

巯基有机硅烷嫁接高岭石对 Cd(Ⅱ) 的吸附性能研究

李 晓, 吴宏海, 宋振豪, 管玉峰

(华南师范大学 化学与环境学院, 广东 广州 510006)

摘 要: 由于重金属镉离子的吸附性能较差、毒性大, 因此, 寻找镉离子的高效吸附材料具有重要现实意义。本文开展巯基硅烷对高岭石的嫁接改性研究, 经红外光谱测试证实, 成功将巯基引入到高岭石表面。同时, 硅烷改性对高岭石晶体结构没有产生影响。通过批量实验考察了高岭石和巯基硅烷改性高岭石(K-SH)对 Cd(Ⅱ) 的吸附特征, 主要探讨了 pH 值、时间对吸附效率的影响。矿物对 Cd²⁺ 的吸附动力学符合准二级动力学模型, 吸附等温方程更符合 Langmuir 模型, 并估算的 K-SH 的最大吸附量是 4.375 mg/g, 比高岭石的大近 20 倍。改性高岭石表面嫁接了巯基后, 可为高岭石吸附 Cd(Ⅱ) 提供大量的新吸附位点, 通过配位复合作用显著提高对镉离子的吸附固定能力。因此, 巯基硅烷改性高岭石是一种有应用前景的土壤修复材料。

关键词: 硅烷改性; 高岭石; Cd(Ⅱ); 吸附; 镉离子

中图分类号: P579; P619.23⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)06-0865-08

A study of the adsorption property of sulfhydryl organic silicane-grafted kaolinite for Cd (Ⅱ)

LI Xiao, WU Hong-hai, SONG Zhen-hao and GUAN Yu-feng

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Due to the poor adsorption performance and extreme toxicity of the heavy metal cadmium ion, it is of great practical significance to explore an efficient adsorption material for cadmium immobilization. In this paper, the modification by grafting sulfhydryl silane onto kaolinite was investigated and confirmed by infrared spectroscopy which proved that sulfhydryl groups were successfully introduced onto the surfaces of kaolinite. At the same time, silane modification did not cause the change of kaolinite in the crystal structure. Batch experiments were conducted to investigate the adsorption characteristics of kaolinite and modified kaolinite (K-SH) for Cd²⁺ under different conditions, mainly including pH and adsorption time. The adsorption kinetics of cadmium ions by the two materials is in agreement with the pseudo-second-order kinetic model. Nevertheless, the relevant adsorption isotherm equation showed a good fitness with the Langmuir model. The calculated maximum adsorption capacity of K-SH is 4.375 mg/g, which is 20 times higher than that of original kaolinite. The modified kaolinite grafted with sulfhydryl groups provided a large number of new adsorption sites on its surface, thus significantly improving the capacity of adsorption and immobilization for cadmium ions by coordination and complexation. It is therefore held that sulfhydryl organic silicane-grafted kaolinite is a promising soil remediation material.

Key words: silane modification; kaolinite; Cd(Ⅱ); adsorption; cadmium ions

Fund support: National Natural Science Foundation of China(41372050)

收稿日期: 2017-08-30; 接受日期: 2017-10-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41372050)

作者简介: 李 晓(1991-), 男, 硕士生, 研究方向: 环境化学, E-mail: player.17c@163.com; 通讯作者: 吴宏海(1965-), E-mail: whh302@163.com。

粘土矿物作为土壤的重要组成部分,由于具有良好的离子交换能力,当含有污染物的水流经其表面,或通过地表向下渗透时,粘土矿物都会对污染物起到一定的吸附去除作用,以净化生态环境。然而,吸附滞留污染物的生态毒性并没有消除。对于重金属而言,高岭石等粘土矿物往往存在一些不足,比如可交换阳离子容量小、缺乏能够对重金属产生强结合力的基团(Ma, 1999)。因此人们尝试对粘土矿物进行改性,以增强其吸附能力。刘慧等(2013)用改性蒙脱石吸附 Cd(II) 时发现,蒙脱石能够通过强烈的化学吸附作用—S—Cd 的键合形式吸附大量 Cd(II)。徐玉芬等(2008)使用蒙脱石与胡敏酸作用后形成的复合体,提高了对目标重金属离子吸附能力。Yan 等(2008)则采用柱撑的酸活化钠性蒙脱石吸附溶液中的重金属离子,结果表明在柱撑时由于无机聚氧化物的嵌入,蒙脱石的结构发生了改变,大大加强了改性材料的吸附能力。此外,使用高分子聚合物对粘土矿物进行表面改性,也是十分有效的方法,依据负载的官能团种类、性质的不同,能够赋予粘土矿物不同的表面性能(Liu, 2007),粘土矿物的表面改性能够有效提升其实际应用性能(van Oss and Giese, 2003)。高岭石作为一种潜在的重金属吸附功能材料(Bhattacharyya and Gupta, 2008),虽然能吸附一定量的重金属离子,却存在吸附量低、吸附选择性差等缺点(Turan *et al.*, 2007)。所以近年来,不少研究人员也尝试了对高岭石的改性与应用研究。目前,文献中报道的对高岭石进行有机改性方法有插层、柱撑等(Carrado, 2000),取得了不错的效果,但是这种方法的材料制备过程十分繁琐,制备周期过长、资源浪费过多。所以,急切需要寻求简易的方式开展对高岭石的改性。由于高岭石的表面基团主要有端面上铝羟基、硅羟基以及基面上的铝羟基(Huertas *et al.*, 1998),若巯基引入粘土矿物表面,则能够强化对重金属离子的吸持作用,这是因为巯基对重金属特别是镉离子有很强的结合能力(Tran *et al.*, 2015),故能很好地吸附固定重金属离子,并且结合后也不易被洗脱。本文参考文献(佟景贵, 2012)介绍的方法,成功制备了硅烷改性高岭石,并且嫁接上了一SH基团。经证实改性高岭石对 Cd(II) 的吸附,不仅吸附量增大,而且结合能力明显增强。由于镉离子的吸附性能较差,生态毒性强,寻求镉离子的修复材料仍是目前的重要研究课题。本文拟选取 Cd(II) 作为目标污染物,以巯基硅烷改性高

