

# 镉在胡敏酸上的吸附动力学和热力学研究\*

李光林<sup>1</sup> 魏世强<sup>2</sup> 青长乐<sup>2</sup>

(1 西南农业大学基础科技学院, 重庆 400716)

(2 西南农业大学资源环境学院, 重庆 400716)

**摘要** 采用镉离子选择电极研究了镉在胡敏酸上的吸附特征。实验结果表明, 胡敏酸对镉的等温吸附规律与介质 pH 有关。当 pH 为 3.00 和 3.50 时符合 Freundlich 方程, 当 pH 在 4.00~6.50 之间更好地符合 Langmuir 方程; 在 pH 为 3.00~6.50 之间, 吸附量与 pH 成显著正相关。温度升高吸附量降低, 吸附热与反应介质的 pH 有关, pH 升高, 吸附反应放热增加; 胡敏酸对镉的吸附作用力随介质 pH 改变发生较大变化, 当 pH 为 6.50 时主要为配位基交换作用。胡敏酸对镉的吸附含有部分不释放氢的静电吸附, 其吸附反应动力学用 Elovich 方程拟合效果较好。

**关键词** 镉; 胡敏酸; 吸附; 动力学; 热力学

**中图分类号** S153.622 **文献标识码** A

镉是一种典型的环境重金属污染物, 在环境中化学活性很强, 容易迁移进入食物链而危害人类健康<sup>[1]</sup>, 外源镉进入土壤后首先被土壤所吸附, 进而转变为其它形态, 土壤对镉的吸附与土壤有机无机组分、土壤酸度等因素密切相关。土壤胡敏酸是影响土壤性状的主要物质, 它含有多种功能团如羧基、酚羟基等, 属于一种可变电荷有机胶体, 具有很高的反应活性, 对重金属离子具有强烈的吸附能力, 使之成为环境中有害重金属离子重要的有机配体和聚沉剂, 对重金属元素在环境中的迁移、转化和生物有效性起着十分重要的调节作用。以往的研究多集中在土壤对镉的吸附特征上<sup>[2~4]</sup>, 而土壤胡敏酸(HA)对镉的吸附特征少见报道。本试验采用镉离子选择电极研究了镉在 HA 上的等温吸附和动力学特征、介质 pH 和温度影响, 同时还研究其吸附热力学特征和表面络合特征, 力图揭示胡敏酸结合镉的生物有效性。

## 1 材料与方法

### 1.1 胡敏酸的提取及纯化

胡敏酸(HA)的提取纯化参照文启孝<sup>[5]</sup>介绍方法。将重庆缙云山黄壤(常绿阔叶林下腐殖土)进行

预处理, 然后用  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$  提取出腐殖酸后, 再用 1:1 HCl 在 pH 为 2.0 左右分离富里酸和胡敏酸, 将沉淀得到的 HA 再反复溶解沉淀离心得 HA, 进一步纯化。提纯过程中随时通高纯氩气(99.99%), 提纯后 HA 含碳量为  $4.76 \text{ mg ml}^{-1}$ , 总酸度为  $6.85 \text{ mmol g}^{-1}$ , 羧基为  $2.92 \text{ mmol g}^{-1}$ , 酚羟基  $3.93 \text{ mmol g}^{-1}$ , 全氮含量为  $0.40 \text{ mg ml}^{-1}$ , 灰分量占其干物质质量的 0.98%, 用原子吸收光谱未检测出纯化样品中镉含量。

### 1.2 试验方法

**1.2.1 等温吸附试验** 取 HA 5 ml 共 56 份, 分置于 8 组(每组 7 个) 100 ml 三角瓶中, 在每组中分别加入 40 ml  $0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0, 2.0 \text{ mmol L}^{-1}$  的  $\text{CdCl}_2$  溶液, 再在每个瓶中加入  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  的 NaCl 5 ml 作支持介质。用  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  的 HCl(或 NaOH) 调节溶液 pH, 使 8 组样品的 pH 值分别为 3.00、3.50、4.00、4.50、5.00、5.50、6.00、6.50 等 8 个梯度, 以不加 HA(但镉浓度和 pH 相同)为对照, 给瓶中通高纯氩气。将所有样品在  $24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下恒温 12 h, 并间隙振荡, 其间校正反应液 pH 值, 记下前后加入的酸(或碱)的总量(不超过 0.5 ml), 以便于体积校正。用镉离子选择电极(307 型, 江苏电分析仪器厂生

