

# As(III) 在可变电荷载土壤中的吸附与氧化的初步研究\*

王永<sup>1,2</sup> 徐仁扣<sup>1†</sup>

(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要** 用一次平衡法研究了两种可变电荷载土壤与 As(III) 之间的吸附和氧化还原反应。结果表明, 当 As(III) 溶液平衡浓度由 0.25 上升到 1.0 mmol L<sup>-1</sup>, 砖红壤对砷的吸附量由 15.0 增加至 25.9 mmol kg<sup>-1</sup>, 红壤由 7.6 增至 13.0 mmol kg<sup>-1</sup>, 砖红壤对砷的吸附量约为红壤的 2 倍, 这是因为前者铁、铝氧化物的含量高于后者。在 pH 3~7 范围内, 土壤对 As(III) 的吸附量随 pH 的增加而增加。砖红壤中的氧化锰能将 As(III) 氧化为 As(V), 砷的氧化量在 pH 3~7 范围内随体系 pH 的增加而减小。砷在红壤中的氧化反应不显著。用 1.0 mol L<sup>-1</sup> 的 KNO<sub>3</sub> 对吸附性砷进行解吸的结果表明, 砷的解吸率在 35% 以下, 说明大部分砷通过形成内圈型表面络合物为土壤所吸附。在 pH 2~7 范围内, 砷的解吸率随吸附体系 pH 的升高而增加, 说明较高 pH 下外圈型表面络合物的比例增加。

**关键词** 三价砷; 吸附; 氧化; 可变电荷载土壤  
**中图分类号** S153 **文献标识码** A

砷是剧毒的元素之一, 具有致畸、致突变和致癌的作用。土壤中砷污染主要来源于化学工业、有色金属开采和冶炼工业及电子工业等排放的含砷三废及含砷农药和化肥的使用。砷虽然可以 -3、0、+3 和 +5 这四种价态存在, 但在土壤中无机砷主要以 +3 和 +5 两种价态存在, 其中三价砷的生物毒性是五价砷的几倍, 甚至几十倍。进入土壤中的三价砷会与土壤发生包括吸附与解吸和氧化还原等一系列的反应, 这些反应对土壤中砷的活动性和生物有效性产生重要的影响。虽然人们已经对土壤中砷的化学行为进行了较多的研究<sup>[1~4]</sup>, 但由于土壤组成的复杂性, 对砷与土壤反应的机制需进行深入的探讨。近年来随着表面分析技术的发展, 人们可以在分子水平上探讨砷与氧化物表面的反应。例如, 用 X 射线吸收谱(XAS) 和基于同步辐射的 X 射线吸收精细结构谱的研究结果表明, 五价砷主要通过形成内圈型表面络合物为铁、铝氧化物所吸附, 而三价砷既可形成内圈型表面络合物, 也可形成外圈型表面络合物<sup>[5,6]</sup>。这些结果为认识土壤中砷的反应机制提供了重要的参考。本文根据对三价砷进入土壤后的吸附与解吸及氧化反应进行的一些初步研究结果, 对

吸附反应机制进行了初步的探讨。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土样

供试土样中, 砖红壤采自广东徐闻, 发育于玄武岩母质; 红壤采自江西进贤, 发育于第四纪红色粘土。土壤的基本性质列于表 1。

### 1.2 吸附等温线

分别称取过 60 目筛的土样 0.500 g 于 100 ml 塑料瓶中, 加入不同浓度的预先将 pH 调至 5.0 的 Na<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> 溶液 25 ml。在 25 °C 下振荡 2 h, 在相同温度下平衡 22 h 后取出离心, 用库仑滴定法测定上清液中 As(III) 含量<sup>[7]</sup>, 再用差减法计算出土壤对砷的吸附量。

### 1.3 pH 对吸附和解吸的影响

分别称取过 60 目筛的土样 0.500 g 于 100 ml 塑料瓶中, 加入 1.0 mmol L<sup>-1</sup> 的 Na<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> 溶液 25 ml, 分别用 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 将溶液 pH 调至不同的值, 在 25 °C 下振荡 2 h, 放置平衡 22 h 后取出离心, 用酸度计测定上清液的 pH, 用恒电流库仑滴定法测定

