

不同氧化物硼负载体吸附锰离子的特性研究*

王娟¹ 廖水姣^{1,2} 朱端正[†] 任丽英¹ 周文兵¹ 冢旺^{1,2}

(1 华中农业大学微量元素研究中心, 武汉 430070)

(2 华中农业大学理学院化学系, 武汉 430070)

摘要 以人工合成针铁矿(Goethite, 简称为 G), 水锰矿(Manganite, 简称为 M), 经硼砂处理的吸附态针铁矿(简称为 A Δ -B-G), 吸附态水锰矿(简称为 A Δ -B-M), 经硼酸处理的包被态针铁矿(简称为 Oe-B-G), 包被态水锰矿(简称为 Oe-B-M)等 6 种氧化物为研究对象, 在等温条件下, 用吸附平衡法研究了 6 种硼负载体对 Mn²⁺ 的吸附解吸行为。结果表明, 吸附 Mn²⁺ 能力: Oe-B-G > A Δ -B-G > G; A Δ -B-M 和 Oe-B-M 吸附 Mn²⁺ 量最大, M 吸附能力最弱。6 种硼负载体 Mn²⁺ 吸附量随 pH 升高而增加, 但铁氧化物和锰氧化物之间有差别。不同形态锰氧化物吸附 Mn²⁺ 前后溶液 pH 变化不同, 吸附等量 Mn²⁺ 离子时, A Δ -B-M 向溶液中释放 H⁺ 量最多, Oe-B-M 最少。上述结果说明, 硼的参与不仅可改变氧化物吸附 Mn²⁺ 离子的行为, 而且对反应体系的影响也不尽相同。

关键词 针铁矿; 水锰矿; 硼; 吸附; PZC; 化学剂量比

中图分类号 S153 文献标识码 A

对形成过程中渗入少量其他化学物质或氧化物形成后吸附少量化学物质的氧化物, 物理化学上称之为负载体^[1]。负载体的表观结构和化学活性都不同于普通氧化物。硼在无定形铁氧化物表面形成内层和外层复合物^[2]; 吸附硼后的水锰矿, -OH 基的有序排列受到影响, 结构变差^[3]; Al₂O₃ 随硼负载量的增加酸性增强, 表面碱性羟基密度下降, 弱酸性和中度酸性位点增加^[4]; 在合成 Al(OH)₃ 时, 将硼掺入到反应溶液中, 硼的存在阻止了氢氧化铝胶粒的进一步聚合^[5], 这些表观结构性质的改变直接影响了生成物的化学行为。以负载阴离子的氧化物的吸附解吸为例: 磷酸处理后的针铁矿对镉离子吸附量增加, 吸附速率快, 平衡所需时间短^[6]; 随表面吸附的磷酸盐量增多, 针铁矿 PZC 逐渐下降, 磷的富集促进了针铁矿对锌离子的吸附^[7]; 以不同方式用草酸处理后的针铁矿, 对镉离子的吸附能力不同, 这与草酸吸附引起的针铁矿表面电荷变化, 草酸在固、液两相间的分配、草酸与镉的配合作用和竞争作用有关^[8]。陈秀红生物试验也证实, 在酸性范围时, 外源硼降低了土壤电荷零点, 并引起土壤吸附额外的 H⁺ 离子, 土壤对质子的吸附量约为对硼的吸附量的 8~10 倍(摩尔比)^[9]。以上结果表明, 阴离子的吸附的确影

响了氧化物和土壤的部分性质。近些年来, 研究磷酸、硫酸、碳酸或有机酸根等阴离子对氧化物吸附重金属离子行为影响的较多^[10~13], 对硼酸根的研究也多集中在表面络合模型建立及硼在土壤或矿物上的吸附解吸行为上^[2, 14, 15], 以负载硼氧化物为对象的研究更是少见报道。因此, 本文将以硼负载体为材料, 结合前期研究结果, 探讨其与锰等致酸离子的作用行为, 以及对土壤微环境的影响, 以期获得硼缓解土壤酸性的确凿证据。