\* 国家自然科学基金项目(40071049)资助

作者简介: 李光林(1963~), 男, 博士, 副教授, 主要研究领域土壤物理和土壤生态环境

收稿日期: 2002-10-05; 收到修改稿日期: 2003-03-31

产, 电极在 pH 3.0~10.0,  $\text{Cd}^{2+}$  浓度  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ~ $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl 支持介质,  $15^\circ\text{C}$ 、 $24^\circ\text{C}$ 、 $35^\circ\text{C}$  下都严格符合 Ernest 方程。每次测量前, 用相同温度和离子强度的  $\text{Cd}^{2+}$  标准液进行校正, 作出标准曲线) 测平衡液中镉浓度, 根据吸附前后溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  浓度之差计算吸附量(扣除空白影响)。所得不同镉离子浓度时的吸附量用 Freundlich、Langmuir 和 Linear 方程进行拟合, 以线性化的  $r$  值判断拟合程度优劣。

**1.2.2 溶液 pH 对吸附量影响** 取 HA 5 ml 和  $1 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl 5 ml 各 40 份, 置于 5 组(每组 8 个) 100 ml 三角瓶中, 在各组中加不同浓度的  $\text{CdCl}_2$ , 使  $\text{CdCl}_2$  浓度依次为 0.1、0.2、0.4、0.8、1.0  $\text{mmol L}^{-1}$ , 反应液总体积 50 ml。用  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  的 HCl(或 NaOH) 调节每一组各瓶中溶液 pH, 使其 pH 值分别为 3.00、3.50、4.00、4.50、5.00、5.50、6.00、6.50 等 8 个梯度, 以不加 HA 为对照, 将上述所有样品在  $24 \pm 1^\circ\text{C}$  条件恒温 12 h, 并间隙振荡, 用镉电极测平衡液的镉浓

度, 并同时测平衡液 pH 值。pH 测定都采用 HANNA pH 211 计。

**1.2.3 温度对吸附反应的影响** 设置溶液温度为  $15^\circ\text{C}$ 、 $24^\circ\text{C}$ 、 $35^\circ\text{C}$ , 每种温度下 pH 分别为 4.50、5.50、6.50 按 1.2.1 方法进行实验。温度的控制采用 WMZK 恒温控制振荡器, 测量时用 HW-8B 型超级微量恒温器控制温度。

**1.2.4 吸附动力学** 采用镉离子选择电极在  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl 支持介质,  $24 \pm 1^\circ\text{C}$  并通高纯氩气条件下连续测定。取 5 ml HA 加到预先盛有 pH 值分别为 4.50、5.50、6.50 的 45ml 镉溶液中( $\text{CdCl}_2$  的起始浓度为  $0.2 \text{ mmol L}^{-1}$ ), 混匀后立即用镉离子选择电极在 0、2、4、6、8、10、16、32、64、128、256、512、1 024 min 测定溶液中的  $\text{Cd}^{2+}$  浓度, 同时测定对应的 pH 值。将计算得到不同时段腐殖酸对镉的吸附量用表 1 动力学方程拟合, 根据线性化的  $r$  大小判断模型优劣, 计算与吸附速度和强度有关的参数。

表 1 供拟合的动力学方程

Table 1 Kinetics equation used

方程名称 Name of equation	方程 Equation	方程的简化形式 The simplified equation
动力学一级方程 One-level kinetic equation	$\text{Log}(1 - s_t/s_m) = -K_d t + A$	$Y = a + bt$
双常数方程 Two-constant equation	$\text{Log} s_t = \text{log} a + b \text{log} t$	$Y = a + b \text{log} t$
Elovich 方程 Elovich equation	$S_t = a + b \ln t$	$Y = a + b \ln t$
抛物线扩散方程 Parabolic diffusion equation	$S_t/S_m = R t^{1/2} + C$	$Y = a + b t^{1/2}$

注:  $S_t$ : 吸附量 Adsorption;  $S_m$ : 最大吸附量 Utmost adsorption;  $t$ : 反应时间 Reaction time;  $K_d$ 、 $R$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $A$ 、 $C$ : 常数 Constant

