

二氯喹啉酸在几种矿物上的吸附特性及其机理

杨丽华^{a, b}, 龚道新^{a, b*}, 周健^a, 袁雅洁^a, 陈宣宇^a, 王寒^{a, b}

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

摘 要: 采用批量平衡振荡法, 研究二氯喹啉酸在 3 种不同结构矿物中的吸附特性, 并通过 FTIR 和 XRD 分析, 探讨其吸附机理。结果表明: 1) 二氯喹啉酸在 3 种供试矿物中的吸附动力学过程均包含了快速反应阶段和慢速平衡阶段, 其吸附动力学曲线均符合准二级动力学方程、颗粒扩散方程和 Elovich 方程, 其中以准二级动力学方程的拟合程度最好, 在颗粒扩散方程中的常数项(c 值)不为零, 这表明颗粒内的扩散速率不是决定二氯喹啉酸在供试矿物中吸附快慢的唯一因素。2) 二氯喹啉酸在供试矿物中的吸附等温线均符合线性模型和 Freundlich 模型。3) FTIR 分析表明, 二氯喹啉酸通过氢键、电荷-偶极键、络合作用和电荷转移吸附在高岭石中, 通过氢键、电荷-偶极键和络合作用吸附在沸石和海泡石中。4) XRD 分析表明, 二氯喹啉酸在海泡石中的吸附均发生在其表层, 而未进入其内层, 但在高岭石和沸石中的吸附不仅发生在其表层, 而且还能进入其内层。

关 键 词: 二氯喹啉酸; 高岭石; 沸石; 海泡石; 吸附

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 1007-1032(2015)02-0202-07

Adsorption characteristics and mechanism of quinclorac by several minerals

Yang Lihua^{a, b}, Gong Daoxin^{a, b*}, Zhou Jian^a, Yuan Yajie^a, Chen Xuanyu^a, Wang Han^{a, b}

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

Abstract: Batch equilibrium experiments were conducted to study the adsorption characteristics and mechanisms of quinclorac by three types of minerals with different composition. Methods of FTIR and XRD analysis were employed to explain the functional mechanism between quinclorac and minerals. The results showed that: 1) The adsorption of quinclorac by three minerals were included in both rapid stage and slow equilibrium stage. The adsorption kinetics consisted with the pseudo-second-order equation, the particle diffusion equation, and Elovich equations, and among of them, fitting from the pseudo-second-order was the best. In addition, it was indicated that the speed of particle diffusion was not a sole factor judged from the nonzero constant c in the particle diffusion equation. 2) The isotherms of quinclorac adsorption by these minerals were well described by linear and Freundlich equation. 3) It was showed from FTIR analysis that adsorption of quinclorac by kaolinite was via hydrogen bond, charge dipolar bond, complexation, and charge transfer. While, the adsorption by zeolite and sepiolite was depend on H-bond, charge dipolar bond and complexation. 4) The analysis from XRD showed that the adsorption of quinclorac only occurred on the surface of sepiolite, and unreached its interlayer, while the adsorption by kaolinite and zeolite not only occurred on the surface but reached their interlayer.

Keywords: quinclorac; kaolinite; zeolite; sepiolite; adsorption

二氯喹啉酸(quinclorac, 三, 7-二氯喹啉-8-羧酸) 生物累积性和高毒性, 属于长残效除草剂^[1-2]。在
是由德国 BASF 公司开发的喹啉羧酸类稻田除草 近几年水田改旱田的过程中, 除草剂残留药害逐年
剂, 其性质稳定, 在环境中很难降解, 具有持久性、 增加, 二氯喹啉酸对后茬旱田作物, 如烟草、蔬菜

收稿日期: 2014-09-15

修回日期: 2015-03-16

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)

作者简介: 杨丽华(1982—), 女, 湖南怀化人, 博士, 主要从事农药残留分析及其生态毒理与环境行为研究, Yanglihua0745@163.com;