1 材料与方法

1.1 普通氧化物合成

针铁矿的制备^[16]: 将 50 g Fe(NO₃)₃·H₂O(AR) 溶于 825 ml 去离子水中, 剧烈搅拌下, 以 5 ml min⁻¹ 的速度向溶液中加入 2.5 mol L⁻¹ KOH, 直至溶液 pH=11.9。反应悬液盛于烧杯中, 于 60℃ 下老化 48 h, 其间搅拌数次, 真空抽滤得矿物沉淀, 去离子水反复洗涤沉淀。

水锰矿的制备^[17]: 将 277 g MnCl₂·4H₂O (AR) 溶于 1 907 ml 去离子后, 加入 893 ml 36% HOAc, 持续剧烈搅拌下, 以 200 ml min⁻¹ 的速度加入 KMnO₄ 溶液 (177 g KMnO₄ 溶于 2 800 ml 水中), 反应结束后, 直接

* 国家自然科学基金项目(40371064)资助

† 通讯作者, E-mail: zhudw@mail.hzau.edu.cn

作者简介: 王娟(1982~), 女, 硕士研究生, 研究方向为土壤与植物营养。E-mail: zhwjuan@webmail.hzau.edu.cn

收稿日期: 2005-08-15; 收到修改稿日期: 2005-11-02

抽滤得矿物沉淀,去离子水反复洗涤沉淀。

洗涤后所得沉淀于 60℃ 下烘干,玛瑙研钵磨细过 100 目筛,密封保存于干燥器中备用。

1.2 硼负载体合成

包被态硼负载体合成:以 0.75 mol L⁻¹ 硼酸与 2.5 mol L⁻¹ KOH 混合液代替针铁矿合成时的碱溶液;以含 0.75 mol L⁻¹ 硼酸的 KMnO₄ 溶液(177g KMnO₄溶于 2 800 ml 水中)代替合成水锰矿时的 KMnO₄ 溶液。其它同 1.1 的有关操作。

吸附态硼负载体合成:液固比 5:1,将合成的针铁矿、水锰矿分别浸渍在 0.01 mol L⁻¹ 硼砂溶液中,室温下持续搅拌 12 h,静置平衡 12 h 后抽滤,少量去离子水洗涤。

上述所有样品在 60℃ 下烘干,玛瑙研钵磨细过 100 目,密封,干燥器中保存备用。

1.3 电荷零点的测定

盐滴定法测定电荷零点^[18]。

1.4 比表面积的测定

根据 BET 理论采用 N₂ 吸附法测定比表面积。仪器为 SF-08 型比表面积测定仪,工作条件:样品重量 100~500 mg,吸附质 N₂(>99.99%),载气 H₂(>99.99%),N₂/H₂=1:4(体积比)。

1.5 不同 pH 下锰离子的吸附

称取一定量上述 6 种样品数份于塑料离心管中,加入 20.00 ml 0.10 mol L⁻¹ KNO₃,少量 KOH 和 HNO₃ 调节溶液 pH 范围 3~12,25℃ 恒温振荡,待 pH 恒定后,分别加入 5.00 ml 275 μg ml⁻¹ Mn²⁺ 离子,25℃ 继续恒温振荡 24 h,吸附达到平衡。测定上清液 pH 及 Mn²⁺ 离子浓度,差减法计算 Mn²⁺ 离子吸附量。

1.6 锰离子的等温吸附

称取一定量样品于已称重塑料离心管中,加入 25.00 ml 含 Mn²⁺ 的 0.10 mol L⁻¹ KNO₃ 电解质溶液,Mn²⁺ 离子的浓度梯度为 55~385 μg ml⁻¹,恒定温度下振荡平衡 24 h 后,离心收集上清液,再以 25.00 ml 0.10 mol L⁻¹ KNO₃ 溶液在同样条件下进行解吸。测定吸附、解吸上清液中 Mn²⁺ 离子浓度及 pH,差减法计算 Mn²⁺ 离子吸附量和解吸量。

