

几种吸附剂对阿特拉津的吸附及其 Zeta 电位特性研究^①

尹敏敏, 项艳, 司友斌*, 陈涛

(安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

摘要: 通过振荡吸附平衡试验, 研究了蒙脱石、凹凸棒石、竹炭、木炭对阿特拉津的吸附行为, 讨论了pH值、离子强度对吸附的影响, 并考察了吸附剂表面的 Zeta 电位变化。结果表明, 几种吸附剂对阿特拉津的吸附均符合 Freundlich 方程; 竹炭、木炭的吸附能力明显高于蒙脱石和凹凸棒石。吸附剂对阿特拉津的吸附量随着悬液离子强度的增加而增加, 在悬液 pH 一定 (pH = 6), 离子强度为 10^{-3} mol/L NaNO₃ 时, 蒙脱石、凹凸棒石对阿特拉津的吸附量分别为 538.30、609.68 mg/kg, 当离子强度增加为 10^{-2} mol/L 时, 吸附量分别增至 611.26、731.63 mg/kg; 当离子强度由 10^{-3} 增至 10^{-1} mol/L NaNO₃ 时, 竹炭、木炭对阿特拉津的吸附量有较多增加。当悬液 pH 在 3~8 范围时, 几种吸附剂表面均带负电荷, 其 Zeta 电位值随着 pH 的增加而增加, 随离子强度的增加而减小。悬液离子强度一定时, 随着 pH 的增加, 吸附阿特拉津后吸附剂表面 Zeta 电位变化不显著。研究结果有助于从机理上解析吸附剂对有机污染物的吸附行为。

关键词: 阿特拉津; 吸附剂; pH; 离子强度; Zeta 电位

中图分类号: X592

阿特拉津 (2-氯-4-乙氨基-6-异丙氨基-1,3,5-三氮苯) 又名莠去津, 是一种选择性内吸传导型除草剂, 适用于玉米、高粱、果园和林地等, 可防除一年生禾本科杂草和阔叶杂草, 对某些多年生杂草也有一定抑制作用^[1]。阿特拉津是一种弱碱性化合物, 结构稳定, 难以降解, 长期暴露在阿特拉津污染的环境中, 势必对生物繁衍及人体健康产生不良的影响^[2-3]。

蒙脱石、凹凸棒石及竹炭、木炭都是常用的吸附剂。蒙脱石晶体是一种二维平面的层状硅铝酸盐, 其主要的结构单元是 2:1 型层状结构: 即由二个四面体片 (T) 夹一个八面体片 (O) 组成 T-O-T 层。由于蒙脱石的 2:1 型层状结构, 使其具有较大的内外比表面积和表面能, 从而对气体、水分以及溶液中的某些色素和有机化合物等具有较强的吸附性^[4]。由于蒙脱石颗粒能吸附水化的阳离子, 在水溶液中主要以双电层结构存在^[5]。凹凸棒石是一种环境矿物材料, 具有发达的内孔道和较大的比表面积, 因而也具有有良好的吸附性能, 从其吸附特征来看, 电性及晶体内部的孔道结构是影响其吸附性能的主要因素^[6]。竹炭、木炭都是良好的土壤改良剂, 能调整土壤酸碱度, 增强土壤活力, 因具有内部孔隙发达、外表凹凸不平以及比表面积大等特征, 被广泛用于净化农药污染的土壤^[7-8]。

在自然界中, 固体与液体接触时, 固体表面的荷电现象普遍存在。它导致固-液界面的液体一侧带有相反电荷, 这种界面电荷将影响其周围的离子分布, 与界面电荷符号相反的离子由于静电引力被吸向界面 (这种离子称为反离子 counter-ions), 而符号相同的离子 (称为同离子 co-ions) 则被排离界面。同时, 由于离子的热运动又使它们有均匀混合的趋势, 因此在带电界面上形成一个扩散双电层。所有的动电现象都与固体颗粒/介质表面形成的双电层有关^[9-11]。固体细颗粒在溶液中的动电性质如等电点 pH_{iep} 和定位离子, 对研究无机、有机物在固/液界面的吸附机制有很重要的作用^[12-13]。这种动电性质可以通过扩散双电层中剪切层的电位 (即 Zeta 电位) 变化来考察, Zeta 电位的变化可以通过微电泳仪^[14-16]直接测量。

本文主要研究几种常用吸附剂对阿特拉津的吸附, 讨论了其在不同环境条件 (pH 和离子强度) 下对阿特拉津吸附行为的影响。通过测量吸附剂悬液的 Zeta 电位来考察吸附剂吸附阿特拉津的机理。

1 材料与方法

1.1 供试材料

试验所用吸附剂为蒙脱石、凹凸棒石 (凹凸棒石

①基金项目: 国家自然科学基金项目 (40971182) 和国家 863 计划项目 (2006AA06Z356) 资助。

*通讯作者 (ybsi2002@yahoo.com.cn)

