

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.08.008

纳米有机蒙脱土对六六六(HCHs)的吸附解吸特性*

许 敏¹ 章钢娅^{2**}

(1. 上海应用技术学院化学与环境工程学院, 上海, 201418;

2. 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)

摘 要 研究了 α -、 γ -、 δ -HCH 在纳米有机蒙脱土中的吸附/解吸行为及体系中 Ca^{2+} 浓度变化对吸附解吸的影响。结果表明, 24 h 吸附/解吸均达到完全平衡, 吸附动力学符合伪二级动力学方程。等温吸附实验表明, 吸附机理复杂, 为多分子层吸附, 不能简单地采用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型拟合; 吸附等温线受体系中 Ca^{2+} 浓度变化影响。解吸实验表明, HCHs 初始浓度增加, 纳米有机蒙脱土对 HCHs 的保持量呈上升趋势, 对 δ 异构体的保持量最稳定; 解吸滞后系数 H 小于 0.7, 吸附属于不可逆吸附, H 也随 Ca^{2+} 浓度变化而变化, 但是 3 种异构体 H 的变化并不遵循单一的线性规律。

关键词 纳米有机蒙脱土, HCHs, Ca^{2+} , 吸附, 解吸。

六氯化苯(1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane, HCHs)曾经是一种大量生产和使用的有机氯农药, 具有持久性、高毒性等特点, 能够导致生物体内分泌系统、神经系统紊乱以及癌症等严重疾病^[1]。1998 年泛欧环境部长会议中将林丹(δ -HCH 含量 99.5%)等 4 种化合物列为“持久性有机污染物(POPs)”与《斯德哥尔摩公约》中指出的 12 种持久性有机污染物共同加以严控。近年来世界范围内的调查研究, 多数水体中都检出了 HCHs, 而我国钱塘江、闽江等地水体中 HCHs 含量明显高于其他国家^[2]。据文献报道, 近年仍有某些新的输入源^[3], 很多地区的动植物、水体、土壤及人体中仍有检出, 而且存在严重超标样品^[4-8]。因此, 研究更有效减少水土体系中 HCHs 对人体和环境的危害是亟需解决的问题之一。

黏土矿物本身是构成沉积岩、页岩和土壤等的成分, 由于其价格低廉并具有良好的吸附性、环境友好性等优点, 在环境保护等^[9-10]领域应用广泛, 经过有机改性的天然黏土矿物能有效地吸附有机污染物^[11-13]。 Ca^{2+} 是天然水体、土壤中常见的阳离子^[14-15], 本文主要研究纳米有机蒙脱土对 HCHs 的吸附解吸特性及 Ca^{2+} 浓度的变化对吸附解吸特性的影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

纳米有机蒙脱土(HF 40), 由浙江丰虹黏土化工有限公司提供; 石油醚(沸程 60—90 °C)、丙酮、氯化钙购于南京化学试剂公司, 分析纯。固体 HCHs 标准物质(α -、 γ -、 δ -)购于百灵威化学技术公司。

主要仪器有 HZ-9310K 控温摇床, RJ-TDL-5A 低速大容量离心机, HP-6890 气相色谱仪。色谱柱为 HP-5 石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm), ECD 检测器, 载气为高纯氮。

1.2 吸附-解吸动力学实验

吸附实验参照 OECD guideline 106 批平衡方法^[16], 称取纳米有机蒙脱土 0.1000 g(精确至 0.0995—0.1005 g), 吸附贮备液的配制及吸附液浓度见文献[12]。解吸后溶液中 HCHs 的浓度即为材料对 HCHs 的解吸量^[17], 计算公式为:

$$Q_e = C_s V / m \tag{1}$$

其中, Q_e ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 为纳米有机改性材料对 HCHs 的解吸量, C_s ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为解吸平衡液中 HCHs 浓度,

2013 年 1 月 22 日收稿。

* 上海市青年教师培养资助计划(405ZK12YQ40-ZZyy12009)资助。

** 通讯联系人, E-mail: gyzhang@issac.ac.cn

V (L)为解吸液体积, m (kg)为吸附质质量.

1.3 等温吸附-解吸实验

根据吸附-解吸动力学实验确定等温吸附-解吸平衡时间(图1). 添加不同浓度的 HCHs 溶液^[12], 25 °C 条件下恒温振荡,吸附平衡后离心并测定上清液中 HCHs 的浓度.

