

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.05.012

# 伊利石和钠蒙脱石对溴化乙锭的吸附机理研究

周敬彪<sup>1</sup>, 王文东<sup>2</sup>, 张博翔<sup>2</sup>, 陈志文<sup>2</sup>

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 西安交通大学 人居环境与建筑工程学院, 陕西 西安 710049)

**摘要:** 黏土矿物由于其独特的阳离子交换能力而表现出良好的吸附性能,在废水处理中有着广泛应用。溴化乙锭作为分子实验室中常用的核酸染料,其强烈的诱变性会对人体造成不可逆的伤害。利用 2:1 型伊利石和 2:1 型钠蒙脱石两种不同性质的黏土吸附溴化乙锭,探究吸附行为及吸附机理。结果表明,伊利石和钠蒙脱石吸附溴化乙锭过程均符合 Langmuir 等温吸附模型和伪二级动力学方程,二者对溴化乙锭的吸附容量受控于阳离子交换能力,分别为 0.10 mmol/g 和 1.09 mmol/g。进一步发现,溴化乙锭在伊利石上的吸附主要发生在材料外表面,受  $H^+$  和  $Na^+$  对吸附点位竞争的影响较为显著;其在钠蒙脱石上的吸附则主要发生在层间,受环境 pH 值和离子竞争的影响较小,表明其与钠蒙脱石的亲和力高。因此,不同结构黏土矿物表现出不同的吸附行为。

**关键词:** 溴化乙锭; 伊利石; 钠蒙脱石; 阳离子交换; 层间吸附

**中图分类号:** HQ52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)05-0079-07

## Adsorption Mechanism of Illite and Sodium Montmorillonite on Ethidium Bromide

ZHOU Jing-biao<sup>1</sup>, WANG Wen-dong<sup>2</sup>, ZHANG Bo-xiang<sup>2</sup>, CHEN Zhi-wen<sup>2</sup>

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Clay minerals exhibit good adsorption properties due to their unique cation exchange capacity and are widely used in wastewater treatment. Ethidium bromide is a commonly used nucleic acid dye in molecular laboratories, and its strong mutagenicity can cause irreversible damage to the human body. Ethidium bromide was adsorbed by two different types of clays, which were 2:1 type illite and 2:1 type sodium montmorillonite, and the adsorption behavior and adsorption mechanism were explored. The adsorption process of illite and sodium montmorillonite on ethidium bromide was consistent with Langmuir isothermal adsorption model and pseudo-second-order kinetic equation, and their adsorption capacities were controlled by cation exchange capacity, which were 0.10 mmol/g and 1.09 mmol/g, respectively. It was further found that the adsorption of ethidium bromide on illite mainly occurred on the outer surface of the material, and the influence of  $H^+$  and  $Na^+$  on the adsorption site competition was significant. The adsorption of ethidium bromide on sodium montmorillonite occurred mainly in the interlayer spacing and was less affected by environmental pH and ionic competition, indicating that it had

a high affinity with ethidium bromide. Therefore, clay minerals with different structures exhibited different adsorption behaviors.

**Key words:** ethidium bromide; illite; sodium montmorillonite; cation exchange; interlayer adsorption

溴化乙锭(EtBr)是一种核酸染料,能在琼脂糖凝胶电泳中对核酸进行染色,且具有快速、简单和灵敏度高的特点,因此在分子和化学实验室有着广泛应用。溴化乙锭的独特三环平面基团结构使其很容易嵌入到DNA堆积碱基间,导致DNA碱基对错配以及DNA螺旋延长、加强和退绕,这使得溴化乙锭具有强烈诱变性和高致癌性<sup>[1]</sup>,对实验者以及周围环境具有较大危害。溴化乙锭溶液应被稀释至0.5 mg/L并经过处理后方可弃置,接触过的物品也应集中收集定期焚烧,但大量溴化乙锭溶液在实验室使用后不经任何处理就直接排入城市污水管道,其在生活污水厂中无法被生物法有效去除<sup>[2]</sup>,排出后造成水资源和土壤资源污染。在水或土壤中的溴化乙锭会被动植物摄取,并随着食物链进入人体内,具有很大的潜在危害,因此需要对含溴化乙锭的废水进行规范化处理。

