

# 胡敏酸吸附解吸 $\text{Fe}^{3+}$ 反应特征研究\*

王 强<sup>1,2,3</sup> 魏世强<sup>2†</sup>

(1 西南大学农产品质量与安全检测中心, 重庆 400716)

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

(3 西南大学药用资源化学研究所, 重庆 400716)

**摘 要** 采用 C-25 葡聚糖凝胶层析方法研究了在不同酸度、离子强度、温度条件下胡敏酸 (HA) 吸附解吸  $\text{Fe}^{3+}$  特征。结果表明, 在相同离子强度、反应温度条件下, 随着 pH 的升高, HA 对  $\text{Fe}^{3+}$  最大吸附量  $S_{\text{max}}$  和吸附平衡常数  $k$  增加, 标准摩尔自由能变  $G_m^\ominus$  绝对值减小。相同 pH 和温度下, 离子强度从 0.00 到 0.10  $\text{mol L}^{-1}$ , HA 对  $\text{Fe}^{3+}$  最大吸附量  $S_{\text{max}}$  和吸附亲和力常数  $k$  增加, 自由能变  $G_m^\ominus$  绝对值减小, 但离子强度从 0.10  $\text{mol L}^{-1}$  继续上升到 0.15  $\text{mol L}^{-1}$ , 则上述特征常数变化刚好相反。温度升高, 胡敏酸吸附  $\text{Fe}^{3+}$  的最大吸附量、吸附平衡常数  $k$ 、自由能变  $G_m^\ominus$  绝对值均较大幅度降低, 表明升高温度对吸附反应不利。吸附反应的焓变  $H_m^\ominus$  和熵变  $S_m^\ominus$  均小于零, 为放热反应, 反应向更有序状态进行; 在相同条件下, pH 越大, 焓变  $H_m^\ominus$  和熵变  $S_m^\ominus$  绝对值越大, 表明 pH 越大, 越有利于吸附反应的进行。随着 pH 的升高,  $\text{Fe}^{3+}$  被还原的百分率减小, 用幂函数方程拟合, 相关系数达到显著水平。随着 pH 的降低, 胡敏酸铁  $\text{Fe}^{3+}$  解吸率增大; 对解吸率曲线进行拟合, 线形方程具有显著的相关系数。胡敏酸吸附  $\text{Fe}^{3+}$  的反应为包括胡敏酸内部和外部结合的“两相”反应。

**关键词** 胡敏酸;  $\text{Fe}^{3+}$ ; 吸附反应; 吸附解吸特征

**中图分类号** S153.6+22 **文献标识码** A

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<sup>[1~3]</sup>。Sibanda 和 Young<sup>[4]</sup>发现富含 Fe 的典型土壤对胡敏酸 (HA) 的吸附是非常明显的。Moor 等<sup>[5]</sup>发现可溶性有机碳的脱附能力与土壤中连二亚硫酸盐提取的 Fe 含量密切相关。腐殖酸与环境中的金属离子的相互作用正成为环境化学、土壤化学和环境地球化学中的研究的重点和热点<sup>[4~6]</sup>, 但以往的研究重点主要在于腐殖酸与金属离子的配位反应等化学结合, 而研究手段主要是使用比较方便的活性金属离子电极。事实上, 腐殖质组分 (包括胡敏酸和富里酸等) 均具有氧化还原活性, 而环境中的一些金属离子, 如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  等也具有氧化还原活性, 在研究腐殖酸与这些元素的相互作用时, 两者之间发生的氧化还原反应是不容忽视的研究内容之一<sup>[7~9]</sup>。铁在土壤发生分类学上具有重要的作用,

$\text{Fe}^{3+}$  氧化还原反应不仅影响土壤剖面铁的分布, 迁移和扩散, 而且对于土壤发育、潜育化过程以及淋溶过程都有重要影响<sup>[10]</sup>。 $\text{Fe}^{3+}$  氧化物的还原直接影响其所吸附污染物的迁移释放。Lovely 等指出腐殖物质能充当微小有机体和  $\text{Fe}(\text{II})$  氧化物或含  $\text{Fe}(\text{II})$  粘土矿物之间的电子穿梭体 (Electron shuttles)<sup>[9]</sup>, Szilagyi<sup>[11]</sup>以及 österberg 和 Shirshova<sup>[12]</sup>利用不连续滴定法研究了胡敏酸的氧化还原性质。将同时具有氧化还原性质的腐殖酸和  $\text{Fe}^{3+}$  一起进行系统地研究其相互作用, 对于土壤发生分类、环境保护以及植物营养、水土保持等都具有重要的意义, 由于研究手段的限制 (缺少适用的铁离子选择电极), 这方面的系统研究目前在国内和国际还少有报道。本文在国内首次采用交连葡聚糖凝胶 C-25 层析方法作为 HA 吸附态金属离子和游离态金属离子的分离手段, 在研究胡敏酸对  $\text{Fe}^{3+}$  等温吸附解吸特征的同时, 研究了相互之间的氧化还原特征, 为系统地研究

