

铁、锰、铝氧化物固体吸附剂对胡敏酸和富里酸 吸附机理研究*

王 强^{1,2,3} 魏世强² 刘保峰²

(1 西南农业大学农产品质量与安全检测中心, 重庆 400716)

(2 西南农业大学资源环境学院, 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

(3 西南农业大学药用资源化学研究所, 重庆 400716)

摘 要 研究了 Fe_2O_3 、 MnO_2 或 Al_2O_3 固体吸附剂对胡敏酸和富里酸的吸附机制和影响因素。结果表明: 相同 pH 下, Fe_2O_3 、 MnO_2 或 Al_2O_3 固体吸附剂对腐殖酸的吸附量随着腐殖酸(胡敏酸 HA 和富里酸 FA) 有机碳浓度的增加而增加; 不同 pH 下, 对 HA 的吸附量依照 $\text{pH}3.0 > \text{pH}5.0 > \text{pH}7.0$ 的顺序递减。相同 pH 下, 随着 HA 有机碳浓度的增加, 三种固体吸附剂对 HA 的吸附百分率减小。相同 pH 下, 三种固体吸附剂对 FA 的吸附百分率呈单峰形, 随着酸度的降低, 峰位向添加的有机碳低浓度处迁移。吸附量用 Langmuir 方程拟合能得到极显著相关的方程, 在相同 pH 下, 三种固体吸附剂吸附 HA 的最大吸附量 S_{max} 和吸附亲和力常数 K 小于 FA, 而标准自由能变 ΔG_m° 却略大于 FA; 298 K 温度下, 三种固体吸附剂吸附胡敏酸和富里酸的 $\Delta G_m^\circ < 0$, 表明在等温等压不做非体积功情况下吸附是自发进行的反应。

关键词 Fe_2O_3 ; MnO_2 ; Al_2O_3 ; 固体吸附剂; 胡敏酸和富里酸; 酸度; 吸附

中图分类号 S153.3 文献标识码 A

在地球生态环境中, 腐殖物质分布极广, 几乎所有的环境隔室中都有分布。据估计, 以腐殖质形态存在于地表的有机碳大约 $6.0 \times 10^{12} \text{t}$, 超过地表生物有机碳的总和 $7 \times 10^{11} \text{t}$ ^[1-3]。腐殖酸作为一种广泛分布的天然有机物由于含有大量的羧基、羟基等活性基团, 对于整个生态系统的结构、功能起着极其重要的调控作用^[2,4,5]。环境中的腐殖酸常常是带负电荷的胶体, 与土壤中粘土矿物的相互作用被认为不仅增加了金属离子的迁移和扩散, 而且粘土矿物对腐殖酸的吸附同时也增加了土壤有机物质, 并使土壤能够吸附更多的有机污染物。Siband 和 Young^[7] 发现富含 Fe 的典型土壤对 HA 的吸附是非常明显的。Moor 等^[8] 发现可溶性有机碳的脱附能力与土壤中草酸盐提取 Al 和连二亚硫酸盐提取的 Fe 含量密切相关。铁、铝、锰氧化物及其水化物是粘土矿物的重要组成部分, 与土壤中广泛存在的腐殖酸发生相互作用已为众多学者所证实^[9-12]。本文通过一系列试验, 研究了在不同酸度条件下 Fe_2O_3 、 MnO_2 或 Al_2O_3 固体吸附剂对常绿阔叶林表层

腐殖土中提取并纯化的胡敏酸和富里酸的吸附机理和影响因素, 对于理解腐殖酸与铁、铝、锰氧化物以及土壤粘土矿物的吸附行为具有一定的指导意义, 是系统研究腐殖酸和金属离子相互作用的一部分重要内容, 必将为系统地研究腐殖酸与金属离子反应机理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 腐殖酸的提取分离和纯化

1.1.1 胡敏酸(HA)的提取分离和纯化 供试胡敏酸提取自重庆市缙云山常绿阔叶林表层腐殖土, 土壤样品经风干, 通过 1 mm 筛孔。参照文启孝方法^[12], 并结合邢光熹等方法^[13] 进行胡敏酸的提取分离和纯化。用 0.1 mol L^{-1} 焦磷酸钠提取腐殖酸, 然后用 0.1 mol L^{-1} HCl 调至 pH2.0, 使 HA 沉淀分离, 再用 0.1 mol L^{-1} 焦磷酸钠调节 pH9.0 使沉淀溶解, 再用 HCl 沉淀, 如此反复 10 次以上, 直至上清液无色; 然后用 HCl-HF 混合酸处理沉淀 3 次; 再将沉淀用 0.1 mol L^{-1} 焦磷酸钠溶解并调 pH 至 7.0, 将溶

* 国家自然科学基金项目(400710459) 资助

- 通讯作者, E-mail: sqwei@swau.edu.cn, Tel: 023-68251019

作者简介: 王 强(1970~), 男, 四川雅安人, 讲师, 博士, 主要从事土壤环境化学方面的研究。E-mail: wqiang66@hotmail.com

收稿日期: 2004-08-16; 收到修改稿日期: 2004-12-29

液移入玻璃纸半透膜用蒸馏水进行透析至用 AgNO_3 溶液检测不出 Cl^- , 透析溶液经过强酸性苯乙烯型阳离子交换树脂处理后, 再用 EDTA 和 717 强碱性阴离子交换树脂处理, 获得较纯的胡敏酸稀溶液。40 °C 减压浓缩或烘干, 用玛瑙研钵磨细过 0.149 mm 筛, 密封贮存于干燥器中。