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同 pH 下胡敏酸对 $\text{Cd}^{2+}$ 的等温吸附

温度  $24 \pm 1^\circ\text{C}$  离子强度为  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  时, 不同 pH 条件下胡敏酸对镉的等温吸附规律见表 2。结果表明当 pH 为 3.51 和 3.02 时用 Linear 方程和 Freundlich 方程较好拟合 HA 对镉的等温吸附( $r = 0.983 2^{**} \sim 0.996 7^{**}$ ); 而当 pH 在 4.00~6.52 之间用 Langmuir 方程能更好地描述  $\text{Cd}^{2+}$  在 HA 上的等温吸附( $r = 0.988 8^{**} \sim 0.998 4^{**}$ )。用 Langmuir 方程拟合求得的饱和吸附量在 pH 为 3.51~6.52 之间, 随 pH 增加而增大, 介于  $\text{Cd}^{2+}$   $45.17 \text{ mg g}^{-1}$  和  $\text{Cd}^{2+}$   $154.29 \text{ mg g}^{-1}$  之间, 吸附系数( $b_{\text{吸}}$ )也随 pH 升

高而增大, 表明吸附强度随 pH 增加而升高, 即在高 pH 下 HA— $\text{Cd}^{2+}$  不易解析。不同酸度下服从不同的吸附规律可能与 HA 结构的改变有关<sup>[6]</sup>, pH 较高时以表面功能团反应占优势, 而 pH 较低时, 由于 HA 分子的絮凝吸附机制更为复杂。

HA 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量随 pH 变化如图 1 所示。同一浓度条件下, pH 增加吸附量增大, 是因胡敏酸是一种聚电解质之故。在高  $\text{Cd}^{2+}$  浓度下的吸附量随 pH 增加比低  $\text{Cd}^{2+}$  浓度下吸附量随 pH 增加要快得多, 即吸附量随 pH 变化快慢与反应液中初始加入镉浓度有关。初始加入镉浓度高, 有利于与  $\text{H}^+$  竞争结合位点。这从回归方程的斜率明显看出。将吸附量和平衡液中 pH 作回归得到表 3 所示回归方程。吸附量与 pH 成极显著正相关( $r = 0.970 7^{**} \sim 0.995 4^{**}$ )。

表 2 不同 pH 下胡敏酸对镉的等温吸附线

Table 2 Adsorption isotherms of cadmium on humic acid at various pH (24°C, I= 0.1 mol L<sup>-1</sup>)

pH	Linear equation	<i>r</i>	Freundlich equation	<i>r</i>	Langmuir equation	<i>r</i>
	S= KC+ a		S= KC <sup>n</sup>		S= SmC/(C+ 1/b)	
3.02	S= 0.389 3C+ 0.002 7	0.983 8 <sup>*</sup>	S= 0.320 4C <sup>0.880 5</sup>	0.996 7 <sup>**</sup>	S= 0.134 48C/(C+ 1/4.249 5)	0.820 3
3.51	S= 0.196 9C+ 0.002 6	0.983 2 <sup>*</sup>	S= 0.133 1C <sup>0.755 3</sup>	0.996 5 <sup>**</sup>	S= 0.045 17C/(C+ 1/8.589 6)	0.958 8 <sup>*</sup>
4.02	S= 0.446 1C+ 0.013 0	0.944 5 <sup>*</sup>	S= 0.212 5C <sup>0.570 7</sup>	0.988 6 <sup>**</sup>	S= 0.052 85C/(C+ 1/38.944 2)	0.988 8 <sup>*</sup>
4.52	S= 0.433 7C+ 0.021 1	0.853 2	S= 0.187 2C <sup>0.457 9</sup>	0.962 8 <sup>*</sup>	S= 0.0619 1C/(C+ 1/72.532 6)	0.984 0 <sup>**</sup>
5.01	S= 0.957 8C+ 0.028 4	0.803 1	S= 0.351 3C <sup>0.479 5</sup>	0.921 8 <sup>*</sup>	S= 0.1041 9C/(C+ 1/77.090 8)	0.998 1 <sup>**</sup>
5.53	S= 1.155 4C+ 0.034 7	0.800 1	S= 0.386 1C <sup>0.446 4</sup>	0.959 7 <sup>*</sup>	S= 0.1128 7C/(C+ 1/117.349 7)	0.997 7 <sup>**</sup>
6.01	S= 1.399 7C+ 0.041 0	0.766 3	S= 0.400 7C <sup>0.401 8</sup>	0.921 3 <sup>*</sup>	S= 0.1212 5C/(C+ 1/145.436 0)	0.997 4 <sup>**</sup>
6.52	S= 2.579 7C+ 0.046 5	0.721 9	S= 0.546 1C <sup>0.388 7</sup>	0.902 5	S= 0.1542 9C/(C+ 1/171.903 0)	0.998 4 <sup>**</sup>

