

# 有机改性膨润土和凹凸棒石对氯磺隆吸附的影响

王涛<sup>1</sup> 原文丽<sup>1</sup> 钟晓晓<sup>1</sup> 刘永红<sup>1</sup> 岳霞丽<sup>1</sup> 周广生<sup>2</sup>

1. 华中农业大学理学院, 武汉 430070; 2. 华中农业大学植物科学技术学院, 武汉 430070

**摘要** 以膨润土和凹凸棒石为原料, 用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对膨润土和凹凸棒石进行改性, 分别制备矿物阳离子交换量/十六烷基三甲基溴化铵( $n/n$ )=1:1 和 1:0.5 的有机改性矿物。采用室内批量法研究矿物及其改性产物对氯磺隆的吸附效果, 探讨 pH 值和温度对供试矿物吸附氯磺隆的影响, 并采用 FTIR 对矿物结构进行表征。结果表明: 矿物改性后, 有机改性矿物对氯磺隆的吸附能力较原矿物明显增强; 1:1 型改性矿物的吸附能力大于 1:0.5 型改性矿物; 膨润土及其改性矿物对氯磺隆的吸附能力大于相应的凹凸棒石。供试样品吸附氯磺隆的量均随溶液的 pH 值升高而逐渐减小, 随温度升高而增加。

**关键词** 氯磺隆; 凹凸棒石; 膨润土; 改性; 吸附

**中图分类号** X 53 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2018)01-0069-06

目前, 世界上农药原总产量(以有效成份计)已逾 200 万 t。农药施用后最终 80%~90% 进入环境中<sup>[1-2]</sup>, 导致部分地区的农田土壤、水体环境受到不同程度的污染<sup>[3-5]</sup>。磺酰脲类除草剂选择性强, 对不同农作物的选择差异性非常大。磺酰脲类除草剂的除草效率高, 在适宜的环境下不会对所有的作物产生药害。近些年来国内外出现了部分有关磺酰脲类除草剂残留药害的报道<sup>[6]</sup>, 发现磺酰脲类除草剂(主要是氯磺隆、甲磺隆、胺苯磺隆等持久性除草剂)的残留药害可伤及水稻、大豆、玉米、油菜、棉花等经济作物, 但是通过剂型的改变以及施用条件的改变可以使磺酰脲类除草剂对农作物的副作用减小到最小<sup>[7-8]</sup>。

膨润土和凹凸棒石常用作缓释农药的载体<sup>[9]</sup>。凹凸棒石是一种链层状富镁硅酸盐黏土矿物, 具有独特的空间结构和较大的比表面, 是天然纳米纤维<sup>[10]</sup>。凹凸棒石还具有亲水疏油性质, 不同的改性方法对其带电性和吸附活性有着不同的影响, 具有良好的吸附性能<sup>[11-12]</sup>。通过季铵盐阳离子表面活性剂(如十六烷基三甲基溴化铵等)改性处理, 可以增强凹凸棒石的疏水性, 使其吸附有机物的能力增强<sup>[13-14]</sup>。膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的 2:1

型层状硅铝酸盐矿物, 它是一种天然的吸附材料, 其独特的层间结构使其具有良好的吸附性、阳离子交换能力和较大的内、外表面积, 对各类有机污染物有较强的吸附能力<sup>[15-17]</sup>。膨润土经过改性后, 其层间结构发生了变化, 有利于增强其负载能力, 柱撑膨润土材料是具有高吸附容量的特殊功能材料<sup>[18-19]</sup>。在缓释药物的研究中, 这些矿物及其改性产物在负载能力方面具有很好的前景。本研究选用十六烷基三甲基溴化铵改性膨润土和凹凸棒石, 并考察膨润土和凹凸棒石及其改性产物对氯磺隆的吸附效果, 探讨影响有机改性矿物吸附氯磺隆的因素, 以期为缓释农药的研究以及减少磺酰脲类除草剂在环境中的污染提供科学依据, 也为矿物治理环境中的污染物提供参考依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

