

# 超声波十六烷基三甲基溴化铵改性斜发沸石的制备 及其对水体中六六六的吸附<sup>①</sup>

许敏<sup>1,2</sup>, 章钢娅<sup>1\*</sup>

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 利用超声波对天然斜发沸石进行有机改性, 提高了天然沸石对有机污染物六六六的吸附能力, 在单因素实验的基础上对改性条件进行了优化, 得出超声波十六烷基三甲基溴化铵有机改性天然斜发沸石的最优实验条件为: 十六烷基三甲基溴化铵的浓度为 55.1 mmol/L, 沸石 400℃ 培烧 2 h, 50℃ 超声波处理时间 10 min。在此条件下改性的天然斜发沸石在水中加入 2 g/L, 对水中六六六的去除率达 74.1%。

**关键词:** 超声波; 斜发沸石; 十六烷基三甲基溴化铵; 六六六

**中图分类号:** X131.3

六六六化学名称为六氯化苯(benzene hexachloride, 简称BHC)是继DDT之后被研制出的典型有机氯农药之一, 具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性等特点, 能够导致生物体内分泌紊乱、生殖及免疫机能失调、神经行为和发育紊乱以及癌症等严重疾病<sup>[1-2]</sup>, 许多国家已禁止在农业生产中使用。我国虽禁其使用多年, 但是由于价格便宜管理不善等原因仍有部分地区农民在违禁使用<sup>[3]</sup>。与DDT一样<sup>[4-6]</sup>, 由于其良好的杀虫特性, 历史上很多地区曾有大量的使用, 但是由于其化学性质的稳定性和某些新输入源, 很多地区的动物、植物、水体、土壤及人体中仍有检出, 而且存在严重超标样品<sup>[7-12]</sup>。

沸石自 1756 年由瑞典矿物学家Freige发现以来, 至今已在能源、石油化工、农业、饲养业、硬水软化、水产养殖业、环境保护等方面被广泛应用<sup>[13-14]</sup>, 其分子通式为 $M_{n/2} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ , 式中M为碱土金属和碱金属离子, n、x、y代表结合系数<sup>[15]</sup>。天然沸石晶体内部存在着大量有序排列、大小均匀、彼此贯通并与外界相连孔径 0.3~1 nm 的笼状孔穴和通道, 是典型的纳米微孔非金属矿物材料。由于同晶置换作用使得沸石对无机离子有很强的吸附能力, 对沸石表面进行有机改性之后, 能大幅度地提高其对有机物的吸附。在已有的报道中对沸石的有机改性大都采用的是

水热法<sup>[16]</sup>, 也有利用微波法改性的报道<sup>[17]</sup>。利用超声波十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA-Br)有机改性沸石的研究尚未见报道。

六六六等有机体污染物在水体中常规方法难以去除。本文对浙江全化县的斜发沸石在超声波条件下HDTMA-Br有机改性, 考察了HDTMA-Br溶液的浓度、沸石培烧温度、超声时间、超声温度对沸石改性后吸附六六六的影响, 并进行正交实验对改性条件进行优化。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要试剂和仪器

沸石由浙江全化县沸石矿提供, 其阳离子交换容量为 185 cmol/kg, 有机C含量为 0.3 g/kg, 红外分析表明为斜发沸石。十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA-Br)购于常州化工研究所, 分析纯。吸附所用六六六类农药为工业品(其中含有 $\alpha$ -六六六,  $\beta$ -六六六,  $\gamma$ -六六六,  $\delta$ -六六六)。 $\alpha$ -六六六,  $\beta$ -六六六,  $\gamma$ -六六六,  $\delta$ -六六六的标准物购于中国标准研究所, 将 4 种标准物以重蒸石油醚溶解配成混标溶液后, 再逐步稀释至各组分浓度范围为 0.1~10 mg/L, 用于制作工作曲线。石油醚(沸程 60℃~90℃)、丙酮、浓硫酸、无水硫酸钠、十水合硫酸钠、硝酸银购于南京化

①基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB936604)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KSCX2-YW-N-38)资助。