*通信作者, 龚道新, 博士, 教授, 主要从事农药残留及环境污染化学研究, gdx4910@163.com

等的药害尤为突出,因此,该类除草剂在土壤中的残留及其对后茬作物的安全性等问题已引起了人们的普遍关注^[3-4]。

土壤成分对农药的吸附直接影响到农药的生物活性,是农药在土壤环境中归宿的支配因素之一^[5]。土壤主要由有机质和矿物组成。矿物是土壤的主要组成部分,约占其固体总质量的 90%以上。进入土壤中的农药被吸附在这些矿物颗粒表面,形成矿物-有机物复合体^[6]。由于矿物的结构和性质存在差异,使得吸附在不同矿物表面农药的生物可利用性存在较大差异。农药在矿物表面的吸附目前已有不少报道^[5-13]。由于农药种类和性质的差异以及土壤组成的不同,矿物对农药的吸附特性和机理亦不相同,不同的除草剂对后茬作物和环境的风险性也不同^[14]。目前,国内外有关二氯喹啉酸的降解和毒理学及其检测方法等方面的研究已较为深入^[15],但有关二氯喹啉酸在矿物中吸附行为的研究鲜见报道。

层状结构的高岭石、层链状结构的海泡石和架状结构的沸石^[16]具有较高的表面活性和较大的比表面积,以及大量的可变电荷,是中国热带、亚热带水稻土中重要的土壤活性组分^[5]。笔者研究二氯喹啉酸在这些矿物上的吸附行为,旨在深入了解二氯喹啉酸在土壤中的迁移转化过程及残留规律,揭示其吸附特征和作用机理。

1 材料与方法

1.1 材料

供试矿物为高岭石(邢台市中纬矿物材料有限公司)、海泡石(河北灵寿县中科海泡石厂)和沸石(河南信阳市平桥区淮源膨润土厂)。试验前用 0.074 mm 孔径筛筛分,于烘箱中 60 °C 烘 2 h,待用。采用 BET-N₂ 吸附法测得高岭石、海泡石和沸石的比表面积分别为 26.00、36.28、21.80 m²/g。采用酸碱滴定法测定其电荷零点分别为 3.6、8.0 和 3.8。

1.2 主要仪器与试剂

主要仪器:Perkin Elmer Spectrum 65 傅里叶红外光谱仪(珀金埃尔默仪器有限公司);XRD-6000 衍射仪(日本岛津公司制造);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);pHS-3C 型 pH 仪(上海精密科学

仪器有限公司雷磁仪器厂);QUADRASORBI 66 比表面积分析仪(美国康塔仪器公司);DF-101s 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司);FD-IB-50 冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司)。

主要试剂:甲醇(色谱纯,江苏汉邦科技有限公司);乙酸(分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司);CaCl₂(化学纯,天津市博迪化工有限公司);二氯喹啉酸(由农业部农药检定所提供)。二氯喹啉酸的基本理化性质:相对分子质量为 242.06、P_{ka} 为 4.35、pH 为 7.0 时,水中溶解度为 64 mg/L,分配系数为 0.07,纯度为 98.1%。

1.2 方法

1.2.1 二氯喹啉酸在供试矿物中的吸附动力学试验

准确称取供试的 3 种矿物各 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 mmol/L 盐酸或氢氧化钠不断地调悬浊液的 pH,直至 pH 稳定在 6.0(约需 1 周),定容至 100 mL(此时矿物质量浓度已调至 20 g/L)。在磁力搅拌下,吸取 5.0 mL、20 g/L 上述 3 种供试矿物的悬浊液于 50 mL 具塞离心管中,然后加入 10.0 mL 二氯喹啉酸标准溶液(20 mg/L, pH 为 6.0,以 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液为背景液配制),最后用去离子水定容至 25.0 mL(pH 为 6.0),盖塞,防止溶液损失,置于摇床中,在(25±1) °C 和 180 r/min 条件下振荡,分别在 0、10、20、30 min,1、2、4、6、8、10、12、16、20、24 h 取样,然后在室温下 3 500 r/min 离心 10 min,上清液再过 0.45 μm 滤膜,待 HPLC 测定。以上各处理均重复 3 次,同时做空白对照试验。

1.2.2 二氯喹啉酸在供试矿物中的吸附等温线试验

在磁力搅拌下吸取 5.0 mL、20 g/L 上述 3 种供试矿物的悬浊液于 50 mL 具塞离心管中,然后加入 10.0 mL 不同浓度(0~30 mg/L, pH 值为 6.0,以 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液为背景液配制)的二氯喹啉酸标准溶液,最后用去离子水定容至 25.0 mL(pH 值为 6.0)。盖塞,置于摇床中,在(25±1) °C、180 r/min 条件下振荡 24 h,余下处理步骤同 1.2.1。