1) 农药及矿物。氯磺隆购自江苏剑牌农药化工有限公司(原药含量 > 95%), 凹凸棒石购于湖北孝感, 阳离子交换量(CEC)为 16.03 cmol/kg; 膨润土购自河南信非金属制品有限公司, 阳离子交换量(CEC)为 52.05 cmol/kg。

收稿日期: 2017-04-06

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2014BAD11B03); 湖北省自然科学基金项目(2013CFB192); 国家油菜现代产业技术体系项目(nycytx-00510)

王涛, 硕士研究生, 研究方向: 有机污染物在环境中的行为. E-mail: wangtao0556@webmail.hzau.edu.cn

通信作者: 刘永红, 博士, 副教授, 研究方向: 环境污染治理、农药环境残留以及环境友好材料研制及其应用等. E-mail: liuyh913@mail.hzau.edu.cn

2) 改性矿物的制备。取一定质量的凹凸棒石(或膨润土)于 2 000 mL 烧杯中,加入一定体积的去离子水后,充分搅拌,配成质量分数为 10% 的悬浮液,按矿物阳离子交换量(CEC)与十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的物质的量之比分别为 1:1、1:0.5,加入相应量的 CTAB,60 °C 水浴下机械搅拌 3 h,静置 12 h 后减压抽滤,用去离子水洗涤至用 AgNO<sub>3</sub> 溶液检验不出 Br<sup>-</sup> 为止,样品在 80 °C 下烘干、磨碎,过孔径 0.075 mm 筛,得 1:1 和 1:0.5 改性凹凸棒石(或膨润土),干燥器中储存备用。

## 1.2 吸附实验

1) 氯磺隆在矿物中的等温吸附。分别准确称取质量为 0.500 0 g 的原矿物和改性矿物于 50 mL 塑料离心管中,再分别准确移入 10.00 mL pH 值为 7,质量浓度分别为 2、10、20、40、80、120、160、200 mg/L 的氯磺隆溶液(pH=7,25 °C 时在水中的溶解度为 27.9 g/L),加塞,在恒温水浴振荡器上分别于 30、35 °C 条件下振荡 24 h。

2) pH 对矿物吸附氯磺隆的影响。准确称取 0.500 0 g 原矿物和改性矿物于 50 mL 塑料离心管中,再分别准确移入 10.00 mL pH 分别为 5、6、7、8、9,质量浓度为 100 mg/L 的氯磺隆水溶液,加塞,在恒温水浴振荡器上分别于 30、35 °C 条件下振荡 24 h。

3) 离子强度对矿物吸附氯磺隆的影响。分别准确称取质量为 0.500 0 g 的 1:1 改性、1:0.5 原矿物和改性矿物于 50 mL 塑料离心管中,再分别准确加入 10 mL 分别含 0.01、0.1、0.5 mol/L NaCl 的质量浓度为 100 mg/L 的氯磺隆溶液,加塞,在恒温水浴振荡器上分别于 30、35 °C 条件下振荡 24 h。

## 1.3 氯磺隆的高效液相色谱(HPLC)分析

将上述悬液取出,离心分离(以 4 000 r/min 离心 10 min),上清液过 0.22 μm 滤膜后各取 1 mL 用高效液相色谱(Agilent1200 HPLC)分析测定。Agilent1200 型高效液相色谱仪,配 DAD 检测器和 HP 化学工作站。色谱操作条件:ZORBAX Eclipse XDB-C18 色谱柱(4.6 mm×150 mm),流动相乙腈和水按比例梯度洗脱,在 20 min 内乙腈由 30% 梯度升至 98%。流速为 0.20 mL/min,检测波长 λ=220 nm,进样量为 10 μL<sup>[19]</sup>。

