第 40 卷 第 2 期
2003 年 3 月

土 壤 学 报
ACTA PEDOLOGICA SINICA

Vol. 40, No. 2
Mar., 2003

陪伴离子对土壤胶体吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响

杨亚提[1] 张一平[2]

(1 西北农林科技大学生命科学学院) (2 西北农林科技大学资源与环境学院, 陕西杨陵 712100)

摘 要 采用表面络合模式研究了不同陪伴离子对陕西 4 种典型土壤胶体吸附 Cu^{2+}、Pb^{2+} 的影响。结果表明: 在各阴离子体系, 同一土壤胶体对 Cu^{2+}、Pb^{2+} 吸附百分数达到 50% 时对应的 pH(pH_{50}) 值呈现: Cl^- > SO_4^{2-} > 草酸根> 柠檬酸根> NO_3^- 的趋势, 表面络合常数 $\log K_{int}^{M}$ 的大小次序与此相反; 专性吸附特征值(n 值) 反映了吸附过程专性吸附与电性吸附比例的大小, 其值大小表现为: NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > 草酸根> 柠檬酸根的趋势。

关键词 土壤胶体, 吸附, 陪伴离子, Cu^{2+}, Pb^{2+}

中图分类号 S153.6

土壤胶体对重金属离子的吸附作用受到多种因素的影响, 由于大量施用无机肥和工业三废进入土壤, 土壤溶液中含有多种离子, 且带电离子之间发生相互作用, 影响着土壤表面特性及其与金属离子的相互作用。本文研究了在重金属离子浓度一定的条件下, 小分子有机酸、阴离子对供试土壤胶体- 溶液界面 Cu^{2+}、Pb^{2+} 吸附机制的影响。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤样品为陕西黄绵土(米脂)、黑垆土(洛川)、 土(杨陵) 和黄褐土(汉中), 取样深度为 0~20 cm; 风干粉碎后提取< 2 μm 的粘粒, 电析成 H-Al 质[1], 烘干后磨碎过 60 目筛备用。供试土壤胶体的基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤胶体的理化性质

Table 1 Some physical and chemical properties of soil colloids tested

土壤 Soil	pH(H_2O)	有机质 O.M. ($g\ kg^{-1}$)	游离 Fe_2O_3 Free Fe_2O_3 ($g\ kg^{-1}$)	比表面 Specific surface area ($m^2\ kg^{-1}$)	矿物组成[2] Mineral component
黄褐土	4.52	18.4	98.2	3.70×10^5	伊利石为主, 蒙脱次之, 少量高岭石、蛭石
土	4.77	36.0	59.1	2.91×10^5	伊利石为主, 含蛭石
黑垆土	4.61	28.8	42.6	2.46×10^5	伊利石为主、绿泥石, 少量蒙脱
黄绵土	4.73	28.3	33.0	2.51×10^5	伊利石、绿泥石为主, 一定量的云母

注: pH 用 Beckman- Φ_6- pH 计测定; 比表面用乙二醇乙醚吸附法; 有机质用重铬酸钾氧化法(外加热法); 游离 Fe_2O_3 用连二亚硫酸钠- 柠檬酸钠法

1.2 实验方法

称取 0.1 g 土壤胶体若干份于一系列 50 ml 塑料离心管中, 每份加入适量 0.02 mol L^{-1} $NaNO_3$ 溶液, 再加入不等量 0.1 mol L^{-1}的 HNO_3 或 NaOH 调节 pH 至不同值, 加入量之和为 10 ml, 将制成的胶体悬液

收稿日期: 2001- 04- 10; 收到修改稿日期: 2002- 09- 05

振摇 30 min, 放置过夜, 再加入 10 ml 含 2×10^{-4} mol L^{-1}重金属离子的溶液, 使溶液中重金属离子的起始浓度为 10^{-4} mol L^{-1}, 支持电解质的浓度为 0.01 mol L^{-1}。298K 恒温下平衡 24 h, 期间在 HY-4 型震荡机上慢速振摇 4 次, 每次 30 min。用 Beckman-6-pH 计测定平衡液的 pH。以 4 000 r min^{-1}离心 5~10 min。用日立-岛津原子吸收分光光度计测定清液中的重金属离子浓度。根据平衡前后重金属离子浓度变化和 H^+ 或 OH^- 浓度变化计算土壤胶体对重金属离子吸附量和 H^+ (或 OH^-) 吸附量。