1.2.3 二氯喹啉酸的 HPLC 分析检测条件

Welch Materials Ultimate C₁₈ 不锈钢色谱柱(250

mm×4.6 mm, 5 μm), 流动相 A 为甲醇, B 为 1%乙酸水溶液, A、B 体积比为 45:55, 流速 1.0 mL/min, 检测波长为 240 nm, 柱温 30 ℃, 进样量 20 μL。

1.2.4 二氯喹啉酸在供试矿物中吸附机理的分析

将吸附了二氯喹啉酸的上述 3 种供试矿物样品及未吸附的上述 3 种供试矿物样品分别在 FD-IB-50 冷冻干燥机中冷冻干燥, 之后取适量与 KBr 混合均匀, 压成圆片, 用 FTIR 进行分析测定, 测定波数为 400~4000 cm⁻¹, 分辨率为 4.0 cm⁻¹。同时对上述样品进行 XRD 分析, 采用固体粉末制样, 扫描速率为 5°/min, 扫描角度为 10°~80°, 矿物的晶层面间距 d_{001} 值由布拉格方程($2d\sin\theta=n\lambda$)计算。

2 结果与分析

2.1 二氯喹啉酸在供试矿物中的吸附动力学

由图 1 可见, 在吸附开始的前 2 h, 沸石对二氯喹啉酸的吸附量迅速上升, 之后吸附量缓慢上升, 10 h 后吸附量达到最大值。沸石对二氯喹啉酸的吸附量为 924.59 μg/g, 到 12 h 时吸附基本平衡, 吸附量不再有明显变化。高岭石和海泡石对二氯喹啉酸的吸附在开始阶段吸附很快, 在 2 h 时吸附量即达到最大值, 其吸附量分别为 956.99、780.65 μg/g, 在随后的 4~12 h, 高岭石和海泡石对二氯喹啉酸的吸附量明显出现上下波动, 到 16 h 时基本稳定, 达到吸附平衡。为了确保二氯喹啉酸在 3 种供试矿物中吸附的充分平衡, 本试验中选择 24 h 作为吸附试验的平衡时间。

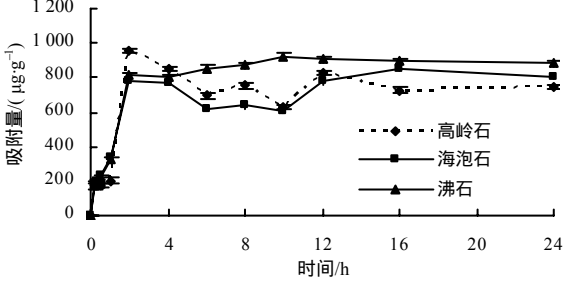


图1 二氯喹啉酸在3种供试矿物中的吸附动力学
Fig.1 Kinetic adsorption curve of quinclorac by three minerals

分别用准一级动力学方程、准二级动力学方程、Elovich 方程和颗粒扩散方程拟合 3 种矿物对二氯喹啉酸的吸附动力学。从拟合结果(表 1)可以看出, 准一级动力学方程的拟合程度最差, 准二级动力学方程的最好, 相关系数均达 0.990 以上, 其余依次是颗粒扩散方程和 Elovich 方程。由准二级动力学方程得到的 3 种矿物对二氯喹啉酸的平衡吸附量与实测值很接近。这表明二氯喹啉酸在 3 种矿物中的吸附包含了吸附的所有过程, 如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等, 吸附过程不是简单的快速吸附, 而是包含了快速的表面物理吸附和慢速内部化学扩散两个阶段。高岭石、沸石、海泡石吸附二氯喹啉酸的表面吸附速率 k_2 依次减小(在准二级动力学方程中, k_2 值反映了二氯喹啉酸在矿物表面吸附的快慢, 其值越大, 吸附反应越快), 分别为 0.001 7、0.001 5、0.001 1。二氯喹啉酸在矿物表面吸附速率的大小可能与其吸附机理以及供试矿物的结构和理化性质不同有关。

表1 二氯喹啉酸在3种供试矿物中的吸附动力学方程拟合参数
Table 1 Fitting parameters of adsorption kinetic equation of quinclorac by three mineral

矿物名称	准一级动力学方程 $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$			准二级动力学方程 $t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$			Elovich 方程 $q_t = a + b \ln t$			颗粒扩散方程 $q_t = k t^{1/2} + c$		
	q_e	k_1	R	q_e	k_2	R	a	b	R	k	c	R
高岭石	101	-0.02	0.140	769	0.001 7	0.990**	415	147.05	0.799**	159.11	202	0.739**
海泡石	180	-0.04	0.337	833	0.001 1	0.989**	415	139.13	0.841**	160.17	192	0.845**
沸石	376	-0.05	0.435	909	0.001 5	0.995**	461	185.42	0.885**	203.35	192	0.860**