岭石作为吸附剂,主要探讨 pH 值、时间对吸附效率的影响。因此,本研究的结果可为将来重金属的污染治理提供一定的实验依据与理论指导。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

高岭石(K)购自广东省高州市兆祥高岭土有限公司,甲苯(C_7H_8)、无水乙醇(EtOH)以及 γ -巯丙基三甲氧基硅烷(MPTMS),所有试剂均为分析纯。巯基硅烷嫁接改性高岭石的制备方法:将 5 g 高岭石在 80 °C 下干燥 3 h,后加入三口烧瓶中并往瓶内通氮气 20 min 以排除氧气,在保持通氮气的情况下,向烧瓶中加入 25 mL 的 γ -巯丙基三甲氧基硅烷(MPTMS),于 117 °C 下磁力搅拌 12 h,然后,将温度升高到 173 °C 反应 24 h。反应产物用甲苯离心洗涤数次,并于 110 °C 下真空干燥 12 h。所得产物记为 K-SH。

1.2 材料表征

采用德国 BRUKER D8 ADVANCE X 射线衍射仪测定矿物结构的 XRD 数据。测定条件: Cu-K α 靶, $\lambda = 0.154$ nm,管电压 40 kV,管电流 40 mA;扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 90^\circ$;步长 0.01。采用美国热电尼高力 Nicolet 6700 傅立叶红外光谱仪测定获得红外光谱(FTIR),图谱采集范围为 $4\,500 \sim 600$ cm^{-1} 。采用日本 JEOL JEM-2100HR 型透射电子显微镜分析获得 TEM 图像。而采用美国麦克仪器公司生产的 ASAP 2020 型比表面积分析仪测定高岭石及其复合物的比表面积及孔结构。采用 BET 法测定计算比表面积,BJH 模型计算孔径分布以及孔体积。采用德国耐驰 STA 409 PC 同步热分析仪测定(TG-DTG)曲线,采用高纯氮气作为保护气和吹扫气,升温范围 0~800 °C,升温速率 5 °C/min。测试样品需事先在 110 °C、真空条件下预处理。

1.3 吸附实验方法

初始 pH 值对吸附的影响:称取一定量高岭石分别加入到 50 mL 塑料离心管中,之后加入 20 mL Cd(II) 浓度为 6 mg/L 的水溶液,溶液事先用 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液调节离子强度为 0.01 mol/L,之后通过滴加 0.1 mol/L 的稀盐酸或 NaOH 溶液调节样品到不同的 pH 值,将所有样品置于 25 °C 恒温振荡一定时间后取出,在 3 500 r/min 的条件下离心 8 min,透过 0.45 μm 滤膜收集上清液,使用岛津

AA7000 型原子吸收分光光度计测定溶液中的 Cd(II) 含量。

吸附动力学实验: 在优选 pH 值条件下, 将样品于 25 °C 下分别恒温振荡 5、15、30、60、120、240、480、960、1 440、2 880 min 后取出。

最大吸附量实验: 在选择最优 pH 值、选取最佳反应时间的条件下, 在样品中加入不同浓度的 Cd(II) 溶液, 分别为 5、10、15、20、50 和 100 mg/L。其余条件都与初始 pH 值对吸附的影响实验的条件相同。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