由于溴化乙锭具有抗生物降解性,生物法不能有效去除,目前主要采用化学降解<sup>[3]</sup>、电化学降解<sup>[2]</sup>、吸附<sup>[2]</sup>、光催化降解<sup>[4]</sup>和焚烧等去除。有研究证明,吸附可将溶液中的溴化乙锭进行有效去除<sup>[3,5]</sup>。目前已经有活性炭、单壁碳纳米管<sup>[5]</sup>、CuO纳米颗粒<sup>[6]</sup>和聚合物树脂<sup>[7]</sup>等人工合成材料吸附溴化乙锭的报道,均取得了较高的去除率。然而,活性炭和纳米材料价格昂贵,且需进行再生以降低成本。沸石<sup>[8]</sup>等天然材料虽价格较低廉,但其吸附性能不是很理想,因此需开发低成本、高效、快速的吸附材料。黏土矿物在自然界储量丰富,且被用于处理各种废水<sup>[9-11]</sup>。膨胀型黏土钠蒙脱石拥有很强的离子交换能力,被广泛用于吸附难降解物质<sup>[12]</sup>。伊利石作为非膨胀型黏土,也被用于吸附重金属离子和苯系有机物<sup>[13]</sup>。本研究利用这两种不同性质的黏土矿物,探讨它们对溴化乙锭的吸附行为和吸附机理,旨在为溴化乙锭的去除提供技术参数,对环境治理做出一定贡献。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

实验所用溴化乙锭购自美国sigma公司,化学

式为 $C_{21}H_{20}N_3Br$ ,相对分子质量为394.3,水溶液为红色,在室温下的溶解度为10 mg/mL, pKa 值为0.8、2.0<sup>[14]</sup>,避光条件下可保存两年。采用2:1型伊利石和2:1型钠蒙脱石,伊利石的阳离子交换能力为140 meq/kg、比表面积为 $51 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[15]</sup>,钠蒙脱石的阳离子交换能力为 $(850 \pm 3) \text{ meq/kg}$ 、比表面积为 $(31.82 \pm 0.22) \text{ m}^2/\text{g}$ 。

### 1.2 实验方法

将0.1 g黏土矿物和20 mL溴化乙锭溶液放置于50 mL离心管内形成混合液,将混合液放置在SHZ-82恒温振荡器中振荡24 h(动力学吸附除外),振荡完成后将混合液于CENCE/湘仪H1850离心机中经7 500 r/min离心10 min后,取上清液通过0.22  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤,使用HACH DR5000紫外可见分光光度计在480 nm波长<sup>[16]</sup>下检测溴化乙锭浓度,所有实验均设置两组平行样。

除等温吸附曲线研究外,其他实验中溴化乙锭的初始浓度分别为2 mmol/L和6 mmol/L。在等温吸附曲线研究中,将伊利石吸附的溴化乙锭初始浓度分别设置为0、0.25、0.5、1、2、3、4、5 mmol/L,将钠蒙脱石吸附的溴化乙锭初始浓度分别设置为0、1、2、4、6、8、10、12 mmol/L。在动力学研究中,伊利石和钠蒙脱石的吸附时间皆设置为0.25、0.5、1、2、4、8、16、24 h。

在本实验中,当考察温度效应时,设置反应温度分别为298、313和328 K;当考察pH值效应时,将pH值设置为2~11,梯度为1,每6 h微调1次,以维持pH值的稳定;当考察离子强度效应时,分别使用NaCl和 $\text{CaCl}_2$ 作为伊利石和钠蒙脱石的离子强度调节剂,将反应溶液的离子强度分别设置为0.001、0.01、0.1和1 mol/L。

等温吸附研究中离心后的上清液通过热电阴离子色谱仪检测阳离子浓度,同时制作XRD薄片,利用D8 ADVANCE A25型号X射线衍射仪观察吸附前后黏土矿物层间距的变化,X射线衍射仪设定扫描速度为 $1^\circ/\text{min}$ ,对伊利石的扫描角度为 $2^\circ \sim 20^\circ$ ,钠蒙脱石的扫描角度为 $2^\circ \sim 30^\circ$ 。