\* 国家自然科学基金项目 (400710459) 和西南大学博士启动基金 (100053) 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, 副教授, 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: 2005-01-28; 收到修改稿日期: 2005-05-31

层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 胡敏酸的提取分离纯化及部分功能基和基本性质测定

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。胡敏酸的提取分离和纯化及胡敏酸部分功能基和基本性质参照文献[13]进行测定,其结果如表 1。

### 1.2 主要试剂

交联葡聚糖凝胶 SP Sephadex™C-25,瑞典生产;  $\text{FeCl}_3$  (AR) 中国成都试剂厂生产; O-Phen (邻二氮菲, AR), 浙江省温州市东升化工试剂厂生产。

表 1 纯化胡敏酸样品基本性质

Table 1 Basic properties of pure humic acid

功能基 Function groups ( $\text{mol kg}^{-1}$ )			有机碳 Organic C ( $\text{mol kg}^{-1}$ )	金属成分 Metal component ( $\text{mol kg}^{-1}$ )								灰分 Ash (%)	
总酸性基 Total acidity	羧基 Carboxyl	酚羟基 Phenolic group		Pb	Cd	Cu	Zn	Fe	Ca	Mn	Ni	Hg	
5.59	2.02	3.57	479.5	0.079	0.001	0.050	0.050	1.17	<sup>1)</sup>		0.014	0.042	1.24

1) “<sup>1)</sup>”表示含量低于检测限 “<sup>1)</sup>”denotes the contents are below the limit of detection

### 1.3 试验方法

**1.3.1 不同 pH 条件下等温吸附实验** 各取 HA 浓缩液 2.0 ml (浓度  $\text{DOC } 5.0 \text{ mg ml}^{-1}$  溶液) 置于 25 支 50 ml 离心管中,加入约 5 ml 蒸馏水,分别加入不同浓度的  $\text{FeCl}_3$  溶液,使体系中  $\text{Fe}^{3+}$  浓度分别为 0.08、0.16、0.32、0.64、1.28  $\text{mmol L}^{-1}$ ,再加入经计算的  $1 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl 溶液,使最后反应体系离子强度为  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$ ,用  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl 或  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH 调节 pH 分别为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0,并使定容后总体积为 20 ml。通高纯 Ar 气 30 min,加盖密封,25 (±0.5) °C 避光振荡平衡 24 h,4 000  $\text{r min}^{-1}$  离心 10 min,取上清液按下述方法分别测定溶液中总铁、吸附总铁、还原产物总亚铁以及吸附总亚铁。

(1) 溶液中总铁的测定:上清液各 5.0 ml 于三角瓶,加入 5 ml 浓  $\text{HNO}_3$  和 3 ml  $\text{HClO}_4$  进行消煮,定容 25.0 ml,采用原子吸收光谱仪测定总铁。

(2) 用 O-Phen 比色法<sup>[14]</sup>测定总亚铁:上清液 3.0 ml 于 10 ml 离心管中,加入 375  $\mu\text{l}$   $3.6 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 300  $\mu\text{l}$   $2 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{F}$ , 300  $\mu\text{l}$  1% 以及 375  $\mu\text{l}$   $3 \text{ mol L}^{-1}$  六次甲基四胺,3 500  $\text{r min}^{-1}$  离心 10 min,以蒸馏水加入上述试剂为参比,于 510 nm 波长比色测定总亚铁含量。

(3) 吸附总铁(包括  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{O})_2$ )含量的测定<sup>[14]</sup>:取 1.0 ml 上清液通过交联葡聚糖凝胶 C-25 层析柱,以 20ml 蒸馏水为洗脱剂进行洗脱,未被 HA 吸附的金属离子留在层析柱上,金属离子与被 HA 吸附后形成大分子物质,不被层析柱吸附,被蒸馏水流出,收集全部洗脱液,定容 25.0 ml,取其中 5.0 ml

用浓  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HClO}_4$  消煮后,定容 25.0 ml,采用原子吸收光谱仪测定吸附总铁。

(4) 吸附总亚铁  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  含量的测定:取步骤 (3) 中已定容 25.0 ml 的洗脱液 3.0 ml,按步骤 (2) 方法测定吸附总亚铁。

(5) 吸附总  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  含量的计算:为吸附总铁与吸附总亚铁  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  含量之差。

**1.3.2 不同离子强度等温吸附实验** 反应体系温度、pH 同上,离子强度分别调为 0、0.05、0.10、0.15  $\text{mol L}^{-1}$ ,按上述方法分别测定溶液中总铁、吸附总铁、还原产物总亚铁以及吸附总亚铁。

**1.3.3 反应温度对吸附的影响** 反应体系 pH 同上,离子强度  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$ ,反应平衡温度设置为 308.2 K,按上述方法分别测定溶液中总铁、吸附总铁、还原产物总亚铁以及吸附总亚铁。