“*”表示相关性达 5%显著水平; “**”表示相关性达 1%显著水平; 在自由度为 12, 显著性水平 $P=0.01$ 时, $r=0.661$; 显著性水平 $P=0.05$ 时, $r=0.532$ 。

由表 1 可见, 二氯喹啉酸在供试矿物中吸附的拟合颗粒扩散方程拟合所得常数 k 为 159.11~203.35 μg/g, $R>0.739$, $n=11$, 但常数 c 均不为 0, 表明颗粒内扩散是二氯喹啉酸在供试矿物被吸附的限制因素, 而不是唯一因素, 吸附速率还受其他因素, 如表面吸附和液膜扩散等过程的控制(颗粒扩

散模型能够判断孔内扩散是否为吸附动力学过程中的主要控速步骤, Mckay 等^[17]认为, 当颗粒扩散方程中 q_t 与 $t^{1/2}$ 呈良好的线性关系且通过原点时, 说明物质在颗粒内的扩散过程为吸附速率的唯一控制步骤)。

2.2 二氯喹啉酸在供试矿物中吸附的等温线

由图 2 可见：随着吸附平衡溶液中二氯喹啉酸浓度的增加，3 种矿物对其吸附量也逐渐增大。

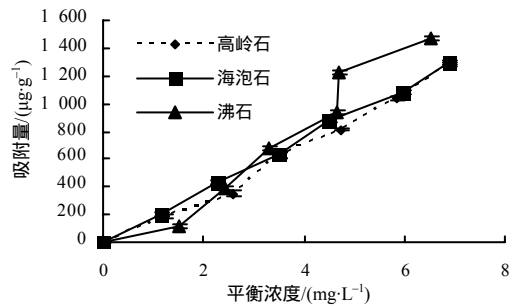


图2 25 °C、pH 6.0时二氯喹啉酸在3种供试矿物中吸附的等温线

Fig.2 Adsorption isotherms of quinclorac by three minerals at the temperature of 25 °C and pH with 6.0

对二氯喹啉酸在 3 种供试矿物中的吸附数据分别用 Freundlich 模型 $q_e = K_f C_e^{1/n}$ 、Linear 模型 $q_e = KC_e + d$ 和 Langmuir 模型 $C_e/q_e = 1/K_L Q_m + C_e/Q_m$ 进行

表2 二氯喹啉酸在3种供试矿物中吸附方程的拟合参数

矿物类型	$q_e = KC_e + d$ 的拟合参数			$q_e = K_f C_e^{1/n}$ 的拟合参数			$C_e/q_e = 1/K_L Q_m + C_e/Q_m$ 的拟合参数		
	K_d	C_o	R	$\lg K_f$	$1/n$	R	K_L	Q_m	R
高岭石	107.08	29.74	0.995**	1.93	1.09	0.998**	0.10	2 500	0.427
海泡石	104.93	3.45	0.995**	2.01	1.01	0.999**	0.17	2 000	0.618
沸石	124.28	72.36	0.950**	1.71	1.38	0.993**	0.02	10 000	0.010

“*”表示相关性达 5%显著水平；“**”表示相关性达 1%显著水平。

2.3 二氯喹啉酸在 3 种矿物中吸附的 FTIR 图谱

高岭石、二氯喹啉酸及高岭石吸附二氯喹啉酸后的红外光谱见图 3。

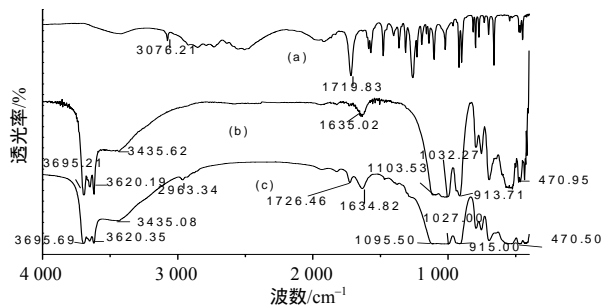


图3 二氯喹啉酸(a)、高岭石(b)及高岭石吸附二氯喹啉酸后(c)的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of quinclorac(a), kaolinite (b) and their complex (c)