1.7 锰离子测定

锰离子测定参照文献[19]。

2 结果与讨论

2.1 pH 对硼负载体吸附 Mn²⁺ 离子影响

在 25℃ 时和 pH 3~12 范围内,对针铁矿(G),

吸附硼针铁矿(Ad-B-G),包被硼针铁矿(Oe-B-G),水锰矿(M),吸附硼水锰矿(Ad-B-M)和包被硼水锰矿(Oe-B-M)等 6 种样品进行 Mn²⁺ 离子吸附实验,溶液 pH 与 Mn²⁺ 离子吸附量关系(即 pH 包络)如图 1 和图 2 所示。因针铁矿和水锰矿氧化物表面有许多为水分子吸附而形成的羟基活性基团,介质 pH 对这些基团的质子化、去质子化、与金属离子或配位体形成表面络合物的影响很大^[20]。从图 1 可以看出,溶液 pH 升高,3 种铁氧化物对 Mn²⁺ 离子吸附量的增加均呈现慢-快-慢的变化趋势,具体表现为:pH3~5 之间,吸附率分别增加 1.3%、4.8% 和 4.5%;pH5~7 之间增加 13%、18% 和 21%;pH7~9 之间增加 14%、17% 和 18%。氧化物表面不带电荷时溶液 pH 为氧化物的电荷零点(PZC)。经测定,G、Ad-B-G 和 Oe-B-G 的 PZC 依次为 7.84、7.74 和 7.57,逐渐降低,这一结论和已有文献报道的可变电荷表面专性吸附阴离子后,PZC 下降的规律一致^[21]。此外,从图 1 中还可以看出,溶液 pH 相等时,不同负载体对 Mn²⁺ 离子的吸附能力不同,吸附量大小依次为 Oe-B-G>Ad-B-G>G,这一差异与样品 PZC 密切相关。当溶液 pH 相同时,不同 PZC 样品表面所带电量不同,pH>PZC 时,样品表面带负电,pH<PZC 时,样品表面带正电。从图 1 可知,当介质 pH 相同但低于 PZC 时,PZC 最小的 Oe-B-G 表面正电荷量最少,对带正电的 Mn²⁺ 离子斥力就最小,吸附量相对就大;PZC 最大的针铁矿表面正电荷愈多,Mn²⁺ 离子越不容易接近氧化物表面,吸附量就愈小;若介质 pH 相同但大于 PZC,氧化物表面荷负电,势必 PZC 最低的 Oe-B-G 表面负电荷最多,对 Mn²⁺ 离子吸附量也最大,其次,高 pH 时,Mn²⁺ 离子更多地形成 MnOH⁺