## 1.4 氯磺隆吸附量的计算

氯磺隆的吸附量  $Q_e$ (mg/kg)按公式计算: $Q_e =$

$(C_0 - C_e)V/m$ 。式中: $C_0$ 为氯磺隆水溶液的初始质量浓度,mg/L; $C_e$ 为塑料离心管中吸附平衡后上清液中氯磺隆水溶液的质量浓度,mg/L; $V$ 为加入的氯磺隆水溶液的体积,mL; $m$ 为每支离心管中矿物的质量,g。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品的 FTIR 光谱分析

从图 1 可以看出,与原材料相比,改性后的 2 种材料的红外谱图有了明显的变化:在 2 921 cm<sup>-1</sup> 和 2 850 cm<sup>-1</sup> 处有明显的吸收峰,这分别是不对称 C-H 伸缩振动和对称 C-H 伸缩振动引起的。由此可以说明,CTAB 的长碳链亲油基已经插入到了 2 种材料的层间中<sup>[20]</sup>。在膨润土上的 1 647 cm<sup>-1</sup> 处的吸收振动峰为膨润土层间吸附水分子的一 OH 弯曲振动吸收峰,且经 CTAB 改性后的 1 647 cm<sup>-1</sup> 处的红外吸收峰强度明显减弱,表明层间水分子可能被阳离子表面活性剂离子取代,层间中插入 CTAB 后,膨润土增加了表面的疏水性,使得膨润土的亲油性增强,这样可以增加膨润土对有机污染物的吸附容量<sup>[21]</sup>。但是改性前后的凹凸棒石上的 1 647 cm<sup>-1</sup> 处的红外吸收峰强度没有明显变化,表明凹凸棒石经 CTAB 改性后,阳离子表面活性剂并未与矿物层间的水分子发生交换作用,使得其疏水性并没有太大改变。

### 2.2 不同矿物中氯磺隆的吸附

图 2 是 pH=7 时, $t=30$  °C 和 35 °C 时供试矿物吸附氯磺隆的等温吸附曲线。由图 2 可知,2 种供试矿物及其有机改性产物对氯磺隆的吸附量差别较大,供试矿物样品对氯磺隆的吸附量均随其浓度的增加而增加;温度升高,矿物材料对氯磺隆的吸附量也相应的增加;6 种矿物吸附氯磺隆的能力为 1:1 改性膨润土>1:1 改性凹凸棒石>1:0.5 改性膨润土>1:0.5 改性凹凸棒石>未改性膨润土>未改性凹凸棒石。在  $t=30$  °C、pH=7 时,1:1 改性凹凸棒石、1:0.5 改性凹凸棒石、未改性凹凸棒石、1:1 改性膨润土、1:0.5 改性膨润土、未改性膨润土的最大吸附量分别为 3 930、2 667、979.0、3 991、3 029、1 505 mg/kg。膨润土对氯磺隆的吸附量随氯磺隆浓度的增加明显增加,而凹凸棒石对氯磺隆的吸附量随着其浓度的增加幅度较膨润土小,其主要原因是 2 种矿物具有不同的化学结构

