岳华, 王淀佐, 等. 阳离子表面活性剂在一水硬铝石表面吸附研究[J]. 中国矿业大学学报, 2005, 34(4): 500-503

- [6] 金一政, 王晨, 张惊阳. 阳离子表面活性剂混合体系在硅胶/水及硅胶/矿化水界面上的吸附[J]. 化学学报, 2005, 63(3): 239-242
- [7] Tahani A, Van Damme H, Noik C, et al. Adsorption of nonionic surfactants on kaolin[J]. J Coll Inter Sci, 1996, 184: 469-476
- [8] 朱利中, 王晴, 陈宝梁. 阴-阳离子有机膨润土吸附水中苯胺苯酚的性能[J]. 环境科学, 2000, 21(4): 42-46
- [9] 李万山, 高斌, 冯建坊, 等. TMA改性粘土矿物对模拟地下水中苯系物的吸附[J]. 环境化学, 1999, 18(5): 404-407
- [10] 谌英武. 季铵盐阳离子表面活性剂分析方法[J]. 精细化工, 1990, 4(5): 95-99
- [11] 朱琚瑶, 顾惕人. 表面活性剂在固液界面上的吸附理论[J]. 化学通报, 1990(9): 1-18