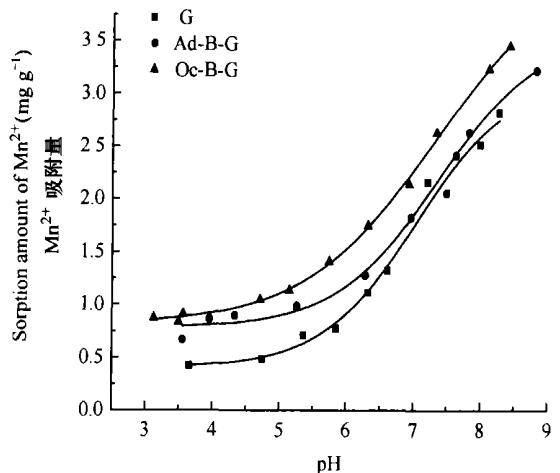


图 1 针铁矿及其硼负载体吸附 Mn²⁺ 离子 pH 包络曲线

Fig 1 pH envelope of Mn²⁺ sorption in Fe oxides

离子, 正电荷减少, 使得负电表面对于这种羟基离子吸附能力降低。因此, 高 pH 时, Mn^{2+} 离子吸附速率有所降低。

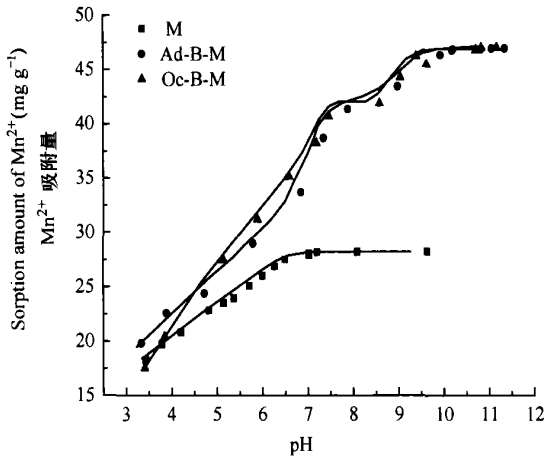


图2 水锰矿及其硼负载体吸附 Mn^{2+} 离子 pH 包络曲线

Fig.2 pH envelope of Mn^{2+} sorption in Mn oxides

图2 为水锰矿及其硼负载体吸附 Mn^{2+} 离子 pH 包络曲线。从图2可以看出, Mn^{2+} 离子吸附量随 pH 增加而逐渐增加。溶液 $pH > 4$ 时, 2 种水锰矿硼负载体吸附 Mn^{2+} 离子能力明显强于普通水锰矿。pH 7.5~9 范围内, 2 种负载体对 Mn^{2+} 离子吸附量几乎没有变化, 即出现了一个吸附平台; 随 pH 继续增加, 吸附量又缓慢上升直至恒定, 出现第二个平台。由 $Mn(OH)_2$ 的 K_{sp} 常数计算, 在本实验的 Mn^{2+} 离子浓度下, 只有当 $pH > 9.3$ 时, 溶液才会有氢氧化锰胶体或沉淀形成。这说明, 氧化物对 Mn^{2+} 的吸附在第一个平台达到了最大值, 为 43 mg g^{-1} , 吸附率约 80%, 此时, 氧化物表面的有效吸附位点被吸附的离子饱和; 第二个反应平台出现时, 溶液 pH 已大于 9, Mn^{2+} 离子吸附率为 100%, 可见 Mn^{2+} 离子的沉淀是造成该平台的主要原因。图2中水锰矿与其硼负载体明显不同, 由于水锰矿称样量偏多, 在其它条件相同时, Mn^{2+} 离子在 pH 大于 6.5 时就基本上全部被吸附, 即使如此, 在 pH 4.5~6.5 之间, 水锰矿与其硼负载体之间吸附 Mn^{2+} 离子的差别仍是明确的。

比较图1与图2后发现, 水锰矿及其硼负载体吸附 Mn^{2+} 离子能力明显强于针铁矿及其硼负载体, 如: pH=6 时, 针铁矿及其硼负载体对 Mn^{2+} 离子吸附量仅为 $0.5 \sim 2 \text{ mg g}^{-1}$, 而水锰矿及其硼负载体为 $25 \sim 35 \text{ mg g}^{-1}$, 后者为前者的几十倍。一方面, 水锰矿及其硼负载体 PZC 均小于 3, 在本实验的 pH 变化内, 锰氧化物表面一直带负电, 而铁氧化物 PZC 在

7~8 之间。随溶液 pH 变化, 表面电荷性质从正到负, 两者表面电荷数量和性质差异较大。可见氧化物电学性质与其吸附致酸离子的能力关系密切。另一方面, 吸附剂的表面积也与吸附量有关, 负载体表面积越大, 活性吸附位点越多, 吸附量就越大。表1列出了有关氧化物的比表面积的测定值, 发现锰氧化物的比表面积约为相应形态铁氧化物的 1.5~2 倍。从表面吸附共沉淀的理论^[22]出发, Mn^{2+} 离子是水锰矿类矿物构成离子, 水溶液中的 Mn^{2+} 离子是这类固体物质最适的电位离子, 因此, Mn^{2+} 离子的吸附量当属最大。这也从另一个侧面说明, 富含锰矿物的土壤上, pH 对 Mn^{2+} 离子的溶出有极为重要的影响; 土壤 pH 一定时, 如果施硼, 显然就会增强锰矿物对锰离子的吸附, 从而减少锰毒。