改变支持电解质分别为 Na_2SO_4、KCl 以及含有微量草酸($H_2C_2O_4$)、柠檬酸($H_8C_6O_7$)的 $NaNO_3$ 溶液, 按同样的方法进行。

1.3　专性吸附值及表面固有络合常数的计算

1.3.1　专性吸附值　当土壤胶体在一定浓度的电解质溶液(0.01 mol L^{-1} $NaNO_3$)中进行吸附时, 吸附反应可以如下表示[3]

$$[\text{土壤}]^{Na}_{Na} + M^{2+} \rightleftharpoons [\text{土壤}]M + nxH^+ + 2(1-n)Na^+ \tag{1}$$

式中[土壤]代表土壤对金属离子的所有吸附点, 包括专性吸附和静电吸附, x 代表每单位被专性吸附的金属离子释放的 H^+ 量, $2Na^+$ 代表单位金属离子被非专性吸附时交换出二个单位 Na^+。根据质量作用定律, 可以写出关系式

$$\log([M]_{吸附}/[M]_{溶液}) = \log K + nx\,pH \tag{2}$$

式(2)中$[M]_{吸附}$表示溶液中 M^{2+} 被土壤胶体吸附的量(μmol g^{-1}), $[M]_{溶液}$为溶液中重金属离子浓度(μmol L^{-1}), 其比值$[M]_{吸附}/[M]_{溶液}$表示 M^{2+} 在固液两相间分布的分配系数, 用 K_d 表示; K 为表观平衡常数; n 值的意义表征了在一定 pH 条件下每单位被吸附的金属离子中专性吸附所占的分数(称为专性吸附特征值)。方程(2)经简化得:

$$\log K_d = \log K + nx\,pH \tag{3}$$

根据方程(3), 以分配系数的对数值与 pH 进行线性回归, 由 nx 值可判断专性吸附的比例。

1.3.2　表面固有络合常数[4~6]　根据表面络合模式的恒定容量模式(CCM)及扩散层模式(DDL), 各种阴、阳离子在表面的吸附作用被看作是一种表面络合物形成反应, 胶体表面羟基基团与重金属离子之间发生的表面络合离子化反应见(4)、(5)两式,

$$SOH + M_0^{2+} \rightleftharpoons (SO-M)^+ + H_0^+ \tag{4}$$

$$SOH + M_0^{2+} + H_2O \rightleftharpoons SO^- - MOH^+ + 2H_0^+ \tag{5}$$

式中 M_0^{2+}、H_0^+ 代表双电层内离子浓度, 结合 Boltzman 分布, 反应平衡常数表示如下

$$^*K^{int}_{IM} = \frac{\{SO^- - M^{2+}\}[H^+]}{\{SOH\}[M^{2+}]}\exp(e\Psi_0/kT) = {}^*K^s_{1M}\exp(e\Psi_0/kT) \tag{6}$$

$$^*K^{int}_{MOH^+} = \frac{\{SO^- - MOH^+\}[H^+]^2}{\{SOH\}[M^{2+}]}\exp(e\Psi_0/kT) = {}^*K^s_{MOH^+}\exp(e\Psi_0/kT) \tag{7}$$

式中$^*K^s_{IM}$由试验测得表面对金属离子吸附量及$[H^+]$、$[M^{2+}]$浓度计算; 表面电荷密度与表面电位的关系为

$$\sigma_H = C\Psi_0(\text{CCM}) \tag{8}$$

$$\sigma_H = 0.1174I^{1/2}\sinh(zF\Psi_0/RT)\ (\text{DDL}) \tag{9}$$

表面质子电荷密度(C m^{-2})根据下式计算:

$$\sigma_H = F(\Gamma_H - \Gamma_{OH}) = F(C_A - C_B - [H^+] - [OH^-])/S_AC_s \tag{10}$$