1.1.2 富里酸 (FA) 的提取分离和纯化 上述胡敏酸提取过程中 HCl 沉淀胡敏酸的橙黄色上清液即为富里酸粗提液。将富里酸粗提液通过活化的活性炭层, 用去离子水洗活性炭层数次, 直至洗涤液呈微酸性, 然后用 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液洗涤活性炭层

直至洗脱液近乎无色, 洗脱出的物质即为富里酸, 将富里酸的碱性溶液通过氢式强酸性阳离子交换树脂后, 40 °C 减压浓缩, 即得纯化后的富里酸。

1.2 腐殖酸部分功能基和基本性质测定

总酸性基采用氢氧化钡法^[12]; 羧基采用醋酸钙法测定^[12]; 酚羟基测定采用差减法^[12]: 酚羟基含量 = 总酸性基含量 - 羧基含量; 有机碳的测定采用重铬酸钾法^[12]; 腐殖酸中铜、铁、铅、铬、镉、锌、镍等元素采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消化后用原子光谱仪测定, 汞的测定用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ 消化后, 用 YYG 一型冷原子荧光测汞仪测定。

表 1 纯化腐殖酸样品基本性质
Table 1 Basic properties of pure humus acids

腐殖酸 Humus acids	功能基 Function groups (mol kg^{-1})			有机碳 Organic C (g kg^{-1})	金属成分 Metal component (mg L^{-1})								
	总酸性基 Total acidity	羧基 Carboxyl	酚羟基 Phenolic group		Pb	Cd	Cu	Zn	Fe	Ca	Mn	Ni	Hg
HA	5.59	2.02	3.57	479.5	0.079	0.001	0.050	0.050	1.17	— ¹⁾	—	0.014	0.042
FA	14.32	9.00	5.32	465.4	0.012	0.005	0.010	0.215	0.64	—	—	0.005	0.008

1) “—” 表示含量低于检测限 “—” denotes the contents are less than limit of inspection

1.3 试验方法

固体吸附剂 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Al_2O_3 , 均为重庆化学试剂厂生产, 分析纯。50 ml 离心管中加入经磨细过 0.149 mm 筛的 (Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Al_2O_3) 固体吸附剂各 1.00 g, 加入经计算的胡敏酸或富里酸以及 $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ 溶液 3.8 ml, 使定容后溶液离子强度维持在 0.1 mol L^{-1} , 加去离子水若干, 并用 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ 或 $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 调 pH, 最后用去离子水定容至 38.0 ml, 并使定容后溶液的 pH 分别等于 3.0、5.0、7.0。通高纯 Ar 气各 10 min, $298.2 \pm 0.5 \text{ K}$ 恒温振荡 24 h, 4000 r min^{-1} 离心 15 min, 取上清液 5.00 ml 采用重铬酸钾法^[12] 测定有机碳, 吸附剂吸附的 HA 或 FA (以有机碳表示) 等于加入有机碳总量减去上清液中测出的有机碳含量。吸附百分率等于吸附量除以加入总有机碳量。根据吸附量拟合 Langmuir 方程求出最大吸附量 S_{max} 和吸附亲和力常数 K , 根据吸附亲和力常数进一步求出吸附反应的标准自由能变 ΔG_m° , 从而判断反应的自发性。

2 结果与讨论

2.1 Fe_2O_3 、 MnO_2 或 Al_2O_3 固体吸附剂对 HA 的吸附

2.1.1 不同 pH 条件下 Fe_2O_3 、 MnO_2 或 Al_2O_3 固体吸

附剂对 HA 的吸附量 图 1 表示 pH 和有机碳浓度对 Fe_2O_3 、 MnO_2 和 Al_2O_3 固体吸附剂对 HA 的吸附的影响。可以看出在相同 pH 条件下, 随着反应体系中 HA 有机碳浓度的增加, 固体吸附剂对 HA 的吸附量增加; 而在不同 pH 条件下, 同一种吸附剂的吸附量却有所区别, pH= 3.0, 吸附最多, pH= 5.0, 次之, pH= 7.0 吸附最少。对比三种吸附剂的吸附量, MnO_2 吸附量最大, Al_2O_3 吸附量次之, 而 Fe_2O_3 吸附最小。用 Langmuir 方程拟合, 在三个酸度条件下均能得到极显著相关的方程(表 2)。按 Langmuir 方程 $1/S = (K/S_{\text{max}})1/X + 1/S_{\text{max}}$ (S 表示吸附量; S_{max} 表示最大吸附量; X 表示 HA 有机碳含量; K 表示吸附亲和力常数) 计算, 三种吸附剂对 HA 的最大吸附量 S_{max} 以及 MnO_2 、 Al_2O_3 两种吸附剂对 HA 的吸附亲和力常数 K 的大小顺序均为 $\text{pH}3.0 > \text{pH}5.0 > \text{pH}7.0$, 而 Fe_2O_3 对 HA 的吸附亲和力常数 K 的顺序为 $\text{pH}5.0 > \text{pH}3.0 > \text{pH}7.0$; 对比三种吸附剂的 S_{max} , $\text{MnO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3$; 吸附亲和力常数 K 的大小, pH3.0 时 $\text{MnO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3$, 而 pH5.0、7.0 时的顺序却是 $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