\* 通讯作者(gy Zhang@issas.ac.cn)

作者简介: 许敏(1984—), 女, 山东淄博人, 硕士研究生, 主要从事土壤环境科学方向的研究。E-mail: mxu@issas.ac.cn

学试剂有限公司, 分析纯; 其中石油醚经全玻璃装置重蒸; 无水硫酸钠在马弗炉 350℃ 烘 4 h, 干燥器中冷却至常温后, 置于玻璃瓶中密封放置, 供试验用。

主要仪器有 HZ-9310K 控温摇床, RJ-TDL-5A 低速大容量离心机, KQ-250E 型超声波清洗器, 马弗炉。六六六类物质用气相色谱仪 HP5890 测定, 色谱柱为 HP-5 石英毛细管柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm), 采用 <sup>63</sup>Ni 放射源的电子捕获检测器, 载气为高纯氮, 氮气流速 1 ml/min, 进样口温度 240℃, 检测器温度 290℃, 采用不分流进样方式, 进样量 2 μl。升温程序为: 初始温度 120℃ 保留 3 min, 以 8℃/min 的速度升温至 180℃ 保留 3 min, 然后以 30℃/min 的速度升温至 260℃ 保留 2 min。按保留时间分别定性 4 种六六六, 峰面积外标法定量。气相色谱仪在样品测试前, 需进行必要的校准、核对和条件化, 并且进标样 5~7 次, 直到 RSD < 5% 后, 开始进行样品测试, 以确保色谱仪的准确性。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 有机沸石的制备

粉碎过 100 目的沸石用去离子水洗涤 3 次以去除吸附在沸石表面的离子, 晾干后过 100 目。分别取适量经洗涤处理的沸石在马弗炉中不同温度下 (温度设定为 350、400、450、500、550℃) 煅烧 2 h。取 5 g 经煅烧的沸石分别放入 100 ml 三角瓶中, 加入 25 ml 一定浓度 (浓度水平设计 13.8、27.5、41.3、55.1、68.9、82.6 mmol/L) 的 HDTMA-Br 溶液不同温度 (超声波改性温度设计 20、30、40、50、60℃) 超声改性 (超声波改性时间设计 5、10、15、20、25 min)。产物转移至 100 ml 塑料离心管, 4500 r/min 离心 10 min, 弃去上清液, 再用去离子水洗涤固相部分, 至洗涤液中加入 0.1 mol/L 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液检测无 Br<sup>-</sup> 后 60℃ 温和条件下烘干, 过 100 目筛, 储存备用。

### 1.2.2 吸附贮备液的配制

取一定量六六六原药溶于丙酮, 提取其中的六六六成分, 提取液 100 ml 容量瓶中用丙酮定容 (提取液), 准确移 1 ml 提取液于 100 ml 容量瓶中去离子水定容 (稀释液), 均置于 5℃ 冰箱密封保存备用。每次实验移取稀释液 1 ml 于 1000 ml 容量瓶中去离子水定容至刻度 (吸附液) 用于吸附实验, 吸附液中丙酮的含量 < 5 g/kg, 这样可以忽略丙酮对吸附实验的影响。

### 1.2.3 吸附实验

准确称取 0.100 g 改性沸石于 100 ml 塑料离心管中, 加入 50 ml 吸附液, 加盖密封, 于 210 r/min 的摇床内 25℃ 恒温震荡 2 h<sup>[18]</sup>, 取出于 4500 r/min 转速下离心 10 min。上清液用重蒸石油醚萃取浓硫酸净化无水硫酸钠干燥后于 25 ml 容量瓶中定容, 气相色谱测定六六六的浓度。并做空白实验对比,

空白实验和吸附实验结果的差值为改性沸石对水体中六六六的吸附量。方法的回收率为 89.2% ~ 111.3%。所有吸附实验和空白实验分别重复 3 次。

### 1.2.4 正交实验

对单因素实验结果进行分析, 选取对改性效果有显著影响的实验因素进行正交实验分析, 对改性沸石的制备条件进行优化。本实验选取了 HDTMA-Br 的浓度、沸石培烧温度、改性时超声波处理时间、温度共 4 个因素 3 个不同的水平进行优化实验。实验结果采用正交设计助手 II v3.1 (共享版) 软件进行分析, 采用 L<sub>9</sub>3<sub>4</sub> 三水平四因素正交表。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HDTMA-Br 的浓度对改性沸石吸附性能的影响