作者简介: 尹敏敏 (1986—), 女, 山东泰安人, 硕士研究生, 主要从事环境污染化学方面的研究。E-mail: minminy2008@163.com

是一种天然一维纳米结构的矿物材料,经超声分散即可成为纳米级黏土,本试验采用超声法分散),以及竹炭、木炭。蒙脱石、凹凸棒石分别产自江苏江宁和安徽明光,粒径均 $<2\ \mu\text{m}$,比表面积分别为 245、450

m^2/g ;竹炭、木炭由上海海诺炭业有限公司生产,粒径均为 $0.16\ \text{mm}$ (过 100 目筛),具体孔隙结构与表面特性见表 1。

阿特拉津由安徽省化工研究院提供,纯度 $>95\%$ 。

表 1 供试竹炭、木炭的孔隙结构与表面特性

Table 1 The pore structures and surface characteristics of the tested bamboo-charcoal and charcoal

材料	孔容积 (cm^3/g)			比表面积 (m^2/g)
	大孔 ($>100\ \text{nm}$)	中孔 ($10\sim 100\ \text{nm}$)	微孔 ($<10\ \text{nm}$)	
竹炭	0.216	0.127	0.206	1062
木炭	0.308	0.099	0.257	1381

1.2 振荡平衡法吸附试验

准确称取 $0.20\ \text{g}$ 蒙脱石、凹凸棒石及竹炭、木炭于 $50\ \text{ml}$ 离心管中,分别加入 $20\ \text{ml}$ 不同浓度的阿特拉津溶液(以 $10^{-3}\ \text{mol/L}$ NaNO_3 为支持电解质),置于水浴振荡器振荡 $24\ \text{h}$ (此时吸附已达到平衡)取出,于 $4000\ \text{r/min}$ 条件下离心 $10\ \text{min}$ (Allegra™ 21, Beckman),上清液过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜后,用高效液相色谱测定阿特拉津的浓度。测定条件^[17]为:Agilent 1100 型高效液相色谱仪,配可变波长紫外检测器和 HP 化学工作站, C18 Hypersil ODS 色谱柱 ($4.6\ \text{mm}\times 250\ \text{mm}$, $5\ \mu\text{m}$),流动相为甲醇/水 = $85/15(\text{V/V})$,流速 $1\ \text{ml/min}$,柱温 40°C ,紫外检测波长 $226\ \text{nm}$,进样量 $20\ \mu\text{l}$ 。

吸附剂对阿特拉津的吸附量由下式计算:

$$C_s = (C_i - C_e) \times 20/0.20$$

式中, C_s 为阿特拉津在吸附剂上的吸附量 (mg/kg); C_i 为阿特拉津初始浓度 (mg/L); C_e 为吸附平衡时水相中阿特拉津的浓度 (mg/L)。

pH 对吸附的影响:分别将 $20\ \text{ml}$ 浓度为 $25\ \text{mg/L}$ 的阿特拉津溶液(以 $10^{-3}\ \text{mol/L}$ NaNO_3 为支持电解质)加入到上述几种吸附剂中,用稀 HNO_3 或稀 NaOH 调节悬液 pH 为 3、4、5、6、7、8,振荡平衡后,离心测定上清液中阿特拉津含量。

离子强度对吸附的影响:将悬液中支持电解质 NaNO_3 的浓度分别调至 10^{-3} 、 10^{-2} 和 $10^{-1}\ \text{mol/L}$,探讨离子强度对吸附过程的影响。

1.3 Zeta 电位的测定

准确称取 $0.05\ \text{g}$ 蒙脱石、凹凸棒石、竹炭及木炭置于 $250\ \text{ml}$ 的烧杯中,分别加入 $200\ \text{ml}$ 浓度分别为 0 、 5 和 $15\ \text{mg/L}$ 的阿特拉津溶液(支持电解质均为 $10^{-3}\ \text{mol/L}$ 的 NaNO_3)。将配制好的悬液超声分散 $30\ \text{min}$,然后边搅拌边吸取等量的溶液于 $50\ \text{ml}$ 的锥形瓶中,用稀 HNO_3 或稀 NaOH 调节 pH 值,待悬液 pH 值稳定后,用 JS94H 型微电泳仪(上海中晨数字技术设

备有限公司)测定悬液的 Zeta 电位。

2 结果与分析

2.1 阿特拉津在几种吸附剂上的吸附等温线

在离子强度为 $10^{-3}\ \text{mol/L}$, pH 为 6 的条件下研究了阿特拉津在几种吸附剂上的吸附特征,图 1 为阿特拉津在几种吸附剂上的吸附等温线。从图中可以看出,阿特拉津在几种吸附剂上的吸附均符合 Freundlich 方程,即 $C_s = K_f C_e^{1/n}$,其中, C_s 为阿特拉津在吸附剂上的吸附量 (mg/kg); C_e 为阿特拉津在平衡悬液中的浓度 (mg/L); K_f 为吸附常数 (L/kg); $1/n$ 为吸附指数,反映吸附的非线性程度以及吸附机理的差异。