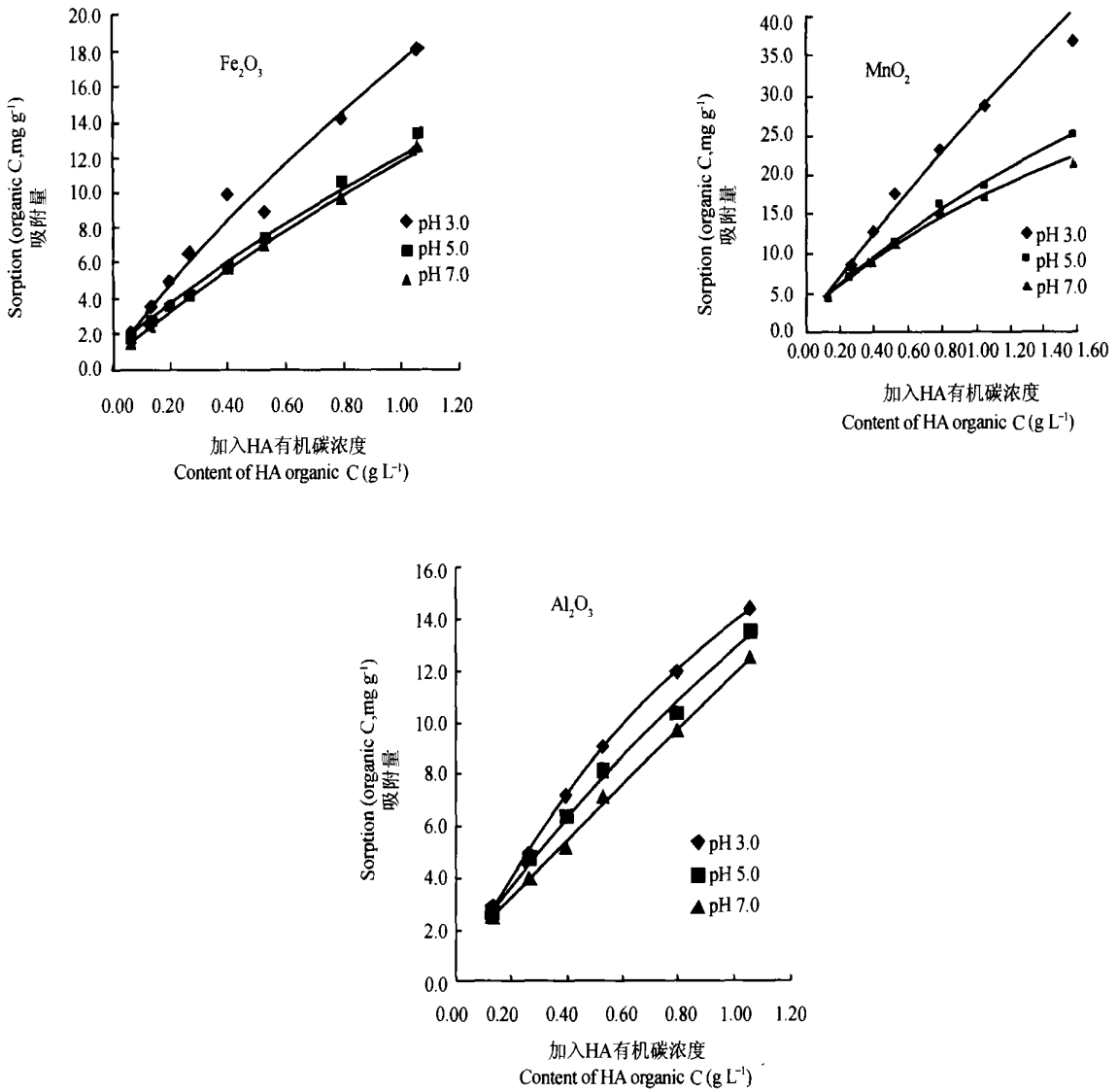


图1 Fe₂O₃、MnO₂或Al₂O₃固体吸附剂对HA的吸附量

Fig 1 Quantity of HA adsorbed by Fe₂O₃, MnO₂ or Al₂O₃ solid sorbent

表2 Fe₂O₃、MnO₂或Al₂O₃固体吸附剂对HA吸附量的拟合(Langumuir方程 $1/S = (K/S_{max})1/X + 1/S_{max}$)

Table 2 Langumuir equation for quantity of HA adsorbed by Fe₂O₃, MnO₂ or Al₂O₃ solid sorbent

吸附剂 Sorbent	pH 3.0			pH 5.0			pH 7.0		
	K	S _{max}	R ²	K	S _{max}	R ²	K	S _{max}	R ²
Fe ₂ O ₃	0.683	23.64	0.9889	0.737	16.81	0.9952	0.441	12.90	0.9708
MnO ₂	3.145	114.9	0.9984	0.806	30.30	0.9818	0.664	27.32	0.9787
Al ₂ O ₃	1.184	29.00	0.9963	1.100	25.10	0.9983	0.916	19.30	0.9942

