

针铁矿对重金属离子的竞争吸附研究

陆雅海

(中国水稻研究所土化系, 杭州 310006)

朱祖祥 袁可能 黄昌勇

(浙江农业大学土化系, 310029)

摘 要

本文研究结果表明, Zn 存在对 Cu 吸附影响很小, 而 Cu 则明显干扰了 Zn 吸附, 在金属浓度较高时, 其干扰程度更显著。Ni 和 Co 并存使各自吸附量都有相应减少。表面络合常数用于表征表面对不同金属离子的相对选择性。Cu 和 Zn 并存基本没有改变 $pK_{Cu}(int)$, 但使 $pK_{Zn}(int)$ 增大了 2.13 单位; Ni 和 Co 并存使各自 $pK_M(int)$ 都有增大, 在金属浓度较高时, Co 的 $pK_M(int)$ 增加值相对较大。这些结果可用针铁矿表面分布两类不同能态吸附位的概念予以解释。

关键词 针铁矿, 重金属, 竞争吸附

氧化物对重金属离子的专性吸附已有较多研究^[1,2,5,7,8,10,11], 但以往的研究大部分都是在单一离子系的吸附平衡中进行。虽有人用土壤作材料对重金属离子做竞争吸附试验, 但因土壤系统的复杂性, 各人所得结果往往并不一致^[3,6], 要明确土壤对重金属离子的竞争吸附机制, 尚需更多不同土壤组分对离子竞争吸附资料的结累。本文论述关于竞争吸附的实验是以人工合成针铁矿(α -FeOOH)为材料, 而在 Cu 和 Zn 或 Co 和 Ni 同时并存、改变 pH 和浓度的条件下进行的, 因此正是属于 H-Cu-Zn 或 H-Co-Ni 的多离子竞争吸附, 其内容主要是分析并存离子对吸附量和吸附亲和力的影响。选择 Cu、Zn 和 Co、Ni 两对竞争体系是基于针铁矿对 Cu 的选择性显著大于 Zn, 而对 Co、Ni 的选择性基本相同的考虑。

1 材料和方法

针铁矿按 Hingston 等(1972)合成针铁矿的方法制备^[9]。X-衍射鉴定结果表明所有得到的峰值都符合标准图谱, 三条主线 d_1 0.418nm, d_2 0.245nm 和 d_3 0.269nm 十分清晰, 针铁矿(α -FeOOH)的纯度极高。用电位滴定法测得的 ZPC 为 7.1; 用乙二醇乙醚法测得的比表面为 $90.3m^2/g$; 用酸碱中和法^[10]测得的表面总酸度为 $0.4425molc/kg (=4.9\mu molc/m^2)$ 。后两个值与 Sposito(1984)从晶型构造

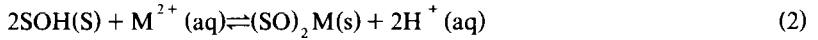
计算的理论值 $90.9\text{m}^2/\text{g}$ 和 $4.4\mu\text{molc}/\text{m}^2$ 十分吻合^[13]。

吸附试验: 取 0.1g 针铁矿样品若干份, 于 50ml 塑料离心管中, 每份加入 25ml 金属离子溶液 (以 $0.05\text{mol}/\text{L}$ KClO_4 作为支持电解质)。溶液在未加入前先用稀 HClO_4 或 KOH 调至不同 pH 值 (约在 pH2—6 范围内)。重金属离子的浓度为 10^{-4} 和 $10^{-5}\text{mol}/\text{L}$ 两个等级, 在每一浓度等级, 两种离子的浓度相等。为了阐明竞争吸附特征, 用单离子体系作对照。除 $0.05\text{mol}/\text{L}$ HClO_4 溶液只含一种重金属离子外, 其溶液的浓度和试验方法均与两离子体系相同。在 25°C 下间歇振荡, 平衡 24 小时, 离心, 用 Corning120 型 pH 计测平衡 pH 值, 用原子吸收法测清液中 Cu、Zn、Co、Ni 的浓度。根据平衡前后浓度之差计算其吸附量。按 (1) 式计算表面电荷密度 σ_0 (molc/m^2)。

$$\sigma_0 = \{[\text{H}^+]_1 - [\text{OH}^-]_1 + [\text{OH}^-]_2 - [\text{H}^+]_2\} / A \cdot \frac{W}{V} \quad (1)$$