吸附平衡实验后的固体残渣,加入 20 mL 去离子水,经微型旋涡混合仪充分混匀,根据解吸平衡时间实验结果确定实验条件为:25 °C 恒温振荡 24 h,离心后测定上清液中 HCHs 的浓度.

1.4 Ca^{2+} 浓度对等温吸附-解吸的影响实验

采用不同浓度的 CaCl_2 溶液对吸附贮备液进行稀释,设置溶液中 CaCl_2 浓度分别为 0.01、0.03、0.08、0.10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,25 °C 恒温条件下分别进行实验测定 HCHs 的吸附等温线. 吸附平衡后的残渣,分别加入 20 mL 对应浓度的 CaCl_2 溶液经微型旋涡混合仪充分混匀后进行解吸实验.

以上处理均做 3 个重复,以不加纳米有机蒙脱土振荡为空白以消除离心管壁对 HCHs 的吸附误差.

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

吸附动力学实验表明纳米有机蒙脱土对 3 种异构体均在 1 h 内完成快速吸附阶段,1 h 后吸附量变化不大,吸附 24 h 后即可达到平衡(图1),因此吸附实验的振荡时间确定为 24 h.

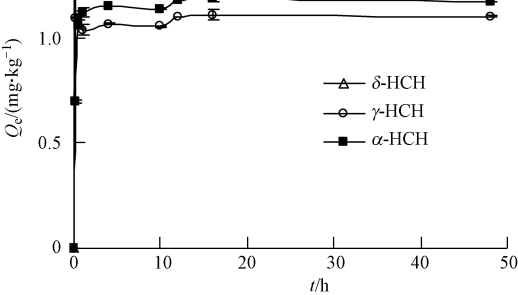


图1 3 种 HCHs 异构体在纳米有机蒙脱土上的吸附动力学曲线

Fig.1 Kinetic curves of three HCH isomers adsorption on nano-organic montmorillonite

选用式(2)和式(3)两种动力学模型对图1中的数据点进行拟合,吸附动力学参数如表1所示. 结果表明,HCHs 在纳米有机蒙脱土上的吸附动力学较符合伪二级动力学方程(R^2 均大于 0.95),与十六烷基三甲基溴化铵改性的凹凸棒土(HDTMA-凹凸棒土)对 HCHs 的吸附动力学符合伪一级动力学方程不同^[12],3 种异构体的 k_2 大小顺序为 $k_\alpha < k_\gamma < k_\delta$. 伪二级方程对于 HCHs 3 种异构体的拟合程度较高,说明伪二级动力学模型包含吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等^[18],能够更真实地反应 3 种异构体在纳米有机蒙脱土上的吸附机理.

伪一级动力学方程(Pseudo first-order equation):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{2}$$

伪二级动力学方程(Pseudo second-order equation):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_t} \tag{3}$$

式中, q_e 、 q_t 分别为平衡时和 t 时刻蒙脱土对 HCHs 的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), k_1 (min^{-1})、 k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)为伪一级、伪二级吸附速率常数.

表1 HCHs 在纳米有机蒙脱土上的吸附动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for HCHs adsorption on nano-organic montmorillonite

HCHs	伪一级动力学方程		伪二级动力学方程	
	k_1/min^{-1}	R^2	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
α -HCH	0.2682	0.9973	0.0173	0.9558
γ -HCH	0.0537	0.9281	0.1502	0.9633
δ -HCH	0.0786	0.8677	1.9188	0.9991

2.2 吸附等温线

25 ℃ 下 24 h 静态吸附达平衡后,根据实验测定的平衡浓度计算得到的平衡后吸附液中 HCHs 浓度 (C_s)和吸附量 (Q_e) 作纳米有机蒙脱土对 α -、 γ -、 δ -HCH 的静态吸附等温线,如图 2 所示. δ -HCH 的吸附量大于 α -、 γ -HCH. 比较 HDTMA-凹凸棒土^[12],有机蒙脱土对 HCHs 的吸附量大于 HDTMA-凹凸棒土对 HCHs 的吸附量. 李万山等^[19]认为不同改性黏土对有机污染物的吸附能力不同主要是因为原黏土的 CEC 不同,原膨润土(即蒙脱土)的 CEC 为 $54.97\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,而原凹凸棒土的 CEC 为 $20.89\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[17],故其改性后黏土的有机质含量就不同,表面活性剂多,改性黏土有机相大,它对有机物的吸附能力就高. 高媛等对有机污染物菲的吸附研究中亦发现,吸附剂的有机碳含量越高对菲的吸附能力越大^[20].