2.2 Mn^{2+} 离子吸附等温曲线

图3、图4 分别为铁锰氧化物及硼负载体在 20°C 条件下的 Mn^{2+} 离子吸附等温曲线。随加入的 Mn^{2+} 离子浓度的增加, 吸附量增加, 但这种增加量小于溶液中 Mn^{2+} 离子增加量, 故 Mn^{2+} 离子吸附率下降。从图3可以看出, 同一浓度下, 针铁矿及硼负载体 Mn^{2+} 离子吸附量大小依次为 $Oe-B-G > Ad-B-G > G$ 。图4 显示锰氧化物吸附量大小依次为 $M > Ad-B-M > Oe-B-M$ 。

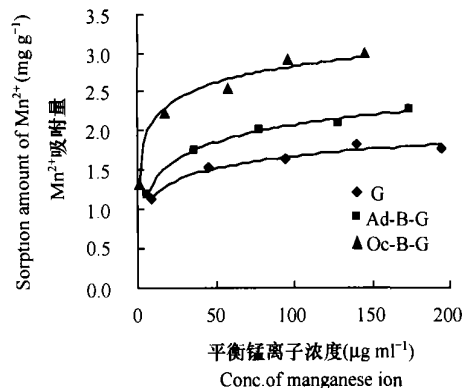


图3 铁氧化物吸附锰离子等温曲线

Fig.3 Manganese sorption isotherm in Fe oxides

等温吸附方程可反映一定温度下, 吸附反应达到平衡时, 吸附质浓度和吸附量的对应关系。用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合等温吸附数据, 经统计检验, 回归方程相关系数极显著。拟合方程得到了最大吸附量 X_m 、亲和力常数 K 、经验常数 K_e 和 $1/n$ 。其中, 亲和力常数 K 与吸附量成正比; K_e 与温度, 吸附剂种类, 吸附剂表面积和采用的单位有关;

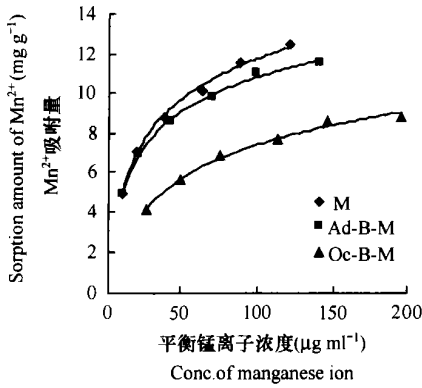


图4 锰氧化物吸附锰离子等温曲线

Fig 4 Manganese sorption isotherm in Mn oxides

n 表征吸附体系的性质,与温度有关^[23]; K_e 值和 $1/n$ 值愈大,离子愈容易被吸附。拟合结果如表 1 所示,针铁矿及其硼负载体对 Mn^{2+} 离子的最大吸附量

依次为 1.770、2.163 和 2.673 $mg\ g^{-1}$, Oe-B-G 的 X_m 最大,其 K 值约为其 G 和 Ad-B-G 的 8 倍,可见负载体对锰离子的亲和力强是导致锰离子吸附量大的原因之一。但为何硼负载体亲和力增强? 是因为负载硼后氧化物表面可与 Mn^{2+} 离子作用的活性位点数量增加,还是硼的参与,改变了氧化物与锰离子的作用性质? 还需要从其他角度进一步展开研究。