从图 1 可以看出, 高岭石原样的谱图与标准卡片(NO: 14-0164)对比, 高岭石特征峰在 12.5°(001)、25.1°(002) 以及在 19°~25°之间的 6 条衍射峰清晰出现, 但(11 $\bar{1}$)与(1 $\bar{1}$ 1)二峰合二为一, 属于有序高岭石(刘长龄等, 2002)。经 MPTMS 硅烷改性后, 高岭石特征衍射峰的强度并没有发生明显变化, 依然保留了原高岭石的主要的特征衍射峰, 说明硅烷改性并没有改变高岭石的内部结构, 这与前人的研究成果一致(Avila *et al.*, 2010)。据此笔者推断, 巯基硅烷通过嫁接的形式结合在高岭石表面、端面等位置而实现对高岭石的改性, 同时形成硅烷改性产物(K-SH)。

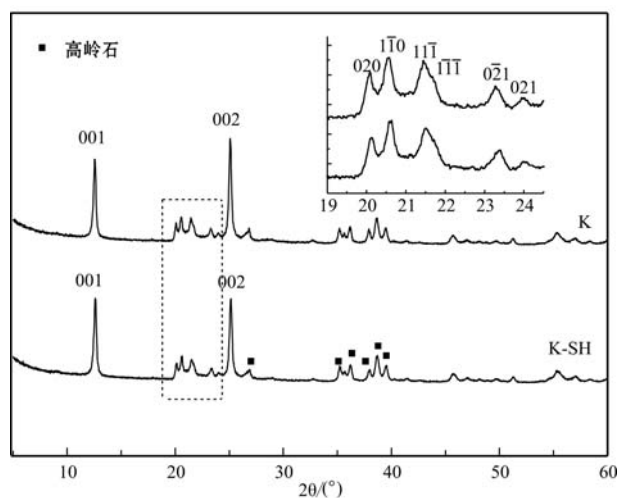


图 1 高岭石(K)及巯基硅烷改性高岭石(K-SH)XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of kaolinite (K) and MPTMS-modified kaolinite (K-SH)

图 2 为 K、K-SH 及 MPTMS 的傅里叶红外图谱。参考 Frost 等(1999)的研究, 图中 3 616 cm^{-1} 处为—OH 伸缩振动, 归属于内羟基; 3 391 cm^{-1} 为水分子的伸缩振动, 而 1 630 cm^{-1} 为水分子的弯曲振动。比较 K 与 K-SH 的图谱, 发现高岭石经 MPTMS 嫁接改性后, 在 2 924、2 853 cm^{-1} 位置处产生了新的振动峰, 属于 CH 的伸缩振动峰, 其中 2 924 cm^{-1} 属于—CH₂ 伸缩振动峰, 2 853 cm^{-1} 为—CH₃ 伸缩振动峰(Li *et al.*, 2011), 这 2 个峰也可以在 MPTMS 的图谱中观察到; 在 2 550 cm^{-1} 处 MPTMS 的—SH 伸缩振动峰也可以在 K-SH 图谱上观察到, 与前人的研究结果一致(Fonseca and Airoidi, 2000)。此外, 这个峰非常微弱, 可能是受氢键的影响或是巯基化合物的聚合作用弱化了这个峰(Yu *et al.*, 2010)。这些说明, MPTMS 分子已成功嫁接到高岭石表面。

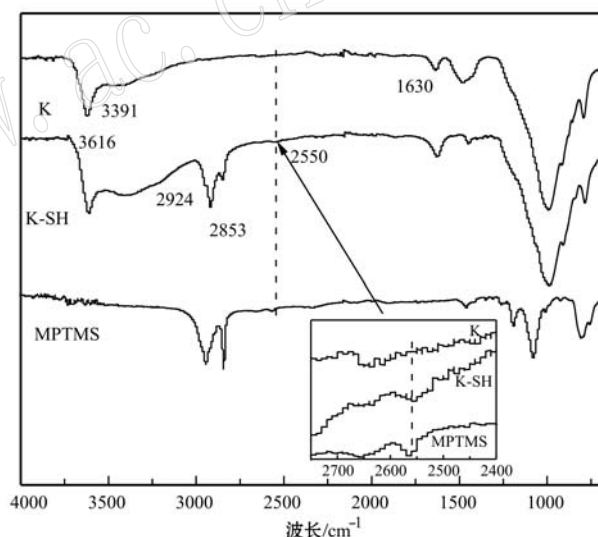


图 2 高岭石(K)及巯基改性高岭石(K-SH)红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of kaolinite (K) and MPTMS-modified kaolinite (K-SH)

图 3 为原始高岭石和巯基改性后的 TEM 图像。高岭石(K)为假六方片状晶形, 图片中的颗粒直径约为 300 nm, 边缘平直、光滑。MPTMS 嫁接产物(K-SH), 依然可以看到晶形为六方片状的颗粒, 只是有部分颗粒发生了不同程度的弯曲或者变形, 原本平直的晶体边缘呈现出规则的弯曲状。这与文献(纪阳等, 2015)中描述的观察一致。

经测定, 高岭石及其复合物的比表面积分别为 17.2 与 16.2 m^2/g , 孔径分别为 21.4 和 22.5 nm。可以看出, 高岭石经 MPTMS 嫁接改性后, 比表面积