\* 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410808) 资助

† 通讯作者, E-mail: rkxu@issas.ac.cn

作者简介: 王永(1971~), 男, 河南新乡人, 硕士研究生, 主要从事土壤表面电化学的研究

收稿日期: 2004-09-02; 收到修改稿日期: 2004-12-25

表 1 供试土样的基本性质

Table 1 Basic properties of soils used

土壤 Soil	粘粒含量 Clay content (%) ( $< 2\mu\text{m}$ )	有机质 O. M. ( $\text{g kg}^{-1}$ )	CEC ( $\text{cmol kg}^{-1}$ )	游离 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ Free iron oxide ( $\text{g kg}^{-1}$ )	pH ( $\text{H}_2\text{O}$ , 1:2.5)	易还原性锰 Easily reducible manganese oxide ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	主要粘土矿物 Dominant clay minerals
砖红壤 Latosol	62.5	7.0	7.15	156.4	5.61	344	高岭石 <sup>①</sup> 、三水铝石 <sup>②</sup> 和少量蛭石 <sup>③</sup>
红壤 Red soil	41.6	4.4	8.91	51.1	4.80	120	高岭石 <sup>①</sup> 、三水铝石 <sup>②</sup> 、少量蛭石 <sup>③</sup> 和水云母 <sup>④</sup>

①kaolinite; ②gibbsite; ③vermiculite; ④hydrous mica

As(III) 含量<sup>[7]</sup>, 再用差减法计算出土壤对砷的吸附量。然后向倒出上清液的塑料瓶中加入  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  的  $\text{KNO}_3$  溶液 25 ml, 将溶液与土样混合均匀后振荡 1 h, 离心并用库仑滴定法测定上清液中的 As(III) 的浓度, 扣除吸附实验中残余溶液中的砷并计算吸附性砷的解吸量。

恒电流库仑滴定法(简称库仑滴定法)是采用控制电流电解过程的库仑分析方法。以强度一定的电流通过电解池, 由电极反应产生一种滴定剂, 滴定剂与被测物质发生定量反应, 当被测物质作用完后, 终点指示系统发出终点到达的信号, 立即停止电解。由电解时间和电解电流求得反应过程中消耗的电量(单位为库仑), 再由电解电量根据法拉第电解定律计算出被测物质的量。本实验采用  $\Gamma$  在电解阳极产生库仑滴定剂  $\text{I}_2$ , 在碱性条件下  $\text{I}_2$  将 As(III) 定量氧化为 As(V), 根据滴定过程所消耗的电量求得溶液中 As(III) 的浓度。

#### 1.4 不同 pH 下砷的吸附与氧化的比较

分别称取过 60 目筛的土样  $1.000 \text{ g}$  于  $100 \text{ ml}$  塑料瓶中, 加入  $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$  的  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  (内含  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  的  $\text{KNO}_3$  作支持电解质) 溶液  $50 \text{ ml}$ , 用  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NaOH}$  将溶液 pH 调至不同值。在  $25^\circ\text{C}$  下振荡 2 h, 放置平衡 22 h 后取出离心, 过滤后用库仑滴定法测定溶液中 As(III) 含量, 再用差减法计算出土壤对砷的吸附量, 另取一份滤液用高碘酸钾比色法测定其中二价锰的含量。设置一组不含砷的处理作对照, 以同样方法测定溶液中的二价锰。土壤中能将三价砷氧化的物质主要为锰的氧化物, 在将三价砷氧化为五价砷的同时锰被还原为  $\text{Mn}^{2+}$  离子, 并释放至溶液中。由于酸性条件下土壤对五价砷有很强的吸附能力, 所以无法通过测定溶液中的五价砷来考察砷被氧化的量。本实验通过测定和计算加砷和对照体系中  $\text{Mn}^{2+}$  离子的差值来间接计算三价砷与土壤反应过程中砷被氧化的量。

所有实验均重复 1 次, 文中结果是两次平行实验的平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 吸附等温线