\*\*  $\rho < 0.001$ , \*  $\rho < 0.01$ ,  $n = 6$

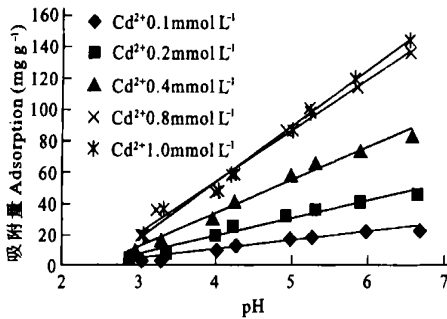


图 1 吸附量与 pH 的关系

Fig 1 The relations between the amounts of cadmium absorbed and pH

表 3 吸附量与 pH 拟合方程

Table 3 The regression equation of cadmium absorbed and the medium pH

Cd <sup>2+</sup> 初始浓度 Initial Cd <sup>2+</sup> content (mmol L <sup>-1</sup> )	回归方程 Regression equation	<i>r</i>
0.1	S= 5.46pH- 11.09	0.9707 <sup>**</sup>
0.2	S= 11.00pH- 24.08	0.9831 <sup>**</sup>
0.4	S= 20.79pH- 49.26	0.9920 <sup>**</sup>
0.8	S= 32.66pH- 76.49	0.9950 <sup>**</sup>
1.0	S= 34.81pH- 85.73	0.9954 <sup>**</sup>

\*\*  $\rho < 0.001$ ,  $n = 8$

## 2.2 吸附热力学

考查了 15°C、24°C、35°C pH 为 4.50、5.50、6.50 时 HA 对 Cd<sup>2+</sup> 的等温吸附。当 pH 为 5.52 时的等温吸附线如图 2 所示, HA 酸对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量随温度升高而降低, 是一放热反应, 这和大多数吸附反应一样。应用 Gibbs 方程可以计算温度对平衡吸附系数的影响。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K, \dots \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S \dots \quad (2)$$

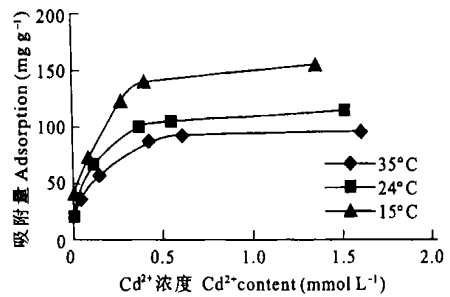


图 2 不同温度下的等温吸附曲线

Fig 2 Adsorption isotherms of cadmium on humic acid at various temperature

由(1)、(2)式得

$$\ln K = -\Delta H^\circ / T + \Delta S^\circ / R \dots \quad (3)$$

式中,  $\Delta G^\circ$  为吸附的标准自由能的改变量,  $\Delta H^\circ$  为标准吸附热,  $\Delta S^\circ$  为吸附的标准熵变量, R 为气体常数, T 为绝对温度, K 为平衡吸附系数。若不考虑温度对  $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$  的影响, 则  $\ln K$  与  $1/T$  近似线性关系。将  $\ln K$  和  $1/T$  作图得图 3。从图看出相同 pH 下,  $\ln K$  与  $1/T$  为线性关系, 反应液的 pH 不同, 回归方程的斜率不同。其不同温度和 pH 条件下 HA 对 Cd<sup>2+</sup> 的饱和吸附量、吸附热, 以及  $\ln K$  与  $1/T$  的回归方程如表 4 所示。