在实验条件下, M、Ad-B-M 和 Oe-B-M 对 Mn^{2+} 离子最大吸附量分别为 12.9、12.0 和 10.6 $mg\ g^{-1}$, 逐渐降低。似乎图 4 和表 1 反映的规律与图 2 的规律不相符,其实不然,前者吸附达到平衡时介质 pH 范围于 2.5~3.0 之间,从图 2 可以看到, pH 低于 3.0 时,曲线的规律是水锰矿吸附 Mn^{2+} 大于吸附态或包被态负载体,即本吸附过程发生在锰矿物的 PZC 以下。

表 1 负载硼氧化物的比表面积及吸附表观常数

Table 1 Specific surface areas and adsorption constants of Fe and Mn oxides bated within or without boron

形态 Morphology	比表面积 Special surface area ($m^2\ g^{-1}$)	Langmuir 方程 Langmuir equation			Freundlich 方程 Freundlich equation		
		K	$X_m(mg\ g^{-1})$	r	K_e	$1/n$	r
针铁矿 Goethite	普通态 Normal 108.4	0.189	1.77	0.983 ^{**}	0.602	0.157	0.984 ^{**}
Goethite	吸附态 Adsorbed boron 88.69	0.188	2.16	0.985 ^{**}	0.665	0.195	0.993 ^{**}
	包被态 Occluded boron 120.5	1.475	2.67	0.972 ^{**}	2.193	0.153	0.998 ^{**}
水锰矿 Manganite	普通态 Normal 166.8	0.068	12.93	0.994 ^{**}	7.588	0.349	0.994 ^{**}
Manganite	吸附态 Adsorbed boron 126.3	0.076	11.96	0.995 ^{**}	9.167	0.310	0.990 ^{**}
	包被态 Occluded boron 234.9	0.024	10.62	0.998 ^{**}	1.594	0.386	0.988 ^{**}

注: ** 0.01 水平下极显著 Note: ** Significant correlative at 0.01 level

从表 1 数据可以看出, X_m 并不只是受 K 、 K_e 单一影响,而是与 K 、 K_e 和比表面积三者共同相关。亲和力强,但比表面积小,吸附量不一定大。通过计算发现: K 与比表面积的乘积或 K_e 与比表面积的乘积与 X_m 规律一致。此外,温度恒定时,同种氧化物的 $1/n$ 基本相等。

2.3 Mn^{2+} 离子吸附量与氢离子释放量关系

土壤中铁、铝、锰氧化物及其水合物是阳离子的主要吸附剂。阳离子专性吸附反应中常伴有表面电荷变化或氢离子的释放,氢离子释放量决定于反应机理^[24]。 Mn^{2+} 离子在氧化物表面的吸附是专性吸附。图 5 显示了水锰矿及含硼负载体 Mn^{2+} 离子吸附量与氢离子释放量的关系。从图 5 可以看出:吸

附等量 Mn^{2+} 离子, Ad-B-M 氢离子释放量最大, Oe-B-M 最小。由此说明,负载硼的氧化物和普通氧化物的锰离子吸附行为不同。Oe-B-M 在吸附较多锰离子的情况下却释放出较少的氢离子的现象,为解释施硼缓解酸性土壤中锰离子毒害和缓解土壤酸化提供了一定依据。

根据质量作用定律,有人提出了 $\log D$ -pH 图^[24],其中 $D = \text{吸附量}(\%) / (100 - \text{吸附量}(\%))$,由于专性吸附中伴有 H^+ 释放,在一定条件下,通过所得直线的斜率 NX 可以给出近似的 H^+ / Mn^{2+} 交换化学计量数比值,参数 N 用来表征在一定 pH 下每单位被吸附的 Mn^{2+} 离子中专性吸附所占的分数, X 代表单位被专性吸附的 Mn^{2+} 离子释放的 H^+ 离