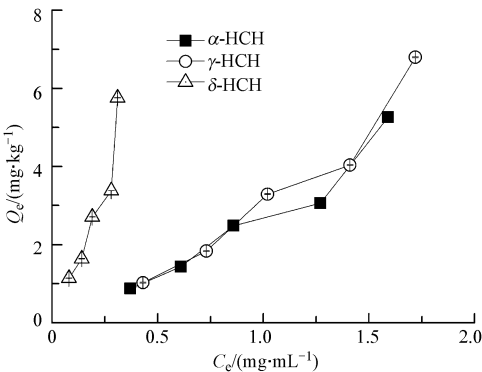


图 2 HCHs 在纳米有机蒙脱土上的吸附等温线
Fig. 2 Adsorption isotherms of HCHs on nano-organic montmorillonite

对吸附等温线采用 Langmuir 和 Freundlich 两种吸附等温方程模型都无法较好地拟合,无法计算纳米有机蒙脱土对 HCHs 的理论最大吸附量. 但是吸附等温线的形状在一定程度上反映了吸附的机制. 对比 5 种类型的吸附等温线^[21],可以看出实验浓度范围内 HCHs 在纳米有机蒙脱土表面的吸附等温线趋势为 II 型,即符合 BET(Brunauer-Emmer-Teller)吸附理论,为多分子层吸附,在吸附质表面已经吸附了一层分子之后,由于被吸附分子本身的范氏引力,还可以继续发生多分子层的吸附. 两者之间的吸附有本质的不同,前者是 HCHs 分子与吸附质表面直接发生联系,吸附热也与以后各层不尽相同;而第二层以后各层则是相同分子之间的相互作用,第二层以后各层的吸附热都相同. 此类吸附前半段上升缓慢,呈向上凸的形状,吸附剂具有 5 nm 以上的孔. 纳米颗粒本身就具有大的比表面积,又易发生毛细孔凝聚现象,故在等温吸附的后半段,吸附量急剧增加,不呈现吸附饱和状态. 同时由于黏土矿物本身的层状结构,对纳米黏土表面进行有机改性后,改性剂分子插入到黏土的层间,使得层间距增大,形成微孔,满足了多分子层吸附的条件,也符合伪二级动力学方程颗粒内部扩散的条件.

2.3 Ca^{2+} 浓度对吸附的影响

改变吸附溶液中 CaCl_2 浓度,测定了 25 ℃ 下 HCHs 在纳米有机蒙脱土表面的吸附等温线如图 3 所示. 由图 3 可以看出随着 CaCl_2 溶液浓度的增加,吸附等温线由 II 型逐渐向 III 型转变,当 $C(\text{CaCl}_2) \geq 0.08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附等温线完全变为 III 型,当 $C(\text{CaCl}_2) = 0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附量急剧增加. 这可能是盐析作用导致的,因为随着 Ca^{2+} 浓度的增加,溶液中盐度增加,HCHs 的溶解度降低,逃离水相的趋势增加,吸附增加^[22].

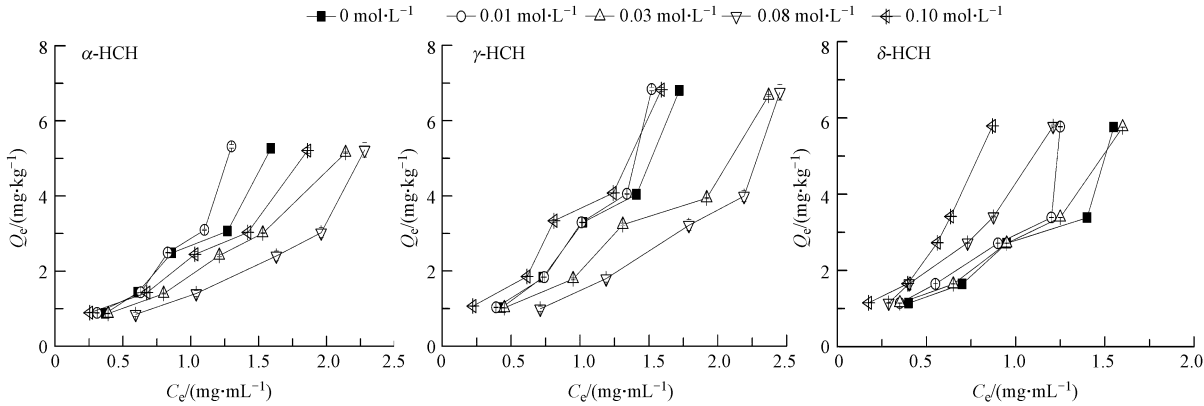


图 3 不同 Ca^{2+} 浓度下 HCHs 在纳米有机蒙脱土中的吸附等温线
Fig. 3 Adsorption of HCHs on nano-organic montmorillonite in the presence of varied CaCl_2 concentrations

2.4 解吸动力学及滞后系数

HCHs 在纳米有机蒙脱土的解吸动力学曲线如图 4 所示,12 h 后基本达到平衡,与吸附实验相对应也是一个相对较快的过程,确定实验解吸时间为 24 h.