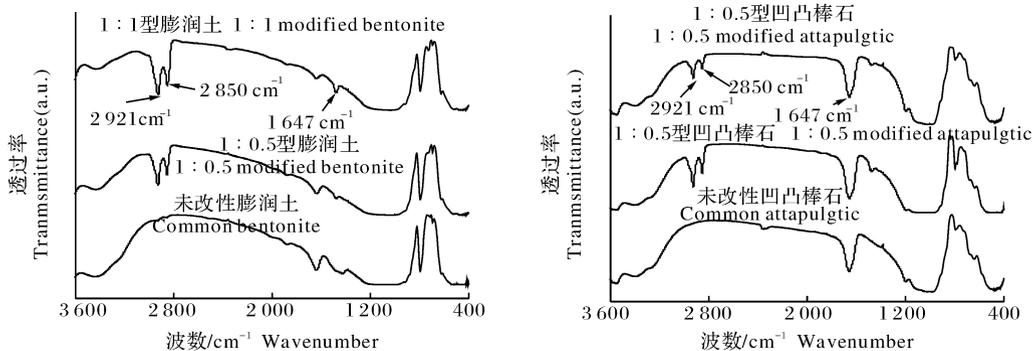


图 1 各样品的 FTIR

Fig.1 FTIR spectra of the tested samples

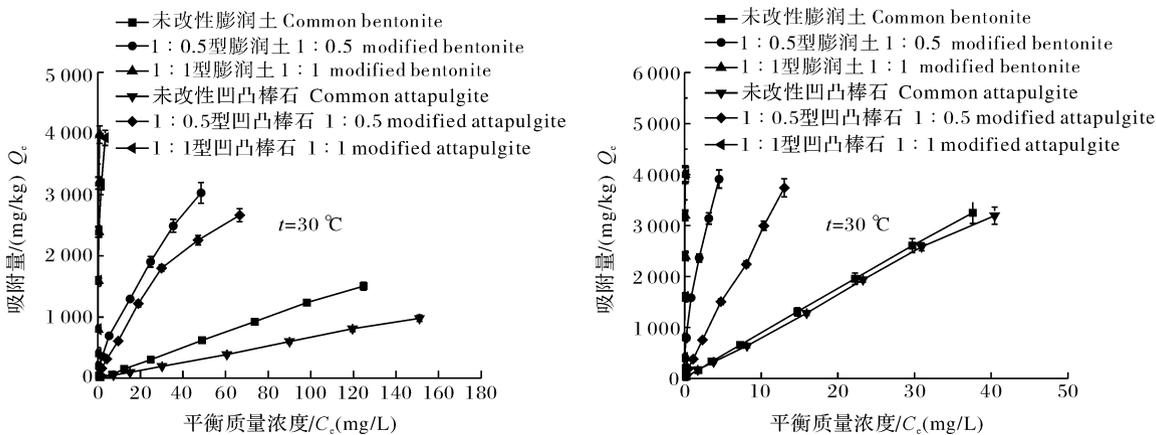


图 2 pH=7 时氯磺隆在不同矿物中的等温吸附曲线

Fig.2 Adsorption isotherms of chloresulfuron on tested minerals samples at pH=7

和晶体结构，导致对氯磺隆的吸附效果不同。膨润土主要是由蒙脱石组成，是具有 2 层硅氧四面体层中夹 1 层铝氧八面体层形成的矿物，其结构单元层中的电荷不平衡以及其边缘存在大量的氢键，使其具有良好的阳离子交换性能和吸附性能，而凹凸棒石的阳离子交换量较膨润土要小很多，所以膨润土的吸附性能要优于凹凸棒石<sup>[22-24]</sup>。

采用 3 种常见的等温吸附模型 Langmuir、Freundlich 和 Terkim 分别对实验数据进行拟合，以此来分析改性前后矿物材料对氯磺隆的吸附特性。3 种等温吸附模型方程分别为：Langmuir 等温式： $Q_e = Q_0 K_L C_e / (1 + K_L C_e)$ ；Freundlich 等温式： $\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$ ，Terkim 等温式： $Q_e = a + K_T \ln C_e$ 。其中， $C_e$  是吸附质平衡的质量浓度 (mg/L)， $Q_e$ 、 $Q_0$  分别是质量浓度为  $C_e$  时的吸附量 (mg/kg) 和最大吸附量 (mg/kg)， $K_L$ 、 $K_F$ 、 $K_T$  分别是 Langmuir、Freundlich、Terkim 方程的表观吸附常数， $n$  为方程常数。

改性前后矿物吸附氯磺隆的实验数据用不同吸附等温线拟合的结果见表 1 ( $t=30\text{ }^\circ\text{C}$ )，根据拟合方程的相关性参数  $R^2$  的大小可知，改性前后矿物吸附氯磺隆的等温曲线 Freundlich 方程拟合效果较 Terkim 和 Langmuir 的好。