图 1 为两种土壤对三价砷的吸附等温线, 为了接近实际情况又便于比较, 将吸附体系的 pH 调至 5.2 左右。从图中可以看出, 不同土壤对砷的吸附行为不同, 砖红壤对砷的吸附量高于红壤的。如当平衡浓度分别为  $0.25$  和  $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$  时, 红壤对三价砷的吸附量分别为  $7.6$  和  $13.0 \text{ mmol kg}^{-1}$ , 砖红壤的吸附量分别为  $15.0$  和  $25.9 \text{ mmol kg}^{-1}$ , 砖红壤对砷的吸附量约为红壤的 2 倍。两种土壤对砷吸附量的差别主要与土壤氧化铁和氧化铝的含量有关, 因为铁、铝氧化物是土壤吸附砷的主要载体, 铁、铝氧化物的含量越高, 土壤对砷的吸附量越大。虽然土壤粘土矿物也对砷的吸附有贡献, 但它们对砷的吸附量比氧化物小得多<sup>[2,8]</sup>。由表 1 可知, 砖红壤游离氧化铁的含量比红壤高得多, 游离氧化铝的含量也是前者 ( $45.7 \text{ cmol kg}^{-1}$ ) 高于后者 ( $16.2 \text{ cmol kg}^{-1}$ ), 这是砖红壤对砷的吸附量高于红壤的主要原因。

图 1 结果还表明, 随着溶液 As 平衡浓度的增加, 砷的吸附量逐渐增加, 但砷吸附量的增加幅度随平衡浓度的增加逐渐降低, 而且红壤中的降低幅度大于砖红壤中的。这是因为在一定的条件下, 土壤对某一特定离子如三价砷的吸附点位是一定的, 随着砷的加入量的增加, 砷的吸附量增加, 而土壤表面可被利用的点位则逐渐减少, 所以土壤对砷吸附量的增幅减小。

### 2.2 砷的 pH—吸附曲线

As(III) 的吸附量明显受体系 pH 的影响, 如图 2 所示。在  $\text{pH} < 7$  的范围内, 随着 pH 的升高, As(III) 的吸附量逐渐增加, 这与文献上报道的结果一

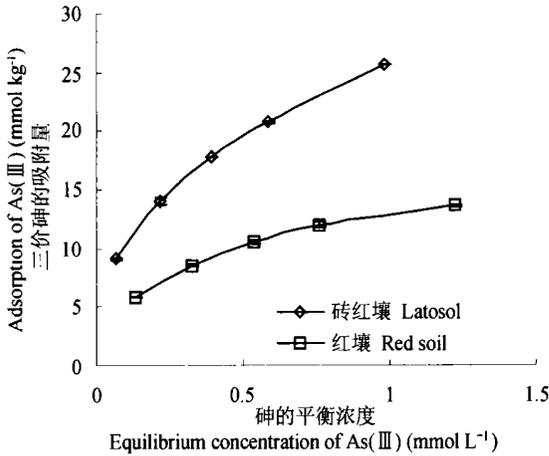


图 1 两种土壤对三价砷的吸附等温线 (pH5.2)

Fig. 1 Adsorption isotherms of As( III) in two soils at pH5.2

致<sup>[9]</sup>。这是因为  $H_3AsO_3$  解离常数非常小 ( $pK_a=9.2$ ), 在土壤中主要以分子态存在, 而分子态比较难被土壤吸附。随着 pH 的升高,  $H_3AsO_3$  的解离度增加, 生成的  $H_2AsO_3^-$  容易靠近带正电荷的氧化物表面, 所以吸附量增加。另一方面, 随 pH 的升高, 土壤胶体所带的负电荷增加, 对阴离子的排斥作用增加。所以文献上报道的结果表明, 土壤和氧化物对三价砷吸附的最大值出现在 pH7.0~8.0 之间, 随着 pH 的进一步增加, 吸附量将迅速减小。图 2 中的结果还表明, 在 pH3~7 范围内砖红壤对三价砷的吸附量大于红壤的, 这与图 1 中的结果一致。