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 等温吸附曲线模型

利用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型,对 pH 值为 7~8 的伊利石和钠蒙脱石吸附不同浓度溴化乙锭的数据进行拟合。Langmuir 吸附模型表达式为:

$$S = \frac{K_L S_m C_L}{1 + K_L C_L} \quad (1)$$

式中: $S$  为平衡时黏土矿物对溴化乙锭的吸附量,mmol/g; $K_L$  为吸附平衡常数,用来表征吸附强度; $S_m$  为吸附容量,用来表征吸附剂的吸附容量,mmol/g; $C_L$  为吸附平衡后吸附质的浓度,mmol/L。

式(1)可以用线性方程表示为:

$$\frac{C_L}{S} = \frac{1}{K_L S_m} + \frac{C_L}{S_m} \quad (2)$$

Freundlich 吸附模型表达式为:

$$C_s = K_F C_L^{1/n} \quad (3)$$

式中: $C_s$  为吸附平衡后黏土矿物的吸附量,mmol/g; $K_F$  为吸附平衡常数。

式(3)可以用线性方程表示为:

$$\ln C_s = \ln K_F + (1/n) \ln C_L \quad (4)$$

通过线性回归可确定两个模型的参数值。

#### 1.3.2 动力学方程

根据黏土矿物的结构特点,选取伪二级动力学方程和 Elovich 方程对伊利石和钠蒙脱石吸附溴化乙锭的数据进行拟合。

伪二级动力学方程表达式为:

$$q_t = \frac{k q_e^2 t}{1 + k q_e t} \quad (5)$$

式中: $k$  为吸附速率常数,g/(mmol·h); $q_e$  为平衡时溴化乙锭的吸附量,mmol/g; $q_t$  为  $t$  时黏土矿物对溴化乙锭的吸附量,mmol/g。

上式可用线性方程表示为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

式中: $k q_e^2$  为初始吸附速率,mmol/(g·h)。

Elovich 方程可表达为:

$$dq_t/dt = a \exp(-b q_t) \quad (7)$$

对上式积分, $t_0$  时  $q = 0$ ;  $t$  时  $q = q_t$ , 因此:

$$q_t = (1/b) \ln(1 + a b t) \quad (8)$$

上式可用线性方程表示为:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t + t_0) \quad (9)$$

通过线性回归可确定动力学方程的参数值。

#### 1.3.3 热力学方程

热力学值和溴化乙锭吸附量的关系为:

$$\ln K_d = \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

式中: $K_d$  为吸附热力学常数; $T$  为热力学温度,K; $R$  为气体常数,8.314 J/(mol·K); $\Delta S$  为熵值的变化,kJ/(mol·K); $\Delta H$  为焓值的变化,kJ/mol。

通过分析吸附数据可计算出吸附过程的热力学值,吸附自由能  $\Delta G$  和热力学值的关系为:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

#### 1.3.4 布拉格公式

利用 XRD 对吸附前后的黏土矿物进行分析,可利用首峰位置通过布拉格公式计算出黏土矿物的层间距,布拉格公式可表达为:

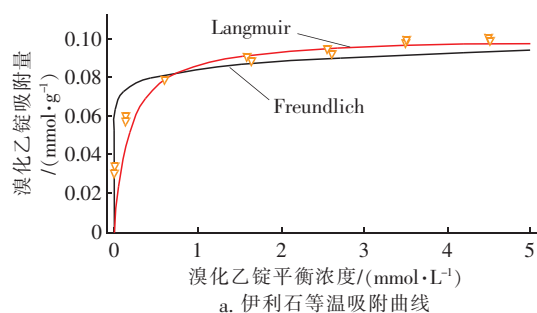
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (12)$$

式中: $d$  为层间距,nm; $\theta$  为 X 射线与相应晶面的夹角,(°); $n$  为衍射级数; $\lambda$  为 X 射线波长,nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 等温吸附曲线