式中 $[\text{H}^+]_1$ 和 $[\text{OH}^-]_1$ 为吸附前溶液中 H^+ 和 OH^- 离子浓度, $[\text{H}^+]_2$ 和 $[\text{OH}^-]_2$ 为吸附后溶液中 H^+ 和 OH^- 离子浓度; $A = 90.3\text{m}^2/\text{g}$; $W = 0.1\text{g}$; $V = 25 \times 10^{-3}$ 升。

$\text{pK}_M(\text{int})$ 和 pQ_M 值的计算: 重金属离子在针铁矿表面的吸附过程可用三层络合模式描述^[4], 其反应式为



本征络合常数和表观络合常数分别为

$$\text{K}_M(\text{int}) = [(\text{SO})_2\text{M}][\text{H}^+]_s^2 / [\text{SOH}]^2 [\text{M}^{2+}]_s \quad (3)$$

$$\text{Q}_M = [(\text{SO})_2\text{M}][\text{H}^+]^2 / [\text{SOH}]^2 [\text{M}^{2+}] \quad (4)$$

(2)—(4) 式中 s 表示表面; M 表示重金属; $(\text{SO})_2\text{M}$ 称为表面络合物; $[(\text{SO})_2\text{M}]$ 即等于重金属离子的吸附量 (mol/kg); $[\text{H}^+]_s$ 和 $[\text{M}^{2+}]_s$ 表示界面区域的 H^+ 和 M^{2+} 离子浓度; $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{M}^{2+}]$ 是指平衡溶液的 H^+ 和 M^{2+} 离子浓度; $[\text{SOH}]$ 为表面 SOH 基团的浓度 (mol/kg)。

$\text{K}_M(\text{int})$ 和 Q_M 之间有如下关系

$$\text{K}_M(\text{int}) = [(\text{SO})_2\text{M}][\text{H}^+]^2 / [\text{SOH}]^2 [\text{M}^{2+}] \exp[2F(\psi_\beta - \psi_0) / RT] \quad (5)$$

$$\text{pQ}_M = \text{pK}_M(\text{int}) - (2F / Q_1 RT) \sigma_0 \quad (6)$$

(5)—(6) 式中 ψ_β 为 stern 层电位; ψ_0 为表面电位; F 是法拉第常数; R 是气体常数; T 是绝对温度; θ_1 是 stern 层电容 (F/m^2)。

表面基团和表面电荷之间存在如下关系:

$$\text{N}_s = [\text{SOH}] + [\text{SOH}_2^+] + [\text{SO}^-] + 2[(\text{SO})_2\text{M}] \quad (7)$$

$$\sigma_0 \times A \cdot 10^3 = [\text{SOH}_2^+] - [\text{SO}^-] - 2[(\text{SO})_2\text{M}] \quad (8)$$

(7) 和 (8) 式中, N_s 为表面总酸度 ($= 0.4425\text{molc}/\text{kg}$); $[\text{SOH}]$, $[\text{SOH}_2^+]$ 和 $[\text{SO}^-]$ 代表三种不同表面基团的浓度 (mol/kg)。假定在 $\text{pH} < \text{ZPC}$ 时, 忽略 $[\text{SO}^-]$, 则由 (7) 和 (8) 式可得

$$[\text{SOH}] = \text{N}_s - \sigma_0 \cdot A \cdot 10^3 - 4[(\text{SO})_2\text{M}] \quad (9)$$

这样, 在 (4) 式各项中, $[\text{H}^+]$, $[\text{M}^{2+}]$ 和 $[(\text{SO})_2\text{M}]$ 可直接从吸附实验得到, $[\text{SOH}]$ 也可从 (9) 式计算。所

以任一 σ_0 下的 Q_M 值均可一一求得。对 pQ_M 和 σ_0 作图并外推至 $\sigma_0=0$ 即得 $pK_M(int)$ 值。本实验在恒定电解质浓度下进行,因此离子强度对活度的影响被视为常数。

