

不同层间堆垛密度的 HDTMA⁺ 柱撑蒙脱石 对对硝基苯酚的吸附实验研究

周 琴^{1,2}, 何宏平¹, 袁 鹏¹

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘 要: 本文以阳离子表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵, HDTMAB) 为柱撑剂, 在不同浓度条件下(0.5~2.5 CEC) 制备了层间季铵盐离子呈单层平卧、双层平卧和倾斜双层排列的 HDTMA⁺ 柱撑蒙脱石, 并研究了具有不同层间结构的 HDTMA⁺ 柱撑蒙脱石对对硝基苯酚的吸附能力以及溶液 pH 值、温度、对硝基苯酚初始浓度等因素对 HDTMA⁺ 柱撑蒙脱石吸附性能的影响。实验结果表明, HDTMA⁺ 柱撑蒙脱石对对硝基苯酚的吸附能力随着介质溶液 pH 值的升高而升高, 这主要受对硝基苯酚在不同 pH 条件下的离子化程度影响; HDTMA⁺ 柱撑蒙脱石对对硝基苯酚的吸附能力随着介质溶液温度的升高而降低, 说明吸附反应是一个放热过程。同时, 从单层平卧→双层平卧→倾斜双层, HDTMA⁺ 柱撑蒙脱石对对硝基苯酚的吸附能力明显提高。钠基蒙脱石和低堆垛密度(单层平卧、双层平卧)的 HDTMA⁺ 柱撑蒙脱石对对硝基苯酚的吸附等温线呈 S 型, 而高堆垛密度(倾斜双层)的 HDTMA⁺ 柱撑蒙脱石对对硝基苯酚的吸附等温线呈 Linear 型, 表明前者以表面吸附为主, 后者以分配作用为主。

关键词: HDTMA⁺ 柱撑蒙脱石; 层间堆垛密度; 对硝基苯酚; 吸附

中图分类号: P579; X703; P578.967

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0568-05

The sorption of p-nitrophenol from aqueous solutions on the HDTMA⁺ pillared montmorillonites with different interlayer packing densities

ZHOU Qin^{1,2}, HE Hong-ping¹ and YUAN Peng¹

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: HDTMA⁺ pillared montmorillonites with surfactant arrangements of lateral_monolayer, lateral_bilayer and paraffin_bilayer, respectively, were prepared at different concentrations (0.5~2.5 CEC) of hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMAB). The sorption properties of the resultant organoclays were tested using p-nitrophenol as a model pollutant. The sorption efficiency of the organoclays increases with the increase of the solution pH, depending on the ionization extent of p-nitrophenol, whereas the sorption efficiency decreases with the increase of solution temperature, suggesting that the sorption reaction is exothermic. Generally, the sorption efficiency of organoclays increases with the increase of the surfactant packing density within montmorillonite interlayer, i. e., in the order of lateral_monolayer, lateral_bilayer and paraffin_bilayer. The isotherms for Na_montmorillonite, organoclays with lateral_monolayer and lateral_bilayer arrangements display S_type, implying that p-nitrophenol is mainly adsorbed on clay surfaces. For organoclays with paraffin_bilayer arrangement of the confined surfactants, their isotherms belong to Linear_type, demonstrating that p-nitrophenol enters the clay interlayer.

Key words: HDTMA⁺ pillared montmorillonites; interlayer packing density; p-nitrophenol; sorption

对硝基苯酚被广泛用在农业、颜料(染料)、制药等方面, 酚类为主要有机污染物之一(Cawley, 1980)。有机柱撑蒙脱石也用作皮革的杀真菌剂。美国国家环保局很早就将对硝基苯酚是指有机分子(离子)通过离子交换方式或直接进入蒙脱石

收稿日期: 2005-04-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40372029); 广东省自然科学基金资助项目(030471)