由图 3 可见，高岭石吸附二氯喹啉酸后的红外光谱图中明显出现了二氯喹啉酸的吸收峰，说明高岭石对二氯喹啉酸具有较好的吸附能力，其主要变

拟合，拟合结果见表 2。从表 2 中的相关系数 R 可以看出，Linear 模型和 Freundlich 模型均可以很好地表达二氯喹啉酸在 3 种供试矿物中的吸附行为，拟合结果均达极显著水平($R = 0.950, n=6$)。这说明二氯喹啉酸在供试矿物中的吸附是一个非单分子层，且被吸附分子间存在相互协同作用的多层吸附过程^[18]。该结果与前面的吸附动力学研究结果一致。

在 Freundlich 等温式中，吸附系数 $\lg K_f$ 能够反映矿物对农药吸附的程度和强弱，并能定量预测农药在其矿物中的吸附情况^[14]。由表 2 可知，3 种供试矿物对二氯喹啉酸具有较好的吸附能力，其吸附常数 $\lg K_f$ 为 1.71~2.01，在 pH 为 6.0 时，海泡石、高岭石、沸石对二氯喹啉酸的吸附能力依次减小。该排序结果与 3 种供试矿物比表面积大小的排序结果一致，可见，25 °C、pH 为 6.0 时，比表面积是影响 3 种供试矿物吸附二氯喹啉酸的关键因素之一。

化有：

1) 吸附二氯喹啉酸后的高岭石中出现了二氯喹啉酸分子苯环上的 C—H 伸缩振动峰和 C=O 键伸缩振动峰，且苯环上的 C—H 伸缩振动峰从 3 076.21 cm^{-1} 下移到 2 963.34 cm^{-1} ；二氯喹啉酸分子中的 C=O 键伸缩振动峰从 1 719.83 cm^{-1} 明显上移至 1 726.46 cm^{-1} 。这意味着在高岭石吸附二氯喹啉酸过程中，二氯喹啉酸分子与高岭石表面羟基之间形成了以氢键结合的电荷-偶极键，使高岭石表面羟基的缔合程度增高，波数下移，并使二氯喹啉酸分子中诸如羰基等富电子基团的电子密度下降，导致振动吸收峰位置向高波数移动。

2) 吸附二氯喹啉酸后，高岭石中 Si—O 伸缩振动峰从 1 103.53 cm^{-1} 向低波移至 1 095.50 cm^{-1} ，其 Si—O—Si 的骨架振动 1 032.27 cm^{-1} 向低波移至 1 027.00 cm^{-1} ，这说明二氯喹啉酸与高岭石之间可

能发生了氢键作用或表面络合作用。

3) 高岭石中的 Si—O—H 伸缩振动峰从 913.71 cm^{-1} 向高波移至 915.00 cm^{-1} , 这说明二氯喹啉酸与高岭石之间可能有质子转移或电荷转移; 另外, 高岭石吸附二氯喹啉酸后, 其在 $400 \sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$ 的峰型强度变弱, 进一步说明有电荷转移或发生了表面络合作用。

海泡石、二氯喹啉酸及海泡石吸附二氯喹啉酸后的红外光谱见图 4。

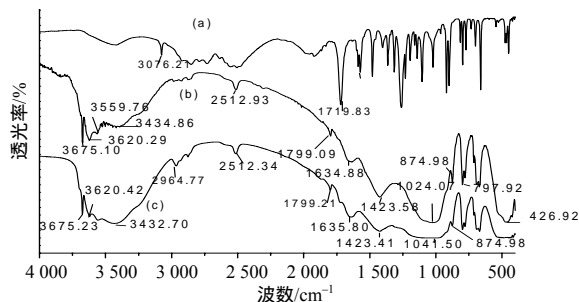


图4 二氯喹啉酸(a)、海泡石(b)及海泡石吸附二氯喹啉酸后(c)的红外光谱

Fig.4 FTIR spectra of quinclorac(a), sepiolite(b) and their complex (c)

由图 4-b 和图 4-c 可见:

1) 二氯喹啉酸分子中苯环上的 C—H 键上不对称伸缩振动峰从 $3\,076.21\text{ cm}^{-1}$ 下移到 $2\,964.77\text{ cm}^{-1}$, 这意味着在该吸附过程中, 二氯喹啉酸分子与海泡石的表面羟基之间形成了电荷-偶极键, 即以氢键形式结合, 使得海泡石表面羟基的缔合程度增高, 波数下移。