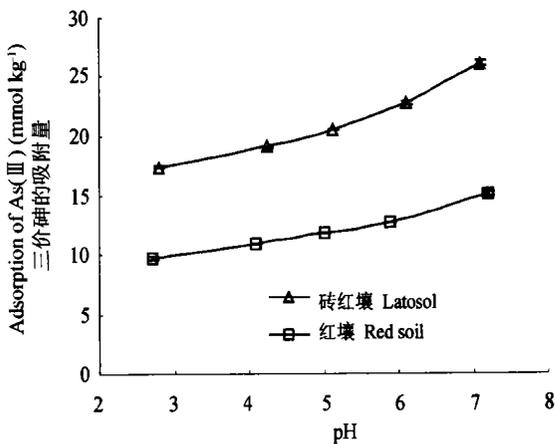


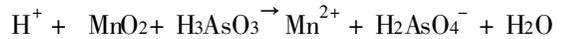
图 2 pH 对两种土壤吸附三价砷的影响

Fig. 2 Effect of pH on adsorption of As( III) by two soils

### 2.3 砷的吸附与氧化

土壤是一个很复杂的体系, 当 As( III) 加入土壤之后除吸附—解吸反应外还会发生如沉淀、氧化还原等其他反应, 因此根据反应前后溶液中三价砷的

浓度差计算出的土壤对三价砷的吸附量应为表观吸附量。因为酸性条件下三价砷主要以分子  $H_3AsO_3$  形态存在, 所以如果忽略沉淀反应的影响, 土壤对三价砷的表观吸附量主要包括吸附和氧化两部分。氧化还原反应是 As( III) 在土壤中发生的一个重要反应, 了解 As( III) 的氧化的程度, 可以更好地了解砷的毒性变化, 因为 As( V) 的毒性小于 As( III)。文献中的结果已经表明在酸性条件下土壤中氧化铁、氧化铝、碳酸钙、高岭石等不能氧化 As( III), 土壤中能与三价砷发生氧化还原反应的物质主要是氧化锰<sup>[2,8,10]</sup>。在这一反应过程中, 氧化锰被还原为  $Mn^{2+}$ , 而 As( III) 被氧化为 As( V)。这个反应可以用下式表示:



测定反应过程中对照与加砷体系中释放的  $Mn^{2+}$  的量, 结果列于图 3 中, 从图中可计算出它们的差值。由于采用  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  的  $KNO_3$  作为支持电解质, 可以认为上述反应中释放的  $Mn^{2+}$  基本全部进入溶液中, 因此, 图 3 中对照和加砷体系释放的  $Mn^{2+}$  的差值代表因 As( III) 氧化而释放的锰量, 也与 As( III) 被氧化的摩尔数相等。

从上述反应式可知, 锰的释放量与砷的氧化量相等, 扣除砷的氧化量可以计算出土壤对 As( III) 的净吸附量, 结果如图 4 所示。图中表观吸附量和净吸附量之间的差值可以看成是砷的氧化量, 结果表明, 砷的氧化量在 pH3~7 范围内随 pH 的增加而显著减小, 这是因为三价砷与氧化锰的反应是一个消耗质子的过程, pH 的降低有利于反应向生成五价砷的方向进行。在 pH3.35 时, 砷的氧化量为  $2.96 \text{ mmol kg}^{-1}$ , 约占表观吸附量的 17.0%; 而当 pH 为 5.93 时, 砷的氧化量仅为  $0.93 \text{ mmol kg}^{-1}$ , 占表观吸附量的 4.2%。所以酸性条件下土壤对三价砷的氧化作用间接增加了土壤对砷的吸附量, 降低了其生物有效性。

用同样的方法研究了红壤对三价砷的氧化作用, 结果表明加砷体系与对照体系释放  $Mn^{2+}$  的量的差别不大, 说明砷在红壤中的氧化还原反应不显著。这与土壤中氧化锰的含量有关, 因为氧化锰是土壤氧化砷的主要氧化剂。表 1 中的结果表明砖红壤易还原性锰的量比红壤高得多, 所以砖红壤对 As( III) 有明显的氧化作用, 而红壤由于易还原氧化锰的量较低, 它对 As( III) 的氧化作用很弱。除量的大小外, 土壤中氧化锰的结晶形态也对 As( III) 的氧化有影响<sup>[10]</sup>。