### 2.3 pH 对供试矿物吸附氯磺隆的影响

由图 3 可知，6 种矿物对氯磺隆的吸附量随 pH 的变化而异。随着氯磺隆溶液 pH 值的逐渐升高，6 种材料吸附氯磺隆的量均呈减小的趋势。凹凸棒石和膨润土本身带有可变电荷，当溶液在低 pH 值的状态，膨润土和凹凸棒石表面因为吸附  $H^+$  从而带正电荷，可以与氯磺隆分子中的 O、N 的孤对电子结合，这样有利于矿物对氯磺隆的吸附<sup>[25-26]</sup>。而溶液的 pH 值进一步升高后，导致土壤中的活性官能团 (如 Al-OH、Si-OH 等活性官能团) 释放  $H^+$  或接受 -OH，从而变成  $Al-O^-$ 、 $Si-O^-$ ，与氯磺隆分子中的 N、O 的孤对电子产生排斥，导致结合能升高，吸附量减小<sup>[25-27]</sup>。同时，由于氯磺隆分子是弱酸

( $pK_a = 3.6$ ), 在酸性条件下的溶解度比碱性条件下增加了。随着溶液 pH 的升高, 氯磺隆分子会发生的溶解度要小, pH 值的升高使之在溶液中的溶解度下列的变化:

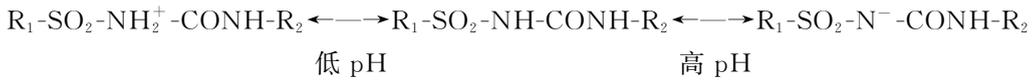


表 1 pH=7, t=30 °C 时的等温吸附方程参数

Table 1 Equation parameters for chlorsulfuron adsorption on tested samples at pH=7, t=30 °C

方程 Equation	参数 Parameter	1:1 型凹凸棒石 1:1 modified attapulgite	1:0.5 型凹凸棒石 1:0.5 modified attapulgite	凹凸棒石 Attapulgite	1:1 型膨润土 1:1 modified bentonite	1:0.5 型膨润土 1:0.5 modified bentonite	膨润土 Bentonite
Langmuir	$Q_e$ /(mg/kg)	4 412	1 429	714.3	6 493	3 349	1 668
	$K_L$ /(L/mg)	2.323 0	0.084 3	0.012 4	3.439 0	0.165 9	0.012 5
	$R^2$	0.992 1	0.996 8	0.997 3	0.977 8	0.987 0	0.981 9
Freundlich	$K_F$ /(L/mg)	2 686	97.07	8.115	4 457	218.00	11.98
	$n$	3.099	1.216	1.054	4.024	1.483	0.996 7
	$R^2$	0.994 4	0.997 0	0.998 0	0.998 9	0.999 6	0.994 6
Terkim	$a$	2 831	50.86	-276.23	4 108	528.8	-390.8
	$K_T$ /(mg/kg)	843.1	494.6	198.8	624.6	443.4	312.5
	$R^2$	0.989 0	0.805 9	0.753 6	0.891 2	0.769 2	0.762 6

在溶液 pH 值低( $pH < pK_a$ )时, 溶液中氯磺隆分子上带有一定量的正电荷, 可以很轻易与土壤/矿物发生静电吸附或者离子交换吸附。随着溶液 pH 的上升, 氯磺隆会变成带有一定量负电荷, 此时, 矿物也带负电荷, 固体吸附质与氯磺隆之间的排斥力就大大的增强了, 从而导致矿物对氯磺隆的吸附量降低<sup>[28]</sup>。

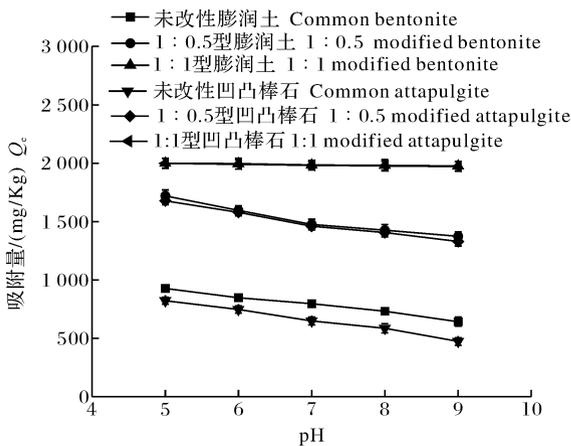


图 3 t=30 °C 时不同 pH 值对矿物吸附氯磺隆的影响

Fig.3 Effect of pH on chlorsulfuron adsorption on tested samples at t=30 °C

### 3 讨论

Freundlich 方程中  $K_F$  是模型的吸附常数, 它的大小可以反映氯磺隆与改性前后矿物作用的强弱。一般  $K_F$  值越大, 其吸附作用就越强, 吸附能力