注: S 表示吸附量; S_{max}表示最大吸附量; X 表示HA有机碳含量; K 表示吸附亲和力常数 Note: S denotes sorption quantity; S_{max} denotes maximal sorption quantity; X denotes content of HA organic acids; K denotes appetyency constant

2.1.2 不同pH条件下Fe₂O₃、MnO₂或Al₂O₃固体吸附剂对HA的吸附百分率 图2表示了pH和有

机碳浓度对Fe₂O₃、MnO₂或Al₂O₃固体吸附剂对HA的吸附百分率的影响。可以看出,在相同pH下,随

着 HA 有机碳浓度的增加, 固体吸附剂对 HA 的吸附百分率减小, 加入 HA 有机碳含量较小时, 这种趋势更明显。而在不同 pH 条件下, HA 被固体吸附剂吸附百分率有所区别, Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 吸附百分率大小顺序为 pH3.0 > pH5.0 > pH7.0; HA 被 MnO₂ 吸

附百分率, 当加入 HA 有机碳浓度小于约 0.5 g L⁻¹, 吸附百分率大小顺序为 pH3.0 > pH7.0 > pH5.0, 而当加入有机碳浓度大于 0.5 g L⁻¹, 吸附百分率大小顺序为 pH3.0 > pH5.0 > pH7.0。

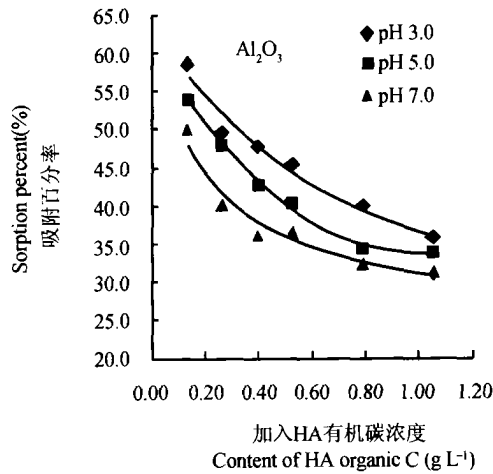
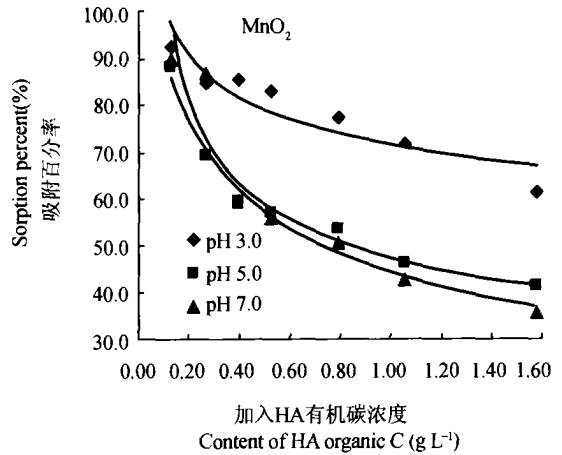
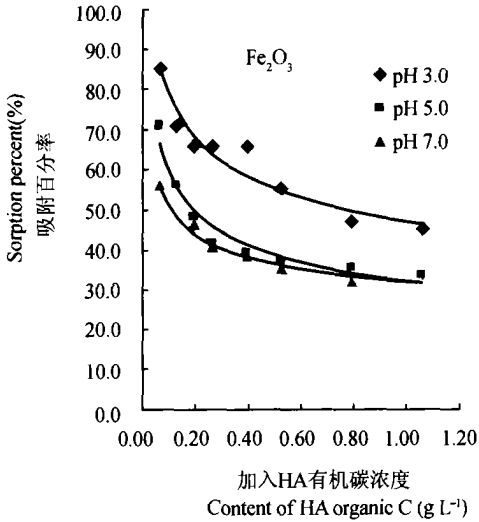


图2 Fe₂O₃、MnO₂或 Al₂O₃ 固体吸附剂对 HA 的吸附百分率

Fig. 2 Percentage of HA adsorbed by Fe₂O₃, MnO₂ or Al₂O₃ solid sorbent

2.2 Fe₂O₃、MnO₂、Al₂O₃ 固体吸附剂对 FA 的吸附

2.2.1 不同 pH 条件下 Fe₂O₃ 或 MnO₂ 或 Al₂O₃ 固体吸附剂对 FA 的吸附量 图3 显示了 pH 和 FA 有机碳浓度对 Fe₂O₃、MnO₂、Al₂O₃ 固体吸附剂对 FA 的吸附量的影响。在相同 pH 下, 随着体系 FA 有机浓度的增加, 固体吸附剂对 FA 的吸附量增加; 但不同 pH 相比较, 同一种吸附剂吸附量情形较 HA 要复

杂: 当体系中加入有机碳浓度高于约 0.4 g L⁻¹ 时, 三种吸附剂对 FA 吸附量大小顺序均为 pH3.0 > pH5.0 > pH7.0; 而当体系中加入 FA 有机碳含量小于 0.4 g L⁻¹ 时, Fe₂O₃ 吸附量在三个 pH 条件下差异并不明显, MnO₂ 也是如此。用 Langmuir 方程进行拟合, 能得到极显著相关的方程(表3)。从表3 中可以看出, 酸度以及吸附剂种类对 FA 的吸附情形