式中 Γ_H 和 Γ_{OH}分别为滴定过程中颗粒表面吸附的 H^+ 和 OH^- (mol g^{-1}) 量; C_A 和 C_B 分别是加入的酸、碱的摩尔浓度(mol L^{-1}); C_s 为固体颗粒浓度(g L^{-1}); S_A 为固体比表面积(m^2 g^{-1})。用 FITEQL 程序[7]计算络合离子化反应常数。表面固有络合常数 $\log K^{int}_{IM}$与络合离子化反应常数 $\log^* K^{int}_{IM}$的关系[4]为:

$$\log K^{int}_{IM} = \log^* K^{int}_{IM} - \log K^{int}_{a2} \tag{11}$$

其中 K^{int}_{a2}为土壤胶体解离常数。

2 结果与讨论

2.1 供试土壤胶体对 Cu^{2+}、Pb^{2+} 吸附的 pH_{50}

图 1,2 表明,相对于 0.01 mol L^{-1} $NaNO_3$,各土壤在不同陪伴离子体系,对 Cu^{2+}、Pb^{2+} 的吸附曲线均出现较大幅度的右移,吸附百分数达到 50% 时对应的 pH 值(pH_{50})[8]增大(表 2)。

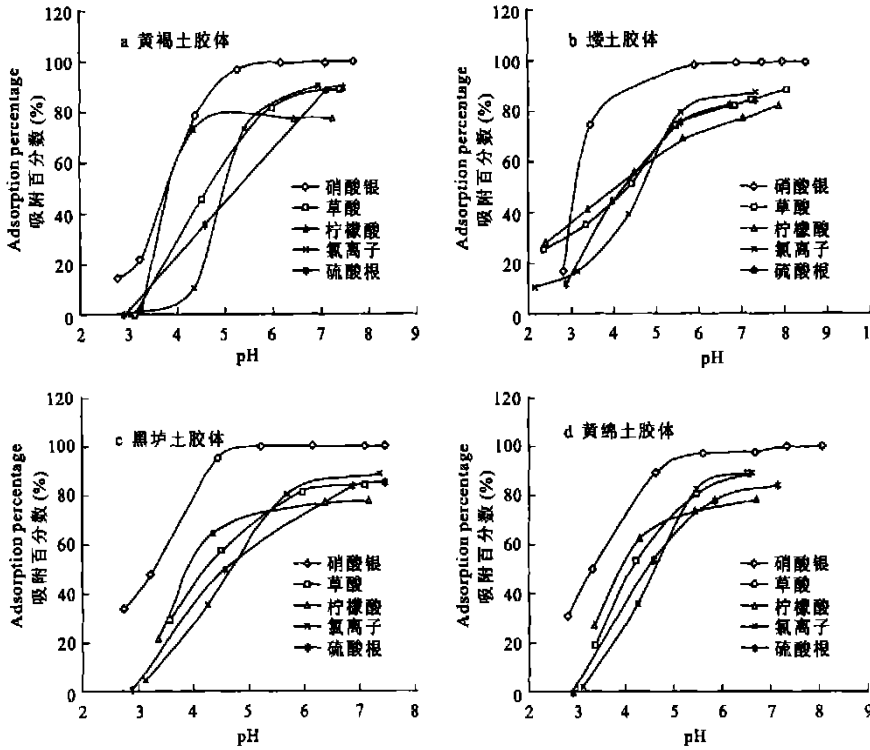

图 1 陪伴阴离子及有机酸对土壤胶体吸附 Cu^{2+} 的影响

Fig. 1 Effect of accompanying anions and organic acids on copper (Ⅱ) adsorption on soil colloids

表 2 在不同陪伴离子体系供试土壤胶体吸附 Cu^{2+}、Pb^{2+} 的 pH_{50}

Table 2 pH_{50} of Cu^{2+} and Pb^{2+} adsorption on soil colloids tested in different accompanying ionic systems

土 壤	NO_3^-		Cl^-		SO_4^{2-}		$H_2C_2O_4$		$H_8C_6O_7$	
Soil	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
黄褐土	3.80	2.73	5.00	4.60	5.10	4.15	4.60	3.55	3.80	3.35
土	3.10	2.50	4.65	3.85	4.50	3.75	3.90	3.30	3.60	3.15
黑垆土	3.30	2.55	4.70	3.95	4.60	3.80	4.20	3.40	3.85	3.05
黄绵土	3.30	2.55	4.60	4.30	4.50	4.00	4.15	3.90	3.90	3.50