HDTMA-Br 溶液物质质量浓度分别为 13.8、27.5、41.3、55.1、68.9、82.6 mmol/L, 取 500℃ 下培烧 2 h 的沸石, 水温 30℃ 超声 10 min。实验结果如图 1 所示。

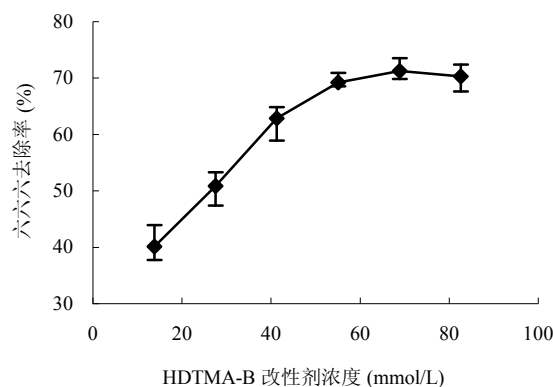


图 1 HDTMA-Br 浓度对改性沸石吸附性能的影响

Fig. 1 Effect of HDTMA-Br concentration on modified zeolite adsorption

由图 1 可见, HDTMA-Br 溶液浓度低于 55.1 mmol/L 时, 改性沸石对六六六的吸附去除率随溶液浓度的升高明显地增加, 但是当 HDTMA-Br 溶液浓度 > 55.1 mmol/L 后, 改性沸石对六六六的吸附去除率不再有明显的提高。实验所采用的斜发沸石的阳离子交换容量为 185 cmol/kg, 在超声波条件下 HDTMA 离子的交换量为阳离子交换量的 1.90 倍。HDTMA-Br 溶液浓度增大, 洗涤难度也增加, 但是吸附量没有明显增加。而且一定温度下 HDTMA-Br 在水中的溶解度有限, 浓度越高但是还没有达到临界胶束浓度 (CMC) 前溶解度有限<sup>[19]</sup>, 也给溶液配制带来一定的困难。所以选择 HDTMA-Br 溶液 55.1 mmol/L 进行下一步的实验。

实验结果与袁凤英等<sup>[20]</sup>利用 1:1 HDTMA-Br 和 N, N-二甲基十二烷基甜菜碱复配的混合表面活性剂对天

然沸石改性所用的改性剂最佳的浓度相同;袁凤英等<sup>[20]</sup>认为表面活性剂浓度超过 2.0% (55.1 mmol/L) 会产生胶团,不易被沸石吸附。而Wang等<sup>[21]</sup>对HDTMA改性沸石对棕黄酸的吸附研究表明,沸石对HDTMA的交换量为 120% ECEC时改性沸石对棕黄酸的吸附量最大。

## 2.2 沸石培烧温度对改性沸石吸附性能的影响

对沸石进行高温培烧是为了去除沸石结构孔道中的有机物质,增加沸石对 HDTMA-Br 长链的吸附,使烷基链更易插入沸石的层间。实验采用沸石培烧温度分别为 350、400、450、500、550℃,HDTMA-Br 溶液浓度 55.1 mmol/L,30℃ 超声 10 min,实验结果如图 2 所示。