**1.3.4 等温解吸实验** 取 HA 浓缩液 12.0 ml 置于 250 ml 带塞锥形瓶中,加入约 90 ml 蒸馏水,加入  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{FeCl}_3$  溶液,使体系中  $\text{Fe}^{3+}$  浓度分别为  $0.16 \text{ mmol L}^{-1}$ ,再加入经计算的  $1 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl 溶液,使最后反应体系离子强度为  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$ ,用  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl 或  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH 调节 pH 为 7.0,并使定容后总体积为 120 ml。通高纯 Ar 气 30 min,加塞密封,25 (±0.5) °C 避光振荡平衡 24 h 达到吸附平衡,平衡后分别吸取 20 ml 放入 6 支 50 ml 离心管,用  $1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl 调节 pH 分别为 7.0、6.0、5.0、4.0、3.0、2.0,通高纯 Ar 气 30 min,加塞密封,25 (±0.5) °C 避光振荡平衡 24 h 进行解吸。余下操作按 1.3.1 中方法分别测定各 pH 条件下的吸附  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,并按下式计算解吸率:

$$= \frac{\text{pH7.0 时的吸附量} - \text{其他 pH 条件下的吸附量}}{\text{pH7.0 时的吸附量}} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.5 pH 条件对氧化还原反应的影响 离子强度  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$ , 反应平衡温度  $298.2 \text{ K}$ , 体系中  $\text{Fe}^{3+}$  初始浓度为  $0.16 \text{ mmol L}^{-1}$ , 改变 pH 条件, 按上述方法分别测定溶液中总铁、络合总铁、还原总亚铁, 计算  $\text{Fe}^{3+}$  的还原百分率:

$$= \frac{\text{还原总亚铁浓度}}{\text{溶液中总铁浓度}} \times 100\% \quad (2)$$

1.3.6 特征参数的数据处理 (1) 根据不同 pH、离子强度条件下溶液中总铁、吸附总铁、吸附总  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、还原产物总亚铁  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  以及吸附总亚铁  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  含量, 计算 HA 对  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  吸附量  $S$ , 以拟合相关系数显著相关的 Langmuir 等温吸附方程  $S = S_{\text{max}} C / (C + 1/k)$  分别求出吸附总  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  的最大吸附量  $S_{\text{max}}$ 、吸附平衡常数  $k$ 。(2) 根据不同温度下溶液中总铁、吸附总铁、还原产物总亚铁以及吸附总亚铁含量, 结合热力学公式, 求出吸附反应的热力学标准自由能变  $G_m^\circ$ , 焓变  $H^\circ$ , 熵变  $S^\circ$ , 找出胡敏酸与  $\text{Fe}^{3+}$  吸附反应的特征。

$$G_m^\circ (\text{kJ mol}^{-1}) = -2.303 RT \log(k) \quad (3)$$

Vant Hoff 公式

$$\ln(k_2/k_1) = H_m^\circ / R (1/T_1 - 1/T_2) \quad (4)$$

Gibbs-Helmholtz 公式

$$G^\circ = H_m^\circ - T S^\circ \quad (5)$$

式中,  $R$  表示气体常数;  $C$  为换算系数, 将胡敏酸浓度换算为  $\text{mol L}^{-1}$ ,  $C = \text{胡敏酸中有机碳的百分含量}(\%) \times \text{胡敏酸的分子量}(\text{mg mol}^{-1}) \times \text{反应液体积}(\text{L})$ ;  $k_2$ 、 $k_1$  分别表示温度  $T_2$ 、 $T_1$  下的吸附平衡常数。

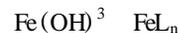
## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 对 HA 吸附 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 反应的影响

表 2 显示了酸度对 HA 吸附  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  的影响。在相同离子强度、相同反应温度条件下, 随着 pH 的升高 HA 对  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  最大吸附量  $S_{\text{max}}$  增大; 吸附平衡常数  $k$  增加; 自由能变  $G_m^\circ$  绝对值随着 pH 升高而减小。但 pH7.0 时的吸附量反而小于 pH6.0。