由表 4 可知, 同一温度下饱和吸附量和平衡吸附系数随 pH 增加而增加; 同一 pH 下, 温度升高饱和吸附量下降, 而平衡吸附系数亦降低, 由回归方程直线的斜率求得的标准吸附热, 随 pH 增加而增大。  $\Delta H^\circ$  小于零进一步证明 HA 吸附镉的反应是放热反应。吸附热是区别化学吸附和物理吸附的一个重要标志, 它是吸附质和吸附剂间各种作用力共同作用的结果, 不同作用力在吸附中所放出的热不同, Von open B 等<sup>[7]</sup>测定了各种作用力引起的吸附热的范围(见表 5)。

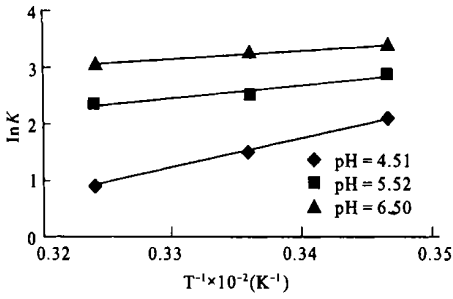


图 3 温度对平衡吸附系数的影响

Fig. 3 Influence of temperature on cadmium adsorption on humic acid at equilibrium

表 4 胡敏酸对镉的吸附容量和热力学特征参数

Table 4 The adsorption capacity of cadmium on humic acid and the thermodynamic parameters

pH	温度 Temperature 288K		温度 Temperature 297K		温度 Temperature 308K		LnK = - ΔH° / RT + ΔS° / R	ΔH° (kJ mol <sup>-1</sup> )	r
	Qm	k	Qm	k	Qm	k			
	(Cd <sup>2+</sup> mg g <sup>-1</sup> )		(Cd <sup>2+</sup> mg g <sup>-1</sup> )		(Cd <sup>2+</sup> mg g <sup>-1</sup> )				
4.51	87.26	8.25	61.91	4.49	40.72	2.51	LnK = 1449 / T - 1.61	- 12.04	0.998 8°
5.52	163.51	17.89	120.26	12.50	100.18	10.82	LnK = 2212 / T - 4.83	- 18.38	0.992 3°
6.50	190.59	29.96	154.29	26.52	134.52	21.66	LnK = 5288 / T - 16.24	- 43.94	0.994 6°

表 5 各种作用力引起的吸附热

Table 5 The energy of sorption from different forces (kJ mol<sup>-1</sup>)

范德华力 Van der wa forces	疏水键力 Hydrophobic bond forces	氢键力 Hydrogen bond forces	配位基交换 Cordination exchange	偶极间力 Dipole bond forces	化学键力 Chemical bond forces
4~ 10	约 5	2~ 40	约 40	2~ 29	> 60



则表面络合的条件稳定常数可表示为<sup>[8]</sup>:

$$K_{ad} = \frac{[(A_{cd})^{(2-n)+}][H^+]^n}{[HA][Cd^{2+}]} \quad (4)$$

式中  $[(A_{cd})^{(2-n)+}]$  表示溶液中  $Cd^{2+}$  被吸附的量 (mol g<sup>-1</sup>), 用 S 表示;  $[HA]$  表示吸附剂上未吸附位点, 因反应液中  $Cd^{2+}$  浓度很低, 则可认为吸附剂上只有少量位点被占据, 可认为近似不变为常数, 设为 1;  $[Cd^{2+}]$  为平衡液中  $Cd^{2+}$  浓度 (mol L<sup>-1</sup>);  $[H^+]$  为平衡液中  $H^+$  浓度。式中  $[(A_{cd})^{(2-n)+}] / [Cd^{2+}]$  为吸附分配系数, 用  $K_f$  表示。将 (4) 式两边取对数得

$$\log K_f = \log K_{ad} + n \text{pH} \quad (5)$$

镉在 HA 上的吸附热在 pH = 4.5 时为 - 12.04 kJ mol<sup>-1</sup>; 当 pH = 5.52 时为 - 18.38 kJ mol<sup>-1</sup>, 推断其主要吸附机理可能是偶极间力和氢键力的作用。而当 pH = 6.50 时, 吸附热为 - 43.94 kJ mol<sup>-1</sup>, 推断其主要吸附机理可能为配位基交换作用。因此溶液的 pH 改变, 吸附反应的主要作用力发生较大变化, 即反应机制存在明显差异。