在两种黏土矿物对溴化乙锭的吸附中,伊利石对浓度为 0.25 mmol/L 的溴化乙锭的去除率接近 100%,而钠蒙脱石可对低于 2 mmol/L 的溴化乙锭进行完全去除,但受限于黏土矿物的吸附容量,随着溴化乙锭浓度的增加,去除率逐渐降低。等温吸附模型拟合结果如图 1 和表 1 所示。采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型拟合伊利石吸附溴化乙锭数据时, $R^2$  值分别为 0.993 和 0.893,拟合钠蒙脱石吸附数据时, $R^2$  值分别为 0.996 和 0.837。可见,Langmuir 模型对两种黏土矿物吸附溴化乙锭数据拟合较好。基于 Langmuir 模型拟合结果,伊利石对溴化乙锭的吸附容量为 0.10 mmol/g,钠蒙脱石对溴化乙锭的吸附容量为 1.09 mmol/g,伊利石对溴化乙锭的吸附容量仅为钠蒙脱石的 1/10,吸附平衡常数也远小于钠蒙脱石。



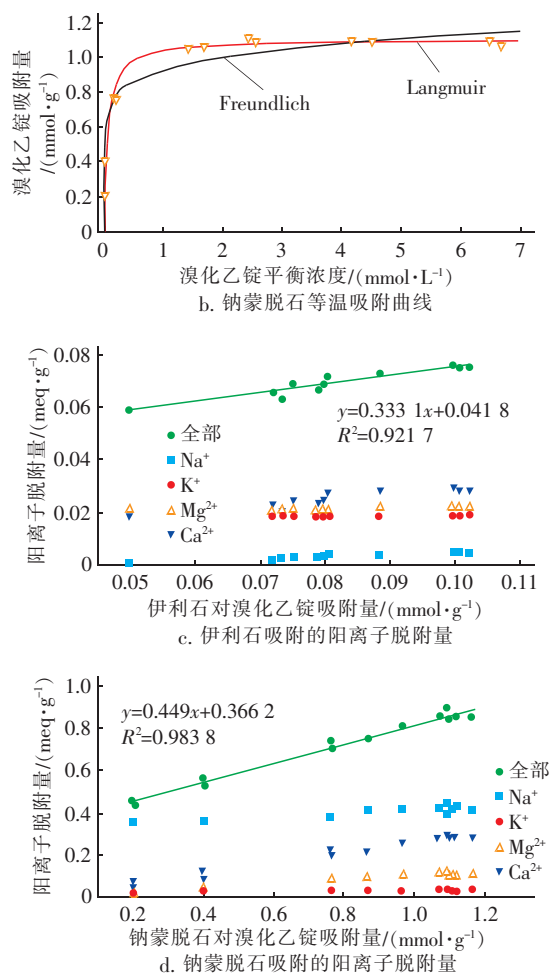


图1 伊利石和钠蒙脱石等温吸附拟合结果及阳离子脱附量

Fig.1 Fitting results of isotherm adsorption model and cation desorption count for ethidium bromide adsorbed by illite and sodium montmorillonite

表1 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合结果

Tab.1 Fitting results of Langmuir and Freundlich models

项 目	Langmuir			Freundlich		
	$K_L$	$S_m/(mmol \cdot g^{-1})$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
伊利石	5.790	100.539	0.993	83.680	0.069	0.893
钠蒙脱石	16.390	1103.802	0.996	926.024	0.111	0.837

如图1(c)和(d)所示,线性拟合的相关系数  $R^2$  分别为0.9217和0.9838,表明黏土矿物表面的金属阳离子脱附量与溴化乙锭吸附量成正比,伊利石和钠蒙脱石的金属阳离子脱附量分别是溴化乙锭吸附量的0.33倍和0.45倍。溴化乙锭吸附量和金属阳离子脱附量之间的化学计量关系说明,阳离子交换可能是伊利石和钠蒙脱石吸附溴化乙锭的主要机制。对黏土矿物吸附后溶液中溴离子浓度进行检