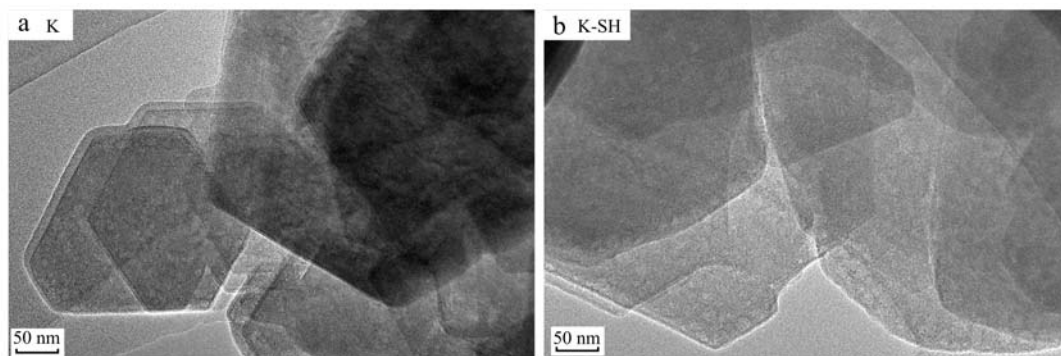
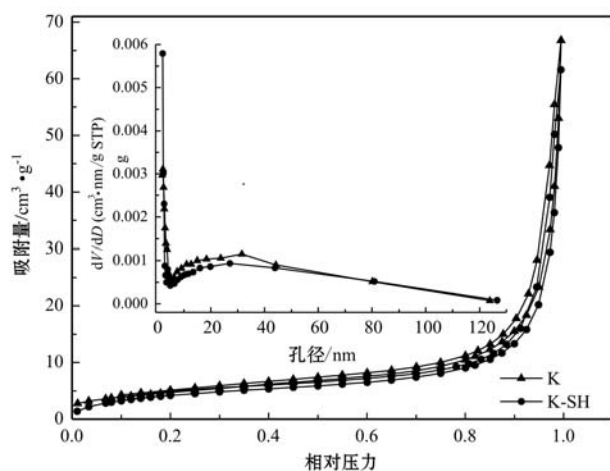


图3 高岭石(a)及巯基硅烷改性高岭石(b)TEM图像

Fig. 3 TEM images of K (a) and K-SH (b)

以及孔径都没有发生明显的变化,这与前人工作的研究结果类似(Unuabonah *et al.*, 2009)。由此,推测后续实验中吸附量的变化是由其总活性位点的增加所引起。图4为K和K-SH的 N_2 吸附-脱附曲线,可以看出,原来的高岭石与巯基硅烷改性高岭石的吸附-脱附曲线都属于II型等温线,而其迟滞回线的圈很小,说明样品介孔不太发育(Barrett *et al.*, 1951)。图4(插图)为孔径分布图,可以看出,高岭石与改性高岭石对氮气的吸附量相差不大。该结果表明,高岭石以及改性高岭石样品介孔的数量较少,孔径较小(陆现彩等,2003)。因此,通过有机改性将有机分子嫁接在高岭石表面,以此弥补高岭石比表面积不足的缺陷,同时通过引入一些配体基团如巯基,利用其与重金属离子的配位复合作用达到提高吸附容量与结合强度的目的。

图4 高岭石(K)及巯基硅烷改性高岭石(K-SH)的 N_2 吸附-脱附曲线以及孔径分布图(插图)Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves (inset) of K and K-SH

由图5可知,高岭石在 $0\sim 375\text{ }^{\circ}\text{C}$ 首先失重,脱去表面吸附水、层间水等;其次在 $375\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间有非常明显的失重,这是由脱羟基作用造成的(Drits *et al.*, 1995; Han and Yamanaka, 1998),失重量达到了11.5%,最大失重峰在 $507\text{ }^{\circ}\text{C}$,高岭石通过脱羟基作用后转化成了无序的偏高岭石(Komusiński and Stoch, 1984)。图6中,巯基硅烷改性高岭石首先在 $0\sim 264\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间失重,脱去残留的吸附水;随后在 $264\sim 371\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间轻微失重(约1.1%),由于有机物的脱去与脱羟基作用同时发生(Tonle *et al.*, 2003),很难精确计算有机硅烷的负载量,但通过查阅前人资料,得知此区间的失重量即为有机物的脱失(Guimarães *et al.*, 1998; Song and Sandí, 2001; 佟景贵,2012);失重最多的部分在 $371\sim 625\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,为高岭石的脱羟基过程,最大失重峰在 $409\text{ }^{\circ}\text{C}$,失重量为12.0%。