也就随之越大<sup>[20-23]</sup>。由表 1 可以看出, 6 种供试矿物的  $K_F$  值关系为: 1:1 改性矿物 > 1:0.5 改性矿物 > 未改性矿物; 膨润土 > 凹凸棒石, 说明 1:1 改性矿物对氯磺隆的吸附能力较 1:0.5 改性矿物和未改性矿物的强; 主要是因为膨润土和凹凸棒石表面硅氧结构极强的亲水性以及层间阳离子的水解导致未改性的原土吸附农药性能较差。十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)是一种含有季铵盐阳离子的表面活性剂, 季铵盐阳离子通过离子交换或者吸附与矿物发生作用, 形成凹凸棒石或膨润土有机复合物, 使矿物层间距增大, 改善了凹凸棒石或膨润土表面的疏水性, 增强了其吸附有机污染物的能力<sup>[23-24, 29-30]</sup>。在供试矿物中加入十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的量按阳离子交换容量(CEC)确定, 按 1:1 的量加入 CTAB 后能使矿物吸附氯磺隆的能力明显增强, CTAB 的改性增强了材料对有机物的亲和力, 使得这几种材料对氯磺隆的吸附量大小为: 1:1 改性矿物 > 1:0.5 改性矿物 > 未改性矿物。

当吸附的温度升高( $t = 35$  °C), 供试矿物对氯磺隆的吸附量也有一定幅度的增加。在一般情况下, 吸附反应是吸附质聚集到吸附剂表面的过程, 是一个熵减小的过程, 宏观表现为放热过程。但是本实验在吸附的过程中, 由于两者之间发生了较强的相互作用, 有新的键生成(氯磺隆与矿物表面的基团作用), 从而表现为吸热过程, 使得升高温度, 吸附量呈增加的趋势。

凹凸棒石、膨润土及其改性产物对氯磺隆的吸附研究表明: 经 CTAB 改性后的矿物吸附氯磺隆的能力较原矿物大大增强, 主要是原矿物表面的硅氧结构具有较强的亲水性, 以及层间阳离子的水解, 导致原矿物吸附氯磺隆的能力很有限; 而 CTAB 改性后的矿物, CTAB 与矿物层间离子和水分子发生阳离子交换, 使其表面变成亲油性, 从而增强了它们吸附有机物的能力。膨润土对氯磺隆的吸附量随氯磺隆浓度的增加而明显增大, 而凹凸棒石对氯磺隆的吸附量随着其浓度的增加幅度较膨润土小。主要是由于 2 种矿物的结构不同造成的, 膨润土的阳离子交换量明显较凹凸棒石大, 导致膨润土的吸附性能强于凹凸棒石; 另外, CTAB 改性使得膨润土的亲油性增强。不同 pH 条件, 矿物对氯磺隆的吸附效果也不同, 在溶液 pH 值低时, 由于氯磺隆分子上带正电荷, 与带负电荷的矿物发生静电吸附或者离子交换吸附; 随着溶液 pH 的上升, 氯磺隆与矿物同时带负电荷, 矿物与氯磺隆之间的排斥力就大大地增加了, 从而导致吸附量变小。