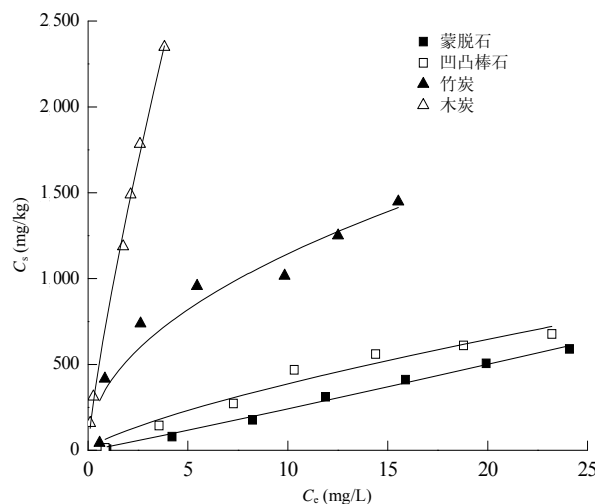


图 1 阿特拉津在几种吸附剂上的吸附等温线

Fig. 1 The adsorption isotherms of atrazine on adsorbents

拟合 Freundlich 方程参数见表 2。由表 2 数据可知,反映吸附作用强度的 K_f 值大小顺序为:木炭 $>$ 竹炭 $>$ 凹凸棒石 $>$ 蒙脱石。几种吸附剂中竹炭、木炭的比表面积和表面能较大,其中木炭的比表面积最大,高达 $1381\ \text{m}^2/\text{g}$,分别是竹炭的 1.30 倍,蒙脱石和凹

凸棒石的 5.64、3.07 倍, 而其 K_f 值分别是后三者的 1.89、56.97 和 16.70 倍, 可见, 比表面积是几种吸附剂吸附阿特拉津的关键因素之一。与竹炭类似, 木炭的孔容也比较大, 其中以大孔和微孔居多, 从而使得木炭的吸附能力较强。由于蒙脱石是由颗粒极细的含

水硅铝酸盐矿物构成, 加水膨胀, 体积能增加几倍, 因此蒙脱石对阿特拉津的吸附能力较强。凹凸棒石是一种具有独特的层链状分子结构的含水富镁铝硅酸盐矿物, 纳米自组织孔结构^[18], 具有独特的分散性, 其对阿特拉津的吸附效果与蒙脱石相比具有一定的优势。

表 2 阿特拉津在几种吸附剂上吸附的 Freundlich 模型拟合参数

Table 2 The fitted Freundlich parameters of atrazine on adsorbents

吸附剂	拟合方程	K_f	$1/n$	r
蒙脱石	$C_s = 15.42C_e^{1.17}$	15.42 ± 0.05	1.17 ± 0.08	0.99
凹凸棒石	$C_s = 52.60C_e^{1.18}$	52.60 ± 0.02	0.85 ± 0.01	0.98
竹炭	$C_s = 464.52C_e^{0.40}$	464.52 ± 0.00	0.40 ± 0.02	0.99
木炭	$C_s = 878.48C_e^{0.73}$	878.48 ± 0.02	0.73 ± 0.04	0.98

2.2 pH 和离子强度对阿特拉津吸附的影响

悬液 pH 和离子强度会影响吸附剂对阿特拉津的吸附, 结果见图 2。从图 2 可以看出, 在离子强度一定的条件下, 几种吸附剂对阿特拉津的吸附量随悬液 pH 的增加而降低, 研究结果与 Kovaivos 等^[19]的结论相一致。当 NaNO_3 浓度为 10^{-3} mol/L, pH 为 3 时, 蒙脱石和凹凸棒石对阿特拉津的吸附量分别为 728.44、858.72 mg/kg, 当 pH 为 8 时, 吸附量分别降至 518.60、

570.68 mg/kg。值得注意的是, pH = 7 时, 蒙脱石对阿特拉津的吸附量有所增加, 这是由于在中性条件下蒙脱石上的可交换水合阳离子 (H_3O^+) 与阿特拉津三嗪环上高电负性 N 之间通过氢键作用增加阿特拉津的吸附^[20]; 当 NaNO_3 浓度为 10^{-3} mol/L, pH 从 3 升高到 8 时, 竹炭对阿特拉津的吸附量减少了 502.70 mg/kg, 说明 pH 对竹炭吸附阿特拉津的影响较大; 而 pH 对木炭吸附阿特拉津的影响较小。