表 2 表明,各土壤胶体在不同离子陪伴下,吸附 Cu^{2+}、Pb^{2+} 的 pH_{50}大小呈: NO_3^- < 柠檬酸根< 草酸根< SO_4^{2-} < Cl^-,显示 Cu^{2+}、Pb^{2+} 的吸附亲和力依次下降。Barrow 等[9]认为 Cl^- 能影响氧化物和土壤对重金属离子的吸附,本实验结果即说明 Cl^- 对土壤吸附重金属 Cu^{2+}、Pb^{2+} 的影响大于 SO_4^{2-} 和 NO_3^-,Cl^- 与 Pb^{2+} 可以形成沉淀,Cl^- 也可能与 Cu^{2+}、Pb^{2+} 形成了多配体络合物。由于 Cu^{2+}、Pb^{2+} 属于中间酸,Cl^- 属于硬碱,根据软硬酸碱之间的反应规律,中间酸与硬碱能生成稳定络合物,如 $CuCl_4^{2-}$、$PbCl_4^{2-}$,这种负

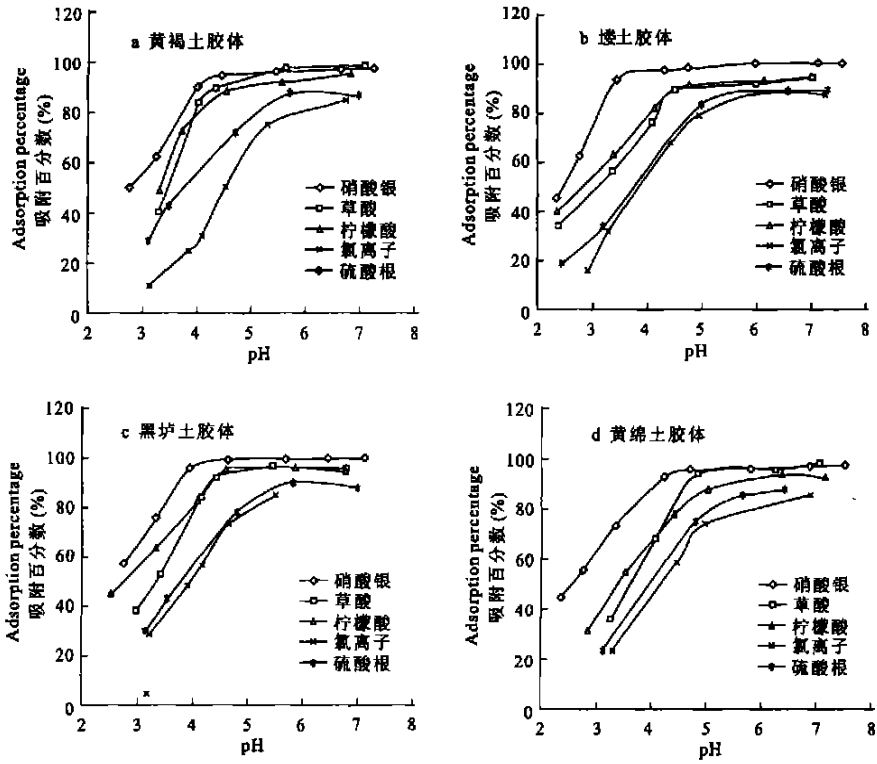

图 2　陪伴阴离子及有机酸对土壤胶体吸附 Pb^{2+} 的影响

Fig. 2　Effect of accompanying anions and organic acids on lead (Ⅱ) adsorption on soil colloids

络离子体积小, 且与土壤胶体呈排斥作用, 从而大大降低了吸附量。这种结果与 Padmanbham[10] 研究针铁矿界面 Cu^{2+}、Pb^{2+} 吸附现象相反, 这说明恒电荷土壤胶体与可变电荷胶体对重金属离子吸附中阴离子的影响不同。