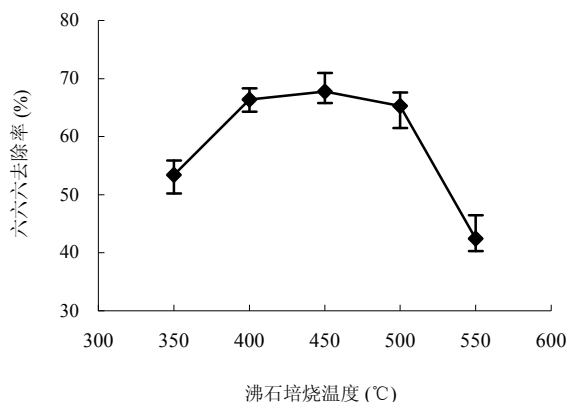


图 2 培烧温度对改性沸石吸附性能的影响

Fig. 2 Effect of pretreatment temperature on modified zeolite adsorption

由图 2 可知,沸石在经 400℃ ~ 500℃ 培烧后改性对六六六的吸附去除率没有显著的差异,但是温度低于此温度范围改性后的吸附率较低。

天然沸石有一定的耐高温性,经高温培烧后沸石中的可燃烧杂质及水分等被除去,但其骨架结构仍保持不变,形成空旷的骨架结构,当培烧温度过低时可能是因为沸石内部的有机物质及其他杂质物质没有完全消除,导致HDTMA的交换量降低,所以吸附率不高,而随培烧温度的升高,改性时吸附的烷基离子增加,吸附效果增强。这与经不同温度培烧的天然沸石对水中Cd离子的去除率规律一致,温度升高去除率增加,但是当温度高于 400℃ 后去除率没有明显的增加<sup>[22]</sup>。不同于已有的研究中大多采用的 550℃ 培烧<sup>[23-24]</sup>。

## 2.3 超声时间对改性沸石吸附性能的影响

以 55.1 mmol/L的HDTMA-Br溶液,450℃ 下培烧的沸石,30℃ 分别超声 5、10、15、20、25 min对沸石进行改性。不同超声时间改性的沸石对六六六的吸附去除率如图 3 所示。

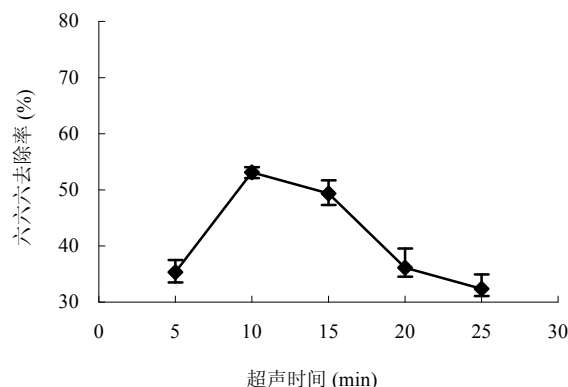


图 3 不同超声处理时间对改性沸石吸附性能的影响

Fig. 3 Effect of ultrasonic time on modified zeolite adsorption

由图 3 可知,超声 10 min得到的改性沸石吸附效果最好。短时间内延长超声波处理时间可促进烷基离子进入黏土矿物层间进行离子交换,但是当交换达到最高值时,继续进行超声波处理反而导致已经进入层间的烷基离子被置换出来,从而导致交换的烷基阳离子总量下降,影响改性效果,这与黄健花等<sup>[25]</sup>利用超声波改性凹凸棒土的苯酚吸附性能研究一致。现有的研究报导中对沸石的有机改性常用方法是水热合成,反应时间较长,一般 6 ~ 7 h<sup>[24]</sup>,甚至更长<sup>[16,26-27]</sup>。采用超声波合成的方法大大缩短了反应所需要的时间。

## 2.4 超声温度对改性沸石吸附性能的影响

以 55.1 mmol/L 的 HDTMA-Br 溶液,450℃ 下培烧的沸石,分别于 20、30、40、50、60℃ 下超声 10 min。改性温度对改性沸石吸附效果的影响如图 4 所示。

