

重金属在氧化物表面的吸附形态^{*}

周代华 李学垣 徐凤琳

(华中农业大学, 武汉 430070)

SOME EXPERIMENTAL PROBLEMS RELATED TO DISTINGUISHING SPECIFIC ADSORPTION FROM NON-SPECIFIC ADSORPTION OF HEAVY METAL ON THE SURFACE OF OXIDES

Zhou Daihua Li Xueyuan and Xu Fenglin

(Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070)

关键词 重金属离子, 专性吸附, 针铁矿, 电解质浓度

关于水合物氧化物对重金属离子的专性吸附的机理, 虽然目前看法不同, 但对专性吸附在方法论上的定义则是基本一致的, 即: 在中等或高浓度的碱或碱土金属离子存在时, 则氧化物对微量重金属产生吸附作用^[1]。很多资料也表明随加入的碱或碱土金属离子浓度增加, 重金属离子吸附量减少^[2, 3]。这些也被看作是专性吸附方法论定义的合理性的证据, 因为在上述条件下, 重金属吸附量的减少被认为是碱或碱土金属离子抑制了其非专性吸附的结果。但是, 当加入碱或碱土金属离子, 实际上是引入了较高浓度的电解质。由于氧化物这类可变电荷胶体的表面性质受电解质浓度影响较大, 因此当增加碱或碱土金属离子的浓度, 可能产生与众多文献相反的结果, 即出现重金属离子吸附量随电解质浓度的增加而增加的现象, 目前有关这方面的工作较为少见^[4]。因此, 对这方面的研究无疑具有重要的理论和实际意义。本文以针铁矿为对象, 研究在不同电解质浓度条件下重金属铜离子吸附行为的变化, 并对专性吸附、非专性吸附与电解质浓度的关系进行了探讨。

1 材料与方 法

1.1 针铁矿的合成及电荷零点(pH₀)的测定

针铁矿按文献[4]的方法合成。针铁矿经电渗析纯化处理至无离子反应, 60℃条件下烘干后备用。

^{*}国家自然科学基金和国家教委高校博士点专项基金资助项目。

收稿日期: 1995-10-27; 收到修改稿日期: 1996-03-21

1.2 Cu^{2+} 的吸附与解吸

分别称取上述氧化物 0.1000g 若干份于试管中, 加入 Cu^{2+} 浓度相同, pH 相同的一 100mmol / L KNO_3 溶液 10ml, (25 ± 1) $^\circ\text{C}$ 下振荡 4h, 平衡后离心, 测定上清液的 pH 值及其中 Cu^{2+} 浓度, 计算其吸附量。上述吸附 Cu^{2+} 后的样品弃去上清液, 立即分别加入 pH 均控制在 4.50 的去离子水和浓度为 0.001、0.005、0.010、0.100、1.000mol / L 的 KNO_3 溶液 10ml, 按吸附实验条件进行解吸。测定解吸平衡液的 pH 和 Cu^{2+} 的浓度, 根据吸附平衡后残留液的重量进行校正后, 计算不同 KNO_3 浓度时 Cu^{2+} 的解吸率。

2 结果与讨论

2.1 电解质浓度与 Cu^{2+} 吸附

图 1 的结果表明, 随 K^+ 浓度增加, 即随电解质浓度增加, 重金属离子 Cu^{2+} 的吸附量反而增加。此时影响 Cu^{2+} 吸附的主要因素显然不是 K^+ 离子的竞争, 而是另有与之截然不同的机制在起作用。