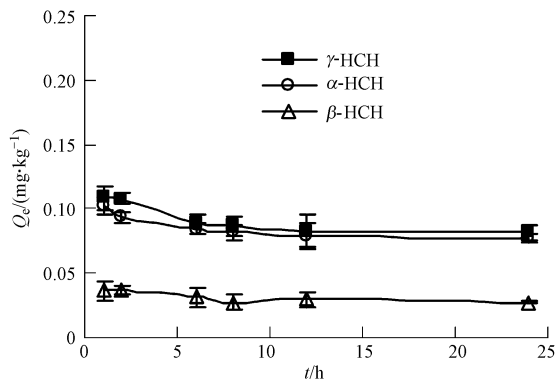


图 4 HCHs 在纳米有机蒙脱土中的解吸动力学曲线
Fig. 4 Kinetic curves of HCHs desorption on nano-organic montmorillonite

表 2 列出的是解吸实验后纳米有机蒙脱土对 HCHs 的保持量. 可以看出随着溶液中 HCHs 初始浓度的增加,纳米有机蒙脱土对 α-、γ-HCHs 的保持量呈上升趋势,且保持量均大于 89.6%. 而对 δ 异构体的保持量稳定,均大于 97.2%,这可能与 3 种异构体的空间位阻有关,刘总堂等认为 α-、γ-、δ-HCH 3 种异构体的空间位阻依次减小^[12].

滞后系数 HI (Hysteresis index, 简称 H) 由 Huang 等提出^[23-24],表达式为:

$$H = (q_e^D - q_e^S) / q_e^S \tag{4}$$

式中, q_e^D 和 q_e^S 分别指在解吸和吸附过程中一定温度和浓度下, HCHs 在纳米有机蒙脱土中的吸附浓度.

滞后系数 (H) 是不可逆吸附程度的量化指标,当 $0.7 < H \leq 1.0$ 时,意味着解吸速度和吸附速度相似,其吸附和解吸等温线重合,无滞后作用;如果 $H < 0.7$ 时,解吸速度小于吸附速度,为正滞后作用;当 $H > 1.0$ 时,为负滞后作用^[25]. 如表 2 所示 HCHs 在纳米有机蒙脱土中解吸滞后系数小于 0.7,吸附属于不可逆吸附,与文献报道一致^[26]. HCHs 分子与纳米有机蒙脱土表面的烷基长链形成牢固的不可逆的结合,产生明显的滞后现象,因此,纳米有机蒙脱土可以用于 HCHs 污染的治理而不易造成二次污染. 随着初始浓度的增加,3 种异构体的滞后系数 H 的变化规律一致,但 $H_{\delta\text{-HCH}}$ 最为稳定,这可能是因为 δ-HCH 空间位阻小,吸附排列更紧密,在解吸过程中层间结构的 δ-HCH 很难被释放出来^[22].

表 2 不同浓度下纳米有机蒙脱土对 HCHs 的保持量和滞后系数

α-HCH			γ-HCH			δ-HCH		
初始浓度/ (mg·L ⁻¹)	保持量/ %	滞后系数 H	初始浓度/ (mg·L ⁻¹)	保持量/ %	滞后系数 H	初始浓度/ (mg·L ⁻¹)	保持量/ %	滞后系数 H
0.032	90.5	0.095	0.037	89.6	0.104	0.0385	97.6	0.024
0.052	91.0	0.090	0.066	91.0	0.090	0.0555	97.6	0.024
0.089	92.6	0.074	0.117	92.8	0.072	0.0915	97.4	0.026
0.111	90.1	0.099	0.144	90.7	0.093	0.1145	97.2	0.028
0.186	93.2	0.068	0.238	93.9	0.061	0.1940	97.5	0.025

2.5 Ca²⁺ 浓度对解吸的影响

表 3 列出的是 Ca²⁺ 浓度对 HCHs 在纳米有机蒙脱土中滞后系数 H 的影响. 结果表明,随着 Ca²⁺ 浓度的变化滞后系数 H 也在发生变化,但是 H 的变化并不呈现单一线性规律,随着 Ca²⁺ 浓度的增加 $H_{\alpha\text{-HCH}}$ 、 $H_{\gamma\text{-HCH}}$ 先减小再增加再减小, $H_{\delta\text{-HCH}}$ 则依次减小;对比 3 种异构体,在相同 Ca²⁺ 浓度下 $H_{\delta\text{-HCH}}$ 最小,滞后现象最严重,这可能也是由于盐析作用和空间位阻效应引起的.