上述变化规律是胡敏酸的酸效应和  $\text{Fe}^{3+}$  离子

水解效应<sup>[15]</sup>共同作用的结果。 $\text{Fe}^{3+}$  离子除了与胡敏酸 HA 反应以外, 还有可能与  $\text{OH}^-$  发生水解反应(称为水解效应)以及与反应体系中的其他配位体 L 如提供离子强度的  $\text{Cl}^-$  等发生配位反应(称为配位效应); 而胡敏酸除了与  $\text{Fe}^{3+}$  离子发生反应以外, 还有可能与  $\text{H}^+$  发生反应(称为酸效应), 当溶液中存在其他竞争性金属离子 N 时胡敏酸还能与反应体系中的竞争金属离子发生共存离子反应(称为共存离子效应), 以上统称副反应。由于副反应的干扰, 必然会影响主反应平衡常数和吸附量的大小(见式(6))。本研究中主要是胡敏酸的酸效应和  $\text{Fe}^{3+}$  离子水解效应影响甚大。当 pH 较低时, 胡敏酸的酸效应非常严重, 导致了吸附反应向右进行的程度不大, 吸附量和平衡常数  $k$  较小; 随着 pH 的逐渐上升, 胡敏酸的酸效应逐渐减小, 吸附反应向右进行的程度增加, 吸附量和平衡常数  $k$  增加, 但  $\text{Fe}^{3+}$  离子水解效应却随之增加, 又会使吸附反应向右进行的程度减小, 吸附量降低。pH 3.0~6.0 之间前一因素影响更为突出, 所以随着 pH 上升吸附量增加; 而 pH6.0 以上, 由于强烈的水解, 后一因素影响超过前者, 所以 pH7.0 时的吸附量反而小于 pH6.0。也有学者从腐殖酸结构受酸度的影响角度阐释了类似的结果<sup>[16]</sup>。



水解效应      配位效应      酸效应      共存离子效应

(由于反应产物的副反应一般可以忽略, 以上主要考虑反应物的副反应; 为便于书写, 上式忽略了部分离子的电荷。)

### 2.2 离子强度对吸附反应的影响

表 2 列出了离子强度对胡敏酸吸附  $\text{Fe}^{3+}$  的特征常数的影响。结果表明, 相同 pH 和温度下, 离子强度从  $0.00$  到  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$ , HA 对  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  最大吸附量  $S_{\text{max}}$  增大, 吸附平衡常数  $k$  增加, 但离子强度从  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$  继续上升到  $0.15 \text{ mol L}^{-1}$ , 则上述两个特征常数变化刚好相反; 自由能变  $G_m^\circ$  受离子强度影响较小。

表 2 HA 吸附  $\text{Fe}^{3+}$  反应特征参数Table 2 Characteristic parameters of HA adsorb  $\text{Fe}^{3+}$  ion reaction

离子强度 Ion intensity ( $\text{mol L}^{-1}$ )	温度 Temperature (K)	pH	$\text{Fe}^{3+}$ 还原百分率 Fe <sup>3+</sup> percent reductione (%)	$S = S_{\text{max}} C / (C + 1/k)$			$G_m^0$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$H_m^0$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$S^0$ ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )
				$S_{\text{max}}$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$1/k$	决定系数 Coefficients of determination $R^2$			
0	298.2	3.0		2.02	$1.08 \times 10^8$	0.936 5	- 52.7		
		4.0		3.18	$1.01 \times 10^8$	0.923 8	- 52.5		
		5.0		12.90	$3.4 \times 10^6$	0.954 6	- 44.1		
		6.0		21.56	$2.9 \times 10^5$	0.945 6	- 38.0		
		7.0		17.28	$1.7 \times 10^4$	0.932 5	- 31.0		
0.05	298.2	3.0		2.70	$7.7 \times 10^7$	0.956 8	- 51.8		
		4.0		4.38	$7.3 \times 10^7$	0.957 9	- 51.6		
		5.0		16.3	$2.7 \times 10^6$	0.962 5	- 43.5		
		6.0		26.8	$2.3 \times 10^5$	0.945 7	- 37.4		
		7.0		21.8	$1.3 \times 10^4$	0.962 3	- 30.3		
0.10	298.2	3.0	35.4	3.05	$7.1 \times 10^7$	0.965 4	- 51.6	- 871.2	
		4.0	19.2	4.94	$6.6 \times 10^7$	0.978 5	- 51.5	- 921.5	
		5.0	7.5	18.3	$2.5 \times 10^6$	0.962 3	- 43.3	- 963.1	
		6.0	5.3	29.8	$2.0 \times 10^5$	0.962 1	- 37.1	- 998.0	
		7.0	4.6	24.2	$1.1 \times 10^4$	0.965 3	- 29.9	- 1 057	
0.10	308.2	3.0		1.25	$1.2 \times 10^6$	0.956 8	- 41.5	- 311.6	
		4.0		1.85	$9.2 \times 10^5$	0.974 6	- 40.9	- 326.3	
		5.0		10.5	$3.3 \times 10^4$	0.954 6	- 32.6	- 330.5	
		6.0		19.1	$2.5 \times 10^3$	0.943 8	- 26.2	- 334.7	
		7.0		16.2	$1.2 \times 10^2$	0.978 5	- 18.7	- 345.1	
0.15	298.2	3.0		2.80	$7.6 \times 10^7$	0.953 6	- 51.8		
		4.0		4.56	$7.2 \times 10^7$	0.978 4	- 51.7		
		5.0		16.9	$2.6 \times 10^6$	0.921 3	- 43.5		
		6.0		27.6	$2.4 \times 10^5$	0.951 2	- 37.3		
		7.0		22.4	$1.2 \times 10^4$	0.932 6	- 30.1		