测,溴化乙锭作为  $pK_a = 2.0$  的阳离子药物,在 pH 值为7~8时呈现阳离子态,阳离子态溴化乙锭被吸附在伊利石和钠蒙脱石上,证明了主要吸附机制是阳离子交换。在伊利石吸附溴化乙锭过程中,脱附的金属阳离子主要为  $Ca^{2+}$ ,而脱附的  $K^+$ 、 $Mg^{2+}$  与  $Na^+$  没有随着溴化乙锭吸附量的增加而增加,由于伊利石成分中含有2.56%的  $MgO$ 、7.83%的  $K_2O$  和微量的钠化合物,使得  $K^+$  和  $Mg^{2+}$  的脱附量较高而  $Na^+$  脱附量很小。在钠蒙脱石吸附溴化乙锭过程中,脱附的金属阳离子主要为  $Na^+$ , $Ca^{2+}$  与溴化乙锭脱附量也呈现较好的正相关, $K^+$  和  $Mg^{2+}$  脱附量较小,且与溴化乙锭的交换不明显。

## 2.2 动力学研究

动力学方程对吸附实验数据的拟合结果见图2和表2。经比较可知,伪二级动力学方程对伊利石和钠蒙脱石吸附溴化乙锭数据的拟合结果均最佳,其中,伊利石吸附溴化乙锭的初始速率为0.136 mmol/(g·h),速率常数为15.042 g/(mmol·h),吸附容量为0.095 mmol/g;钠蒙脱石吸附溴化乙锭的初始速率为28.986 mmol/(g·h),速率常数为28.618 g/(mmol·h),吸附容量为1.006 mmol/g。可见,钠蒙脱石对溴化乙锭的吸附速率远大于伊利石,且达到吸附平衡的时间远小于伊利石。

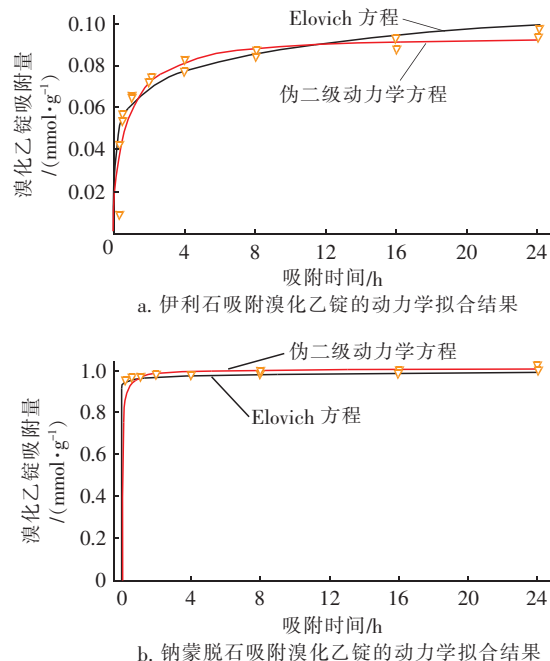


图2 伊利石和钠蒙脱石吸附溴化乙锭的动力学拟合结果

Fig.2 Kinetic for adsorption of ethidium bromide by illite and sodium montmorillonite



表2 动力学方程拟合结果

Tab.2 Fitting results of kinetic equations

项 目	伪二级动力学方程			Elovich 方程		
	$k/(g \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1})$	$q_e/(mmol \cdot g^{-1})$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$
伊利石	15.042	0.095	0.992	1.532	80.518	0.763
钠蒙脱石	28.618	1.006	1.000	0.001	98.039	0.899

### 2.3 温度效应

分析不同环境温度下得到的吸附实验数据,得

表3 黏土矿物吸附溴化乙锭的热力学值

Tab.3 Thermodynamic values of ethidium bromide adsorption in clay minerals

项 目	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$			$\Delta H/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S/(kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	$\ln K_d/(L \cdot kg^{-1})$		
	298 K	313 K	328 K			298 K	313 K	328 K
伊利石	-15.16	-15.79	-16.41	-2.79	0.04	3.87	3.92	3.97
钠蒙脱石	-16.32	-17.68	-19.04	10.70	0.09	6.47	7.05	6.85