### 2.3 土壤胡敏酸与 Cd<sup>2+</sup> 的表面配位特征

由图 1 可知吸附量随 pH 增加而增加, 考虑 H<sup>+</sup> 参与时 HA 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附反应可表示为:

可见吸附分配系数与 pH 有关, 在低 Cd<sup>2+</sup> 浓度条件下 logK<sub>f</sub> 与平衡液中 pH 成线性关系, 直线方程的斜率 n 代表吸附一个 Cd<sup>2+</sup> 释放 H<sup>+</sup> 的平均数, 可用 n 来反映 HA 对 Cd<sup>2+</sup> 吸附特性, 在同一金属离子浓度下 logK<sub>f</sub> 与 pH 作图得到如图 4 所示的 logK<sub>f</sub> 与 pH 关系图, 将 logK<sub>f</sub> 与平衡液中 pH 作回归得到表 6 所示回归方程。由此可看出 n 值随加入 Cd<sup>2+</sup> 浓度增加而降低; n 小于 1, 说明 HA 对 Cd<sup>2+</sup> 的配位吸附过程含有部分不释放 H<sup>+</sup> 的静电吸附<sup>[10]</sup>, 与 HA 对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附研究结论相一致<sup>[9]</sup>。n 值的大小不仅与 HA 表面性质、解离过程、可变负电荷增加有关, 也与加入金属离子浓度有关。在低 Cd<sup>2+</sup> 浓度情况下, n 值比较接近; 但 Cd<sup>2+</sup> 浓度增加, n 下降明显。

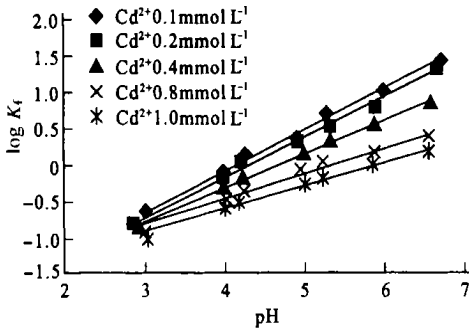


图4 吸附分配系数( $\log K_d$ )与pH的关系

Fig. 4 Relationship between distribution coefficient of Cd adsorption and the equilibrium pH

表6 吸附分配系数与平衡液中pH拟合方程

Table 6 The relation between adsorption coefficient and pH in balance liquid

$Cd^{2+}$ 初始浓度 Initial $Cd^{2+}$ content ( $mmol L^{-1}$ )	$\log K_d = n\text{pH} + \log K_{ad}$	$r$
0.1	$\log K_d = 0.5841\text{pH} - 2.4141$	0.9964**
0.2	$\log K_d = 0.5604\text{pH} - 2.4082$	0.9959**
0.4	$\log K_d = 0.4687\text{pH} - 2.1858$	0.9944**
0.8	$\log K_d = 0.3571\text{pH} - 1.8808$	0.9887**
1.0	$\log K_d = 0.3271\text{pH} - 1.9020$	0.9878**

\*\*  $\rho < 0.001, n = 8$

### 2.4 胡敏酸对镉的吸附动力学

HA对镉的吸附动力学特征如图5,当pH为6.5时HA吸附量在256 min内达最大,然后有一微小下

降,由于反应开始一段时间  $Cd^{2+}$  与  $H^+$  竞争结合位点,使溶液中的  $H^+$  的浓度处于非平衡状态所致,反应时间增加,溶液中的  $Cd^{2+}$  与 HA 之间的作用处于动态平衡,而趋于稳定。胡敏酸对  $Cd^{2+}$  的吸附分为开始阶段的快反映和随后的慢反应过程,另一方面,胡敏酸对镉的吸附达到动态平衡时间至少需500 min以上,因此在研究胡敏酸对金属离子的吸附反应时,平衡时间是一个重要因素之一<sup>[11, 12]</sup>。