注:表中数据系 2 次测定结果的平均值 Note: The data in the table were the averages of two determinations

离子强度对胡敏酸吸附铁的不同影响反映了其反应机理的复杂性。胡敏酸在溶液中是带负电荷的亲水胶体,其在溶液中的结构和存在状态受酸度、离子强度等因素的影响。胡敏酸与金属离子的反应既包括表面功能基团的反应,又有扩散进入胡敏酸结构内部而与内部结合位点的吸持反应,即所谓“两相反应”。随着离子强度的增加,阳离子附着于带负电的基团上,聚合体链中分子内部的排斥减小,因而有利于链的盘卷,链的盘卷排斥了围绕着 HA 分子的一部分水分子,使 HA 分子的水合程度降低,降低胡敏酸本身的稳定性;同时发生团聚的胡敏酸胶体,由于胶体内部的空间位阻增大,这一方面使已经进入胡敏酸的铁离子吸持强度增加,导致吸附平衡常数  $k$  增加,另一方面也使溶液中的铁离子不易扩散进入胡敏酸结构内部,又使吸附力常数  $k$  降低。同时,较多的  $\text{Na}^+$  跟胡敏酸表面酚 - OH 和弱酸性的 - COOH 形成弱酸性钠盐,与金属离子竞争表面结

合位点,这一作用将使吸附量降低。此外,  $\text{Cl}^-$  有一定的配位能力,当其浓度较大时,能与  $\text{Fe}^{3+}$  等离子配位,也会影响胡敏酸吸附铁的特征常数的大小。因此离子强度对胡敏酸吸附铁反应的特征常数的影响可能是对内外结合位点不同作用以及  $\text{Cl}^-$  配位作用的影响的综合表现。因此,吸附反应过程中结构变化与反应特征表现的同步研究,将更能揭示其反应实质,值得进一步深入研究。

### 2.3 温度对胡敏酸吸附 $\text{Fe}^{3+}$ 特征常数的影响

温度对胡敏酸吸附  $\text{Fe}^{3+}$  特征常数影响结果见表 2。温度升高,尽管  $k$  有所增加,但胡敏酸吸附  $\text{Fe}^{3+}$  的最大吸附量  $S_{\text{max}}$  以及自由能变  $G_m^0$  绝对值均较大幅度降低。表明升高温度对吸附反应是不利的,且影响比较大,说明为放热反应,这与热力学特征函数标准焓变  $H_m^0 < 0$  相吻合。从吸附热  $H_m^0$  绝对值的大小已远大于物理吸附热,可以推断胡敏酸对  $\text{Fe}^{3+}$  吸附有相当部分化学吸附;在相同条件

下,pH越大,焓变  $H_m^0$  和熵变  $S_m^0$  绝对值越大,从这里也可以看出 pH 越高,有利于吸附反应,从而印证了 2.1 中的结论。

胡敏酸吸附  $Fe^{3+}$  标准自由能变  $G_m^0$  在实验温度下都为负值,吸附反应能自发进行,这就是腐殖物质能引起地球化学元素蓄积的原因。298.2 K 时  $G_m^0$  的绝对值大于 308.2 K 时的绝对值,表明较低温度有利于反应的进行。 $Fe^{3+}$  离子被吸附后以更低能态存在于环境中,相对于自由离子更为稳定,这也是腐殖物质能在环境中能固定重金属,降低其生物活性,减轻重金属污染的原因之一。但进一步计算表明 pH3.0~7.0,离子强度  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$ ,胡敏酸吸附  $Fe^{3+}$  反应由自发进行转化为非自发进行的转换温度<sup>[17]</sup>约为 355.5、352.4、341.9、334.4、325.9 K,这意味着尽管在常温下胡敏酸能固定较多的  $Fe^{3+}$  离子,但在某些极端条件下,如火山口附近、地热较多的地域,当环境温度达到或超过转换温度时,吸附反应的逆反应(解吸反应)将变为自发进行,吸附态的铁将被重新释放出来,从而影响铁在环境中的重新分布、迁移和扩散,对于植物营养、土壤发育、潜育化过程以及淋溶过程等都有重要影响。

标准熵变  $S_m^0$  是整个体系过程的熵变代数和,反映体系内部存在状态的混乱程度。熵值小,体系处于比较有序的状态;反之,处于比较无序的状态。表 2 中两温度下胡敏酸吸附  $Fe^{3+}$  反应的  $S_m^0 < 0$ ,说明反应都向更有序状态进行,主要是因为  $Fe^{3+}$  离子由自由态变为吸附态,HA 的网状结构也变得更加紧密,整个体系的有序性增强。