2.2 初始 pH 值对吸附的影响

通过常见化合物溶度积表查询到 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的

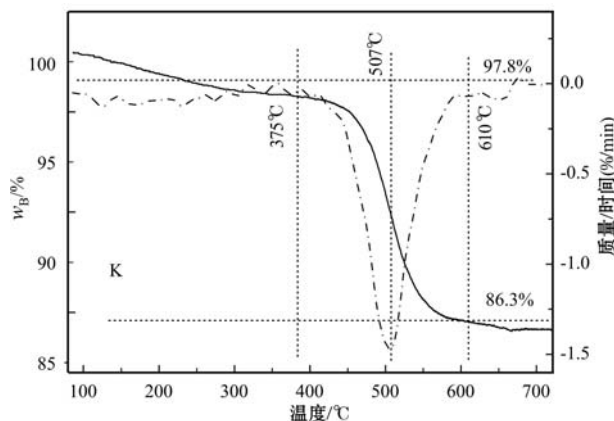


图5 高岭石的TG-DTG曲线

Fig. 5 The TG-DTG curve of kaolinite

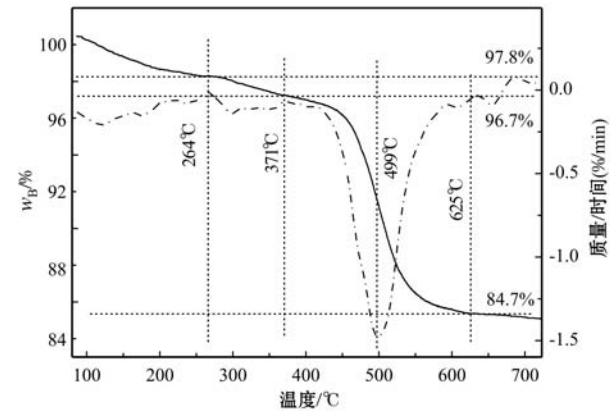


图 6 巯基硅烷改性高岭石的 TG-DTG 曲线
Fig. 6 The TG-DTG curve of MPTMS-modified kaolinite

溶度积(陈虹锦等, 2008), 当选取 Cd(Ⅱ) 浓度 6 mg/L 时, 计算得知将在 pH>9.34 以后开始生成沉淀, 于是选定实验 pH 值范围为 1~10 之间; 同时, 当选定 pH<6 时, 将会产生沉淀的 Cd(Ⅱ) 的浓度远远大于实验中选用的 6 mg/L, 所以可以排除水解的影响。从图 7 中可以看出, 高岭石与改性高岭石对 Cd(Ⅱ) 的吸附去除率随着 pH 值上升而增加。当 pH 值大于 4 时, 增加幅度才更为明显, 说明高岭石对 Cd(Ⅱ) 的吸附性能一般, 可是经巯基硅烷改性后的高岭石对 Cd(Ⅱ) 的吸附作用却有很明显的增强。在低酸性 pH 值条件下溶液中质子会与 Cd(Ⅱ) 发生

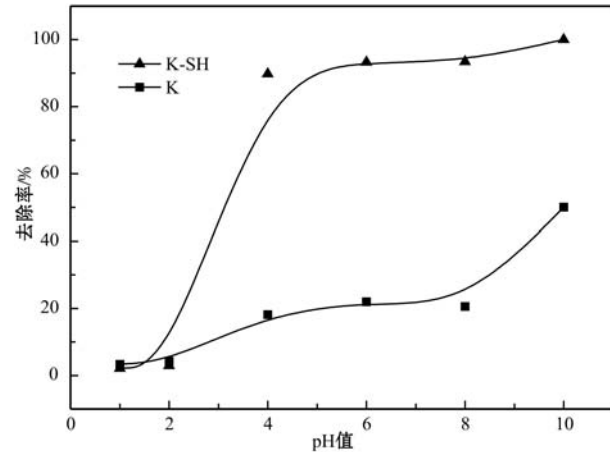


图 7 溶液 pH 值对 K 和 K-SH 吸附 Cd(Ⅱ) 的影响
Fig. 7 Effect of the solution pH on the adsorption of Cd(Ⅱ) on K and K-SH

初始条件: Cd(Ⅱ) 浓度 6 mg/L, 温度 25℃, 吸附剂浓度 2.0 g/L 以及反应时间 24 h
Initial condition: [Cd²⁺] = 6 mg/L, temperature $t = 25^{\circ}\text{C}$, adsorbent dosage = 2.0 g/L, and time $t = 24$ h

竞争吸附, 使吸附剂的表面活性减弱, 从而抑制对 Cd(Ⅱ) 的吸附(Liang *et al.*, 2009)。另外一方面, 巯基引入后, 有一定量的巯基基团转化成为质子化的形式(Tonle *et al.*, 2003), 会更加限制巯基基团对 Cd(Ⅱ) 离子的络合能力。随着 pH 值的升高, Cd(Ⅱ) 的吸附率也越来越大, —SH 会去质子化, 因而易与 Cd(Ⅱ) 结合, 形成非常稳定的络合物, 导致络合吸附作用占主导地位。但是, 当 pH>8 以后, Cd(Ⅱ) 却易发生水解, 生成水解产物, 这又导致了溶液中 Cd(Ⅱ) 的氢氧化物沉淀。