作者简介: 周 琴(1979-), 女, 汉族, 硕士研究生, 环境科学专业, E-mail: zhouqin@gig.ac.cn。

矿物层间并使其层间域微环境改变的一类复合材料。经有机柱撑改性后的蒙脱石由原来的亲水疏油性转变为疏水亲油性,能更好地去除水中的有机污染物,因此,被广泛用作污水处理吸附剂(Stockmeyer, 1991)。近年来,用有机膨润土吸附处理水中含酚类废水(Lawrence *et al.*, 1998; Zhu and Chen, 2000; Zhu *et al.*, 2000; Banat *et al.*, 2000; Al_Asheh *et al.*, 2003)、酸性染料(Wang *et al.*, 2004)、除草剂(Cruz *et al.*, 2004)等已有很多报导,其中对水中苯酚(Banat *et al.*, 2000; Al_Asheh *et al.*, 2003; Lawrence *et al.*, 1998; Zhu *et al.*, 2000)的吸附研究相对比较成熟,而对对硝基苯酚的吸附研究相对较少(Zhu and Chen, 2000; Zhu *et al.*, 2000)。曾有学者用活性炭吸附处理对硝基苯酚(Haydar *et al.*, 2003),但活性炭的成本较高,所以用相对廉价的蒙脱石改性后吸附处理对硝基苯酚就倍受青睐。

本文旨在研究HDTMA⁺柱撑蒙脱石的层间堆垛密度、介质pH值、反应温度等因素对HDTMA⁺柱撑蒙脱石吸附性能的影响,为有机粘土在污染治理与环境修复中的应用提供实验基础。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验用蒙脱石为河北钙基蒙脱石(Ca_Mont),其阳离子交换容量(CEC)为90.8 meq/100 g;阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB)、对硝基苯酚(p-nitrophenol)均为分析纯。

1.2 有机柱撑蒙脱石的制备与X射线衍射分析

取一定量的Ca_Mont,按其质量的8%加入无水碳酸钠,用JSF_400搅拌砂磨机搅拌3 h,然后在反应悬浊液中加入数滴稀盐酸溶液,以除去CO₃²⁻。将该悬浊液用TL_5.0台式离心机以3 500 r/min离心7 min,以去离子水洗涂至近中性;用DZF_6020型真空智能干燥箱在105℃条件下烘干,研磨过200目筛待用,该产物记为Na_Mont。

将2.5 g Na_Mont加入300 mL去离子水中,再加入相当于CEC不同倍数的柱撑剂HDTMAB,80℃恒温水浴条件下搅拌9 h,产物以去离子水洗至无Br⁻(以Ag⁺检验),60℃下烘干,研磨过200目筛后密封保存待用。将相当于蒙脱石阳离子交换容量0.5倍的HDTMAB柱撑的蒙脱石记为0.5CEC_Mont,其余各产物依次记为0.7CEC_Mont、2.0CEC_Mont、2.5CEC_Mont。

X射线衍射(XRD)分析采用日本理学Rigaku D/max_120型X射线衍射仪,Cu靶,管电压40 kV,管电流30 mA,扫描范围1.5~20°,扫描速度5°(2θ)/min。

1.3 实验方法

1.3.1 pH值的影响

在一系列50 mL磨口锥形瓶中,将0.5CEC_Mont(0.1 g)分别加入15 mL 30 mg/L的对硝基苯酚溶液中,分别调节pH

值至2~12;用SHZ_88台式水浴恒温振荡器(25℃、200 r/min)恒温振荡至吸附平衡(3 h),离心、过滤,取上清液测定对硝基苯酚的浓度,并根据式(1)计算HDTMA⁺柱撑蒙脱石对对硝基苯酚的吸附量:

$$Q = (C_0 - C_1) V / m \quad (1)$$

其中,Q为HDTMA⁺柱撑蒙脱石对对硝基苯酚的吸附量,C₀为对硝基苯酚起始浓度,C₁为对硝基苯酚平衡浓度,V为对硝基苯酚溶液的体积,m为HDTMA⁺柱撑蒙脱石的质量。吸附过程中,对硝基苯酚的挥发、光解、微生物降解等均可忽略不计(Zhu and Chen, 2000)。

1.3.2 吸附反应温度的影响

在一系列50 mL磨口锥形瓶中,将2.0CEC_Mont(0.1 g)分别加入15 mL不同初始浓度(5~60 mg/L)的对硝基苯酚溶液中,调节pH值至8,用SHZ_88台式水浴恒温振荡器,分别在25、35、45℃条件下恒温振荡至吸附平衡(200 r/min、3 h),离心、过滤,取上清液测定对硝基苯酚的浓度,利用式(1)计算吸附量。