图 1, 2 表明, 当溶液中加入 1 ml 1 mmol L^{-1} 的草酸和柠檬酸溶液后, 土壤胶体对两种离子的吸附强度降低, 相同 pH 值下的吸附百分数降低。当 pH< 5.0, 各土壤胶体在柠檬酸介质中对 Cu^{2+} 的吸附百分数大于在草酸介质中的吸附百分数, 而当 pH> 5.0 则相反, 这种现象与 Naidu 等[11] 研究的柠檬酸、草酸对可变电荷土壤吸附 Cd^{2+} 的结果一致; 其原因与两种酸的解离常数及总酸度有关, 草酸的解离常数为 $K_{a1}= 5.9\times 10^{-2}$, $K_{a2}= 6.4\times 10^{-6}$; 柠檬酸的解离常数 $K_{a1}= 7.4\times 10^{-4}$, $K_{a2}= 1.7\times 10^{-5}$, $K_{a3}= 4.0\times 10^{-7}$。由此可见, 草酸的一级解离常数大于柠檬酸, 而柠檬酸的二级解离常数大于草酸, 且其总酸度大, 所以, 随着 pH 的增加, 柠檬酸介质中解离的氢离子量就多, 对吸附的拟制作用就大。对于 Pb^{2+}, 也有类似的现象。但在高 pH 值时, 在柠檬酸作用下, 可变电荷土壤对 Cd^{2+} 的吸附百分数降低, 归因于柠檬酸对 Cd^{2+} 的络合能力大于土壤吸附能力, 而本研究中恒电荷土壤胶体在高 pH 值对 Cu^{2+}、Pb^{2+} 的吸附趋于一恒定值, 说明恒电荷土壤胶体对重金属离子的吸附能力强。

2.2　陪伴离子对专性吸附与静电吸附比例的影响

表 3 表明, 在各阴离子体系, 根据式(3), $\log K_d$ 与 pH 的拟合参数 $nx < 1$, 说明在吸附过程均包括静电吸附[3]; 在 pH< 5.0 区间, 络合反应释放的 H^+ 数 x 值在 1.0~ 2.0 之间[12], 因此阴离子不同, n 值不同, 即在吸附过程专性吸附与电性吸附的比例不同。不同阴离子体系 n 值的大小为 $NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$, 即 SO_4^{2-} 对专性吸附的影响较大, 这可能是 SO_4^{2-} 与可变电荷点位发生了配位吸附, 增加了表面负电荷, 静电吸附作用增加的缘故。

表 3 土壤胶体的 $\log(K_d)$ 与 pH 的拟合参数 nx

Table 3 Analog parameters of $\log(K_d)$ and pH of soil colloids

土 壤	Cu^{2+}					Pb^{2+}				
Soil	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	$H_2C_2O_4$	$H_8C_6O_7$	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	$H_2C_2O_4$	$H_8C_6O_7$
黄褐土	0.74	0.70	0.43	0.35	0.36	0.89	0.65	0.41	0.75	0.74
土	0.69	0.43	0.39	0.25	0.26	0.74	0.56	0.36	0.74	0.68
黑垆土	0.66	0.50	0.45	0.37	0.25	0.82	0.55	0.50	0.65	0.43
黄绵土	0.74	0.73	0.50	0.48	0.29	0.80	0.60	0.47	0.53	0.34

表 3 还表明, 在小分子有机酸作用下, n 值下降, 专性吸附作用降低。由于络合反应是释放 H^+ 离子的反应, 有机酸的存在, 促使反应逆向进行; 另外有机阴离子与 Cu^{2+}、Pb^{2+} 发生络合反应, 从而影响 Cu^{2+}、Pb^{2+} 在固液相的分配, 控制其吸附, 这两个因素使有机酸作用下的 n 值下降, 且柠檬酸的影响基本大于草酸。

2.3 陪伴离子对络合常数的影响

DDL 模式可以较好的对土壤胶体表面金属离子吸附过程进行描述[5]。表 4 为用 DDL 模式的程序法(FITEQL32[7]) 求定的供试土壤胶体在不同体系与 Cu^{2+}、Pb^{2+} 的固有络合常数 $\log K_M^{int}$。

表 4 表明, 在不同离子体系, 供试土壤胶体对 Cu^{2+}、Pb^{2+} 的络合常数不同, 其大小次序为: NO_3^- > 柠檬酸> 草酸> SO_4^{2-} > Cl^-, 证实土壤胶体对 Cu^{2+}、Pb^{2+} 的络合能力与阴离子的种类有关, 其原因与 pH_{50} 的增加及专性吸附量的降低相同。不同土壤胶体在各陪伴阴离子作用下, Cu^{2+}、Pb^{2+} 固有络合常数大小亦呈: 土> 黄绵土> 黑垆土> 黄褐土的趋势。

表 4 在不同陪伴离子体系土壤胶体与 Cu^{2+}、Pb^{2+} 的固有络合常数 $\log K_M^{int}$

Table 4 Cu^{2+} and Pb^{2+} intrinsic complex constants with soil colloids in different accompanying ionic systems