2.3 吸附动力学

吸附动力学实验探讨 Cd(Ⅱ) 吸附到高岭石表面的吸附机理, 巯基硅烷改性高岭石与原来高岭石样品对镉离子的吸附动力学曲线如图 8 所示, 动力学方程采用如下准一级动力学模型(1)与准二级动力学模型(2)拟合计算, 结果列于表 1。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \tag{1}$$
$$t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e \tag{2}$$

其中 q_t (mg/g) 表示在 t (h) 时刻的吸附量, q_e (mg/g) 表示在平衡浓度下的吸附量。速率常数 K_1 和 K_2 分别由实验数据通过准一级动力学方程与准二级动力学方程拟合而得。

从表 1 列出的拟合参数可以看出, 准二级动力学模型的理论计算 q_e (mg/g) 值与实验值更为接近。

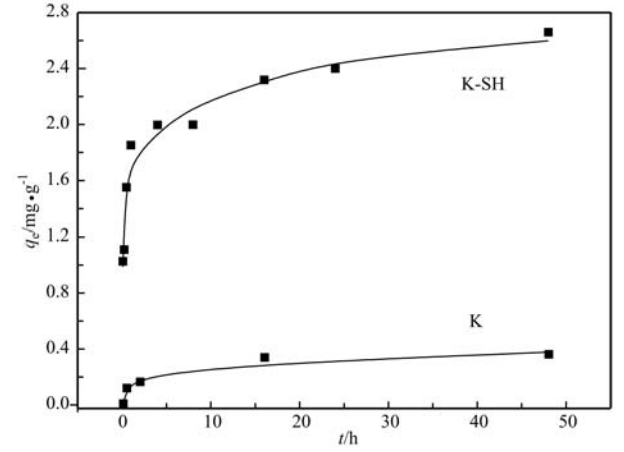


图 8 矿物吸附 Cd(Ⅱ) 的动力学曲线
Fig. 8 Adsorption kinetic curves of Cd(Ⅱ) adsorbed on K and K-SH

初始条件: Cd²⁺ 浓度 6 mg/L, 温度 25℃, 吸附剂浓度 2.0 g/L, pH=5.5
Initial condition: [Cd²⁺] = 6 mg/L, $t = 25^{\circ}\text{C}$, adsorbent dosage = 2.0 g/L, pH = 5.5

表 1 K 和 K-SH 对 Cd(Ⅱ) 的吸附动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for Cd(Ⅱ) adsorption on K and K-SH

样品	参数	准一级模型			准二级模型		
	$q_e(\text{mg/g})$	K_1	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	K_2	$q_e(\text{mg/g})$	R^2
K	0.36	5.60	0.31	0.902	0.913	0.41	0.983
K-SH	2.66	0.09	2.27	0.835	0.348	2.58	0.986

准二级动力学模型的相关系数 R^2 均大于伪一级动力学模型的,说明了 Cd(Ⅱ)在高岭石上的吸附过程更适用于准二级动力学模型,吸附过程主要受化学机理控制(Celis *et al.*, 2000)。吸附在前 10 min 进行得非常快,这是因为,粘土表面的静电吸引作用以及外表面上存在的大量活性位点迅速吸附了大量的 Cd(Ⅱ)(Djomgoue *et al.*, 2012)。随着反应进行,矿物表面吸附位点逐渐的饱和,吸附基本在 24 h 内达到平衡。因此,在后续的研究中选用 24 h 以确保吸附平衡。

2.4 吸附等温线

吸附等温线采用方程式 Langmuir(3)和 Freundlich(4)描述矿物对镉离子的吸附过程,结果列于表 2。

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \tag{3}$$

$$q_e = K_L C_e^n \tag{4}$$

其中 $q_e(\text{mg/g})$ 是在平衡浓度 $C_e(\text{mg/L})$ 下的吸附量, $q_m(\text{mg/g})$ 是 Cd(Ⅱ)的最大吸附量, K_L 和 K_F 是常数。由 Freundlich 和 Langmuir 方程拟合的等温吸附曲线的计算结果显示,吸附采用Langmuir方程

表 2 K 和 K-SH 吸附 Cd(Ⅱ) 的 Langmuir 和 Freundlich 方程模型拟合结果

Table 2 Langmuir and Freundlich isotherm parameters for Cd(Ⅱ) adsorption on K and K-SH

样品	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	K_F	n	R^2	q_m	K_L	R^2
K	0.036	0.405	0.786	0.208	0.154	0.814
K-SH	2.291	0.154	0.887	4.375	0.364	0.958