### 2.4 pH 效应和离子效应

实验结果表明,在混合溶液为酸性条件下,伊利石对溴化乙锭的吸附量随着 pH 值的升高而升高,当混合溶液为碱性时,溴化乙锭吸附量则基本维持不变。在  $Na^+$  强度升高过程中,溴化乙锭的吸附量逐渐降低。溶液中的  $H^+$  和  $Na^+$  会与溴化乙锭产生竞争吸附,且随着溶液中阳离子浓度的增加,溴化乙锭的吸附量呈现降低趋势,这可能是因为阳离子与溴化乙锭竞争伊利石上的吸附点位<sup>[19]</sup>。吸附竞争的存在再次证明了阳离子交换是主要吸附机制。

随着溶液 pH 值的增加,钠蒙脱石对溴化乙锭的吸附量变化不大,维持在 1.0 mmol/g 水平。理论上在低 pH 值条件下,高浓度的  $H^+$  会和溴化乙锭产生竞争,从而使溴化乙锭的吸附量降低<sup>[20]</sup>。但在实验中,当混合溶液为酸性时,钠蒙脱石对溴化乙锭的吸附量基本保持不变,说明钠蒙脱石表面对溴化乙锭具有高度亲和力, $H^+$  浓度对吸附量的影响不显著。在  $Ca^{2+}$  强度增加的过程中,溴化乙锭的吸附量表现为与竞争吸附呈负相关,但溴化乙锭吸附量减少仅约为 0.04 mmol/g。很明显,离子的价数无法显著影响溴化乙锭的吸附量,再次表明钠蒙脱石表面对溴化乙锭具有高度亲和力。

### 2.5 XRD 分析

为进一步表征溴化乙锭的吸附行为,分析了黏土矿物在不同溴化乙锭吸附量下所呈现出的层间距变化,结果见图3。如图3(a)所示,伊利石的第一个强峰也是最强峰,出现在  $2\theta = 8.8^\circ$  处,对应的层

到如表3所示的热力学值。可见, $\Delta G$  值均为负值,表明吸附过程是自发进行的物理吸附,同时  $\Delta G$  的绝对值随温度升高而升高,表明升温有利于吸附过程的进行<sup>[17]</sup>;  $\Delta S$  为正值且较小,表明黏土矿物表面自由度增加较小<sup>[18]</sup>,可能因为溴化乙锭分子由液相交换到固液界面失去了部分自由度,但水分子释放到液相重新恢复了相对自由度。伊利石吸附过程的  $\Delta H$  值为负,表明该吸附过程放热;钠蒙脱石吸附过程的  $\Delta H$  值为正,表明该吸附过程吸热<sup>[18]</sup>。

间距  $d = 10.09 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ )。在溴化乙锭不同初始浓度条件下,伊利石的最强峰都保持在相同位置。由于伊利石为不膨胀黏土,溴化乙锭无法进入层间,仅能吸附于外表面。

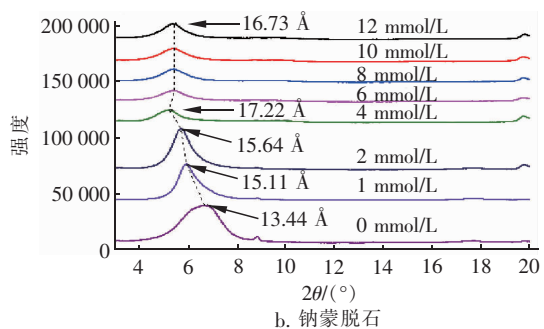
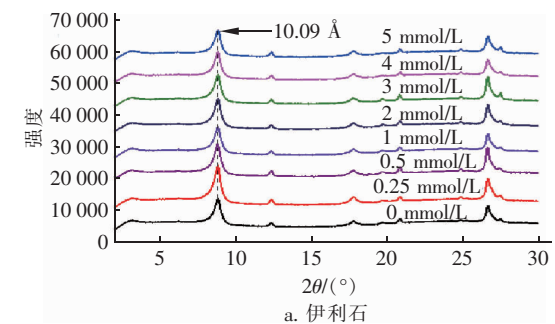


图3 不同溴化乙锭初始浓度下伊利石与钠蒙脱石的 XRD 图谱

Fig.3 XRD spectrum of illite and sodium montmorillonite with different initial concentrations of ethidium bromide