2 结果与讨论

2.1 吸附百分数的变化

从图 1 可以看出,金属离子的浓度对吸附百分数有一定影响,各离子的 pH 吸附边均

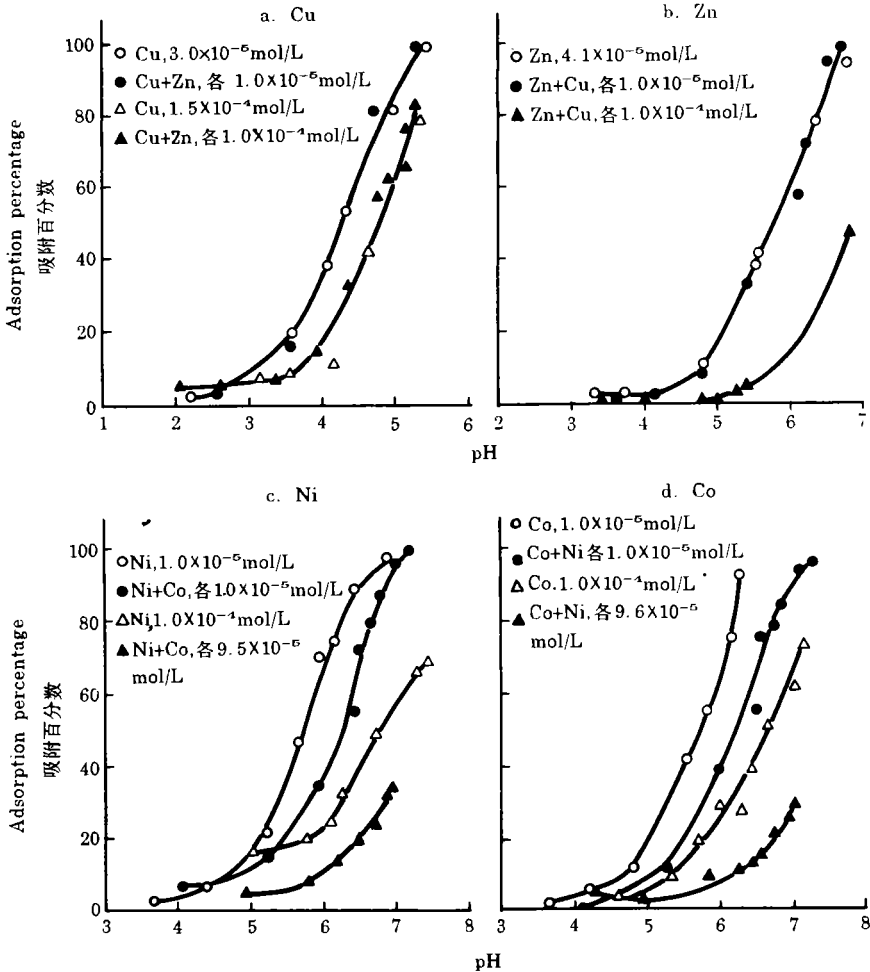


图 1 pH 对重金属离子吸附百分数的影响

Fig.1 Effect of pH on adsorption percentages of heavy metal ions by goethite

随着离子浓度的增大而移向高 pH。竞争体系与非竞争体系的趋势相同。但从曲线的分离可看出, Ni 和 Co 受浓度的影响比 Cu 大,而且 Ni 和 Co 的 pH 吸附边随着离子浓度增大有陡度变小的趋势,即随着浓度增大, Ni、Co 吸附的 pH 依变性变小,而 Cu 却反映不明显。这些现象与 Kinniburgh 和 Jackson(1982)研究氧化铁胶体吸附 Zn 和 Ca 的结

果类似^[7]。

pH 吸附边的位置可用 pH_{50} 表示, 从图 1 获得的 pH_{50} 值列于表 1。由表可见, Zn 的并存与否, 对 Cu 的 pH_{50} 值都没有影响; 而 Cu 的并存则使 Zn 的 pH_{50} 值有所增大, 在高浓度等级, 其增值明显。Ni、Co 并存使各自的 pH_{50} 值都有增大, 增值基本相等。Kinniburgh 等报道碱土金属在多离子吸附体系的 pH_{50} 值基本等同于单离子吸附体系或略有减少^[8]。可见重金属之间的竞争吸附行为不同于碱土金属。这可能是因在重金属吸附中专性吸附所占比例更大的缘故。

表 1 浓度和竞争作用对 pH_{50} 的影响

Table 1 Effect of concentration and competition on the pH_{50} values

阳离子 Cation	低浓度 Low concentration	高浓度 High concentration
Cu	4.3, 4.3 (c), 4.3 (Zn)	4.8, 4.8 (c), 4.8 (Zn)
Zn	5.8, 5.7 (c), 5.8 (Cu)	6.3 (c), 6.8 (Cu)
Ni	5.8, 5.9 (c), 6.3 (Co)	6.8, 6.9 (c), 7.3 (Co)
Co	5.7, 5.8 (c), 6.2 (Ni)	6.6, 6.7 (c), 7.3 (Ni)