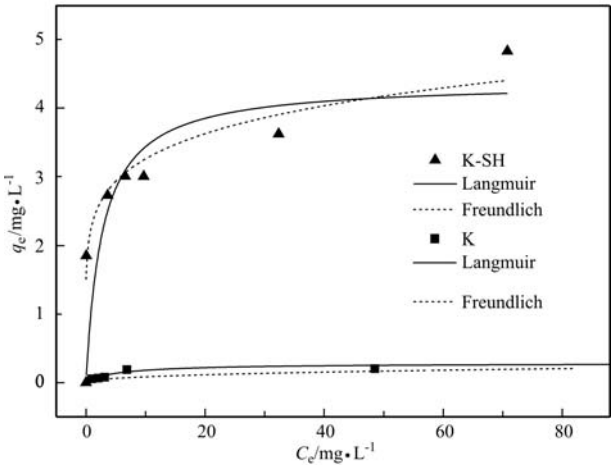


图 9 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合
Fig. 9 Langmuir and Freundlich isotherms to fit the adsorption of Cd(Ⅱ) on K and K-SH
初始条件: 24 h, 温度 25℃, 吸附剂投加量 2.0 g/L, pH=4~5
Initial condition: adsorbent dosage=2.0 g/L, time=24 h, $t=25^\circ\text{C}$, pH=4~5

的拟合程度比 Frenudlich 的更好(图 9),说明 Langmuir 模型更适用于本研究的吸附过程。可以说明,吸附过程发生在高岭石表面的特定的均一反应位点

上,并形成单层吸附(Zhao *et al.*, 2011)。此外, K-SH 的最大吸附量 q_m 值 4.375 mg/g 比 K 的 q_m 值 0.208 mg/g 提高了近 20 倍。说明巯基硅烷改性的过程,明显增强了 K-SH 对 Cd(Ⅱ)的吸附。

3 结论

经过巯基硅烷改性的高岭石产物(K-SH)的晶体结构和比表面积基本没有发生变化,但 FT-IR 谱学及热重分析结果可以表明, K-SH 成功嫁接上巯基基团。同时批量的吸附实验证实,原来的高岭石以及巯基硅烷改性高岭石对镉离子的最适宜吸附 pH 值的范围均在 4~8 之间,当 pH<4 时因质子的竞争加强而使得 Cd(Ⅱ)的吸附量明显降低;而 pH>8 以后则易导致 Cd(Ⅱ)离子的水解作用或沉淀作用,导致吸附量迅速提升。

镉离子的吸附动力学拟合为准二级动力学模型,表明吸附过程受化学吸附机理的控制。此外, Langmuir 等温线模型更适合于描述高岭石及其改性

产物对镉离子的界面吸附过程。该模型估算, K-SH 对 Cd(II) 的最大吸附量(q_m)远高于原来的高岭石, 这说明巯基对 Cd(II) 具有良好的亲和力。因此, K-SH 可在土壤修复中阻隔镉离子向植被转移, 具有重要的实际应用前景。

References

- Avila L R, de Faria E H, Ciuffi K J, *et al.* 2010. New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 341(1): 186~193.
- Barrett E P, Joyner L G and Halenda P P. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. II. Comparison between nitrogen isotherm and mercury porosimeter methods [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1): 373~380.
- Bhattacharyya K G and Gupta S S. 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review[J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 140(2): 114~131.
- Carrado K A. 2000. Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterization, and materials applications[J]. *Applied Clay Science*, 17(1~2): 1~23.
- Celis R, Hermosin M C, Cornejo J. 2000. Heavy metal adsorption by functionalized clays.[J]. *Environmental Science & Technology*, 34(21): 4 593~4 599.
- Chen Hongjin, Xie Shao'ai and Zhang Wei. 2008. *Inorganic and Analytical Chemistry. The Second Edition*[M]. Beijing: Science Press, 537(in Chinese).
- Djomgoue P, Siewe M, Djoufac E, *et al.* 2012. Surface modification of Cameroonian magnetite rich clay with Eriochrome Black T. Application for adsorption of nickel in aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 258(19): 7 470~7 479.
- Drits V A, Besson G and Muller F. 1995. An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates[J]. *Clays & Clay Minerals*, 43(6): 718~731.
- Fonseca M G D and Airoidi C. 2000. New layered inorganic-organic nanocomposites containing n-propylmercapto copper phyllosilicates [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 10(6): 1 457~1 463.
- Frost R L, Kristof J, Horvath E, *et al.* 1999. Deintercalation of dimethylsulphoxide intercalated kaolinites—a DTA/TGA and Raman spectroscopic study[J]. *Thermochimica Acta*, 327(1~2): 155~166.
- Guimarães J L, Peralta-Zamora P and Wypych F. 1998. Covalent grafting of Phenylphosphonate Groups onto the interlamellar aluminol surface of kaolinite[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 206(1): 281~287.
- Han Y S and Yamanaka S. 1998. Preparation and adsorption properties of mesoporous pillared clays with silica sol[J]. *Journal of Porous Materials*, 5(2): 111~119.
- Huertas F J, Chou L and Wollast R. 1998. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. surface speciation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(3): 417~431.
- Ji Yang, Liu Qinfu, Zhang Hao, *et al.* 2015. Interlayer grafting of kaolinite with N-(β -aminoethyl)- γ -aminopropyl trimethoxy silane [J]. *Kuei Suan Jen Hsueh Pao/Journal of the Chinese Ceramic Society*, 43(8): 1 150~1 155(in Chinese with English abstract).
- Komusiński J and Stoch L. 1984. Dehydroxylation of kaolinite-group minerals: An ESR study[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 29(5): 1 033~1 040.
- Li G L, Zhao Z S, Liu J Y, *et al.* 2011. Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 192(1): 277~283.
- Liang X F, Xu Y M, Sun G H, *et al.* 2009. Preparation, characterization of thiol-functionalized silica and application for sorption of Pb^{2+} , and Cd^{2+} [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 349(1~3): 61~68.
- Liu Changling and Liu Qinfu. 2002. Advance on the relation of orders of kaolinite crystallization in coal series to the origin[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 17(2): 73~81(in Chinese with English abstract).
- Liu Hui, Zhu Xiaping, Han Mei, *et al.* 2013. Cd^{2+} Adsorption on thiol-modified montmorillonite and desorption by acid rain[J]. *Non-Metallic Mines*, 36(3): 69~72(in Chinese with English abstract).
- Liu P. 2007. Polymer modified clay minerals: A review[J]. *Applied Clay Science*, 38(1): 64~76.
- Lu Xiancai, Yin Lin, Zhao Lianze, *et al.* 2003. Surface characteristics of general phyllosilicate minerals[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 31(1): 60~65(in Chinese).
- Ma C. 1999. Cation exchange capacity of kaolinite[J]. *Clays & Clay Minerals*, 47(2): 174~180.
- Song K and Sandi G. 2001. Characterization of montmorillonite surfaces after modification by organosilane[J]. *Clays & Clay Minerals*, 49(2): 119~125.