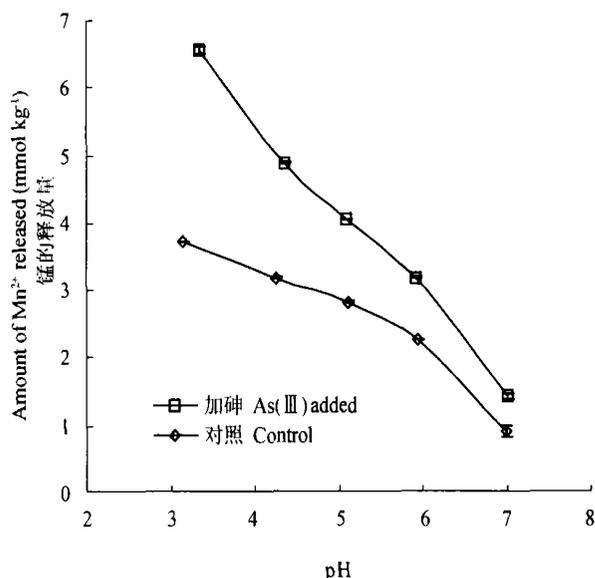


图3 砖红壤在对照和加 As(III) 体系中释放的  $Mn^{2+}$  的量

Fig. 3 Release of  $Mn^{2+}$  from latosol in control and the As(III) system

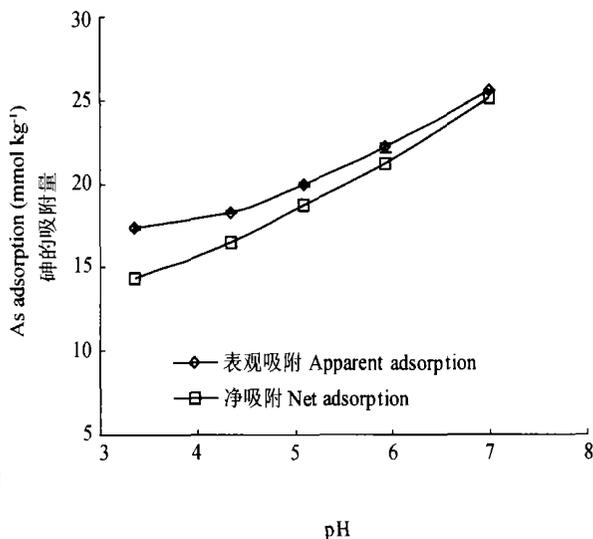


图4 不同 pH 下砖红壤对砷的表观吸附量和对三价砷的净吸附量的比较

Fig. 4 Comparison between the apparent adsorption of As and the net adsorption of As(III) by the latosol different in pH

## 2.4 三价砷的解吸

被土壤吸附的污染物离子, 有的容易被解吸下来, 易解吸的部分易被植物吸收而表现出毒性; 而被土壤牢固吸附的部分, 由于不易解吸, 所以植物难以利用而不表现出生物毒性。近年来人们用现代表面分析技术并结合传统方法对铁、铝氧化物吸附砷的机制进行了详细的研究, 结果表明五价砷主要通过形成内圈型表面络合物而牢固地吸附在氧化物表面, 而三价砷既可形成内圈型表面络合物, 也可通过静电作用形成外圈型表面络合物<sup>[5]</sup>。但目前人们对土壤表面吸附砷的机制还缺乏深入的了解。本研

究在吸附实验后用  $1 \text{ mol L}^{-1}$  的  $KNO_3$  来解吸土壤吸附的砷, 结果列于表 2 中。结果表明砷的解吸率在 35% 以下, 说明土壤吸附的三价砷的绝大部分不能为中性盐所解吸。可以认为这部分砷是通过形成内圈型表面络合物为土壤牢固吸附。从表 2 中的结果还可以看出砖红壤中砷的解吸率低于红壤中的, 说明砖红壤对砷的吸附亲和力大于红壤。两种土壤中砷的解吸率均随吸附实验体系 pH 的增加而增加, 说明随着 pH 的增加, 以形成外圈型络合物方式被土壤吸附的砷的比例增加, 这与 Arai 等报道的三价砷在氧化铝上的吸附结果相一致<sup>[5]</sup>。

表 2 两种土壤中 As(III) 的吸附量、解吸量和解吸率

Table 2 Adsorption, desorption and desorption rate of As(III) in two soils

pH	砖红壤 Latosol			pH	红壤 Red soil		
	吸附量 Adsorption ( $\text{mmol kg}^{-1}$ )	解吸量 Desorption ( $\text{mmol kg}^{-1}$ )	解吸率 Desorption rate(%)		吸附量 Adsorption ( $\text{mmol kg}^{-1}$ )	解吸量 Desorption ( $\text{mmol kg}^{-1}$ )	解吸率 Desorption rate(%)
2.56	16.88±0.14	1.74±0.05	10.3	2.76	10.14±0.12	2.44±0.06	24.1
4.50	19.42±0.09	4.42±0.07	22.8	4.29	11.68±0.02	3.78±0.08	32.4
6.12	22.94±0.04	5.02±0.05	21.9	6.00	13.64±0.01	4.35±0.02	31.9
6.93	25.20±0.20	5.17±0.03	20.5	7.04	15.10±0.13	5.26±0.01	34.8