2) 海泡石结晶水(H_2O)的变形振动峰从 $1\,634.88\text{ cm}^{-1}$ 向高波数移至 $1\,635.80\text{ cm}^{-1}$, 海泡石中的 Si—O 伸缩振动峰从 $1\,024.07\text{ cm}^{-1}$ 上移至 $1\,041.50\text{ cm}^{-1}$, 且峰型变平、变宽, 说明可能有电荷发生了转移, 或是与海泡石表面的羟基形成了配位结合作用。

沸石、二氯喹啉酸及沸石吸附二氯喹啉酸后的红外光谱见图 5。

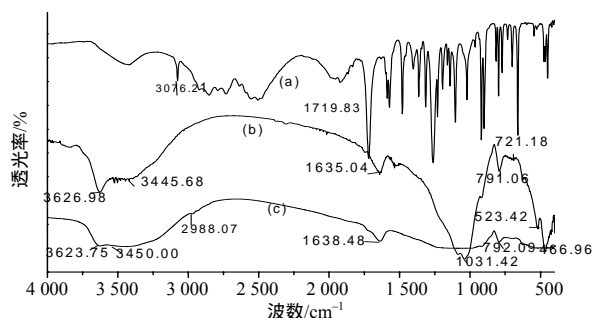


图5 二氯喹啉酸(a)、沸石(b)及沸石吸附二氯喹啉酸后(c)的红外光谱

Fig. 5 FTIR spectra of quinclorac(a), zeolites(b) and their complex (c)

由图 5-b 和图 5-c 可见:

1) 沸石羟基伸缩振动峰从 $3\,626.98\text{ cm}^{-1}$ 向低波移至 $3\,623.75\text{ cm}^{-1}$, 说明二氯喹啉酸与沸石发生了氢键作用。

2) 二氯喹啉酸分子苯环上的 C—H 键的伸缩振动峰从 $3\,076.21\text{ cm}^{-1}$ 向低波移动至 $2\,988.07\text{ cm}^{-1}$, 表明二氯喹啉酸分子与沸石的表面羟基之间形成了电荷-偶极键, 即以氢键形式结合。

3) 沸石的结合水吸收峰分别从 $3\,445.68$ 、 $1\,635.04\text{ cm}^{-1}$ 向高波移至 $3\,450.00$ 、 $1\,638.48\text{ cm}^{-1}$, 沸石吸附二氯喹啉酸后, 其指纹区的吸收峰发生了明显的变化, 沸石中 Si—O—Si 的骨架振动峰 ($1\,031.42\text{ cm}^{-1}$) 和 Si—O 或 Al—O 的弯曲振动峰发生了明显的变化, 沸石中 Si—O—Si 的骨架振动峰 ($1\,031.42\text{ cm}^{-1}$) 和 Si—O 或 Al—O 的弯曲振动峰 (466.96 cm^{-1}) 均变弱甚至消失, 说明在二氯喹啉酸分子中的 N、Cl 等原子, 与沸石上带正电荷的离子 Si 或 Al 等发生电荷交换的同时, 可能存在配位结合和电荷-偶极键等作用, 在吸附过程中, 二氯喹啉酸分子可能进入沸石层间, 与其羟基之间形成氢键, 进而形成夹层复合物, 且随氢键极性的增加, 吸附量增大, 也可能有二氯喹啉酸分子通过与沸石晶层端面边缘上的正电位发生静电吸引而形成电荷-偶极键。

2.4 XRD 图谱分析

由图 6~8 可知, 3 种矿物吸附二氯喹啉酸前后没有出现新的衍射峰, 这说明吸附前后 3 种矿物在结构上并没有发生变化。高岭石的层间距 d_{001} 值吸附前为 0.7179 nm , 吸附后降低为 0.7086 nm (图 6)。XRD 中的 d_{001} 值可以直接反映层间距的变化。层间距的变化可以定性地表明有机分子是否进入了矿物层间。高岭石层间距变小可能是由吸附二氯喹啉酸后高岭石层间化学键被占据而导致的^[8]; 或者是因为吸附过程中高岭石丢失层间部分水分子所引起的^[19] (高岭石晶格内同晶置换作用较少, 带负电荷极少, 且晶层上的铝氧八面体与另一层的硅氧四面体通过氢键及范德华力连接, 在没有插层夹带剂的情况下, 一般的非极性和弱极性有机物很难进入