## 2.4 pH对胡敏酸铁解吸率的影响

表 3 显示了离子强度  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$ 、温度 298.2 K 条件下 pH 对胡敏酸铁解吸率的影响,随着 pH 的降低,胡敏酸铁解吸量和解吸率增大;对解吸率曲线进行拟合,得到

$$= 0.1079 \text{ pH} - 0.123, R^2 = 0.9876 \quad (7)$$

相关系数达到显著水平,表明酸度对胡敏酸铁的解吸具有内在的线性关联性。

胡敏酸与金属离子反应,由于其特殊的结构,通常不止一个单一的作用位点,既可以通过较强的化学作用在胡敏酸内部进行结合,也可以通过较弱的物理吸附作用在表面进行结合,具有“两相”反应特征。这影响到胡敏酸与金属离子吸附容量的大小,金属离子进入胡敏酸内部通过较强的化学作用与胡敏酸结合以后,这部分金属离子不易解吸下来;而表面物理吸附的金属离子由于与胡敏酸的相互作用力较弱,容易发生解吸。可以认为胡敏酸对某种金属离子的吸附量包括内部和外部结合的两个部分,其中后一部分可以通过解吸量的大小来衡量,在极限条件如 pH 2.0 以下的解吸量可以认为是最大解吸量,因而解吸前吸附量(pH 7.0 时的吸附量)和最大解吸量的差值可视为内部结合的部分,据此可求出内外结合的比例以及表面稳定常数。从表 3 中已计算出给定条件下胡敏酸通过化学键内部结合的铁量为  $17.18 \text{ mg g}^{-1}$ ,而通过表面物理吸附的铁随着 pH 的降低而减小,最大解吸量为  $18.68 \text{ mg g}^{-1}$ ,内外结合比例也因此随着 pH 的降低而由 0.920 逐渐增大到 4.91。证实胡敏酸吸附  $Fe^{3+}$  的反应的确具有“两相”反应特征。

表 3 不同 pH 条件下胡敏酸对  $Fe^{3+}$  的吸附量和解吸率<sup>1)</sup>

Table 3 Effect of pH on adsorption and desorption rate of  $Fe^{3+}$  by HA

pH	吸附量 Adsorption ( $\text{mg g}^{-1}$ )	内部结合的 $Fe^{3+}$ $Fe^{3+}$ bonded inside ( $\text{mg g}^{-1}$ )	外部结合的 $Fe^{3+}$ $Fe^{3+}$ bonded on the surface ( $\text{mg g}^{-1}$ )	内外结合比例 Proportion of interior and exterior bondages	解吸量 Desorption ( $\text{mg g}^{-1}$ )	解吸率 Desorption rate (%)
7.0	35.86 ±0.06	17.18 ±0.02	18.68 ±0.06	0.920 ±0.003	0	0
6.0	33.87 ±0.05	17.18 ±0.02	16.69 ±0.05	1.029 ±0.003	1.99 ±0.05	5.6 ±0.1
5.0	27.65 ±0.04	17.18 ±0.02	10.47 ±0.04	1.641 ±0.004	8.21 ±0.04	22.9 ±0.1
4.0	25.17 ±0.04	17.18 ±0.02	7.99 ±0.04	2.150 ±0.005	10.69 ±0.04	29.8 ±0.1
3.0	20.68 ±0.03	17.18 ±0.02	3.50 ±0.04	4.91 ±0.01	15.18 ±0.04	42.3 ±0.1
2.0	17.18 ±0.02	17.18 ±0.02	0	—	18.68 ±0.06	52.1 ±0.2

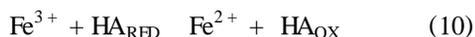
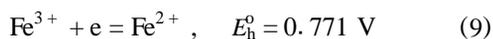
1) 平均值 ±标准差 Mean ±SD

## 2.5 pH条件对氧化还原反应的影响

表 2 示出了离子强度  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$ 、温度  $298.2 \text{ K}$  条件下 pH 条件对氧化还原反应的影响,表明随着 pH 的升高, $\text{Fe}^{3+}$  被还原的百分率减小,尤其当 pH 高于 4.0 以上,还原百分率下降很快。用常见方程进行拟合,幂函数方程相关系数达到显著水平,方程为:

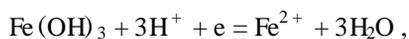
$$= 38.52 \text{ pH}^{-1.36}, \quad R^2 = 0.9672 \quad (8)$$

从拟合方程来看, $\text{Fe}^{3+}$  被还原的百分率与 pH 并非简单的线性关系。有学者指出腐殖酸中的稳定自由基在还原金属离子中起着重要作用,其含量与胡敏酸的氧化还原容量成正相关,而稳定自由基含量与腐殖酸中半醌基团含量成正相关<sup>[18-20]</sup>。HA 氧化还原电位约为  $0.430 \text{ V}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Fe}(\text{OH})_2$  氧化还原电对一直以来被认为是电子传输的媒介, $\text{Fe}(\text{OH})_3$  扮演着环境中电子受体的作用,其标准电极电位  $0.771 \text{ V}$ ,表明腐殖酸(主要是其中的多酚基团)可以将  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$