土 壤	Cu^{2+}					Pb^{2+}				
Soil	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	$H_2C_2O_4$	$H_8C_6O_7$	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	$H_2C_2O_4$	$H_8C_6O_7$
黄褐土	2.848	0.992	1.083	1.102	2.342	4.021	1.678	3.259	3.468	3.592
土	5.615	4.771	4.835	5.115	5.282	6.359	5.126	5.167	5.410	5.611
黑垆土	4.125	1.167	1.884	2.544	2.869	4.894	2.920	3.531	3.762	4.174
黄绵土	4.810	1.408	3.201	4.000	3.708	5.558	3.457	4.314	4.381	4.850

3 结 论

综合上述分析, 在阴离子和有机酸体系中, 同一土壤胶体 Cu^{2+}、Pb^{2+} 表面络合常数的大小呈现: NO_3^- > 柠檬酸根> 草酸根> SO_4^{2-} > Cl^- 的趋势, 与吸附曲线的右移程度及 pH_{50} 值大小相反, 即右移程度愈大, 表面络合常数愈小, 土壤胶体对 Cu^{2+}、Pb^{2+} 的亲和力愈弱。专性吸附特征参数 n 值的大小表现为: NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > 草酸根> 柠檬酸根的趋势。

参考文献

1. 熊毅, 陈家坊, 武玫玲, 等. 土壤胶体. 北京: 科学出版社, 1991
2. 田均良, 彭祥林, 田积莹, 等. 黄土高原土壤地球化学. 北京: 科学出版社, 1994
3. 于天仁, 季国亮, 丁昌璞等编著. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996
4. Sposto G. Foundation of surface complexation models of the oxide-aqueous solution interface. J. Colloid Interface Sci., 1983, 91: 329~340
5. 杜青, 文湘华, 李莉莉, 等. 天然水体沉积物对重金属离子的吸附特性. 环境化学, 1996, 15(3): 199~206

6. 文湘华, 杜青, 李莉莉, 等. 天然水体沉积物的表面特征. 环境化学, 1996, 15(2): 97~ 106
7. Armando L Herbelin, John C Westall. A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experiment data. Version 3.2, 1996
8. 王维君, 邵宗臣, 何群. 红壤粘粒对 Co、Cu、Pb 和 Zn 的吸附亲和力的研究. 土壤学报, 1995, 32(2): 167~ 178
9. Barrow N J, Cox V C. The effects of pH and chloride concentration on mercury sorption Ⅰ. By goethite. J. Soil Sci., 1992, 43: 295~ 304
10. Padmanabham M. Coparative study of the dsorption- desorption behaviour of copper (II), zinc(II), cobalt(II) and lead (II) at the goethite-solution interface. Aust. J. Soil Res., 1983, 21: 515~ 525
11. Naidu R, Harter R D. Effect of different organic ligands on cadmium sorption by and extractability from soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 1998, 62: 644~ 650
12. D. L. 斯帕克斯主编. 尉庆丰, 张一平等译. 土壤物理化学. 天则出版社, 1990

EFFECTS OF ACCOMPANYING IONS ON Cu^{2+} AND Pb^{2+} ADSORPTION ON SOIL COLLOIDS

Yang Ya-ti[1]　Zhang Yi-ping[2]

(1 College of Life Science) (2 College of Resource and Environment Science, Northwest Science & Technology University of Agriculture & Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Summary

Effects of accompanying ions on Cu^{2+} and Pb^{2+} adsorption on soil colloids in Shaanxi were investigated by surface complex model. Results indicated that pH(pH_{50}), when Cu^{2+}, Pb^{2+} adsorption percentage by tested soil colloids approached to 50%, showed a trend of $Cl^- > SO_4^{2-} >$ oxalic acid> citric acid $> NO_3^-$ in every ion system; that in terms of Cu^{2+}, Pb^{2+} complex constants ($\log K_M^{int}$) the order was just the other way round; and that specific adsorption characteristic values (n), reflecting proportions of specific adsorption and electrostatic adsorption, showed a trend of $NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} >$ oxalic acid> citric acid.

Key words　Soil colloid, Adsorption, Copper(Ⅱ) and Lead(Ⅱ), Accompanying anion