其晶层之间^[11]。目前报道的能够进入高岭石层间的有插层作用的有机分子有很多^[20-23], 如二甲亚砜、甲酰胺、甲醇、烷基胺等。虽然二氯喹啉酸为弱极性有机化合物, 但本试验中二氯喹啉酸的标准母液是用色谱甲醇配制的, 在稀释的标准溶液中有小于 2% 的色谱甲醇存在, 且高岭石吸附二氯喹啉酸后的红外光谱分析试验结果表明, 二氯喹啉酸与高岭石发生了络合作用。综合以上分析, 可以推断二氯喹啉酸在高岭石中的吸附是其进入了高岭石层间。图 7 中海泡石的层间距 d_{001} 值在吸附前后没有明显变化, 均为 0.334 0 nm, 这说明二氯喹啉酸在海泡石中吸附后没有进入其内层形成配合物。这与红外光谱分析推断的结果相似。图 8 中吸附二氯喹啉酸的沸石层间距 d_{001} 值增大, 吸附前为 0.405 5 nm, 吸附后增大为 0.407 7 nm, 沸石的 d_{001} 与吸附二氯喹啉酸后沸石的 d_{001} 有很好的重复性。这与前面由红外光谱分析推断的结果一致, 表明二氯喹啉酸与沸石的作用除产生表面吸附作用外, 二氯喹啉酸还会进入沸石层间。

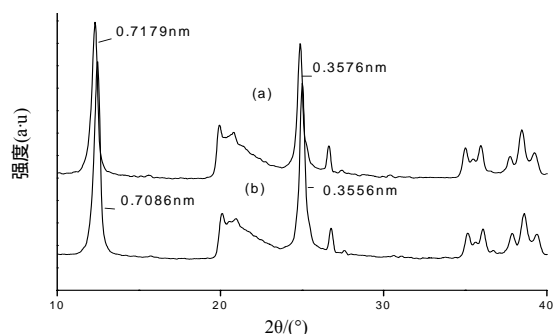


图6 高岭石(a)、高岭石吸附二氯喹啉酸后(b)的X射线衍射图

Fig.6 X-ray diffraction patterns of kaolinite (a), (b)kaolinite after adsorption quinclorac

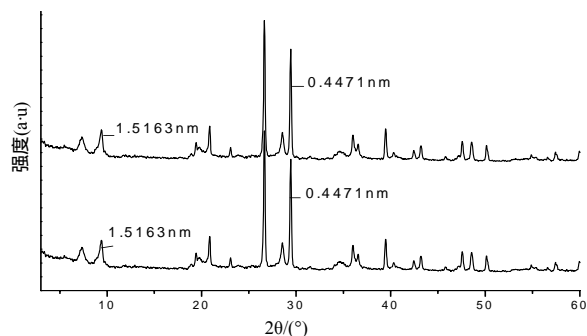


图7 海泡石(a)、海泡石吸附二氯喹啉酸后(b)的X射线衍射图

Fig.7 X-ray diffraction patterns of sepiolite (a), (b) sepiolite after adsorption quinclorac

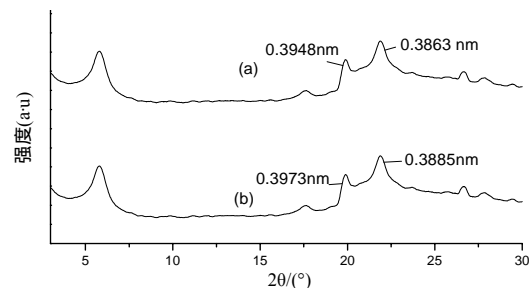


图8 沸石(a)、沸石吸附二氯喹啉酸后(b)的X射线衍射图

Fig.8 X-ray diffraction patterns of zeolites (a), (b) zeolites after adsorption quinclorac

3 结论与讨论

1) 二氯喹啉酸在 3 种供试矿物中的吸附均包含了快速反应阶段和慢速平衡阶段, 其吸附动力学曲线均符合准二级动力学方程、颗粒扩散方程和 Elovich 方程, 这表明吸附过程不是简单的快速吸附, 而是由快速的表面物理吸附和慢速内部化学扩散两个阶段组成。颗粒扩散方程分析结果表明, 颗粒内扩散是二氯喹啉酸在供试矿物吸附的限制因素, 而不是唯一因素, 吸附速率还受其他因素控制。