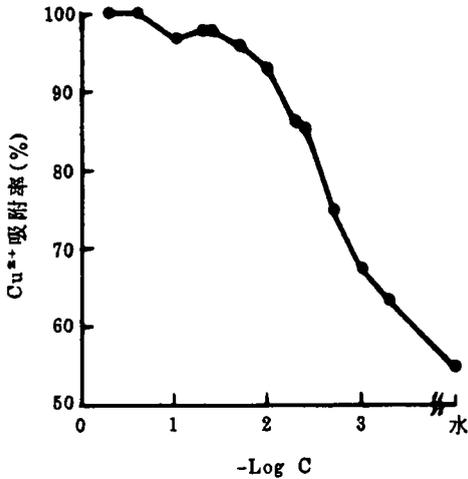


图1 针铁矿 Cu^{2+} 吸附率—— KNO_3 浓度的负对数关系曲线

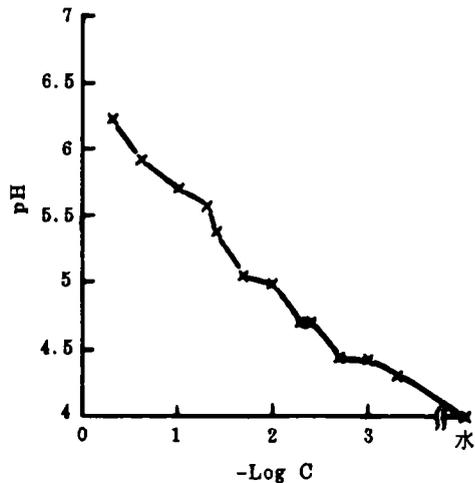


图2 针铁矿悬液 pH—— KNO_3 浓度的负对数关系

从图 2 可见, 随 KNO_3 浓度的增加, Cu^{2+} 吸附平衡液的 pH 值显著升高。由于金属离子的吸附总是伴随着质子的释放, 因此, pH 的升高很明显是由于阴离子的同时吸附。由于针铁矿的电荷零点较高, 在实验条件下表面带有较多的正电荷, 因此吸附有较多的交换性 OH^- , 并且加入 KNO_3 浓度越高, NO_3^- 从针铁矿表面置换下来进入溶液的 OH^- 越多。这样使 pH 升高越多。由此可见, pH 是影响重金属离子吸附的最重要的因素。对针铁矿— KNO_3 溶液体系, pH 升高导致二价重金属离子水解趋势大大加强;

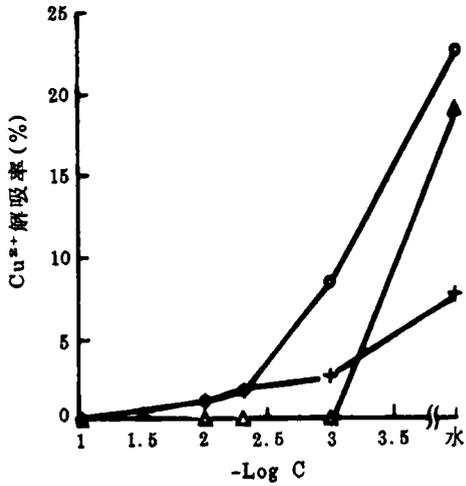


MOH^+ 离子不断增加, 它更易被针铁矿表面吸附^[5, 6]。因此其结果表现为随 KNO_3 浓度增加, Cu^{2+} 吸附量反而增加, 这与相应条件下的溶液 pH 的显著上升是一致的。但是这一结

果并不能肯定 Cu^{2+} 在针铁矿表面的专性吸附随 KNO_3 浓度或 pH 的增加而增加。对针铁矿这类恒电位表面，单纯增加或减少电解质的浓度只能改变表面电荷密度，不会改变表面电位的高低。 H^+ 和 OH^- 则是表面电位的决定离子，pH 的变化不仅影响表面电位大小，而且改变表面电荷性质。在本实验中 $\text{pH} \leq \text{PZSE}$ ，电解质浓度增加，pH 上升，降低了针铁矿表面正电位，促进了 Cu^{2+} 的吸附。

上述结果表明，在利用碱或碱土金属离子的竞争作用抑制重金属离子的交换性或静电吸附时，必须同时考虑随碱或碱土金属离子一起进入体系的阴离子的影响。因为在一定条件下，阴离子的影响甚至会超过我们想要研究的阳离子的影响。

2.2 KNO_3 浓度与 Cu^{2+} 解吸率



在解吸实验中，采用不同浓度的 KNO_3 作为解吸剂。由图 3 可见， Cu^{2+} 在针铁矿表面的解吸率随 KNO_3 浓度的增加而降低，在解吸剂为去离子水时其解吸率最大。迄今为止，文献报道的结果大都是随电解质浓度增加，金属离子的解吸率也增加。本文报道的属较新的实验现象。产生这一结果的原因显然也是由于 NO_3^- 从针铁矿表面交换下来的 OH^- 使体系 pH 升高，不利于 Cu^{2+} 的解吸，相反却大大加强了 Cu^{2+} 在针铁矿表面的吸附。结果表现为随 K^+ 浓度增加， Cu^{2+} 解吸率显著下降。这与相应条件下的溶液 pH 的显著上升是一致的。