1.3.3 对硝基苯酚初始浓度的影响

在一系列50 mL磨口锥形瓶中,将0.5CEC_Mont(0.1 g)分别加入15 mL不同初始浓度(5~60 mg/L)的对硝基苯酚溶液中,调节pH值至8,用SHZ_88台式水浴恒温振荡器,在25℃、200 r/min条件下恒温振荡,隔一定时间测定上清液中的对硝基苯酚浓度,利用式(1)计算吸附量。

1.4 对硝基苯酚的测定方法

采用岛津UV_260型紫外分光光度计测定对硝基苯酚的浓度,其特征吸收波长为317 nm,检测限为0.05 mg/L。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图1为HDTMA⁺柱撑蒙脱石的X射线衍射图。如图1所示,随着制备柱撑蒙脱石所用HDTMAB柱撑液浓度的升高,柱撑蒙脱石的d(001)明显增大,即1.24 nm(Na_Mont)→1.48 nm(0.5CEC_Mont)→1.78 nm(0.7CEC_Mont)→3.61 nm(2.0CEC_Mont)→3.84 nm(2.5CEC_Mont);蒙脱石的层间距明显增大,说明HDTMA⁺已进入了蒙脱石的层间(Zhu *et al.*, 2003; 朱建喜等, 2003)。根据柱撑蒙脱石的d(001)值和蒙脱石的结构单元层厚度(0.96 nm),可求得柱撑蒙脱石的层间距。本实验所制备的HDTMA⁺柱撑蒙脱石的层间距为:0.52 nm(0.5CEC_Mont)→0.82 nm(0.7CEC_Mont)→2.65 nm(2.0CEC_Mont)→2.88 nm(2.5CEC_Mont)。

HDTMA⁺可看成是由3个甲基和1个十六烷基分别取代NH₄⁺上的4个氢而形成的季铵离子,理想的直链三甲烷基季铵离子外形类似一个大头针的形状,阳离子端略大。Zhu等(2003)利用van der Waals半径数据,加上共价半径和键角数据,对HDTMA⁺的链长、高度等进行了计算,结果表明,HDTMA⁺的链长约为2.50 nm,当HDTMA⁺平卧时,阳

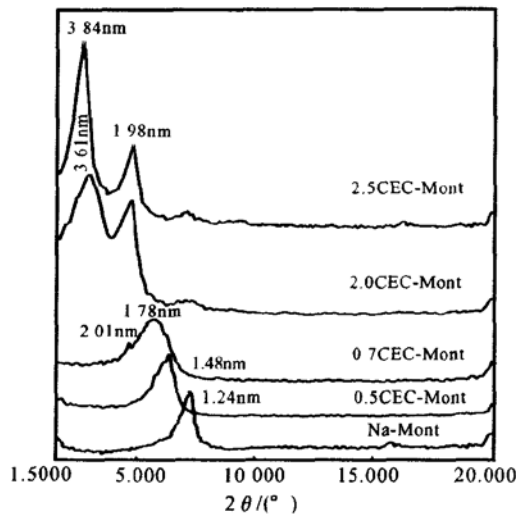


图1 Na₂Mont 和 HDTMA⁺ 柱撑蒙脱石的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of Na₂Mont and HDTMA⁺ pillared montmorillonites

离子端的高度约为 0.51 nm, 烷基链高度约为 0.46 nm。所以单层平卧的 HDTMA⁺ 的总体高度为 0.51 nm, 再加上 2:1 型层状硅酸盐 TOT 厚度(0.96 nm), 所形成的单层平卧相的 *d*(001) 为 1.47 nm 左右。这与 0.5CEC_Mont 样品的 *d*(001) 值一致, 说明在 0.5CEC_Mont 中, 有机离子在层间是以单层平卧相存在的。同样的方法, 可以推算出在 0.7CEC_Mont 中, 层间 HDTMA⁺ 以双层平卧相为主, 在 2.0CEC_Mont 和 2.5CEC_Mont 样品中, 层间 HDTMA⁺ 以倾斜双层相为主 (Zhu *et al.*, 2003; 朱建喜等, 2003)。在 2.0CEC_Mont 和 2.5CEC_Mont 样品的 XRD 图中, 1.98 nm 衍射峰的出现说明在反应产物中混存有 HDTMA⁺ 的假三层排列方式 (Zhu *et al.*, 2003; 朱建喜等, 2003)。