子量。表 2 列出了铁氧化物和锰氧化物的 NX 值。在锰氧化物中 Oe-B-M 最小, Ad-B-M 最大; 在铁氧化物中, Oe-B-G 最大, G 最小; 锰氧化物的 H^+ / Mn^{2+} 交换化学剂量比值范围在 3~ 4 之间, 而铁氧化物的这一比值约为 1~ 2。这一结果不仅间接肯定了锰氧化物比铁氧化物能吸附更多 Mn^{2+} 离子的结论, 也支持以下假设: 施用硼肥能一定程度缓解作物酸害, 可能和含硼氧化物与酸害离子作用方式的变化有关。有文献指出, 氧化锰吸附金属阳离子, 质子化学剂量比低说明发生了某些不释放质子的吸附反应, 在高电荷量的水合氧化锰表面, 被吸附的可能不仅仅是金属离子, 而还有可能是它的一些阴离子络合物^[25]。

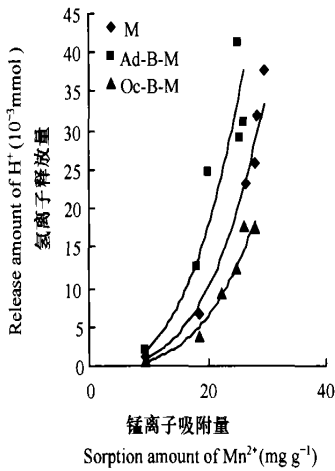


图 5 锰氧化物吸附锰离子与氢离子释放量关系

Fig. 5 Relationship between Mn^{2+} sorption and H^+ release in Mn oxides

表 2 铁锰氧化物 H^+ 释放量与 Mn^{2+} 吸附量化学计量比

Table 2 Proton-to-manganese stoichiometry on manganese and iron oxides

名称 Name	水锰矿 Manganite	吸附态水锰矿 Ad-B-M	包被态水锰矿 Oe-B-M	针铁矿 Goethite	吸附态针铁矿 Ad-B-G	包被态针铁矿 Oe-B-G
NX	3.39	3.78	2.90	1.00	1.40	1.80

3 结 论

1) 溶液 pH 升高, 氧化物及其硼负载体对 Mn^{2+} 离子吸附量增加; 在通常 pH 下, pH 相同, 硼负载体对锰离子的吸附量大于普通氧化物;

2) 随 Mn^{2+} 离子量增加, 硼负载体和普通氧化物对 Mn^{2+} 离子吸附量均增大, 吸附率下降; 在本实验条件下, Mn^{2+} 离子最大吸附量依次为: 包被态针铁矿 > 吸附态针铁矿 > 针铁矿; 在 pH 5 的酸性范围

内, 包被态水锰矿 > 吸附态水锰矿 > 水锰矿;

3) Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合等温吸附数据均达到了极显著相关; 包被态针铁矿对锰离子的亲和力大于吸附态针铁矿大于普通针铁矿, 说明硼负载体对 Mn^{2+} 离子有较强的吸附能力; K 或 K_f 与表面积乘积均与 X_m 变化规律一致;

4) 不同形态锰氧化物吸附等量 Mn^{2+} 离子时, 氢离子释放量不同; H^+ / Mn^{2+} 交换化学计量数大小依次为: 吸附态水锰矿 > 水锰矿 > 包被态水锰矿; 包被态针铁矿 > 吸附态针铁矿 > 针铁矿。