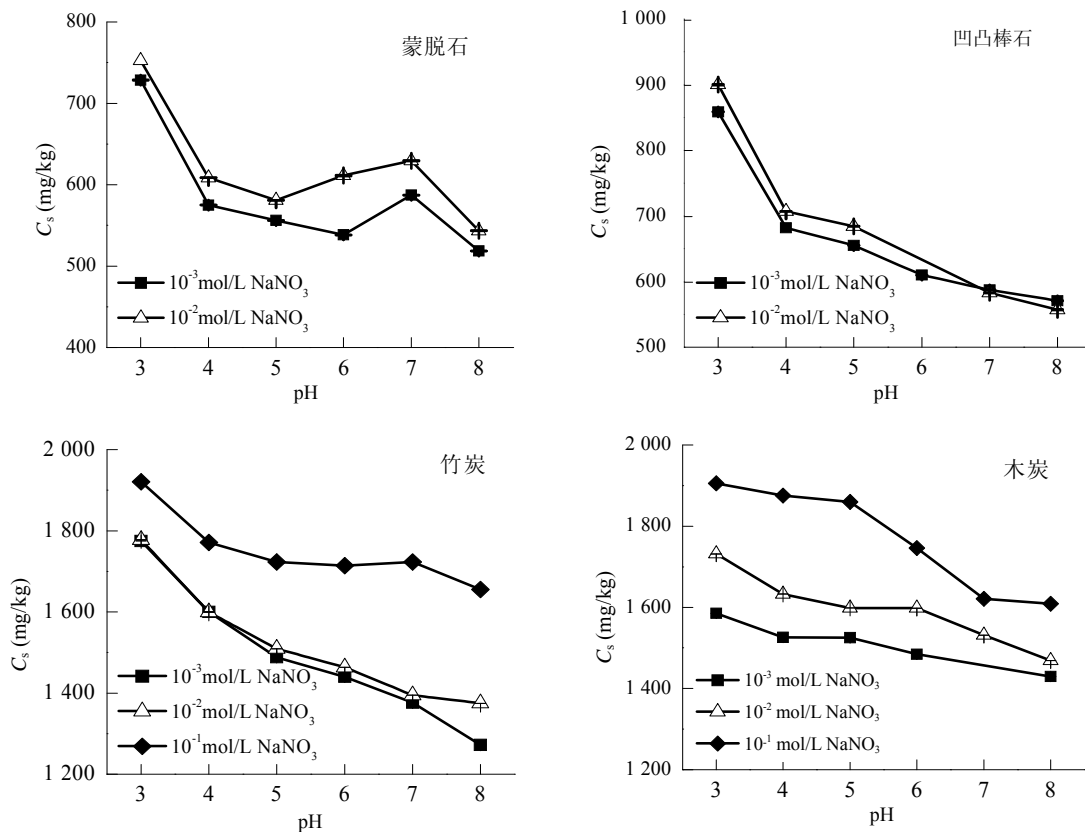


图 2 溶液 pH 及离子强度对阿特拉津吸附的影响

Fig. 2 Effects of pH and ionic strengths on the adsorption of atrazine

由图 2 可知,在悬液 pH 一定的条件下,吸附剂对阿特拉津的吸附量随着离子强度的增加而增加,说明静电力在吸附过程中起一定的作用。当悬液 pH 为 6, NaNO_3 浓度为 10^{-3} mol/L 时,蒙脱石和凹凸棒石对阿特拉津的吸附量分别为 538.30、609.68 mg/kg,当 NaNO_3 浓度增加为 10^{-2} mol/L 时,吸附量分别增至 611.26、731.63 mg/kg。

对竹炭而言,当悬液 NaNO_3 浓度由 10^{-3} 增至 10^{-2} mol/L 时,吸附量增加不是很大, pH 值为 6 时,由 1 439.89 增加至 1 463.43 mg/kg,而当离子强度增至 10^{-1} mol/L 时吸附量明显增加,增加至 1 714.29 mg/kg。随离子强度的增加,木炭对阿特拉津的吸附量也明显增加, pH 值为 6,悬液 NaNO_3 浓度由 10^{-3} 增至 10^{-1} mol/L 时,吸附量由 1 484.43 增加至 1 746.53 mg/kg。

2.3 吸附剂表面 Zeta 电位

图 3 显示的是在相同离子强度 (10^{-3} mol/L NaNO_3) 不同 pH 条件下,吸附剂及其吸附阿特拉津后 Zeta 电位的变化曲线。从图可以看出,在 pH 3~8 范围内,蒙脱石、凹凸棒石及竹炭、木炭表面均带负电荷,且试验 pH 高于几种吸附剂的等电点。吸附剂表面带负电,是建立在吸附剂表面 $-\text{OH}$ 官能团的电离度的基础上。资料显示大多数硅酸盐或黏土矿物的等电点在 pH 2~4 之间^[21]。由于物质表面的异质性,任何检测到的杂质,以及不同前处理方式,例如过滤、淋洗、超声波刷洗等(本试验采用超声处理)都可能会造成物质的等电点及 Zeta 电位的变化^[22]。试验中蒙脱石 Zeta 电位的测量结果与 Pessagno 等^[23]的相似。