2.2 pH 值与温度对吸附作用的影响

用 0.5CEC_Mont 吸附处理初始浓度为 30 mg/L 的对硝基苯酚溶液, 温度为 25 °C, pH 值的范围为 2~12, 吸附实验结果如图 2 所示。实验表明, pH=2 时去除率为 33.73%, 当 pH=4 时, 去除率升至 78.3%, 当 pH=12 时, 可达 85.43%, 表明随着介质 pH 值的增大, 去除率呈上升趋势。可见, 介质 pH 值对水中对硝基苯酚的去除率有很大的影响。这可能主要受不同 pH 值条件下对硝基苯酚离子化程度的影响。不同 pH 值条件下, 对硝基苯酚的离子化程度可从公式 $\varphi_{\text{ions}} = 1/[1 + 10^{(\text{pKa} - \text{pH})}]$ 获得 (Banat *et al.*, 2000), 式中 φ_{ions} 表示离子化程度, pKa 为对硝基苯酚的离解常数 (pKa = 7.16), pH 代表反应介质的 pH 值。结果显示, pH 值为 2.4、6.8、10 和 12 条件下对硝基苯酚的离子化程度分别为 6.918×10^{-6} 、 6.914×10^{-4} 、 6.47×10^{-2} 、0.847、0.998 6 和 0.999 986。显然, 当 pH 增大时, φ_{ions} 也显著增大。

在高 pH 值条件下对硝基苯酚可能以 O=C1C=CC(=O)N1[N+](=O)[O-]

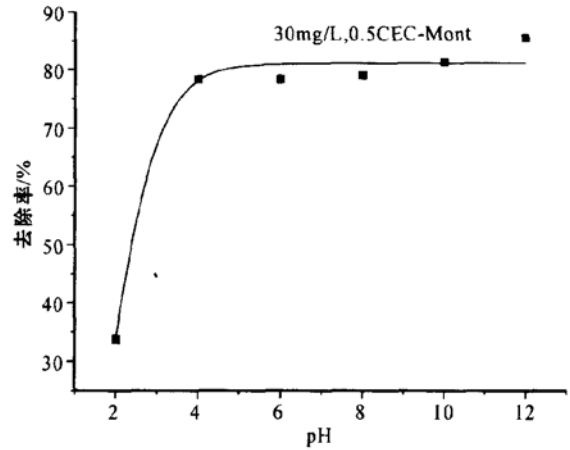


图2 pH 值与对硝基苯酚去除率的关系
Fig. 2 Relationship between pH values and p_{-nitrophenol} removal rate

阴离子的形式存在 (朱利中等, 1995)。已有的研究表明 (Klapyta *et al.*, 2001; He *et al.*, 2005), 季铵盐与粘土矿物间的作用主要是 HDTMA⁺ 与粘土矿物层间金属阳离子间的交换反应。因此, 随着粘土矿物层间阳离子密度 (包括 HDTMA⁺ 和残留的层间金属阳离子) 的增大, 层间阳离子对对硝基苯酚阴离子的静电引力也会随之增强, 从而提高了对硝基苯酚的去除率。

本文还研究了反应温度对溶液中对硝基苯酚去除率的影响。图 3 为 pH=8 时 2.0CEC_Mont 在 25、35、45 °C 温度条件下对溶液中对硝基苯酚的去除率曲线。由图 3 可知, 随着温度的升高, HDTMA⁺ 柱撑蒙脱石对对硝基苯酚的去除率明显下降, 说明该吸附反应是个放热过程。这与 Al-Asheh 等 (2003) 研究改性膨润土吸附苯酚过程的结论是一致的。

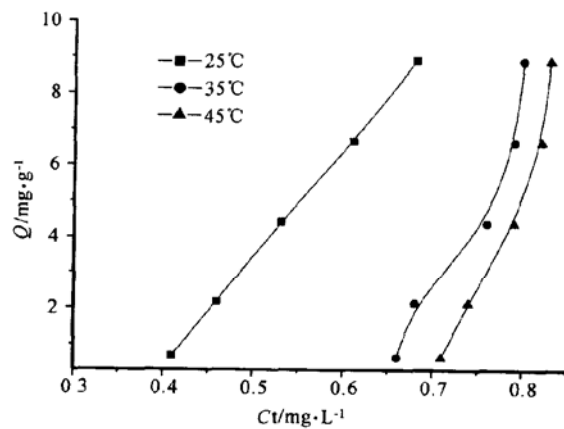


图3 温度对对硝基苯酚吸附量的影响
Fig. 3 Effect of reaction temperature on p_{-nitrophenol} uptake