## 参考文献

- [ 1 ] 陈怀满, 等. 土壤中化学物质的行为与环境质量. 北京: 科学出版社, 2002. 79~ 95. Chen H M, *et al* Behavior of chemicals in Soils and Its Relation to Environmental Quality (In Chinese). Beijing: Science Press, 2002. 79~ 95
- [ 2 ] 谢正苗, 黄昌勇, 何振立. 土壤中砷的化学平衡. 环境科学进展, 1998, 6(1): 22~ 36. Xie ZM, Huang C Y, He Z L. Chemical equilibria of arsenic in soils (In Chinese). Advances Environ. Sci., 1998, 6(1): 22~ 36
- [ 3 ] 华珞, 张国祥, 杨居荣, 等. 土壤对无机外源砷的缓冲动力学研究. 土壤学报, 1996, 33: 337~ 343. Hua L, Zhang G X, Yang J R, *et al*. Buffering dynamics of soil to applied inorganic arsenic (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1996, 33: 337~ 343
- [ 4 ] 秦明周, 成金环, 董庆超等. 化学工业污水灌溉对土壤中砷分布的影响—以开封市化肥河为例. 土壤学报, 2002, 39: 436~ 440. Qin M Z, Cheng JH, Dong Q C, *et al*. Impact of chemical sewage irrigation on arsenic content in soils: A case study on Huafei river, Kaifeng (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2002, 39: 436~ 440
- [ 5 ] Arai Y, Elzinga E J, Sparks, D L. X ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface. J. Colloid Interface Sci., 2001, 235: 80~ 88
- [ 6 ] Fendorf S, Eick M J, Grossl P, *et al*. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. Environ. Sci. Technol., 1997, 31: 315~ 320
- [ 7 ] 梁述忠. 恒电流库仑法测定基准试剂三氧化二砷的含量. 化学分析计量, 2003, 12(2): 16~ 18. Liang S Z. Determination of standard reagent arsenic oxide by constant current coulometry (In Chinese). Chemical Analysis and Meterage, 2003, 12(2): 16~ 18
- [ 8 ] Goldberg S. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. Soil Sci. Soc. Am. J., 2002, 66: 413~ 421
- [ 9 ] 李勋光, 李小平. 土壤砷的吸附及砷的水稻毒性. 土壤, 1996, 28(2): 98~ 100. Li X G, Li X P. Arsenic adsorption in soil and its phytotoxicity to rice (In Chinese). Soils, 1996, 28(2): 98~ 100
- [ 10 ] 谢正苗, 朱祖祥, 袁可能, 等. 土壤中二氧化锰对 As( III) 的氧化及其意义. 环境化学, 1989, 8(2): 1~ 6. Xie Z M, Zhu Z X, Yuan K N, *et al*. Effect of bimesite ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) on oxidation of arsenite in soils (In Chinese). Environmental Chemistry, 1989, 8(2): 1~ 6

## ADSORPTION AND OXIDATION OF As( III) IN VARIABLE CHARGE SOILS

Wang Yong<sup>1,2</sup> Xu Renkou<sup>1†</sup>

(1 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract** Adsorption and redox reactions between As( III) and two variable charge soils collected from Guangdong province and Jiangxi province were studied with the batch method. As( III) adsorption by the soils increased with the amount of As( III) added. The latosol adsorbed more As( III) than the red soil did, because the content of iron and aluminum oxides in the former was higher than that in the latter. As( III) adsorption by both soils increased with pH. As( III) could be oxidized to As(V) by manganese oxides in the latosol, while no appreciable redox reactions with As( III) were observed in the red soil. As( III) oxidation decreased with increasing pH. The results from desorption of As( III) by 1.0 mol L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub> indicated that the desorption rate of adsorbed As( III) was less than 35%, suggesting that most As( III) was adsorbed through the formation of inner sphere surface complexes on the soils. The desorption rate of As( III) increased with the pH of the adsorption system in the experiment, indicating that the proportion of outer-sphere surface complexes to the total surface complexes increased at higher pH.

**Key words** As( III); Adsorption; Oxidation; Variable charge soil