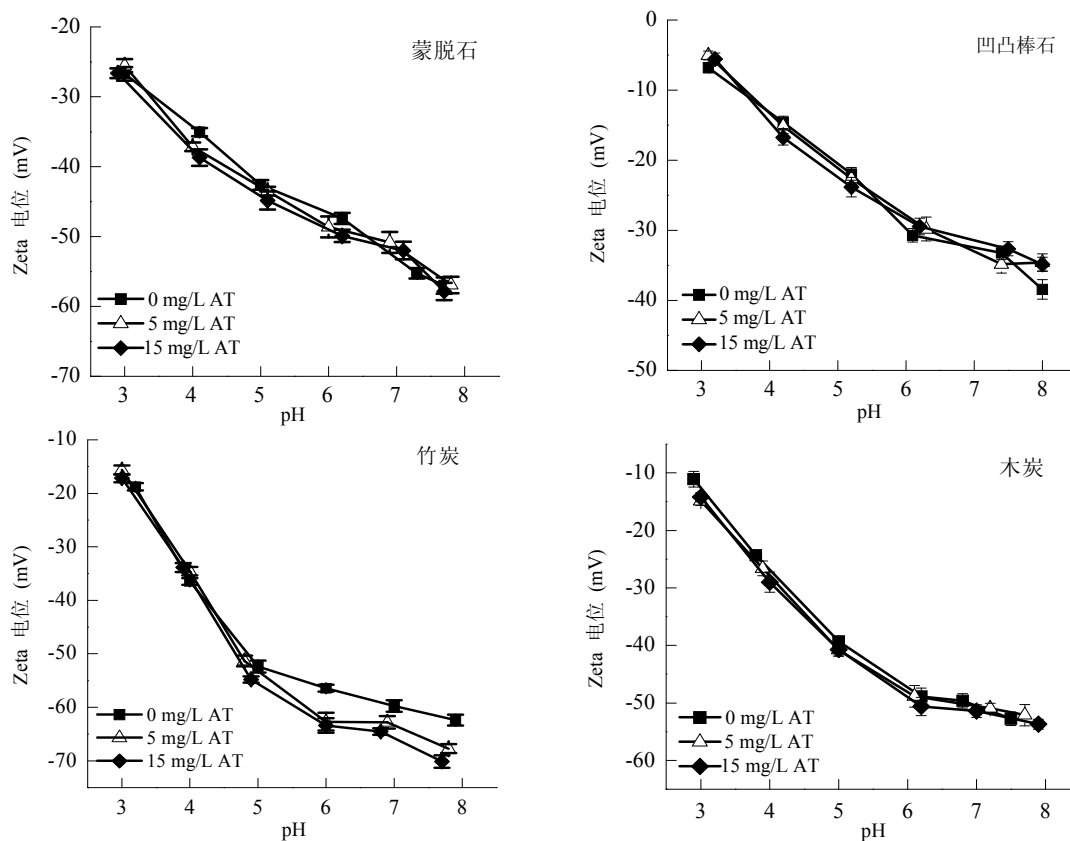


图 3 阿特拉津对吸附剂 Zeta 电位的影响

Fig. 3 Zeta potentials of adsorbents as a function of pH in the presence and absence of atrazine

由图 3 可知,随着固体悬液 pH 的增加,吸附剂表面的 Zeta 电位逐渐增加,这是悬液中的 OH^- 增加了吸附剂表面负电荷浓度的缘故。以蒙脱石为例,悬液 pH 为 3 时,其 Zeta 电位为 -26.52 mV,当 pH 增加至 8 时,由于其表面含氧官能团去质子化,Zeta 电位增加为 -58 mV。加入 5 mg/L 阿特拉津后,吸附剂的 Zeta

电位略微增加,当阿特拉津浓度增大为 15 mg/L 时,Zeta 电位增加变化也很小,说明阿特拉津对几种吸附剂表面的 Zeta 电位影响较小。

图 4 显示在 pH 3~8 范围内,几种吸附剂随着悬液离子强度变化其表面 Zeta 电位的变化情况。由图可知,在 pH 一定的情况下,随着悬液离子强度增加,吸

附剂的 Zeta 电位相应降低, 悬液 pH 较大时, Zeta 电位受离子强度的影响更明显。这说明悬液中共存阳离子 (Na^+) 浓度增加, 导致吸附剂的双电层结构被压缩, 双电层厚度减小, 因而吸附剂的 Zeta 电位降低。刘鹏等^[15]的研究结果表明, 任何阳离子的加入都会降低

SiO_2 表面的 Zeta 电位, 并且随着阳离子浓度的增加, SiO_2 的 Zeta 电位降低程度增大。Shashikala 和 Raichur^[24] 在研究多黏芽孢杆菌吸附于赤铁矿、石英界面的过程中发现, 随着电解质浓度的增加, 赤铁矿和石英表面的 Zeta 电位降低