2.3 初始浓度对吸附作用的影响

在 pH 值为 8、水浴振荡温度为 25℃ 条件下, 0.5CEC_Mont 对不同初始浓度对硝基苯酚的吸附反应时间和吸附量的关系如图 4。结果表明 15 min 后均可达到吸附平衡, 为了确保反应的充分平衡, 选择反应时间为 1 h。随着对硝基苯酚初始浓度的增大, 吸附量也随之增大(图 4)。

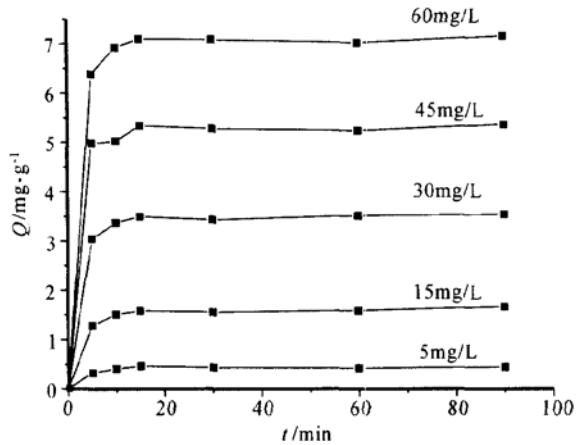


图 4 不同初始浓度条件下对硝基苯酚吸附量与吸附反应时间的关系

Fig. 4 Relationships between p_nitrophenol uptake and reaction time with different initial concentrations of p_nitrophenol (pH= 8, T= 25℃)

Al_Asheh 等(2003) 研究改性膨润土对苯酚的吸附时发现, 吸附过程可分为 3 个阶段: 苯酚的快速吸附(层间或表面) → 由于粒子内扩散, 吸附速度减慢 → 吸附平衡。本实验的吸附量和反应时间的关系曲线与之类似, 所以可以认为该实验的吸附过程也分为 3 个阶段: 对硝基苯酚的快速吸附(层间或表面) → 由于粒子内扩散, 吸附速度减慢 → 吸附平衡。Weber 和 Morris(1963) 认为, 作 $t^{1/2}$ -吸附量图, 如果是一条直线, 则吸附过程中包含粒子内扩散; 如果该直线通过原点, 则粒子内扩散是吸附速率的控制因素。由图 5(0.5CEC_Mont, pH=8, 温度 25℃) 看出各条线都近似于直线, 但各直线都不过原点, 说明吸附过程中有粒子内的扩散运动, 但该扩散运动不是控制反应速率的主要因素。

2.4 吸附等温线及吸附机理

图 6 为在 pH=8、25℃ 条件下, Na_Mont、0.5CEC_Mont、0.7CEC_Mont、2.0CEC_Mont、2.5CEC_Mont 对对硝基苯酚的吸附等温线。结果表明, HDTMA⁺ 柱撑蒙脱石对对硝基苯酚的吸附能力明显高于 Na_Mont, 且随着层间堆垛密度的增加, 吸附量增大。同时, 吸附等温线类型也发生了变化, 由低堆垛密度下的 S 型变成了高堆垛密度下的 Linear 型, 说明吸附机理也随之发生了变化。S 型吸附等温线是常见的物理吸附等温线, 此时以表面吸附为主; Linear 型等温线说明此时吸附主要以分配作用为主。粘土矿物的结构层通常带有电荷, 分为

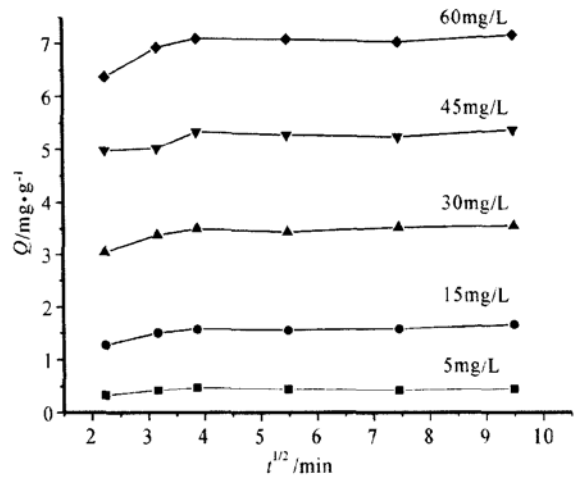


图 5 不同初始浓度条件下对硝基苯酚吸附量与吸附反应时间方根的关系

Fig. 5 Relationships between p_nitrophenol uptake and square root of reaction time with different initial concentrations of p_nitrophenol