注: (c) 是指单一离子体系的浓度调整至等于竞争体系金属总浓度时的 pH_{50} 估计值, 估算办法是假定: 在同一浓度等级, 金属浓度每增加 10 倍, pH 上升一个单位。

pH_{50} 已被广泛用于表征土壤胶体对不同离子的相对选择性^[8,13]。由方程 (5) 可得:

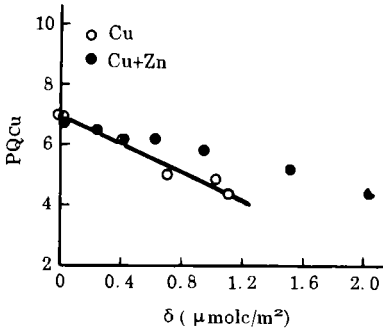
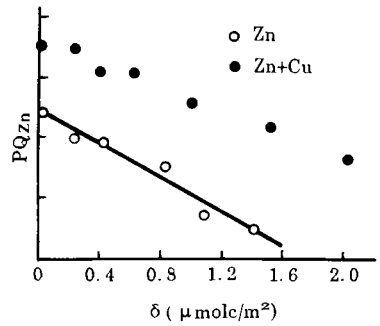
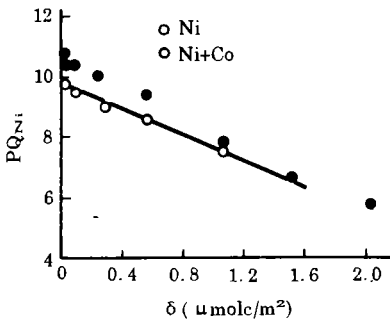
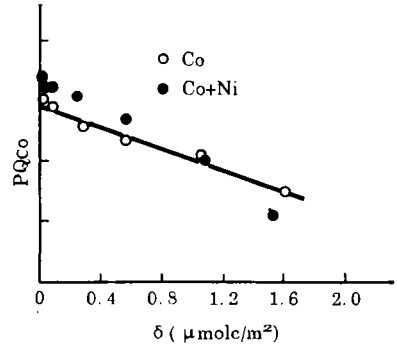
$$\text{pH}_{50} = \frac{1}{2} \text{pK}_M(\text{int}) - \log[\text{SOH}]_{50} + 2F / RT(\psi_\beta - \psi_0)_{50} - \frac{1}{2} \log \frac{W}{V} \quad (10)$$

(10) 式中 W/V 为固液比; $[\text{SOH}]_{50}$ 和 $(\psi_\beta - \psi_0)_{50}$ 分别表示 pH_{50} 时的 SOH 基团浓度和 stern 面与表面之间的电位差。假如重金属的吸附过程符合恒容络合模式^[10], 则 $\psi_\beta = \psi_0$; 再假定 $N_s \gg \sigma_0$, 则 $[\text{SOH}]$ 近似常数, 这样, pH_{50} 值就等同于 $\frac{1}{2} [\text{pK}_M(\text{int}) - \log \frac{W}{V}]$, 在固液比相同的情况下, pH_{50} 的变化即反映了 $\text{pK}_M(\text{int})$ 的变化。但在我们的实验体系中, 上述两个假设都不成立^[4], 所以 pH_{50} 值不但取决于 $\text{pK}_M(\text{int})$, 同时还受表面电荷与电位的影响, 这使 pH_{50} 值的物理意义变得模糊。所以, 我们认为直接用 $\text{pK}_M(\text{int})$ 来分析吸附亲和力的变化可能更好, 因为无论在何种情况下, $\text{pK}_M(\text{int})$ 的热力学含义都较明确。

2.2 吸附亲和力的变化

图 2 和表 2 表明, 两重金属离子并存的吸附体系与单一重金属吸附体系一样, 其 pQ_M 与 σ_0 之间也呈极显著直线相关。说明我们在前文论述的三层络合模式^[4] 仍然适合描述重金属离子的竞争吸附过程。