较HA要复杂:同一种吸附剂的吸附量和吸附亲和力常数 K 的大小并不随pH下降而单调下降;不同吸附剂之间吸附量和吸附亲和力常数 K 的大小顺序也受酸度影响,pH3.0、pH5.0时最大吸附量 S_{max} 和吸附亲和力常数 K 的大小顺序为 $MnO_2 > Al_2O_3 >$

Fe_2O_3 ,而pH7.0时顺序为 $MnO_2 > Fe_2O_3 > Al_2O_3$ 。表明在试验酸度条件下, MnO_2 固体吸附剂对FA吸附量皆为最大,这与吸附HA的情形相似,而 Al_2O_3 与 Fe_2O_3 的吸附量和吸附力大小顺序则由于酸度变化而发生了改变。

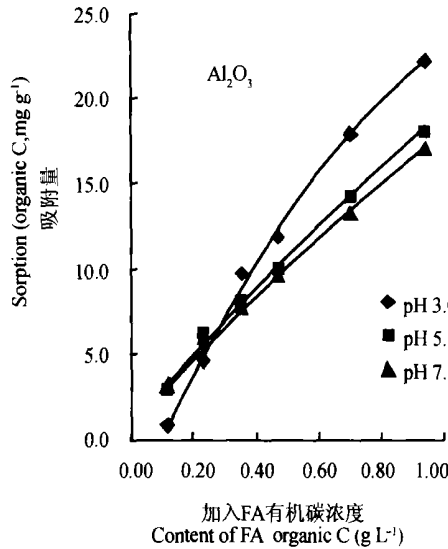
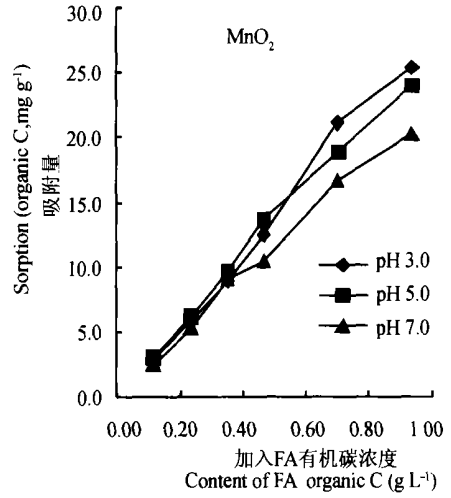
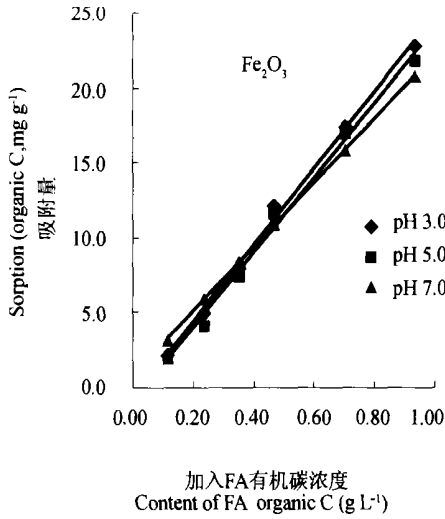


图3 Fe_2O_3 、 MnO_2 或 Al_2O_3 固体吸附剂对 FA 的吸附量

Fig. 3 Quantity of FA adsorbed by Fe_2O_3 , MnO_2 or Al_2O_3 solid sorbent

表3 Fe_2O_3 、 MnO_2 或 Al_2O_3 固体吸附剂对 FA 吸附量的拟合(Langmuir 方程 $1/S = (K/S_{max}) 1/X + 1/S_{max}$)

Table 3 Langmuir equations for quantities of FA adsorbed by Fe_2O_3 , MnO_2 or Al_2O_3 solid sorbent

吸附剂 Sorbent	pH 3.0			pH 5.0			pH 7.0		
	K	S_{max}	R^2	K	S_{max}	R^2	K	S_{max}	R^2
Fe_2O_3	1.81	31.2	0.9995	1.80	28.6	0.9964	2.85	78.7	0.9994
MnO_2	5.11	122	0.9996	5.84	145	0.9986	4.55	94.3	0.9958
Al_2O_3	3.34	101	0.9913	2.21	60.6	0.9946	1.19	35.7	0.9974

2.2.2 不同 pH 条件下 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Al_2O_3 固体吸附剂对 FA 的吸附百分率 图 4 显示了 pH 和 FA 有机碳浓度对 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Al_2O_3 固体吸附剂对 FA 的吸附百分率的影响。在不同 pH 下固体吸附剂对 FA 的吸附百分率形状相似, 均为单峰形, 即随着 FA 有机碳含量的增加, 吸附百分率先升高, 再降低, 但相互之间峰位与吸附百分率差异较大。对于 Fe_2O_3 固体吸附剂, pH 3.0、5.0 时, 峰位均约为 0.47 g L^{-1} FA 有机碳浓度, 峰值分别为 68.0% 和 65.5%, pH 7.0 时, 峰位约为 0.23 g L^{-1} , 峰值 66.7%; 对于 MnO_2 固体吸附剂, pH 3.0、pH 5.0、pH 7.0 时, 峰位分别为 0.70 、 0.47 和 0.35 g L^{-1} FA 有机碳浓度, 峰值分别为 78.8%、76.1% 和 67.7%; 对于 Al_2O_3 固体吸附剂, pH 3.0、pH 5.0、pH 7.0 时, 峰位分别为 0.35 、 0.23