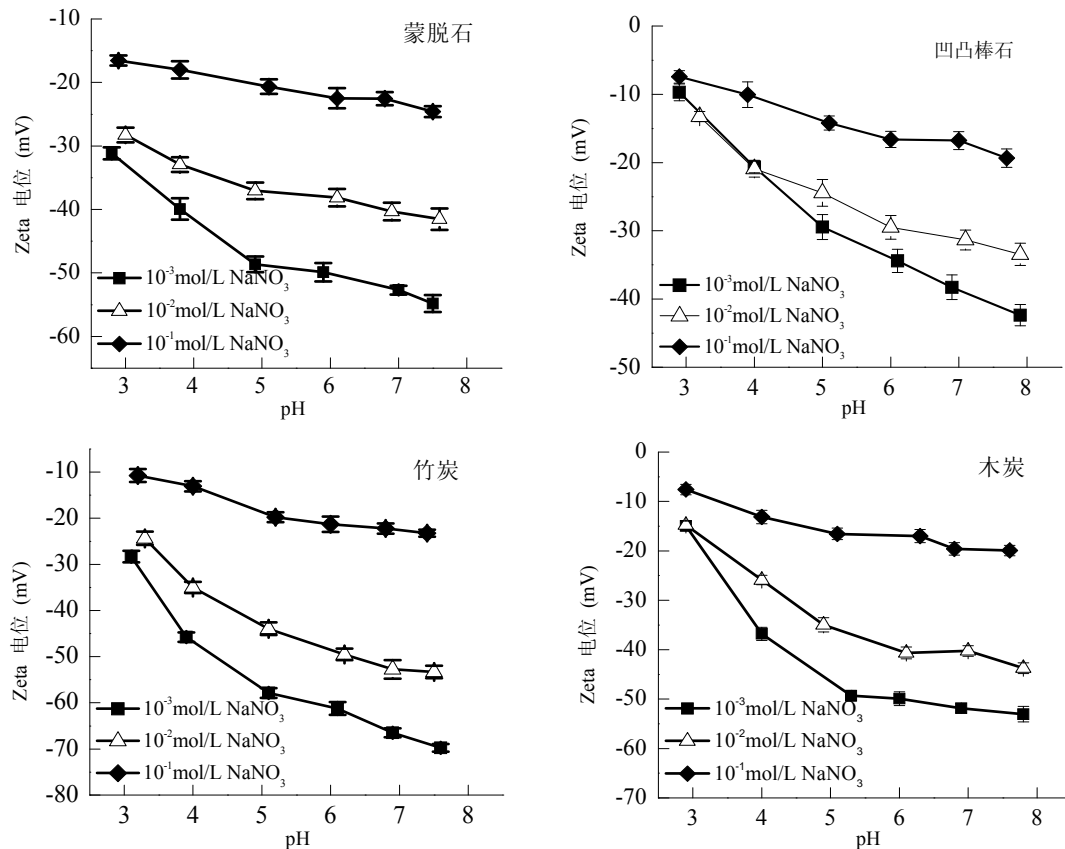


图 4 不同 pH 和离子强度下几种吸附剂的 Zeta 电位

Fig. 4 Zeta potentials of adsorbents as a function of pH and ionic strengths

4 讨论

由图 1 可以看出, 木炭、竹炭对阿特拉津的吸附效果强于蒙脱石和凹凸棒石, 这主要是由于木炭、竹炭的比表面积大, 能为阿特拉津提供更多的吸附位点和吸附空间。汪玉和司友斌^[25]和庄晓艳等^[26]的研究也表明比表面积是决定吸附剂吸附量的一个至关重要的因素。

对吸附过程来说, pH 是一个重要的影响因素。体系 pH 能改变吸附剂颗粒表面的电荷性质、电荷密度以及农药的存在状态, 最终影响吸附剂对农药的吸附。不同 pH 条件下, 几种吸附剂对阿特拉津的吸附试验结果表明 (图 2), 吸附剂对阿特拉津的吸附均随溶液 pH 的增大而降低。李滢等^[27]的研究结果也表明随溶液碱性的增强, 纳米 SiO_2 和纳米高岭土对阿特拉津的吸

附量减少。这说明 pH 值较高时, 阿特拉津主要以分子态形式存在, 并受氢键的作用吸附在吸附剂的表面官能团上。红外光谱研究表明, 阿特拉津主要通过质子化或形成氢键吸附在膨润土和蒙脱土上^[28]。阿特拉津是弱碱性化合物, 当溶液 pH 值接近或低于其 pK_a (1.68) 时, 阿特拉津一部分以阳离子形态存在, 一部分以分子形态存在于溶液中, 所以吸附量大; 随着 pH 值增加, 阳离子形态减少, 吸附量也随之减少。另一方面随着悬液 pH 增加, 吸附剂的 Zeta 电位相应增加 (图 4), 其表面电负性增加, 因此悬液中的 Na^+ 与阿特拉津竞争吸附剂上的吸附位点导致阿特拉津的吸附量降低。图 2 中, 在较低 pH 条件下, 竹炭较木炭对阿特拉津的吸附量大, 这主要是由于竹炭表面所带负电荷比木炭多 (图 4), 对阿特拉津的静电引力作用

较大,因此吸附能力较强。在较高 pH 条件下,阿特拉津被去质子化,通过氢键作用结合的那部分阿特拉津从吸附剂上解吸下来导致阿特拉津的吸附量降低。

离子强度也是影响吸附过程的一个重要因素。试验结果表明,随着离子强度的增加,吸附剂对阿特拉津的吸附量随之增加,这主要归因于盐的“屏蔽效应”,随着悬液离子强度增加,蒙脱石、凹凸棒石的双电层被压缩,Zeta 电位相应降低(图4),吸附剂表面的电负性相应降低,其对阿特拉津的静电排斥力减小,从而使阿特拉津的吸附量相应增加^[29]。在高离子强度条件下,竹炭、木炭双电层结构的内 Helmholtz 层(即 Stern 层)被压缩,Zeta 电位低至 -10 mV 以下(图4),此时两者的表面电负性较低,大量的阿特拉津吸附在竹炭、木炭的内 Helmholtz 层。此外,也有研究指出,悬液离子强度越大,阿特拉津在水中的溶解度越小,其在颗粒物上的吸附量越大^[18]。