从动力学方程还可看出,反应液的pH增加,不仅吸附量增加,而且还可提高吸附反应速度,在动力学方程拟合中也得到进一步确证。

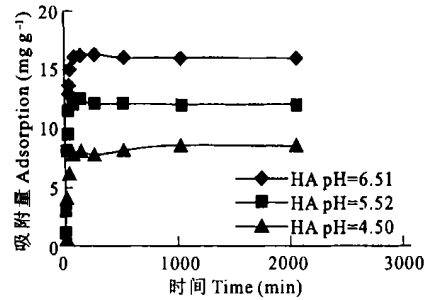


图5 胡敏酸对镉吸附量随时间的动态变化

Fig. 5 Adsorption amount of Cadmium on HA vs time

动力学方程拟合结果表明(表7),以Elovich方程描述胡敏酸对镉的吸附动力学方程最优,其相关系数( $r$ 值)最大,在不同的pH条件下,达显著或极显著水平,其次是双常数方程,而一级动力学方程的拟合效果最差,动力学方程中斜率( $b$ 值)可以反应吸附反应速度,通过Elovich方程拟合看出,pH增加, $b$ 值增大,即pH增大,吸附反应速度加快。

表7 不同pH下胡敏酸吸附镉的动力学方程拟合( $n = 12$ )

Table 7 Kinetics equations of cadmium adsorption on humic acid at various pH ( $n = 12$ )

HAS	pH	一级动力学方程 First-order equation			抛物线方程 Parabolic equation			Elovich方程 Elovich equation			双常数方程 Two-constant equation		
		a	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	r
	4.50	-0.2580	-0.0002	0.5958	9E-05	3E-06	0.7096*	2E-05	3E-05	0.9299**	-4.0704	0.2580	0.7119*
HA	5.52	-0.2481	-5E-04	0.4013	0.0001	3E-06	0.7110*	3E-04	4E-05	0.8979**	-3.9920	0.3014	0.8910**
	6.51	-0.2613	-8E-05	0.3756	0.0002	4E-06	0.5135	0.0001	4E-05	0.8560**	-4.5532	0.3247	0.8210*

\*\*  $\rho < 0.001, * \rho < 0.01$

### 3 结 论

HA 对镉等温吸附当  $\text{pH} \leq 3.50$  时符合 Freundlich 和 Linear 方程; 当  $\text{pH} \geq 4.0$  时, 更好地符合 Langmuir 方程, 吸附容量随  $\text{pH}$  增加而增大; 温度增加, 吸附量降低, 吸附热与反应介质的  $\text{pH}$  有关,  $\text{pH}$  增加, 吸附热增加; 介质  $\text{pH}$  改变, 吸附反应间的作用力发生较大改变, 当  $\text{pH}$  为 6.50 时主要为配位基交换作用。HA 对镉的吸附含有部分不释放氢的静电吸附。胡敏酸对镉的吸附动力学方程应用 Elovich 方程拟合效果较好, 而且反应速度随  $\text{pH}$  增加而加快。