如图3(b)所示,钠蒙脱石的第一个强峰也是最强峰,出现在  $2\theta = 6.6^\circ$  处,对应的层间距  $d = 13.44 \text{ \AA}$ 。钠蒙脱石在吸附前后的层间距发生了变

化,随着溴化乙锭吸附量的增加,层间距从 13.44 Å 膨胀到 17.22 Å。然而,初始浓度为 6~12 mmol/L 时,钠蒙脱石吸附溴化乙锭后,层间距从 17.22 Å 又缩减至 16.73 Å,表明溴化乙锭在较高吸附量下,于层间距表现出不同的分子排列样貌。这样的层间距缩减,与其他阳离子药物插入到钠蒙脱石中的层间距变化稍微不同<sup>[21]</sup>,需要进一步分析样品的溴离子浓度变化、红外光谱以及分子模拟方能确认真正的排列样貌。另一方面,XRD 图谱中所表现出来的大的半高宽,反映出插层后的钠蒙脱石结晶度比原样品低<sup>[17]</sup>。当初始浓度为 6 mmol/L 时,对应的谱峰为  $2\theta = 5.3^\circ$ ,层间距  $d = 16.73 \text{ Å}$ ,初始浓度继续增加后不再使层间距发生变化,说明已经达到钠蒙脱石的吸附容量,这与等温吸附曲线研究结果一致。

### 3 结论

① 伊利石和钠蒙脱石对溴化乙锭的吸附数据均符合 Langmuir 等温吸附模型和伪二级动力学方程,对溴化乙锭的主要吸附机制也均为阳离子交换,吸附容量分别为 0.10 mmol/g 和 1.09 mmol/g,初始吸附速率分别为 0.136 mmol/(g·h) 和 28.986 mmol/(g·h)。

② 钠蒙脱石和伊利石对溴化乙锭的吸附过程为自发进行的物理吸附,并使得黏土表面自由能增加;与钠蒙脱石吸附溴化乙锭的吸热反应不同,伊利石对其吸附是放热反应。

③ 伊利石对溴化乙锭的吸附受其他阳离子的竞争较为显著,钠蒙脱石则由于对溴化乙锭的亲合力较好,受其他阳离子的竞争较小。

④ 伊利石对溴化乙锭的吸附为外表面吸附;而钠蒙脱石对溴化乙锭的吸附为内表面吸附,层间距发生了膨胀。

### 参考文献:

- [1] SAADOUN I, ELBETIEHA A, BLEVINS W T. Mutagenesis by ethidium bromide and N-methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidine in off-flavour compound producing strains of *Streptomyces* [J]. *Journal of Biosciences*, 1998, 23(5): 595–600.
- [2] ZHANG C Y, LIU L P, WANG J L, *et al.* Electrochemical degradation of ethidium bromide using boron-doped diamond electrode [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 107: 91–101.
- [3] LUNN G, SANDONE E B. Ethidium bromide; destruction and decontamination of solutions [J]. *Analytical Biochemistry*, 1987, 162(2): 453–458.
- [4] ADAN C, BAHAMONDE A, MARTÍNEZ-ARIAS A, *et al.* Solar light assisted photodegradation of ethidium bromide over titania-based catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2007, 129(1/2): 79–85.
- [5] Najafi F, Norouzi M, Zare K, *et al.* Removal of ethidium bromide by carbon nanotube in aqueous solution: isotherms, equilibrium mechanism studies, and its comparison with nanoscale of zero valent iron as adsorbent [J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2013, 3(1): 60.
- [6] FAKHRI A. Assessment of ethidium bromide and ethidium monoazide bromide removal from aqueous matrices by adsorption on cupric oxide nanoparticles [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 104: 386–392.
- [7] DE OLIVEIRA M W, HILSDORF A W S, SILVA A, *et al.* Estudo da adsorção de brometo de etídeo em resina XAD-7 [J]. *Química Nova*, 2009, 32(5): 1134–1138.
- [8] HEIBATI B, YETILMEZSOY K, ZAZOULI M A, *et al.* Adsorption of ethidium bromide (EtBr) from aqueous solutions by natural pumice and aluminium-coated pumice [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 213: 41–47.
- [9] 陈天虎, 汪家权. 蒙脱石粘土改性吸附剂处理印染废水实验研究 [J]. *中国环境科学*, 1996, 16(1): 60–63.  
CHEN Tianhu, WANG Jiaquan. Experimental study on treating printing and dyeing waste water with the modified absorbent of montmorillonite clay [J]. *China Environmental Science*, 1996, 16(1): 60–63 (in Chinese).
- [10] 高廷耀, 范瑾初, 向阳. 蒙脱土和海泡石对水中苯、甲苯和乙苯的吸附研究 [J]. *同济大学学报*, 1993, 21(2): 139–144.  
GAO Tingyao, FAN Jinchu, XIANG Yang. Study on adsorption of low concentration prior pollutants by montmorillonite and meerschaum [J]. *Journal of Tongji University*, 1993, 21(2): 139–144 (in Chinese).
- [11] 胡忠于, 罗道成, 易平贵, 等. 改性海泡石对电镀废水中  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  的吸附 [J]. *材料保护*, 2002, 35(5): 45–46, 53.  
HU Zhongyu, LUO Daocheng, YI Pinggui, *et al.* Adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  in electroplating wastewater by modified meerschaum [J]. *Journal of*