表 2 中直线回归方程的截距即等于 $\text{pK}_M(\text{int})$ 值。 $\text{K}_M(\text{int})$ 反映化学吸附力的大小。 $\text{K}_M(\text{int})$ 愈大, 表示表面与重金属离子的化学吸附力愈强。由表可见, Cu、Zn 并存对 $\text{pK}_{\text{Cu}}(\text{int})$ 几乎没有影响, 但使 $\text{pK}_{\text{Zn}}(\text{int})$ 增加 2.13, 说明 Cu、Zn 并存对 Cu 吸附亲和力

图 2a Cu, Zn 并存对 pQ_{Cu} 的影响Fig.2a Effect of Cu and Zn coexistence on pQ_{Cu} 图 2b Cu, Zn 并存对 pQ_{Zn} 的影响Fig.2b Effect of Cu and Zn coexistence on pQ_{Zn} 图 2c Co, Ni 并存对 pQ_{Ni} 的影响Fig.2c Effect of Co and Ni coexistence on pQ_{Ni} 图 2d Co, Ni 并存对 pQ_{Co} 的影响Fig.2d Effect of Co and Ni coexistence on pQ_{Co} 表 2 pQ_M 与 σ_0 之间的直线方程和相关系数Table 2 Linera equations of pQ_M and σ_0

处理 Treatment		相关方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient	样本数 Number
Cu, Zn 并存 体系	Cu	$y = -2.23x + 6.91$	-0.985	6
	Cu+Zn	$y = -1.31x + 6.94$	-0.990	8
	Zn	$y = -2.77x + 8.98$	-0.988	6
	Zn+Cu	$y = -1.86x + 11.11$	-0.998	7
Ni, Co 并存 体系	Ni	$y = -2.32x + 9.93$	-0.959	6
	Ni+Co	$y = -2.44x + 10.63$	-0.996	8
	Co	$y = -2.71x + 9.80$	-0.987	6
	Co+Ni	$y = -2.84x + 10.80$	-0.995	7

注: $y = pQ_M$; $x = \sigma_0 (\mu\text{molc} / \text{m}^2)$.

没有影响,但使 Zn 吸附亲和力降低了 135 倍。Ni、Co 并存使 $pK_{Ni}(int)$ 增加 0.7, 使 $pK_{Co}(int)$ 增加 1.0, 也说明 Ni、Co 并存使针铁矿与各自的吸附亲和力分别降低了 5 倍和 10 倍。 Q_M 因包含了界面静电作用的影响, 所以其变化比 $K_M(int)$ 复杂一些(图 2, 参见表 2 斜率)。在 $\sigma_0 < 0.4 \mu molc/m^2$ 时, 有无 Zn 并存的 pQ_{Cu} 基本相等, 而在 $\sigma_0 > 0.4 \mu molc/m^2$ 时, Zn 并存的 pQ_{Cu} 渐渐比单一 Cu^{2+} 离子的 pQ_{Cu} 增大(图 2a), 其增值随 σ_0 的增加而增大; Cu 并存使 pQ_{Zn} 显著增大, 其增值也有随 σ_0 增加而略微增大的趋势(图 2b)。Ni、Co 并存使各自 pQ_M 都有减少, 但减少的程度随 σ_0 的增大而消失(图 2c、d)。其减少值比 Cu 对 Zn 的影响小。

2.3 竞争吸附机理的解释

Parfitt (1976) 将针铁矿表面 OH 基团分为 A、B、C 三类^[11]。A 类连接一个 Fe^{3+} 离子, 活性高; 而 B、C 类分别连接三个和二一个 Fe^{3+} 离子, 活性低。据此, 可把针铁矿表面吸附位分成强吸附力和弱吸附力两类。在 Cu、Zn 并存体系中, Zn 是弱竞争离子, Zn 并存不影响表面与 Cu 的结合, 故其 $pK_{Cu}(int)$ 没有变化, 但 Zn 可能干扰了界面双电层, 使 Q_{Cu} 在 $\sigma_0 > 0.4 \mu molc/m^2$ 时有所降低; Cu 是强竞争离子, Cu 并存会减少 Zn 与强吸附位的结合机会, 其干扰程度在表面 Cu 吸附量增大时更显著, 因此有 Cu 并存、特别是在浓度较高时, Zn 只能结合到弱吸附位, 使 $K_{Zn}(int)$ 显著降低。Ni、Co 离子对强吸附位的竞争力基本相等, 因此当浓度较低、强吸附位容量尚能满足对各自的吸附要求时, 各自对方吸附百分数和吸附亲和力的干扰程度基本相等。但 Ni 对弱吸附位的竞争力可能略大于 Co, 因此当浓度较高、强吸附位容量不足以满足吸附要求时, Ni 对 Co 的干扰就相对较大。