### 参 考 文 献

- [1] 夏汉平. 土壤-植物系统中的镉研究进展. 应用与环境生物学报, 1997, 3(3): 289~ 294. Xia H P. Studies on cadmium in soil-plant system (In Chinese). Chin. J. Appl. Environ. Biol., 1997, 3(3): 289~ 298
- [2] 张增强, 张一平, 朱兆华. 镉在土壤中吸持的动力学特征研究. 环境科学学报, 2000, 20(3): 370~ 375. Zhang Z Q, Zhang Y P, Zhu ZH. Study on the characteristics of kinetic of cadmium retention on soils (In Chinese). Acta Scientiae Circumstantiae, 2000, 20(3): 370~ 375
- [3] 廖敏, 黄昌勇.  $\text{pH}$  对镉在土水系统中的迁移和形态的影响. 环境科学学报, 1999, 19(1): 81~ 86. Liao M, Huang C Y. Effect of  $\text{pH}$  on transport and transformation of cadmium in soil-water (In Chinese). Acta Scientiae Circumstantiae, 1999, 19(1): 81~ 86
- [4] 陈怀满. 土壤对镉的吸附与解析 I. 土壤组分对镉的吸附和解吸的影响. 土壤学报, 1988, 25(1): 66~ 74. Chen H M. Adsorption and desorption of cadmium in soils I. The influence of soil components on Cd adsorption and desorption (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1988, 25(1): 66~ 74
- [5] 文启孝. 土壤有机质研究法. 北京: 农业出版社, 1984. Wen Q X. Research Method of Organic Matters in Soil (In Chinese). Beijing: Agricultural Press, 1984
- [6] Stevenson F J. Humus Chemistry. New York: John Wiley, 1982
- [7] Von open B, Kordel W, Klein W. Sorption of nonplus and polar compounds to Solis: Processes, measurement and experience with the applicability of the modified OECD-guideline. Chemosphere, 1991, 22: 285~ 304
- [8] Bolton K A, Sjöberg S, Evans L J. Proton binding and cadmium complexation constants for a soil humic acid using a Quasi-particle mode. Soil Sci. Soc. Am. J., 1996, 60: 1 064~ 1 072
- [9] 杨亚堤, 张一平. 土壤胡敏酸的解离及其与  $\text{Cu}^{2+}$  的络合特征. 环境科学学报, 2001, 21(6): 731~ 736. Yang Y T, Zhang Y P. Characteristics of soil humic acid dissociation and its complexation with copper (In Chinese). Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, 21(6): 731~ 736
- [10] 王维君, 邵宗臣, 何群. 红壤粘粒对 Co, Cu, Pb 和 Zn 吸附亲和力的研究. 土壤学报, 1995, 32(2): 167~ 178. Wang W J, Shao Z C, He Q. Study on Adsorption Affinities of Co, Cu, Pb And Zn in clay fraction of Red soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1995, 32(2): 167~ 178
- [11] 余贵芬, 青长乐, 牟树森. 汞在腐殖酸上的吸附与解吸特征. 环境科学学报, 2001, 21(5): 601~ 606. Yu G F, Qing C L, Mou S S. Characteristics of mercury adsorption and desorption on humic acids (In Chinese). Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, 21(5): 601~ 606
- [12] 杨亚堤, 张一平, 白锦麟, 等. 土壤胡敏酸与铜离子络合反应及吸附过程热力学特征的研究. 土壤学报, 1997, 34(4): 375~ 381. Yang Y T, Zhang Y P, Bai J L, et al. Study on thermodynamic characteristics of complexation and adsorption of copper Ion on soil humic acids (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1997, 34(4): 375~ 381

## KINETICS AND THERMODYNAMICS OF CADMIUM ADSORPTION ON HUMIC ACID

Li Guanglin<sup>1</sup> Wei Shiqiang<sup>2</sup> Qing Changle<sup>2</sup>

(1 College of Basic Science and Technology, Southwest Agricultural University, Chongqing 400716, China)

(2 College of Resources and Environment, Southwest Agricultural University, Chongqing 400716, China)

**Abstract** Kinetic and thermodynamic characteristics of cadmium adsorption on humic acid were studied using ion-selective electrode. Results show that the characteristics of cadmium adsorption on humic acid differed with the medium pH: the adsorption data were best described by Freundlich equation at pH 3.0~3.5 and by Langmuir equation at pH 4.0~6.5, respectively. Significant correlations existed between cadmium adsorption amounts and the medium pH at the range of pH 3.00~6.50 under the experimental conditions. The increase of temperature resulted in a decrease of the cadmium adsorption amount on humic acid, suggesting a heat-release reaction between humic acid and cadmium ions. The adsorption heat was pH-relevant with an increased adsorption heat at higher medium pH. The adsorption forces of cadmium on humic acid varied substantially with the change of medium pH, with ligand exchange being dominating at pH 6.5 and hydrogen bond and dipole force being the main forces at pH 5.5. The adsorption processes involved partly electrostatic force without the release of hydrogen ions. The logarithm of the adsorption distribution coefficient ( $\log K_f$ ) positively correlated with the medium pH at low cadmium concentration. An initial fast reaction stage followed by a slow reaction between humic acid and cadmium ions were observed and it took at least 500 min for the reaction equilibrium to be established. The reaction rates were accelerated with the increase of medium pH and the adsorption kinetics were best described by Elovich equation followed by double-constant equation.

**Key words** Cadmium; Humic acid; Adsorption; Kinetics; Thermodynamics