细颗粒物在溶液中的动电性质对解释固液表面的吸附机制、浮选、混凝及分散特性等有很重要的作用^[30]。Zeta 电位是细颗粒吸附剂的一种重要的动电性质。在许多固液分离过程中,包括污水处理和土壤修复体系,了解颗粒物的 Zeta 电位和 pH_{iep} 是有必要的。杨炜春等^[12]应用 Zeta 电位法研究了农药在土壤胶体中的吸附,研究表明,当带有正电荷的除草剂(扑草净和扑灭通)在带有负电荷土壤表面吸附后,土壤表面的 Zeta 电位有所增加,甚至使 Zeta 电位从负转变成正;而且通过零电点算得的吸附常数与经典的振荡平衡法测定的数据相一致。Kovaios 等^[19]研究阿特拉津在 SiO_2 上的吸附及 SiO_2 表面 Zeta 电位的结果表明,随着 pH 的增大, SiO_2 对阿特拉津的吸附量减少;随着离子强度的增大,吸附量增大;所测 pH 2~8 范围内, SiO_2 表面带负电荷。溶液的 pH 影响 SiO_2 的 Zeta 电位,随着 pH 增大,Zeta 电位降低,吸附剂表面负电荷增强,阿特拉津吸附量下降。阿特拉津主要吸附于双电层的内 Helmholtz 层(IHP)。Pessagno 等^[23]通过测定土壤和蒙脱石及其吸附草甘膦后的 Zeta 电位的变化情况,得出随着吸附的草甘膦量的增加,土壤颗粒和蒙脱石表面的负电荷增多,Zeta 电位增大,研究结果为草甘膦与土壤颗粒表面间形成内层表面复合物提供了有力证据。

吸附剂及其吸附阿特拉津后的 Zeta 电位变化曲线(图3)说明,随着 pH 的增大,由于悬液中 OH^- 浓度的增加,吸附剂表面的 Zeta 电位逐渐增大。悬液 pH 较低时,部分阳离子态的阿特拉津通过静电作用吸附于吸附剂上,会明显降低吸附剂表面的 Zeta 电位;当

悬液 pH 值高于其 pK_a 时,阿特拉津主要以分子态存在,对吸附剂表面的 Zeta 电位影响很小。因此,在 pH 3~8 范围内,加入阿特拉津对吸附剂的 Zeta 电位影响较小,这同时也是吸附剂对阿特拉津的吸附量随着 pH 的增加而降低的原因之一。

随着离子强度的增大,几种吸附剂表面 Zeta 电位均降低(图4)。这是由于阳离子浓度的增加使吸附剂双电层结构被压缩,其电负性降低(表现为 Zeta 电位降低),从而使得吸附剂与阿特拉津间的静电斥力减小,这也验证了随离子强度的增加,阿特拉津吸附量随之增加。

5 结论

(1) 通过振荡平衡吸附试验可知:几种吸附剂对阿特拉津的吸附均符合 Freundlich 方程,且竹炭、木炭对阿特拉津的吸附效果明显高于蒙脱石和凹凸棒石。

(2) pH 和离子强度对阿特拉津的吸附有一定的影响:在悬液离子强度一定时,随着溶液 pH 的增加,几种吸附剂对阿特拉津的吸附量随之降低。在 pH 一定的条件下,随着悬液离子强度的增加,吸附剂对阿特拉津的吸附量增加。

(3) 在所测 pH 3~8 范围内,吸附剂的 Zeta 电位均为负值,并且随着悬液 pH 的增大,其表面所带的负电荷增加;阿特拉津对几种吸附剂表面 Zeta 电位影响不大;随着悬液离子强度的增大,吸附剂的双电层结构被压缩,吸附剂表面 Zeta 电位降低。

参考文献:

- [1] 杨炜春,王琪全,刘维屏. 除草剂阿特拉津在土壤-水环境中的吸附及其机理. 环境科学, 2000, 21(4): 94-97
- [2] Wetzel LT, Luempert III LG, Breckenridge CB, Tisdell MO, Stevens JT, Thakur AK, Extrom PJ, Eldridge JC. Chronic effects of atrazine on estrus and mammary tumor formation in female Sprague-Dawley and Fischer 344 rats. *Journey of Toxicology and Environmental Health*, 1994, 43: 169-182
- [3] Friedmann AS. Atrazine inhibition of testosterone production in rat males following peripubertal exposure. *Reproductive Toxicology*, 2002, 16: 275-279
- [4] 王鸿喜编著. 膨润土. 北京:地质出版社, 1980
- [5] 吴东印. 膨润土的提纯与开发应用. *矿产保护与应用*, 2000(3): 14-16
- [6] 郑自立,鞠党辰,罗淑湘,唐加中,田煦. 坡缕石中微孔特征及其吸附机理讨论. *矿产综合利用*, 1996(6): 9-12
- [7] Si YB, Zhang J, Wang SQ. Influence of organic amendment on the