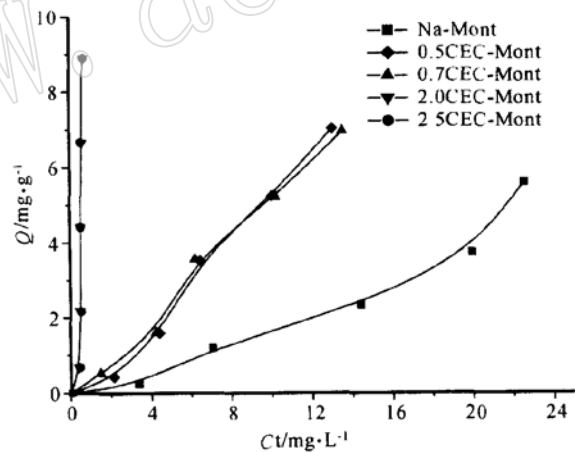


图 6 Na_Mont 和 HDTMA⁺ 柱撑蒙脱石对对硝基苯酚的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms of p_nitrophenol on the Na_Mont and HDTMA⁺-pillared montmorillonites

永久性电荷和表面电荷(何宏平, 2001); 蒙脱石带有永久性负电荷, 主要分布在蒙脱石晶层的层面上, 所以在用十六烷基三甲基溴化铵柱撑蒙脱石时, 除部分 HDTMA⁺ 与层间阳离子交换外, 也有部分 HDTMA⁺ 被吸附在蒙脱石的表面。Xu 和 Boyd(1995a, 1995b) 也指出, 当 HDTMAB 与蒙脱石作用时, HDTMA⁺ 开始是通过层间离子交换进入到层间, 形成大量的粘土聚集体; 随着柱撑 HDTMAB 量的加大, HDTMA⁺ 又通过离子交换和疏水键力被吸附到聚集体的外表面上, 其亲水基一端产生正电荷, 最终导致粘土分散开来。所以当用该有机柱撑蒙脱石吸附对硝基苯酚时, 对硝基苯酚除被吸附

到层间外,还有部分被吸附在表面。随着进入蒙脱石层间的HDTMA⁺量的增加,HDTMA⁺在层间的排列方式也发生了变化,由单层平卧→双层平卧→倾斜双层,这种排列方式的变化会形成更多的中孔结构(Wang *et al.*, 2004),为对硝基苯酚在柱撑蒙脱石层间的赋存提供了更多空间,所以吸附量随之增加。同时,随着层间HDTMA⁺量的加大,HDTMA⁺在层间形成胶束,该胶束内部皆为碳氢链所组成的亲油基团,能“溶解”有机物。对硝基苯酚吸附在层间的HDTMA⁺上或者说对硝基苯酚“溶解”在HDTMA⁺胶束中即为一般意义上的“分配作用”。所以在低堆积密度下呈S型,以表面吸附为主;在高堆积密度下呈Linear型,以分配作用为主。该结果与Zhu和Chen(2000)得出的表面吸附是非线性的、分配作用是线性的结论相符。

3 结论

本文在不同表面活性剂溶液浓度条件下制备了一系列不同层间堆积密度的HDTMA⁺柱撑蒙脱石,并由X射线衍射结果推算出HDTMA⁺在柱撑蒙脱石层间的排列方式为:单层平卧→双层平卧→倾斜双层。

温度及溶液pH值对吸附性能影响的实验研究表明,去除率与溶液pH值呈正相关,而与反应温度呈负相关;前者主要受对硝基苯酚的离子化程度影响,而后者则反映了该吸附反应是一个放热过程。HDTMA⁺柱撑蒙脱石吸附处理水中对硝基苯酚的能力比钠基蒙脱石强,且随HDTMA⁺层间堆积密度的增加,去除率增大。HDTMA⁺柱撑蒙脱石对对硝基苯酚的吸附等温线在低堆积密度条件下为S型,主要以表面吸附为主;在高堆积密度条件下为Linear型,以分配作用为主。吸附反应动力学研究表明,吸附反应过程中包含粒子内扩散运动,但该运动不是控制吸附反应速率的主要因素。