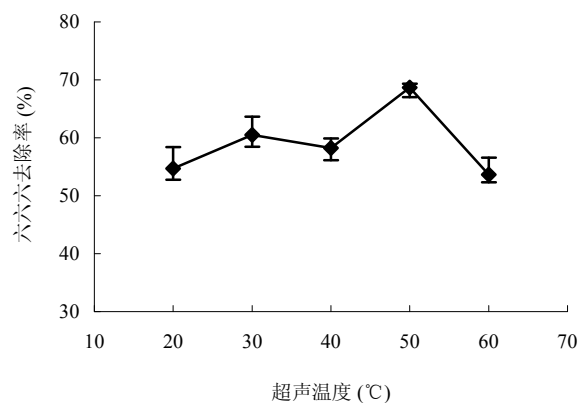


图 4 超声处理温度对改性沸石吸附性能的影响

Fig. 4 Effect of ultrasonic temperature on modified zeolite adsorption

由图 4 可知,随着反应温度的升高,改性沸石的吸附效率在一定的温度范围内呈上升趋势,当超声时的温度高于 50℃ 后,改性沸石对六六六的吸附率降低。

随着温度的升高,体系内能增加,微观粒子的热运动增加,烷基离子与沸石之间的交换加强,有利于改性效果的提高,而当温度过高后,烷基离子热运动增加,加之超声波的作用使其极易摆脱沸石的层间对它的束缚,而使改性效果下降。

已有的水热法改性沸石的报道中,对于水热的温度说法各异,戴荣玲等<sup>[24]</sup>采用 60℃ 水浴,袁凤英等<sup>[28]</sup>认为 30℃ 是 HDTMA 和 CPB (溴代十六烷基吡啶) 改性天然沸石的最佳温度,马明广等<sup>[29]</sup>则认为改性时温

度对沸石的改性效果影响不明显。根据实验结果我们采用 50℃ 水浴,不同于已有的研究结果可能与超声波的特性有关。

## 2.5 正交实验优化沸石改性条件

通过以上的单因素实验可以发现表面活性剂浓度、沸石的煅烧温度、超声时间和超声温度 4 个因素对改性沸石的吸附能力都有明显的影响,利用正交实验进一步进行优化。实验方案和结果如表 1 所示。

表 1 正交实验设计  
Table 1 Orthogonal experiment design

序号	HDTMA-Br 浓度 (mmol/L)	沸石培烧温度 (°C)	超声温度 (°C)	超声时间 (min)	六六六去除率 (%)
1	1.5 (1)	400 (1)	30 (1)	5 (1)	50.53
2	1.5 (1)	450 (2)	40 (2)	10 (2)	55.44
3	1.5 (1)	500 (3)	50 (3)	15 (3)	60.41
4	2.0 (2)	400 (1)	40 (2)	15 (3)	70.41
5	2.0 (2)	450 (2)	50 (3)	5 (1)	66.92
6	2.0 (2)	500 (3)	30 (1)	10 (2)	71.26
7	2.5 (3)	400 (1)	50 (3)	10 (2)	74.54
8	2.5 (3)	450 (2)	30 (1)	15 (3)	66.18
9	2.5 (3)	500 (3)	40 (2)	5 (1)	70.22
均值 1	55.46	62.85	62.75	62.56	
均值 2	69.63	65.16	65.37	67.17	
均值 3	70.31	67.39	67.29	65.67	
R	14.85	4.54	4.54	4.62	

注:表中括号内的数值 1、2、3 分别代表各条件的第 1、2、3 处理水平;各列的均值 1、2、3 分别表示各条件第 1、2、3 处理水平六六六去除率的均值;各列的 R 值分别表示均值 1、2、3 中最大的值减去最小的值的差,即极差,极差越大,对指标的影响越大。

比较各因素的极差 R,各因素影响效果大小为: HDTMA-Br 浓度 > 超声时间 > 沸石培烧温度 = 超声温度,超声波 HDTMA-Br 改性斜发沸石的最佳反应条件为: HDTMA-Br 溶液浓度 55.1 mmol/L, 400℃ 培烧沸石 2 h, 50℃ 超声 10 min。

## 2.6 改性沸石对水中六六六的吸附

采用正交实验得出的优化条件: HDTMA-Br 溶液浓度 55.1 mmol/L, 400℃ 培烧沸石 2 h, 50℃ 超声 10 min, 对天然斜发沸石进行了改性。经过改性的沸石对水中六六六的去除率高达 74.1%, 而只经过 400℃ 热活化未经有机改性的沸石对水中六六六的去除率仅有 9.3%, 未经活化直接进行有机改性的沸石对水中六六六的去除率为 40% 左右。本实验 HDTMA-Br 有机改性沸石在水中的加入量为 2 g/L。姚建辉<sup>[18]</sup>利用钙基膨润土制得钠基膨润土,再加入