3 结 语

本研究工作中, 作者已经尝试用表面含两类不同能态吸附位的概念对针铁矿表面的竞争吸附特征作了解释, 但这只是初步假设和推测, 更明确的竞争吸附机制尚需更多资料与事实的积累, 例如对表面不同能态位置进行物理和化学的定量区分, 对不同吸附位与重金属离子结合键能的测定等, 都需要作更深入和仔细的研究。

参 考 文 献

1. 陈家坊, 1983: 氧化物。土壤胶体(第一册), (熊毅等编), 科学出版社。132—275页。
2. 武玖玲, 1985: 土壤矿质胶体可变电荷表面对重金属离子的专性吸附(综述)。土壤通报, 第16卷2期, 89—94页; 3期 138—143页。
3. 虞锁富, 1991: 土壤对重金属离子的竞争吸附。土壤学报, 第28卷1期, 50—57页。
4. 陆雅海、朱祖祥、袁可能、黄昌勇等, 1995: 砖红壤及其矿物表面对重金属离子的专性吸附研究。土壤学报, 第32卷4期。
5. Forbes, E.A., A.M.Bosner and J.P.Quirk. 1976: The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. J. Soil Sci., 27: 154—166.
6. Harter, R.D. 1992: Competitive sorption of cobalt, copper, and nickel ions by a calcium-saturated soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 56: 444—449.
7. Kinniburgh, D.G. and M.L.Jackson., 1982: Concentration and pH dependence of calcium and zinc adsorption by

- iron oxide gel. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46(1): 56—61.
8. Kinniburgh, D.G., M.L.Jackson and J.K.Syers..1976: Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40(5): 796—799.
 9. Hingston, F.J., A.M.Posner and J.P.Quirk..1972: Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.*, 23: 177—192.
 10. Hohl, H. and W.Stumm..1976: Interaction of Pb^{2+} with hydrous $\gamma-Al_2O_3$. *J. Colloid Inter. Sci.*, 55(2): 281—288.
 11. Norvell, W.A..1980: Surface reactions of heavy metals with clays, oxides, and humic substances. p. 315—336. In A.,Banin and U. Kafkafi (eds.) , *Agrochemicals in soils*. Int. Irrigation Information Center. Bet. Dagen, Israel.
 12. Parfitt, R.L., J.D.Russel, and V.C.Farmer..1976: Confirmation of the surface structure of goethite ($\alpha-FeOOH$) and phosphated goethite by infrared spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday. I.* 72: 1082—1087.
 13. Sposito, G.,1984: *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.

COMPETITIVE SORPTION OF HEAVY METAL IONS BY GOETHITE

Lu Yahai

(China National Rice Research Institute, Hangzhou 310006)

Zhu Zuxiang, Yuan Keneng and Huang Changyong

(Zhejiang Agricultural University, Hangzhou 310029)

Summary

The sorption of Cu, Zn, Ni, and Co in unit metal and binary Cu—Zn or Ni—Co systems was examined in 0.05 mol / L $KClO_4$ solution as a function of pH. At higher pH values, copper sorption was not affected by Zn but slightly decreased at lower pH. Zn sorption decreased in the presence of Cu, especially when a high initial concentrations of metal were used. Co and Ni coexistence caused increases of $pK_{Co}(int)$ and $pK_{Ni}(int)$ and with a higher initial concentration $pK_{Co}(int)$ increased to a greater extent.

The affinity of goethite for metal ion relative to H ion was expressed with the mass law quotient of surface reaction, Q_M , or intrinsic equilibrium constant, $K_M(int)$. $K_{Cu}(int)$ did not change in the presence of Zn. $K_{Zn}(int)$ was significantly decreased by the presence of Cu. $K_{Ni}(int)$ and $K_{Co}(int)$ were also decreased by one another, but the decrease magnitude was less than $K_{Zn}(int)$. The values of Q_M changed in a similar manner. The sorption behavior of metal ions by goethite could be elucidated by assuming that two types of sorption sites, one with high affinity and the other with low affinity, existed on the surface of goethite.

Key words Competitive sorption, Heavy metal ions, Goethite