表3 Ca²⁺ 浓度对 HCHs 在纳米有机蒙脱土中滞后系数的影响

Table 3 Effect of Ca²⁺ on the hysteresis index of HCHs desorption on nano-organic montmorillonite

异构体	初始浓度/ (mg·L ⁻¹)	CaCl ₂ 浓度/(mol·L ⁻¹)				
		0.00	0.01	0.03	0.08	0.10
α-HCH	0.032	0.095	0.059	0.079	0.099	0.042
	0.052	0.090	0.089	0.090	0.097	0.070
	0.089	0.074	0.066	0.089	0.107	0.058
	0.111	0.099	0.063	0.082	0.114	0.069
	0.186	0.068	0.054	0.061	0.067	0.058
γ-HCH	0.037	0.104	0.067	0.081	0.100	0.034
	0.066	0.090	0.087	0.083	0.090	0.047
	0.117	0.072	0.062	0.076	0.091	0.041
	0.144	0.093	0.061	0.075	0.089	0.050
	0.238	0.061	0.049	0.053	0.057	0.041
δ-HCH	0.039	0.024	0.016	0.014	0.011	0.008
	0.056	0.024	0.027	0.020	0.011	0.009
	0.092	0.026	0.019	0.021	0.011	0.006
	0.115	0.028	0.017	0.022	0.014	0.008
	0.194	0.025	0.013	0.014	0.009	0.007

3 结论

纳米有机蒙脱土对 α-、γ-、δ-HCH 的快速吸附均在 1 h 内完成,24 h 达到吸附平衡,较符合伪二级动力学方程, R^2 均大于 0.95,3 种异构体的 k_2 大小顺序为 $k_{\alpha} < k_{\gamma} < k_{\delta}$. 等温吸附为多分子层吸附,符合 BET 理论,不能采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程拟合. 纳米有机蒙脱土的有机质含量、层间结构、大比表面积、毛细孔凝聚现象都对吸附有较大的影响. 体系中 Ca^{2+} 浓度变化导致吸附等温线的变化,这是由盐析作用引起的.

纳米有机蒙脱土对 HCHs 的解吸平衡时间为 24 h;溶液中 HCHs 初始浓度增加,纳米有机蒙脱土对 HCHs 的保持量呈上升趋势,且保持量均大于 89.6%;对 δ 异构体的保持量稳定,均大于 97.2%,可能因为 δ 异构体的空间位阻最小. HCHs 在纳米有机蒙脱土中解吸滞后系数小于 0.7,吸附属于不可逆吸附,用于 HCHs 污染的治理而不易造成二次污染;随着 Ca^{2+} 浓度增加, $H_{\alpha\text{-HCH}}$ 、 $H_{\gamma\text{-HCH}}$ 先减小再增加再减小, $H_{\delta\text{-HCH}}$ 则依次减小; Ca^{2+} 浓度相同时,3 种异构体中 $H_{\delta\text{-HCH}}$ 最小,可能也是由于盐析作用和空间位阻效应引起的.

参 考 文 献

[1] Zhan W, Xu Y, Li A H, et al. Endocrine disruption by hexachlorobenzene in crucian carp(*Carassius auratus gibelio*) [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2000, 65(5):560-566

[2] 韦朝海, 张小璇, 任源, 等. 持久性有机污染物的水污染控制:吸附富集、生物降解与过程分析[J]. 环境化学, 2011, 30(1):300-309

[3] 舒劲. 农民施用剧毒农药为何屡禁不止[J]. 江苏安全生产, 2007, (4):53-53

[4] Bailey R E. Global hexachlorobenzene emissions[J]. Chemosphere, 2001, 43(2):167-182

[5] Kunisue T, Takayanagi N, Tsubota T, et al. Persistent organochlorines in raccoon dogs (*Nyctereutes procyonoides*) from Japan: Hepatic sequestration of oxychlordane[J]. Chemosphere, 2007, 66(2):203-211