和 0.12 g L^{-1} FA 有机碳浓度, 峰值分别为 73.3%、71.3%、71.8%。表明随着酸度的降低, 峰位逐渐移向低有机碳浓度处。

2.3 Fe_2O_3 、 MnO_2 或 Al_2O_3 固体吸附剂吸附 HA 和 FA 标准自由能变

根据 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Al_2O_3 吸附 HA 和 FA 吸附量的 Langmuir 方程, 计算出各酸度下最大吸附量 S_{max} 和吸附亲和力常数 K , 并求出了 298.2K 温度下吸附反应的标准自由能变 $\Delta G_{\text{m}}^\circ$ (表 4)。可以看出: 在相同 pH 下, 三种固体吸附剂吸附 HA 的最大吸附量 S_{max} 和吸附亲和力常数 K 小于 FA, 而标准自由能变 $\Delta G_{\text{m}}^\circ$ 却略大于 FA。在所试三个酸度条件下, 三种固体吸附剂吸附胡敏酸和富里酸的 $\Delta G_{\text{m}}^\circ < 0$, 表明在等温等压不做非体积功情况下吸附是自发进行的反应。

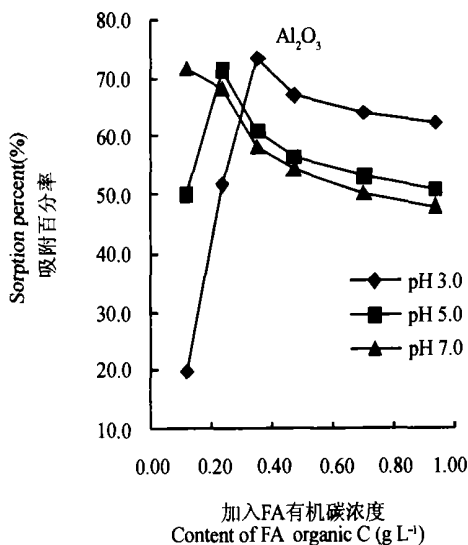
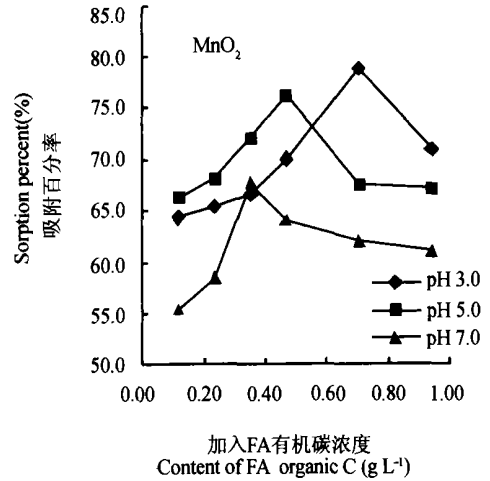
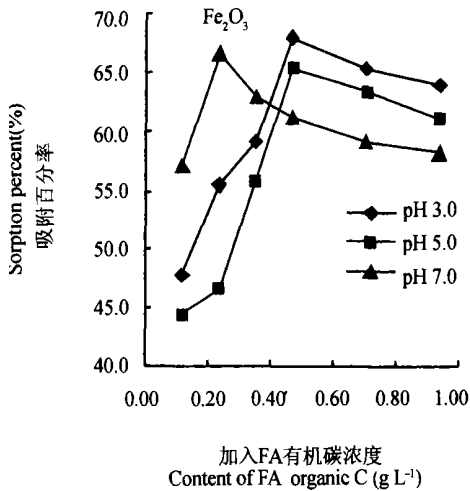


图 4 Fe_2O_3 、 MnO_2 或 Al_2O_3 固体吸附剂对 FA 的吸附百分率

Fig. 4 Percentage of FA adsorbed by Fe_2O_3 , MnO_2 or Al_2O_3 solid sorbent

表4 Fe₂O₃、MnO₂ 或 Al₂O₃ 固体吸附剂吸附 HA 和 FA 标准自由能变 ΔG_m° ($T=298.2\text{ K}$)

Table 4 Thermodynamic change ΔG_m° in standard free energy of HA and FA adsorbed by Fe₂O₃, MnO₂ or Al₂O₃ solid sorbent ($T=298.2\text{ K}$)

吸附剂 Sorbent	pH	ΔG_m° (kJ mol ⁻¹)	
		HA	FA
Fe ₂ O ₃	3.0	-24.58	-26.93
	5.0	-24.77	-26.92
	7.0	-23.50	-28.05
MnO ₂	3.0	-28.36	-29.56
	5.0	-24.99	-29.83
	7.0	-24.51	-29.21
Al ₂ O ₃	3.0	-25.95	-28.45
	5.0	-25.76	-27.43
	7.0	-25.31	-25.90