式中, $\text{HA}_{\text{RED}}$ 表示还原态的胡敏酸, $\text{HA}_{\text{OX}}$ 表示氧化态的胡敏酸。

但  $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Fe}(\text{OH})_2$  电对在环境中的条件电极电位受酸度影响,因而在不同酸度下, $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的氧化能力是不同的。 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  及其氢氧化物的  $E_h$ -pH 稳定范围图<sup>[21]</sup>和式(11)表明 pH 越低,则氧化还原电位  $E_h$  越高, $\text{Fe}^{3+}$  越容易被还原,且  $\text{Fe}^{2+}$  离子在酸性介质中比较稳定<sup>[21]</sup>。pH 3.0~7.0 范围内,主要的氧化-还原体系及其电位值为



$$E_h = 1.058 - 0.177\text{pH} + 0.059\text{pFe}^{2+} \quad (11)$$

介质酸度的变化,也影响了胡敏酸功能基的离解,pH 4.0 是羧基离解的分界线,pH 4 以上羧基开始离解,羧基的离解以及由此引起的胡敏酸结构的变化可能影响腐殖酸中的稳定自由基含量,进而造成胡敏酸还原能力降低,从而引起当 pH 高于 4.0 以上,还原百分率下降很快。羧基的离解与腐殖酸中的稳定自由基含量与腐殖酸氧化还原能力之间的关系,值得进一步深入研究。

## 3 结 论

可以看出胡敏酸吸附  $\text{Fe}^{3+}$  的反应受酸度、离子强度和温度的影响是比较大的。

1) 酸度同时影响着胡敏酸的酸效应和  $\text{Fe}^{3+}$  的水解效应的大小,其对这两种效应作用方向相反但影响程度并不相同,在实验酸度范围内随着 pH 的上升,吸附量、吸附平衡常数  $k$  都增大,有利于吸附反应的进行。

2) 离子强度对胡敏酸吸附铁反应的特征常数的影响可能是对内外结合位点不同作用以及  $\text{Cl}^-$  配位作用的影响的综合表现,离子强度对自由能变  $G_m^0$  影响较小,而对最大吸附量  $S_{\text{max}}$ 、吸附平衡常数  $k$  却具有双面作用:离子强度从  $0.00$  到  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$ ,HA 对  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  最大吸附量  $S_{\text{max}}$  增大,吸附平衡常数  $k$  增加,但离子强度从  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$  继续上升到  $0.15 \text{ mol L}^{-1}$ ,则上述特征常数变化刚好相反。

3) 尽管胡敏酸吸附  $\text{Fe}^{3+}$  反应在常温能自发进行,但由于吸附反应是放热反应,因而升高温度明显不利于胡敏酸对  $\text{Fe}^{3+}$  的吸附作用。

4) 胡敏酸吸附  $\text{Fe}^{3+}$  的同时,伴随着  $\text{Fe}^{3+}$  氧化还原反应的发生, $\text{Fe}^{3+}$  被胡敏酸还原的比例与反应介质的酸度密切相关,pH 越大, $\text{Fe}^{3+}$  还原百分率越大。

5) 胡敏酸吸附  $\text{Fe}^{3+}$  的反应为包括内部和外部结合的“两相”反应,其中通过较弱的物理吸附作用结合在腐殖酸外表面的  $\text{Fe}^{3+}$  容易随外界条件的改变而发生解吸,而通过较强的化学作用结合在腐殖酸内部的  $\text{Fe}^{3+}$  即使在非常高的酸度条件下(pH 2.0)也不能解吸。

## 参 考 文 献

- [1] 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
- [2] 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, Sai F, Yuan K N. Studies on organo-mineral complexes in soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1999, 36(2): 168~178
- [3] Aiken G R, et al. eds. Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. New York: John Wiley, 1985. 28~75
- [4] Sibbald 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
- [5] 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
- [6] Schnitzer M, Hansen E H. Organo-metallic interactions in soils. An evaluation of methods for the determination of stability constants of metal-fluvic acid complexes. Soil Sci., 1970, 109:333~340
- [7] Szilagyi M. Reduction of  $\text{Fe}^{3+}$  ion by humic acid preparations. Soil Sci., 1971, 111:233~235
- [8] Sunda W G, Kieber D J. Oxidation of humic substances by man-