- adsorption and leaching of ethametsulfuron- methyl in acidic soils in China. *Geoderma*, 2006, 130: 66-67
- [8] 张燕, 司友斌. 外源木炭对苄嘧磺隆在土壤中吸附-解吸的影响. *土壤学报*, 2009, 46(4): 617-625
- [9] Spanos N, Klepetsanis PG, Koutsoukos PG. Calculation of the zeta potentials from electrokinetic data // Hubbard AT. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. New York: Marcel Dekker, 2002: 829-845
- [10] Alkan M, Demirbas O, Dogan M. Electrokinetic properties of sepiolite suspensions in different electrolyte media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 281(1): 240-248
- [11] Alkan M, Karadas M, Dogan M, Demirbas O. Zeta potentials of perlite samples in various electrolyte and surfactant media. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 259(1/3): 155-166
- [12] 杨炜春, 刘维屏, 胡晓捷. Zeta 电位法研究除草剂在土壤胶体中的吸附. *中国环境科学*, 2003, 23(1): 51-54
- [13] Ersoy B, Celik MS. Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 55(3): 305-312
- [14] Wang YJ, Zhou DM, Sun RJ, Jia DA, Zhu HW, Wang SQ. Zinc adsorption on goethite as affected by glyphosate. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151: 179-184
- [15] Liu P, Wang QS, Li X, Zhang CC. Zeta-potentials and enthalpy changes in the process of electrostatic self-assembly of cations on silica surface. *Powder Technology*, 2009, 193: 46-49
- [16] 徐仁扣, 肖双成, 赵安珍. 基于 Zeta 电位的水稻土吸附 Pb (II) 和 Cd (II) 能力的比较. *环境化学*, 2008, 27(6): 742-745
- [17] 范润珍. HPLC 法测定土壤中莠去津残留量方法的改进. *农药科学与管理*, 2003, 24(11): 14-16
- [18] 齐全珠, 盛晓波, 董寅生, 林萍华, 储成林, 郭超. 凹凸棒石粘土悬浮液的悬浮性研究. *化工时刊*, 2007, 21(7): 29-32
- [19] Kovaivos ID, Paraskeva CA, Koutsoukos PG, Payatakes AC. Adsorption of atrazine on soils: Model study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 299: 88-94
- [20] Sawhney BL, Singh SS. Sorption of atrazine by Al- and Ca-saturated smectite. *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45(3): 333-338
- [21] Dogan M, Turkyilmaz A, Alkan M, Demirbas O. Adsorption of copper (II) ions onto sepiolite and electrokinetic properties. *Desalination*, 2009, 238: 257-270
- [22] Celik MS, Somasundaran P. Effect of pretreatments on flotation and electrokinetic properties of coal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1980, 1(1): 121-124
- [23] Pessagno RC, Torres Sanchez RM, Afonso MDS. Glyphosate behavior at soil and mineral-water interfaces. *Environmental Pollution*, 2008, 153: 53-59
- [24] Shashikala AR, Raichur AM. Role of interfacial phenomena in determining adsorption of *Bacillus polymyxa* onto hematite and quartz. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2002, 24: 11-20
- [25] 汪玉, 司友斌. 纳米粘土矿物对阿特拉津的吸附-解吸特性研究. *农业环境科学学报*, 2009, 28(1): 125-129
- [26] 庄晓艳, 石宝友, 芦家娟, 晏晓敏, 高羽飞. 碳纳米管对阿特拉津的吸附/解吸特性. *环境科学学报*, 2009, 29(6): 1 245-1 251
- [27] 李滢, 石宝友, 芦家娟, 吴玉英. 纳米 SiO₂ 和纳米高岭土对阿特拉津的吸附. *环境科学*, 2008, 29(6): 1 687-1 692
- [28] Davies JED, Jabeen N. The adsorption of herbicides and pesticides on clay minerals and soils. Part 2. Atrazine. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2003, 46: 57-64
- [29] Wang J, Somasundaran P. Adsorption and conformation of carboxymethyl cellulose at solid-liquid interfaces using spectroscopic, AFM and allied techniques. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 291: 75-83
- [30] Xu G, Zhang J, Song G. Effect of complexation on the Zeta potential of silica powder. *Powder Technology*, 2003, 134: 218-222

Adsorption of Several Adsorbents onto Atrazine and Electrokinetic Properties

YIN Min-min, XIANG Yan, SI You-bin, CHEN Tao

(School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: The adsorption of atrazine onto montmorillonite, attapulgite, bamboo-charcoal and charcoal were studied by using adsorption equilibrium experiments, the effects of pH and ionic strength were investigated and the Zeta potential of these adsorbents were analysed. It showed that the adsorption of atrazine onto these adsorbents were well fitted by the Freundlich isotherm and bamboo-charcoal and charcoal had much higher adsorption capacity to atrazine than montmorillonite and attapulgite. The adsorption quantity of atrazine onto adsorbents increased with the increase of ionic strength of bulk solution, that was, it increased from 538.30 to 611.26 mg/kg and from 609.68 to 731.63 mg/kg when the ionic strength was increased from 10^{-3} to 10^{-2} mol/L NaNO_3 for montmorillonite and attapulgite, respectively. However, the adsorption quantity dramatically increased from 1 439.89 to 1 714.29 mg/kg when the ionic strength was increased from 10^{-3} to 10^{-1} mol/L NaNO_3 for bamboo-charcoal. As the pH of bulk solution ranging from 3 to 8, the Zeta potentials of montmorillonite, attapulgite, bamboo-charcoal and charcoal suspensions possessed a negative value, indicating the pH_{iep} (isoelectric point) of the above adsorbents lower than 3. Meanwhile, the Zeta potentials became more negative with the increases of pH and decreases of ionic strengths of bulk solution. The results would be helpful to understand the adsorption mechanisms of organic pollutions onto adsorbents.

Key words: Atrazine, Adsorbents, pH, Ionic strength, Zeta potential