HDTMA-Br 改性 8 h 制得改性膨润土对六六六进行吸附。改性膨润土加入量 10 g/L 吸附 120 min 对六六六去除率 78.8%。这说明利用超声波改性的沸石吸附同样的污染物的能力优于其他实验结果。

本试验结果也表明有机改性是增加沸石吸附水中有机污染物的关键。未经培烧的沸石对水中六六六的吸附去除率仅为经过 400℃ 培烧沸石的一半。说明经过培烧后沸石孔径中的某些杂质被去除大大提高了改性的效果。

## 3 结论

采用超声波技术对天然沸石进行有机改性,可以明显提高沸石对有机污染物的吸附性能。

单因素实验中 HDTMA-Br 溶液浓度、超声波处理时间、超声波温度对沸石的改性效果的影响均存在最

优值。在超声波条件下对天然沸石进行 HDTMA-Br 有机改性的优化工艺条件为 HDTMA-Br 的浓度为 55.1 mmol/L, 沸石 400℃ 培烧 2 h, 50℃ 超声波处理时间 10 min。在此条件下制得的有机改性沸石吸附效果明显提高, 改性沸石在水中加入量 2 g/L, 对水中六六六去除率达 74.1%。

#### 参考文献:

- [1] 陈晓东, 吕永生. 六氯苯与健康危害. 中国公共卫生, 2000, 16(9): 849-851
- [2] Zhan W, Xu Y, Li AH, Zhang J, Endocrine Disruption by Hexachlorobenzene in Crucian Carp(Carassius auratus gibelio). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2000, 65(5): 560-566
- [3] 舒劲. 农民施用高毒农药为何屡禁不止. 江苏安全生产, 2007(4): 53
- [4] 郗红建, 蒋新, 王芳, 余贵芬, 卞永荣. DDTs 在土壤中的老化规律及生物有效性. 土壤学报, 2007, 44(1): 79-83
- [5] 申荣艳, 骆永明, 章钢娅, 李振高, 滕应, 钱薇. 长江三角洲地区城市污泥中多氯联苯和有机氯农药含量与组分研究. 土壤, 2006, 38(5): 539-546
- [6] 章海波, 骆永明, 滕应, 赵其国, 万洪富. 珠江三角洲地区典型类型土壤中 DDT 残留及其潜在风险. 土壤, 2006, 38(5): 547-551
- [7] Bailey RE. Global hexachlorobenzene emissions. Chemosphere, 2001, 43(2): 167-182
- [8] 张海秀, 蒋新, 王芳, 卞永荣, 陈峰. 南京市城郊蔬菜生产基地有机氯农药残留特征. 生态与农村环境学报, 2007, 23(2): 76-80
- [9] 李延平, 江夕夫. 无锡市人群六氯苯环境接触量研究. 环境与健康杂志, 1992, 9(3): 104-106
- [10] 张路, 范成新, 鲜启鸣, 马莹莹, 赵中华, 邹惠仙. 太湖底泥和疏竣堆场中持久性有机污染物的分布及潜在生态风险. 湖泊科学, 2007, 19(1): 18-24
- [11] 李延红, 郭常义, 汪国权, 杨玉林, 朱怡平, 徐妙珍, 袁红, 张桂英, 高树森, 朱晓云, 吴立明. 上海地区人乳中六六六、滴滴涕蓄积水平的动态研究. 环境与职业医学, 2003, 20(3): 181-185
- [12] Kunisue T, Takayanagi N, Tsubota T, Tanabe S. Persistent organochlorines in raccoon dogs (Nyctereutes procyonoides) from Japan: Hepatic sequestration of oxychlordan. Chemosphere, 2007, 66(2): 203-211
- [13] Santi CA, Cortes S, D'Acqui LP, Sparvoli E, Pushparaj B. Reduction of organic pollutants in Olive Mill Wastewater by using different mineral substrates as adsorbents. Bioresource Technology, 2008, 99(6): 1945-1951
- [14] Weber G, Benoit F, Bellat JP, Paulin C, Mouglin P, Thomas M. Selective adsorption of ethyl mercaptan on NaX zeolite. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 109(1/3): 184-192
- [15] Pond WG, Mumpton JA. Zeolite-Agriculture. Boulder, Colorado: Westview Pree, 1984: 33-54
- [16] Perez Cordoves AI, Granda Valdes M, Torres Fernandez JC, Pina Luis G, Garcia-Calzon JA, Diaz Garcia ME, Characterization of the binding site affinity distribution of a surfactant-modified clinoptilolite. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 109(1/3): 38-48