- ganese oxides yields low-molecular-weight organic substances. *Nature*, 1994, 367:62 ~ 65
- [9] Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harris E, *et al.* Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. *Nature*, 1996, 382: 445 ~ 448
- [10] 谢德体主编. 土壤地理学. 成都:成都科技大学出版社,1995. 10 ~ 50. Xie D T. ed. *Soil Geography (In Chinese)*. Chengdu: Chengdu Science and Technology University Press, 1995. 10 ~ 50
- [11] Szilagyi M. The redox properties and the determination of the normal potential of the peat-water system. *Soil Sci.*, 1973, (115):434 ~ 437
- [12] österberg R, Shirshova L. Oscillating, nonequilibrium redox properties of humic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61:4 599 ~ 4 604
- [13] 王强,魏世强,刘保峰. 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. *土壤学报*, 2005, 42(4):600 ~ 608. Wang Q, Wei S Q, Liu B F. Mechanism of humic and folic acids adsorption by  $Fe_2O_3$ ,  $MnO_2$  or  $Al_2O_3$  solid sorbents (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(4):600 ~ 608
- [14] Masami F, Kenji T. Light acceleration of iron(III) reduction by humic acid in the aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 155: 249 ~ 258
- [15] 武汉大学主编. 分析化学. 北京:高等教育出版社,2000. 96 ~ 103, 332. Wuhan University. ed. *Analytical Chemistry (In Chinese)*. Beijing: High Education Press, 2000. 96 ~ 103, 332
- [16] 王旭东,胡田田,张一平. 不同施肥处理土壤胡敏酸及其级分与的络合特征 I. 胡敏酸原样与的络合特征. *植物营养与肥料科学*, 2001, 7(1):44 ~ 49. Wang X D, Hu T T, Zhang Y P. Complexation characteristics of humic acids with  $Fe^{2+}$  and their fractions from soil with different fertilization I. The complexation of humic acids with  $Fe^{2+}$  (In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2001, 7(1):44 ~ 49
- [17] 杨苑臣,夏百根主编. 普通化学. 北京:中国农业出版社, 2002. 73 ~ 75. Yang Y C, Xia B G. eds. *General Chemistry (In Chinese)*. Beijing: Chinese Agriculture Press, 2002. 73 ~ 75
- [18] Struyk Z, Garrison S. Redox properties of standard humic acids. *Geoderma*, 2001, 102:329 ~ 346
- [19] Scott D T, Mcknight D M, Blunt-Harris E L, *et al.* Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32:2 984 ~ 2 989
- [20] Paciolla M D, Kolla S, Jansen S A. The reduction of dissolved iron species by humic acid and subsequent production of reactive oxygen species. *Advances in Environmental Research*, 2002, 7:169 ~ 178
- [21] 廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应. 北京:中国环境科学出版社,1992. 169 ~ 175. Liao Z J. *Environment Chemistry and Biology Effect of Microelement (In Chinese)*. Beijing: Chinese Environment Science Press, 1992. 169 ~ 175

## REACTION CHARACTERISTICS OF $\text{Fe}^{3+}$ ADSORPTION AND DESORPTION BY HUMIC ACID

Wang Qiang<sup>1,2,3</sup> Wei Shiqiang<sup>2†</sup>

(1 *Inspection Center of Agrifood Quality & Safety, Southwest University, Chongqing 400716, China*)

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

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

**Abstract** Humic acid (HA) was extracted from the surface soil of an evergreen broadleaf forest in the Jingyun Mountain in China. Characteristics of humic acid adsorbing and desorbing  $\text{Fe}^{3+}$  ions under conditions varying in pH, ion strength and temperature were studied with the C-25 glucosan gelchromatography method. The results show that the max adsorption  $S_{\text{max}}$  and adsorption equilibrium constant  $k$  increased with pH, and the thermodynamic standard molar free energy change  $G_{\text{m}}^{\circ}$  decreased, when ion strength and temperature remained the same. With pH and temperature unchanged,  $S_{\text{max}}$  and  $k$  increased and  $G_{\text{m}}^{\circ}$  decreased when ion strength rose from zero to  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$ , but things all went in reverse when ion strength continued to rise to  $0.15 \text{ mol L}^{-1}$ . When temperature increased,  $S_{\text{max}}$ ,  $k$ , and  $G_{\text{m}}^{\circ}$  all decreased significantly, indicating that higher temperature was disadvantageous to adsorption reaction. The thermodynamic standard enthalpy change  $H_{\text{m}}^{\circ}$  and entropy change  $S_{\text{m}}^{\circ}$  of adsorption reaction were both below zero, suggesting that adsorption reaction was an exothermic one and tended to be more in ordered state. When the other factors remained the same, the higher the pH, the higher the absolute values of  $H_{\text{m}}^{\circ}$  and  $S_{\text{m}}^{\circ}$ , suggesting that higher pH was advantageous to the process of adsorption reaction. The percent reduction of  $\text{Fe}^{3+}$  ions decreased with increasing pH, which fit the power function equation for description, showing a correlation coefficient reached the level of significance. The desorption rate of  $\text{HA-Fe}^{3+}$  increased when pH decreased, showing a curve that fit the linear equation, with a correlation coefficient also reaching the level of significance. Obviously, the  $\text{Fe}^{3+}$  adsorption reaction was a "two-phases" reaction, encompassing interior and exterior reactions of humic acid.

**Key words** Humic acid;  $\text{Fe}^{3+}$  ion; Adsorption reaction; Adsorption and desorption characteristics