[6] 王辉, 董元华, 安琼. 南京市郊区蔬菜地土壤环境质量评价[J]. 土壤, 2005, 37(3):295-298

[7] 张海秀, 蒋新, 王芳, 等. 南京市城郊蔬菜生产基地有机氯农药残留特征[J]. 生态与农村环境学报, 2007, 23(2):76-80

[8] 张秀芳, 董晓丽. 辽河中下游水体中有机氯农药的残留调查[J]. 大连轻工业学院学报, 2002, 21(2):102-104

[9] 王晓蓉, 盛光遥. 有机黏土矿物对污染环境修复的研究进展[J]. 环境化学, 1997, 16(1):1-14

[10] 沈培友, 徐晓燕, 马毅杰. 黏土矿物在环境修复中的研究进展[J]. 中国矿业, 2004, 13(1):48-51

[11] 刘牛. 蒙脱石的有机修饰及其对四环素的吸附[D], 武汉:华中农业大学博士学位论文,2012

- [12] 刘总堂, 许敏, 卢再亮, 等. HDTMA-凹凸棒土的制备表征及其对 HCH 的吸附研究[J]. 中国环境科学, 2010, 30(12): 1602-1607
- [13] 任珺, 陶玲, 郭永春, 等. 凹凸棒石黏土的改性方法研究现状[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2012, 99(5): 28-31
- [14] 鲍艳宇, 周启星, 张浩. 阳离子类型对土霉素在 2 种土壤中吸附-解吸影响[J]. 环境科学, 2009, 30(2): 551-556
- [15] 范延臻, 王宝贞, 王琳, 等. 改性活性炭的表面特性及其对金属离子的吸附性能[J]. 环境化学, 2001, 20(5): 437-443
- [16] OECD. OECD guidelines for testing of chemicals, test guideline 106: adsorption P desorption using a batch equilibrium method[M]. Revised Draft Document, Paris: OECD, 2000: 45
- [17] Dai R L, Zhang G Y, Gu X Z, et al. Sorption of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(*p*-chlorophenyl) ethane (DDT) by clays and organoclays[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2008, 30(5): 479-488
- [18] 岳钦艳, 解建坤, 高宝玉, 等. 污泥活性炭对染料的吸附动力学研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(9): 1431-1438
- [19] 李万山, 高斌. HDTMA 改性黏土对模拟地下水中苯系物的吸附[J]. 中国环境科学, 1999, 19(3): 211-214
- [20] 高媛, 孙红文. 菲在不同地质吸附剂上吸附/解吸的研究[J]. 环境化学, 2008, 27(2): 158-163
- [21] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学(下册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002: 943-948
- [22] 孙红文, 张闻. 疏水性有机污染物在土壤/沉积物中的赋存状态研究[J]. 环境化学, 2011, 30(1): 231-241
- [23] Huang W L, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(9): 2562-2569
- [24] Huang W L, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 11. Slow concentration dependent sorption rates[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(22): 3549-3555
- [25] Barriuso E, Laird D A, Koskinen W C, et al. Atrazine desorption from smectites[J]. Soil Science Society of America Journal, 1994, 58(6): 1632-1638
- [26] Pusino A, Pinna M V, Gessa C. Azimsulfuron sorption-desorption on soil[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(11): 3462-3466

Adsorption and desorption of HCHs on nano organic montmorillonite

XU Min¹ ZHANG Gangya^{2*}

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai, 201418, China;

2. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing, 210008, China)

ABSTRACT

Sorption/desorption of α -, γ -, δ -HCH by nano organic montmorillonite and the effect of Ca^{2+} on sorption/desorption were studied. Both sorption and desorption reached equilibrium in 24 h. The kinetic reactions of HCHs on nano organic montmorillonite were fitted well with the pseudo second-order equation. The Freundlich and Langmuir isotherm equation models could not be used to describe the sorption of HCHs on nano organic montmorillonite. The results of adsorption isotherm were influenced by the Ca^{2+} concentration. Desorption experiments show retentions of HCHs on nano-organic montmorillonite were on the rise as the initial concentration of HCHs increased. Retention of δ -HCH was the most stable. The hysteresis index (H) of HCHs on nano-organic montmorillonite was less than 0.7, so the sorption of HCHs on nano organic montmorillonite is irreversible. The hysteresis index (H) was effected by Ca^{2+} , but it does not follow a single liner rule.

Keywords: nano organic montmorillonite, HCHs, Ca^{2+} , sorption, desorption