- Materials Protection, 2002, 35 ( 5 ) : 45 - 46, 53 ( in Chinese ).
- [12] 李莉,孙红娟,彭同江. 蒙脱石有机改性对邻苯二甲酸二丁酯吸附的影响[J]. 工业水处理, 2015, 35 ( 5 ) : 75 - 78, 89.
- LI Li, SUN Hongjuan, PENG Tongjiang. Comparative trial on the adsorption capacity for dibutyl phthalate before and after montmorillonite organic modification [J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35 ( 5 ) : 75 - 78, 89 ( in Chinese ).
- [13] 何宏平,郭九皋,朱建喜,等. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20 ( 4 ) : 573 - 578.
- HE Hongping, GUO Jiugao, ZHU Jianxi, *et al.* An experimental study of adsorption capacity of montmorillonite, kaolinite and illite for heavy metals [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2001, 20 ( 4 ) : 573 - 578 ( in Chinese ).
- [14] LUEDTKE N, LIU Q, TOR Y. On the electronic structure of ethidium [J]. Chemistry, 2005, 11 ( 2 ) : 495 - 508.
- [15] MAREM K, CHRISTIAN S. Time and pH-dependent sorption of the veterinary antimicrobial sulfathiazole to clay minerals and ferrihydrite [J]. Chemosphere, 2007, 68 ( 7 ) : 1224 - 1231.
- [16] OLMSTED J, KEARNS D R. Mechanism of ethidium bromide fluorescence enhancement on binding to nucleic acids [J]. Biochemistry, 1977, 16 : 3647 - 3654.
- [17] BLANGCHARD G D, MAUNAYE M, MARTIN G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites [J]. Water Research, 1984, 18 ( 12 ) : 1501 - 1507.
- [18] CHANG P H, JIANG W T, LI Z H, *et al.* Mechanism of amitriptyline adsorption on Ca-montmorillonite ( SAz-2 ) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 277 : 44 - 52.
- [19] LANDSBERG P T. Is equilibrium always an entropy maximum? [J]. Journal of Statistical Physics, 1984, 35 ( 1 ) : 159 - 169.
- [20] LIA Z H, CHANG P H, JIANG W T, *et al.* The multi-mechanisms and interlayer configurations of metoprolol uptake on montmorillonite [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360 : 325 - 333.
- [21] CHANG P H, LI Z, JIANG W T, *et al.* Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals [J]. Applied Clay Science, 2009, 46 : 27 - 36.

作者简介:周敬彪(1996 - ),男,安徽宿州人,硕士研究生,研究方向为黏土矿物对环境污染物的吸附。

E-mail:1148559376@qq.com

收稿日期:2019-09-03

修回日期:2019-10-17

(编辑:任莹莹)

像保护眼睛一样保护生态环境,  
像对待生命一样对待生态环境