注: ΔG_m° (kJ mol⁻¹) = -2.303 RT logK', 其中 R 表示气体常数; K' = 亲和力常数 K × 换算系数 η , 将腐殖酸浓度换算为 mol L⁻¹, η = 腐殖酸中有机碳的百分含量 (%) × 腐殖酸的分子量 (mg mol⁻¹) × 反应液体积 (L) Note: ΔG_m° (kJ mol⁻¹) = -2.303 RT logK', R denotes gas constant, K' = K η , aiming to converse the concentration of humus acids to mol L⁻¹, η = percent of organic C in humus acids (%) × humus acids molecular weight (mg mol⁻¹) × volume of solution (L)

3 讨论

铁、锰、铝氧化物与腐殖酸相互作用的主要机理可能包括阴离子交换、表面配位交换、酚羟基相互作用、熵效应、氢键以及阳离子键桥等多个方面^[14], 其中铁、锰、铝氧化物表面羟基与有机质如 HA 之间的配位交换机理已被某些学者提出^[15, 16], 铁、锰、铝氧化物及其水化物具有较大比表面, 其“边面”可变电荷(终端 OH)一方面可直接与带负电的腐殖酸胶体(Aⁿ⁻)发生配位交换反应, 反应向溶液释放 OH⁻, 另一方面“边面”终端 OH 对 H⁺ 具有较高亲和力, 能够与 H⁺ 发生质子化, 质子化的表面羟基或脱去水分子的金属离子更容易与有机质配位, 因而, 低 pH 下更有利于配位反应的进行, 其结果也会消耗加入的 H⁺, 这为试验中发现反应体系达平衡后 pH 有所升高所证实。铁、铝氧化物表面羟基的酸解离常数分别为 pK_{a1} = 6.5 和 5~7.5^[17] 因而 pH < 7.0 以下, 已有相当部分表面羟基发生解离, 配位交换反应可能主要按质子化的表面羟基或脱去水分子的金属阳离子与有机质配位的方式进行。但 Davis^[16] 在阐

释湖底沉积物中提取的胡敏酸和富里酸被水铝矿吸附机理时, 发现约在 pH 5 发生了最大吸附。

腐殖酸的种类明显影响氧化物对它们的吸附。铁、锰、铝氧化物固体吸附剂对 HA 的吸附量和吸附百分率小于 FA, 并且在很低的有机碳浓度(起始浓度)即达到最大吸附百分率; 而对 FA 的最大吸附百分率依 pH 不同而出现在不同有机碳浓度之处, 并且随着酸度的降低, 峰位逐渐移向低有机碳浓度处; 在相同 pH 下, 三种固体吸附剂吸附 HA 的最大吸附量 S_{max} 和吸附亲和力常数 K 小于 FA, 而标准自由能变 ΔG_m° 却略大于 FA。这可能与 HA 和 FA 的结构差异有关, HA 总酸度小于 FA 总酸度, 而且功能团的羧基/酚羟基比值(0.57)也小于 FA 羧基/酚羟基比值(1.69)。腐殖酸的 COOH 基 pK_a 3~5, 酚 OH 基 pK_a 9~12, 在 pH 3~7 酸性范围内, COOH 基的解离程度更容易受到 pH 的影响, 因而 COOH 基含量较多的 FA 吸附百分率受 pH 影响较大, 随着 pH 升高, 低浓度 FA 负电溶胶所带电荷增加程度较大, 与固体吸附剂相互作用力更大, 吸附百分率最大值峰位由高有机碳浓度向 FA 低有机碳移动; 铁、锰、铝金属离子与腐殖酸形成配位键的强度取决于腐殖酸配位体给予电子的能力, 酚 OH 基结合的配位键一般比与羧基结合的键要强一些, 因而固体吸附剂与 FA 相互作用力更大, 对 HA 的最大吸附量和吸附常数均小于 FA 也就容易理解了。

胡敏酸和富里酸在固相表面的吸附受氧化物中金属元素的结构的影响, 按照静电学原理^[15], 电荷/半径的比率愈大的金属, 与腐殖酸形成的键愈强, 经计算三种金属离子电荷/半径的比率大小顺序正好为 MnO₂ > Al₂O₃ > Fe₂O₃, 因而三种吸附剂与腐殖酸的相互作用力按 MnO₂ > Al₂O₃ > Fe₂O₃ 顺序变化; 另外, 氧化物表面羟基的质子化程度与所连接的金属离子的电负性有关, 金属离子的电负性越小, 在酸性条件下, 氧化物表面羟基呈 Lewis 碱的特征越明显, 就越易与 H⁺ 结合, 配位交换反应越容易发生, 则吸附量和吸附亲和力越大, Mn、Al、Fe 电负性分别为 1.55、1.61、1.83^[18], 因而三种吸附剂与腐殖酸的配位交换反应的能力按 MnO₂ > Al₂O₃ > Fe₂O₃ 顺序递减, 最大吸附量 S_{max} 和吸附亲和力常数 K 的变化也基本遵从这一顺序了。