- Tong Jinggui. 2012. The study of organosilane graft onto the interface of kaolinite[D]. Post-Doctorate Report, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS(in Chinese with English abstract).
- Tonle I K, Ngameni E, Njopwouo D, *et al.* 2003. Functionalization of natural smectite-type clays by grafting with organosilanes: physico-chemical characterization and application to mercury(II) uptake[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(21): 4951~4961.
- Tran L, Wu P X, Zhu Y, *et al.* 2015. Comparative study of Hg(II) adsorption by thiol- and hydroxyl-containing bifunctional montmorillonite and vermiculite[J]. *Applied Surface Science*, 356: 91~101.
- Turan P, Doğan M and Alkan M. 2007. Uptake of trivalent chromium ions from aqueous solutions using kaolinite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1~2): 56~63.
- Unuabonah E I, Olu-Owolabi B I, Okoro D, *et al.* 2009. Comparison of two-stage sorption design models for the removal of lead ions by polyvinyl-modified Kaolinite clay[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1~3): 215~221.
- van Oss C J and Giese R F. 2003. Surface modification of clays and related materials[J]. *Journal of Dispersion Science & Technology*, 24(3~4): 363~376.
- Xu Yufen, Wu Pingxiao and Dang Zhi. 2008. A study of heavy metal adsorption on montmorillonite/humic acid complexes [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(3): 221~226 (in Chinese with English abstract).
- Yan L G, Shan X Q, Wen B, *et al.* 2008. Adsorption of cadmium onto Al(III)-pillared acid-activated montmorillonite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1): 499~508.
- Yu X B, Wei C H, Ke L, *et al.* 2010. Development of organovermiculite-based adsorbent for removing anionic dye from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1~3): 499.
- Zhao X W, Zhang G, Jia Q, *et al.* 2011. Adsorption of Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), and Cd(II) from aqueous solution by poly(aryl ether ketone) containing pendant carboxyl groups (PEK-L): Equilibrium, kinetics, and thermodynamics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 171(1): 152~158.

附中文参考文献

- 陈虹锦, 谢少艾, 张卫. 2008. 无机与分析化学(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 537.
- 纪阳, 刘钦甫, 张浩, 等. 2015. N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷嫁接高岭石[J]. *硅酸盐学报*, 43(8): 1150~1155.
- 刘长龄, 刘钦甫. 2002. 高岭石矿物结晶有序化程度与成因关系研究新进展[J]. *地质找矿论丛*, 17(2): 73~81.
- 刘慧, 朱霞萍, 韩梅, 等. 2013. 巯基改性蒙脱石对 Cd^{2+} 的吸附及酸雨解吸[J]. *非金属矿*, 36(3): 69~72.
- 陆现彩, 尹琳, 赵连泽, 等. 2003. 常见层状硅酸盐矿物的表面特征[J]. *硅酸盐学报*, 31(1): 60~65.
- 佟景贵. 2012. 高岭土层间有机硅烷嫁接研究[D]. 中国科学院广州地球化学研究所博士后出站报告.
- 徐玉芬, 吴平霄, 党志. 2008. 蒙脱石/胡敏酸复合体对重金属离子吸附实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(3): 221~226.