- [17] Chandrasekhar S, Pramada PN. Microwave assisted synthesis of zeolite A from metakaolin. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 108(1/3): 152-161
- [18] 姚建辉. CTMAB 有机膨润土制备及对六六六吸附性能研究. 广州化工, 2006, 34(2): 24-26
- [19] 支银芳, 陈家军, 杨官光, 尉斌. 表面活性剂溶液清洗油污土壤试验研究. 土壤, 2007, 39(2): 252-256
- [20] 袁凤英, 秦清风. 有机改性沸石对废水中 Cr(VI)及苯酚的吸附研究. 华北工学院学报, 2005, 26(4): 282-284
- [21] Wang SG, Gong WX, Liu XW, Gao BY, Yue QY, Zhang DH. Removal of Fulvic Acids from Aqueous Solutions via Surfactant Modified Zeolite. Chemical Research in Chinese Universities, 2006, 22(5): 566-570
- [22] 张秀英. 沸石的改性处理及吸附性能研究. 化工矿物与加工, 2006, 35(12): 11-12
- [23] 刘莺, 刘学良, 王俊德, 商振华. 粘土改性条件的研究 II. 沸石的改性. 环境化学, 2002, 21(2): 172-176
- [24] 戴荣玲, 章钢娅, 宗良纲, 古小治. 有机粘土和粘土对 P,P'-DDE 的吸附/解吸研究. 环境污染与防治, 2007, 29(2): 85-89
- [25] 黄健花, 王兴国, 金青哲, 刘元法, 王颖. 超声波改性 OTMAC-凹凸棒土吸附苯酚. 水处理技术, 2005, 31(9): 61-64
- [26] 周明达, 张晖, 刘国聪. HDTMA-沸石的制法和其对水中磷酸盐的去除. 化工科技市场, 2004, 27(12): 38-41
- [27] Wingenfelder U, Furrer G, Schulin R. Sorption of antimonate by HDTMA-modified zeolite. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 95(1/3): 265-271
- [28] 袁凤英, 程明, 梁文娟. CPB 与 FIDTMA 改性沸石处理含 Cr(VI) 废水性能比较. 四川环境, 2005, 24(2): 8-10
- [29] 马明广, 魏云霞, 张媛, 吴应琴, 郭宏栋, 陈慧. 白银斜发沸石的改性及对对硝基苯胺的吸附. 安徽农业科学, 2007, 35(7): 2061-2062

## Adsorption of Benzene Hexachloride on Organic Modified Clinoptilolite by Ultrasonic Method

XU Min<sup>1,2</sup>, ZHANG Gang-ya<sup>1</sup>

*(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;*

*2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

**Abstract:** Clinoptilolite was organically modified by ultrasonic to improve its adsorption of benzene hexachloride. The cation surfactant was hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br). Single factor experiments were conducted and on this basis orthogonal experiments were conducted. The optimization methods were as follows: the HDTMA-Br concentration of 55.1 mmol/L, pretreatment temperature of 40°C in 2h, ultrasonic handling temperature of 50°C and ultrasonic handling time of 10 min. The removal rate of benzene hexachloride in water using clinoptilolite modified under this method was 74.1%.

**Key words:** Ultrasonic, Clinoptilolite, HDTMA-Br, BHC