## 参 考 文 献

- [1] 潘攀, 杨俊诚, 邓仕槐, 等. 重金属与农药复合污染研究现状及展望[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(10): 1925-1929.
- [2] 卜元卿, 孔源, 智勇, 等. 化学农药对环境的污染及其防控对策建议[J]. 中国农业科技导报, 2014, 16(2): 19-25.
- [3] GAO J, ZHOU H H, PAN G Q, et al. Factors influencing the persistence of organochlorine pesticides in surface soil from the region around the Hongze lake[J]. Science of the total environmental, 2013, 443(3): 7-13.
- [4] 廖小平, 张彩香, 赵旭, 等. 太原市污灌区有机氯农药垂直分布特征及源解析[J]. 环境科学, 2012, 33(12): 4263-4269.
- [5] 张晓娟, 吴昊, 王成荣. 壳聚糖金属配合物对冬枣保鲜作用及降解有机磷农药[J]. 农业工程学报, 2013, 29(7): 267-276.
- [6] 段强, 李振, 赵国玲, 等. 磺酰脲类除草剂的发展与应用情况[J]. 农药研究与应用, 2011, 15(1): 13-16.
- [7] 张敏恒. 磺酰脲类除草剂的发展现状、市场与未来趋势[J]. 农药, 2010, 49(4): 235-240.
- [8] 边强, 寇俊杰, 鞠国栋, 等. 磺酰脲类除草剂的研究进展[J]. 农药, 2011, 50(10): 703-707.
- [9] 潘君廷, 马俊怡, 郝天磊, 等. 膨润土改善鸡粪厌氧消化产酸产甲烷特性[J]. 农业工程学报, 2016, 32(8): 246-252.
- [10] 胡克伟, 贾冬艳, 颜丽, 等. 膨润土对金属离子的竞争性吸附研究[J]. 土壤通报, 2011, 42(2): 467-470.
- [11] GAO J, ZHOU Q, WANG K, et al. Effect of shearing on the orientation, crystallization and mechanical properties of HDPE/attapulgite nanocomposites[J]. Composites part A, 2012, 42(2): 467-470.
- [12] 姚超, 左士祥, 杜郢, 等. 凹凸棒石的表面改性及其在脲醛树脂中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(4): 630-634.
- [13] 王冰鑫, 雷西萍. 有机改性凹凸棒石及其应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(3): 738-743.
- [14] CHANG Y, LYU X, ZHA F, et al. Sorption of p-nitrophenol by anion-cation modified palygorskite[J]. Journal of hazardous materials, 2009, 168(2): 826-831.
- [15] SHI L, ZHANG X, CHEN Z. Removal of chromium(VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron[J]. Water research, 2011, 45(2): 886-892.
- [16] 李映廷, 刘双营, 赵秀兰, 等. 秸秆-膨润土-聚丙烯酰胺对砂质土壤吸附氮素的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28(7): 111-116.
- [17] 干方群, 杭小帅, 马毅杰, 等. 铁铝柱撑膨润土组成特征及其磷吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11): 2230-2235.
- [18] 马宏瑞, 黑亚妮, 付豪, 等. 柱状撑蒙脱土大孔材料的制备及性能研究[J]. 精细化工, 2016, 33(8): 921-926.
- [19] 刘永红, 岳霞丽, 叶发兵, 等. 土壤及铝氧化物吸附氯磺隆和苄嘧磺隆动力学研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(1): 1-2.
- [20] 刘琨, 李志强, 韩健健. CTAB 改性膨润土填充 PEBAX/PVDF 膜渗透汽化降低汽油噻吩含量[J]. 现代化工, 2014, 34(7): 103-108.
- [21] 李海健, 李文兵, 万栋, 等. CTAB-膨润土的制备、表征及对橙黄 II 的吸附研究[J]. 水处理技术, 2014, 40(9): 74-79.
- [22] 叶发兵, 刘永红, 黄春保, 等. 尿素对除草剂氯磺隆在三种土壤上的吸附影响[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(11): 74-78.
- [23] 李瑾丽, 冯启明. 膨润土等几种多孔矿物/尿素缓释肥缓释效果比较研究[J]. 非金属矿, 2008, 31(3): 40-41, 50.
- [24] 杨松, 夏彪, 顾沛, 等. 黄棕壤土柱中铁锰的淋溶淀积及其对  $Pb^{2+}$  的吸附解吸[J]. 华中农业大学学报, 2016, 35(2): 35-40.
- [25] 曹春艳, 于冰, 赵莹莹. 有机改性膨润土处理含油废水的研究[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(6): 1382-1387.
- [26] 彭秀达, 刘红, 秦雄, 等. 十六烷基三甲基溴化铵对膨润土负载纳米铁去除水中铬(VI)的增强作用[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(4): 514-521.
- [27] 刘永红, 董元彦, 叶发兵, 等. 苄嘧磺隆在两种可变电荷土壤中的吸附[J]. 生态环境, 2007, 16(4): 1103-1107.
- [28] 刘永红. 土壤及铁铝氧化物对噻啉磺隆的吸附[D]. 武汉: 华中农业大学, 2005.
- [29] 袁亚宏, 蔡露阳, 岳田利, 等. 磁性壳聚糖微球吸附苹果渣多酚的动力学及热力学分析[J]. 农业工程学报, 2012, 28(16): 264-269.
- [30] 王静, 雷宏杰, 岳珍珍, 等. 大孔树脂对红枣汁中棒曲霉素的吸附动力学[J]. 农业工程学报, 2015, 31(23): 285-291.