References

- Al_Asheh S, Banat F and Abu_Aitah L. 2003. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites[J]. Separation and Purification Technology, 33: 1~ 10.
- Banat F A, Al_Bashir B, Al_Asheh S, *et al.* 2000. Adsorption of phenol by bentonite[J]. Environmental Pollution, 107: 391~ 398.
- Cawley W. 1980. Treatability Manual. vol. I. Treatability Data[Z]. USEPA 600_8_80042_a.
- Cruz Guzman M, Celis R, Hermosin M C, *et al.* 2004. Adsorption of the herbicide simazine by montmorillonite modified with natural organic cations[J]. Environ. Sci. Technol., 38: 180~ 186.
- Haydar S, Ferro Garcia M A, Rivera Utrilla J, *et al.* 2003. Adsorption of p_nitrophenol on an activated carbon with different oxidations[J]. Carbon., 41: 387~ 395.
- He H P, Ding Z, Zhu J X, *et al.* 2005. Thermal characterization of surfactant_modified montmorillonites[J]. Clays and Clay Minerals, 53: 286~ 292.
- He Hongping. 2001. Interaction of Clay Minerals and Heavy Metals [M]. Beijing: Petroleum Industry Publishing House, 2~ 3 (in Chinese with English abstract).
- Klapyta Z, Fujita T and Iyi N. 2001. Adsorption of dodecyl_ and octadecyltrimethylammonium ions on a smectite and synthetic micas[J]. Applied Clay Science, 19: 5~ 10.
- Lawrence M A M, Kukkadapu R K and Boyd S A. 1998. Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium_ and tetramethylphosphonium_ exchanged montmorillonite [J]. Applied Clay Science, 13: 13~ 20.
- Stockmeyer M R. 1991. Adsorption of organic compounds on organophilic bentonites[J]. Applied Clay Science, 6: 39~ 57.
- Wang C C, Juang L C, Lee C K, *et al.* 2004. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 280: 27~ 35.
- Weber W J and Morris J C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution[J]. J. Sanitary Eng. Div. ASCE, 89: 31~ 59.
- Xu S H and Boyd S A. 1995a. Cationic surfactant sorption to a vermiculitic subsoil via hydrophobic bonding[J]. Environ. Sci. Technol., 29: 312~ 320.
- Xu S H and Boyd S A. 1995b. Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates[J]. Langmuir, 11: 2508~ 2514.
- Zhu J X, He H P, Guo J G, *et al.* 2003. Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA⁺ pillared montmorillonites[J]. Chinese Science Bulletin, 48: 368~ 372.
- Zhu Jianxi, He Hongping, Guo Jiugao, *et al.* 2003. Study on the relationship between the arrangement models of organic cation in HDTMA⁺_montmorillonite and its theoretic sizes[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 23: 1~ 4 (in Chinese with English abstract).
- Zhu L Z and Chen B L. 2000. Sorption behavior of p_nitrophenol on the interface between anion_cation organobentonite and water[J]. Environ. Sci. Technol., 34: 2997~ 3002.
- Zhu L Z, Chen B L and Shen X Y. 2000. Sorption of phenol, p_nitrophenol and aniline to dual_cation organobentonites from water[J]. Environ. Sci. Technol., 34: 468~ 475.
- Zhu Lizhong, Hu Jianzhong, Shen Xiaoqiang, *et al.* 1995. Organobentonites as adsorbents for p_nitrophenol and its application in water treatment[J]. Journal of Environmental Sciences, 15: 316~ 321 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 何宏平. 2001. 粘土矿物与金属离子作用研究[M]. 北京: 石油工业出版社, 2~ 3.
- 朱建喜, 何宏平, 郭九皋, 等. 2003. HDTMA⁺柱撑离子空间几何尺寸与柱撑蒙脱石层间排列方式的研究[J]. 矿物岩石, 23: 1~ 4.
- 朱利中, 胡建中, 沈小强, 等. 1995. 有机膨润土吸附对硝基苯酚的性能及其在水处理中的应用初探[J]. 环境科学学报, 15: 316~ 321.