参考文献

- [1] Hayes M H B, Mac Carthy P, Malcolm R L, *et al.* eds. Humic Substances II. In Search of Structure. New York: Wiley, 1989. 78~ 156
- [2] Huffman E W, Stuber H A. In: Aiken G R, *et al.* eds. Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. New York: Wiley, 1985. 103~ 139
- [3] Stevenson F J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. New York: Wiley, 1994. 236~ 257
- [4] 熊毅. 土壤胶体的物质基础. 北京: 科学出版社, 1983. 25~ 78. Xiong Y. Substance Base of Soil Colloid (In Chinese). Beijing: Science Press, 1983. 25~ 78
- [5] 徐建民, 赛夫, 袁可能. 土壤有机矿物质复合体研究. 土壤学报, 1999, 36(2):168~ 178. Xu J M, Shai F, Yuan K N. Studies on organo-mineral complexes in soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1999, 36(2): 168~ 178
- [6] Dong R B, Zhang W G, Lu S G, *et al.* Effect of reduction associated with organic matter decomposition on magnetic properties of red soils. Pedosphere, 2003, 13(2): 103~ 110
- [7] Sibabda H M, Young S D. Competitive adsorption of humic acids and phosphate on goethite, gibbsite, and two tropical soils. Soil Sci., 1986, 37: 197~ 204
- [8] Moore T R, Souza W D E, Koprivnjak J F. Controls on the sorption of dissolved organic carbon by soils. Soil Sci., 1992, 154: 120~ 129
- [9] Schnitzer M, Hansen E H. Organo-metallic interactions in soils. 8. An evaluation of methods for the determination of stability constants of meta-fluic acid complexes. Soil Sci., 1970, 109: 333~ 340
- [10] 姜益娟, 郑德明, 吕双庆, 等. 新疆农田土壤有机质含量及组成特征. 土壤, 2004, 36(1): 43~ 45. Jiang Y J, Zheng D M, Lu S Q, *et al.* Composition features and content of organic matter in cropped soil of Xinjiang (In Chinese). Soils, 2004, 36(1): 43~ 45
- [11] 斯尼茨尔 M, 汉 S U 著. 环境中的腐殖物质. 北京: 化学工业出版社, 1979. 5~ 54. Schnitzer M, Hansen S U. Humus Substance in Environments (In Chinese). Beijing: Chemistry Industry Press, 1979. 5~ 54
- [12] 文启孝编著. 土壤有机质研究法. 北京: 农业出版社, 1984. 68~ 106. Wen Q X. Research Methods of Soil Organic Material (In Chinese). Beijing: Agriculture Press, 1984. 68~ 106
- [13] 邢光熹, 张汉辉, 韩勇. 应用穆斯堡尔谱学方法研究 Fe^{3+} , Fe^{2+} 与胡敏酸结合的性质. 土壤学报, 1987, 24: 218~ 225. Xing G X, Zhang H H, Han Y. Study on the nature of Fe^{3+} and Fe^{2+} bound with humic acid by Mossbauer spectroscopic method (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1987, 24: 218~ 225
- [14] Sposito G. The Surface Chemistry of Soil. New York: Oxford University Press, 1984. 256
- [15] Gu B, Schmitt J, Liang L, *et al.* Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 38~ 46
- [16] Davis J A. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. Acta Geochim. Cosmochim., 1982, 46: 2381~ 2393
- [17] 李学垣主编. 土壤化学. 北京: 高等教育出版社, 2001. 189, 199~ 209. Li X Y. ed. Soil Chemistry (In Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2001. 189, 199~ 209
- [18] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学编. 无机化学. 北京: 高等教育出版社, 1987. 241~ 244, 248~ 290. Beijing Normal University, China Centre Normal University, Nanjing Normal University. eds. Inorganic Chemistry (In Chinese). Beijing: Higher Education Press, 1987. 241~ 244, 248~ 290

MECHANISM OF HUMIC AND FULVIC ACIDS ADSORPTION BY Fe_2O_3 , MnO_2 or Al_2O_3 SOLID SORBENTS

Wang Qiang^{1,2,3} Wei Shiqiang² Liu Baofeng²

(1 *Inspection Center of Agri-Food Quality & Safety, Southwest Agricultural University, Chongqing 400716, China*)

(2 *College of Resources and Environment, Southwest Agricultural University; Key Laboratory of Agriculture Resources and Environment Research of Chongqing City, Chongqing 400716, China*)

(3 *Chemistry Institute of Pharmaceutical Resources, Southwest Agricultural University, Chongqing 400716, China*)

Abstract Humic acid and fulvic acid were extracted from evergreen broadleaf forest surface layer soil of the Jingyun Mountains in China. The mechanism of humic acid (HA) and fulvic acid (FA) adsorption by Fe_2O_3 , MnO_2 or Al_2O_3 solid sorbent in solution different in pH were studied. The results show that the adsorption increased with the organic carbon concentrations of HA and FA. The adsorption of HA, however, decreased with the rise in pH. When pH remained the same the percentage of HA in the adsorption decreased with the increase in organic carbon concentration of HA. At the same pH, the FA adsorption percentage curves all appeared to be a singlet, and the peaks moved towards low organic carbon concentrations of FA when pH rose. Langmuir equations were adapted to fit the adsorption. It indicated that the max adsorption quantities S_{max} and adsorption constants K of HA were more than those of FA, while the thermodynamic change in standard free energy of HA $\Delta G_{\text{m}}^{\circ}$ was less than that of FA at the same pH. The $\Delta G_{\text{m}}^{\circ}$ of HA and FA were all less than zero, indicating the spontaneous adsorption reactions.

Key words Fe_2O_3 ; MnO_2 ; Al_2O_3 ; Solid sorbent; Humic acids and fulvic acids; Acidities; Adsorption