对电解质浓度较高的样品，其在相同条件下的解吸率要高于吸附时无支持电解质的样品。结合吸附实验的结果，可以推测 Cu^{2+} 在中等或高浓度的碱或碱土金属离子存在时，仍有相当数量的非专性吸附。并且去离子水解吸的量最高，显然此时解吸下来的 Cu^{2+} 既不属于专性吸附态，

吸附时加入的 KNO_3 浓度: $\triangle-\triangle$, 0.000; $\circ-\circ$, 0.010; $+-+$, 0.100 mmol / L

图 3 针铁矿表面 Cu^{2+} 解吸率—— KNO_3 浓度的负对数关系

也难以归属于通常所说的非专性吸附态。这部分 Cu^{2+} 属于何种形态，尚需进一步的研究来明确。

由于无法排除陪伴阴离子的影响，使得讨论重金属离子的专性吸附和重金属离子的解吸变得比较困难。为抑制重金属离子的非专性吸附，尽可能的将非专性吸附的金属离子解吸下来，人们总是希望通过增加碱或碱土金属离子的浓度来实现这一目的。但随着碱或碱土金属离子的引入，等量的阴离子也同时进入我们要研究的体系。实际上此时影响金属离子吸附的因素很复杂，不仅仅是中等或高浓度的碱或碱土金属离子的竞争作用。还包括电解质浓度或事实上陪伴阴离子对针铁矿表面电荷性质的重要影响。而後者的影响在一定体系和一定条件下会大大超过中等或高浓度的碱或碱土金属离子的简单竞争作用。可见，即使对较简单的人工模拟的纯体系，情况也比人们想象的要复杂很多。对氧化物-溶液体系，有关研究陷入两难的困境；一方面，为抑制重金属离子的非专性吸附或尽可能的将其解吸

下来,应该尽可能的提高碱或碱土金属离子的浓度,以充分利用它们的竞争作用;另一方面,相同浓度的阴离子也随之进入体系,将表面的部分 OH^- 替换下来,从而促进重金属离子的吸附,而后一影响甚至可能超过前者。这样对区分氧化物表面重金属离子的专性吸附与非专性吸附的实验工作带来很大困难。

土壤胶体界面化学理论基本上是在研究温带恒电荷土壤的基础上发展起来的。在应用有关理论解释带可变电荷的氧化物的一些实验现象时,在应用根据这些理论建立起来的实验方法研究带可变电荷的氧化物时,会遇到一些反常的情况。例如,大多温带土壤带永久负电荷,其表面吸附的 H^+ 离子大大超过 OH^- 离子,一般在中性盐溶液中的 pH 较在水中为低,所以重金属离子在这类胶体表面的吸附量随电解质浓度的增加而减少;但是富含铁铝氧化物并带有较多正电荷的红壤、砖红壤,有时吸附的交换性 OH^- 可超过交换性 H^+ ,以致其中性盐溶液的 pH 反而比在水中高^[7]。可以推测,重金属离子的吸附量随电解质浓度的增加而增加。因此必须发展和建立适合可变电荷胶体特性的表面化学理论和实验方法,这不仅可以丰富土壤胶体界面化学理论,而且具有重要的实际意义。

参 考 文 献

1. 陈家坊, 1987: 土壤中的粘粒氧化物。见: 土壤化学原理(于天仁主编)。73—114 页, 科学出版社。
2. Bowman, R. S., O'Conner, G. A., 1982: Control of nickel and Sr sorption by free metal ion activity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 933—936
3. Ankomah, A. B., 1992. Magnesium and pH effect on zinc sorption by goethite. *Soil Science.* 154: 206—213
4. 周代华, 李学垣, 徐凤琳, 1995: 电解质浓度对铁铝氧化物表面解吸重金属离子的影响及原因。科学通报, 40(22): 2088—2090
5. James, R. O., Healy, J. W., 1972. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. 1. CO_3^{2+} adsorption on SiO_2 and TiO_2 as model systems. *J. Colloid Interface Sci.* 40: 42—52
6. Kinniburgh, D. G., Jackson, M. L., Syers, J. K., 1976. Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxides of gels of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40: 796—799
7. 于天仁, 1987: 土壤化学原理。325—364 页, 科学出版社。