2) 在 25 °C、pH 6.0 的条件下, 高岭石、海泡石和沸石吸附二氯喹啉酸的等温线均符合线性模型和 Freundlich 模型, 且 Freundlich 方程的拟合效果更好, $\lg k_f$ 值显示, 海泡石、高岭石、沸石对二氯喹啉酸均具有良好的吸附性能, 其对二氯喹啉酸的吸附容量依次减小。

3) FTIR 检测结果表明, 供试矿物吸附二氯喹啉酸的形式是多样的, 其吸附机理与矿物类型有关, 且差异较大。二氯喹啉酸主要通过氢键、电荷-偶极键、络合作用和电荷转移等吸附在高岭石上, 以及通过氢键、电荷-偶极键和配位结合等吸附在沸石和海泡石中。XRD 分析表明, 二氯喹啉酸在海泡石中的吸附均发生在其表层, 而未进入其内层, 但在高岭石和沸石中的吸附不仅发生在其表面层, 而且还进入到了其层间。

参考文献:

- [1] Lucí A 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: 838-844.
- [2] 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.
- [3] 陈泽鹏, 邓建朝, 万树青, 等. 二氯喹啉酸致烟草畸形的解毒剂筛选与解毒效果[J]. 生态环境, 2007, 16(2): 453-456.
- [4] Maria V P, Alba P. Direct and indirect photolysis of two quinoline carboxylic herbicides in aqueous systems[J]. Chemosphere, 2012, 86(6): 655-658.
- [5] Alba P, Antonto G, Maria G, et al. Adsorption of two quinolinecarboxylic acid herbicides on homoionic montmorillonites[J]. Clay and Clay minerals, 2003, 51(2): 143-149.
- [6] 贺小敏. 农药在土壤粘粒矿物表面的吸附解吸与生物降解研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2008: 10-24.
- [7] 赵瑾瑾, 贺小敏, 冯伟亮, 等. 甲基对硫磷和西维因在粘土矿物表面的吸附解吸特性[J]. 应用化学, 2010, 27(1): 112-116.
- [8] 金春姬, 肖波, 任娟, 等. 粉末状和颗粒状有机膨润土对克百威的吸附[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(6): 65-70.
- [9] 欧晓明, 罗玲, 王晓光, 等. 粘土矿物和腐植酸对新农药硫脲醚的吸附及其机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(1): 211-218.
- [10] Sawhney B L, Singh S S. Sorption of atrazine by Al- and Ca- saturated smectite [J]. Clay and Clay Mineral, 1997, 45: 333-338.
- [11] 叶发兵. 尿素对磺酰脲除草剂在3种土壤矿物上的吸附及与过氧化氢酶相互作用的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2008: 16-17.
- [12] Zhao Y P, Geng J J, Wang X R, et al. Tetracycline adsorption on kaolinite: pH, metal cations and humic acid effects[J]. Ecotoxicology, 2011, 7: 1141-1147.
- [13] Sawhney B L, Singh S S. Sorption of atrazine by Al- and Ca- saturated smectite[J]. Clays and Clay Minerals, 1997, 45(3): 333-338.
- [14] 张伟, 王进军, 张忠明, 等. 氯噻磺隆在土壤中的吸附-解吸特性研究[J]. 中国农业科学, 2007, 40(8): 1730-1737.
- [15] 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.
- [16] 吴平霄, 廖宗文. 高表面活性矿物一类新型的控释材料[J]. 磷肥与复肥, 2000, 7(4): 62-63.
- [17] Ho Y S, McKay G A. Kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product[J]. Resources, Conservation and Recycling, 1999, 25: 171-193.
- [18] 常春英, 吕贻忠. 两种胡敏酸对2,4-D的吸附特性及机理研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(11): 2926-2929.
- [19] 李斌, 吴平霄. 阴离子黏土(LDH)对DNA吸附行为的研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(11): 2851-2856.
- [20] 范春辉, 马宏瑞, 花莉, 等. FTIR和XPS对沸石合成特性及Cr(III)去除机制的谱学表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(2): 324-329.
- [21] 袁继祖, 袁楚雄, 夏惠芳. 海泡石滑石的电动电位与分散特性[J]. 化工矿山技术, 1988, 17(6): 23-26.
- [22] Verma A, Chakraborty S, Basu J K. Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 50: 336-341.
- [23] 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.

责任编辑: 王赛群

英文编辑: 王 库