## Effects of organically modified bentonite and attapulgite on adsorption of chlorsulfuron

WANG Tao<sup>1</sup> YUAN Wenli<sup>1</sup> ZHONG Xiaoxiao<sup>1</sup>  
LIU Yonghong<sup>1</sup> YUE Xiali<sup>1</sup> ZHOU Guangsheng<sup>2</sup>

1.College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2.College of Plant Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

**Abstract** In order to understand the adsorption of mineral and its modified products to herbicides, bentonite and attapulgite were used as the raw materials, and cationic surfactant hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) was used to modify the bentonite and attapulgite. The organically modified minerals were prepared with the ratios of ECE/*n*(CTAB)=1 : 1 and 1 : 0.5, respectively. The equilibrium batch of chlorsulfuron adsorption on mineral and its modified products was investigated. The effects of pH and temperature on the adsorption of chlorsulfuron in the tested minerals samples were studied. The FTIR spectra of minerals modified with or without CTAB were characterized. The results showed that when the minerals were modified with CTAB, their adsorption capacities of chlorsulfuron were more than those of the original minerals significantly. The ability to adsorb chlorsulfuron of the 6 minerals samples was in the order of 1 : 1 modified bentonite > 1 : 1 modified attapulgite > 1 : 0.5 modified bentonite > 1 : 0.5 modified attapulgite > unmodified bentonite > unmodified attapulgite. For example, at pH=7 and *t*=30 °C, the maximum adsorption amount of 1 : 1 modified bentonite, 1 : 1 modified attapulgite, 1 : 0.5 modified bentonite, 1 : 0.5 modified attapulgite, unmodified bentonite, and unmodified attapulgite was 3 930, 2 667, 979.0, 3 991, 3 029 and 1 505 mg/kg, respectively. It is concluded that the adsorption capacity of 1 : 1 modified minerals was greater than that of 1 : 0.5 type modified minerals. The adsorption capacity of bentonite and its modified minerals to chlorsulfuron was greater than that of the attapulgite. It also showed that the adsorption ability of organic modified minerals to the chloride was much better than that of the original minerals. The amount of adsorbed chlorsulfuron in the tested sample was gradually decreased with the increase of the solution pH. The amount of adsorbed chlorsulfuron in the tested samples increased with the increase of temperature as well. Adsorption thermodynamic was conformed to Freundlich isothermal adsorption model. It is indicated that the adsorption was spontaneous and exothermic process. It will provide scientific reference for the application of modified minerals in the field experiment on slow-release pesticides and the organic pollutants removal in environment.

**Keywords** chlorsulfuron; attapulgite; bentonite; modification; adsorption

(责任编辑:陆文昌)