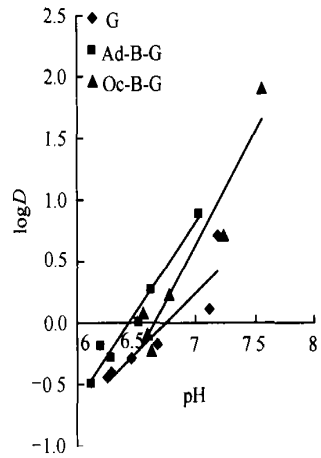


图 6 铁氧化物吸附 Mn^{2+} 离子 $\log D$ -pH 图

Fig. 6 $\log D$ -pH diagram of Mn^{2+} sorption on Fe oxides

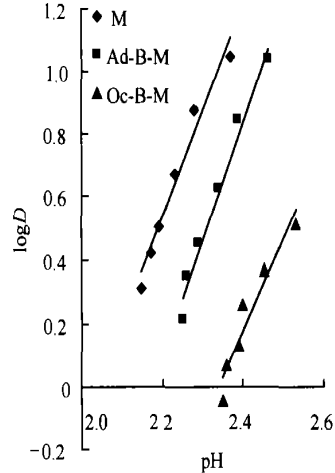


图 7 锰氧化物吸附 Mn^{2+} 离子 $\log D$ -pH 图

Fig. 7 $\log D$ -pH diagram of Mn^{2+} sorption on Mn oxides

参考文献

- [1] 黄开辉, 万惠霖. 催化原理. 北京: 科学出版社, 1983. 513.
Hang K H, Wan H L. Catalyze Theory (In Chinese). Beijing: Science Press, 1983. 513
- [2] Goldberg S. Inconsistency in the triple layer model description of ionic strength dependent boron adsorption. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2005, 285: 509~ 517
- [3] 程东升, 朱端卫, 刘武定. 几种常见矿物与硼作用的红外光谱特性研究. *土壤学报*, 2002, 39: 671~ 678. Cheng D S, Zhu D W, Liu W D. Infrared spectral characteristics of reaction of boron with several minerals (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*. 2002, 39: 671~ 678
- [4] Usman U, Takakin M, Okamoto T K Y. Effect of boron addition on a $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst physicochemical characterization. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 286: 148~ 154
- [5] Beyrouy C A, Scoyoc G E V, Foldkamp J R. Evidence support on specific adsorption of boron on synthetic aluminum hydroxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1984, 48: 284~ 287
- [6] Wang K J, Xing B S. Adsorption and desorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate. *Chemosphere*, 2002, 48: 665~ 670
- [7] 介晓磊, 刘凡, 李学垣. 磷酸盐吸附对针铁矿表面电学性质及锌次级吸附的影响. *河南农业大学学报*, 2000, 34(2): 119~ 121. Jie X L, Liu F, Li X Y. Effect of phosphate adsorption on surface electrochemical properties of goethite and secondary adsorption of zinc (In Chinese). *J. Henan Agricultural University*, 2000, 34(2): 119~ 121
- [8] 张桂银, 董元彦, 李学垣, 等. 不同 pH、电解质浓度条件下草酸对针铁矿吸附 Cd(II) 的影响及机制. *植物营养与肥料学报*, 2001, 7(3): 305~ 310. Zhang G Y, Dong Y Y, Li X Y, *et al.* Effects and mechanisms of oxalate on Cd(II) adsorption on goethite at different pH and electrolyte concentration (In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2001, 7(3): 305~ 310
- [9] 陈秀红, 朱端卫, 程东升, 等. 硼的吸附-解吸对土壤表面性质的影响. *土壤学报*, 2002, 39: 145~ 151. Chen X H, Zhu D W, Chen D S, *et al.* Effect of adsorption-desorption of boron on surface properties of soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*. 2002, 39: 145~ 151
- [10] Schulthess C P, Swanson K, Wijnja H. Proton adsorption on an aluminum oxide in the presence of bicarbonate. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1998, 62: 136~ 141
- [11] Wijnja H, Schulthess C P. Carbonate adsorption mechanism on goethite studied with ATR-FTIR, DRIFT, and proton coadsorption measurements. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2001, 65: 324~ 330
- [12] Waltham C A, Matthew J. Eick. Kinetics of Arsenic adsorption on goethite in the presence of sorbed silicic acid. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2002, 66: 818~ 825
- [13] Dong Y Y, Wang S Y. Cu secondary adsorption by some variable charge soils after adsorbing SO_4^{2-} . *Pedosphere*, 1993, 3: 173~ 180
- [14] Goldberg S, Lesch S M, Suarez D L. Predicting boron adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2000, 64: 1356~ 1363
- [15] Zhu D W, Chen X H, Cheng D S, *et al.* Electrical characteristics and desorption kinetics of soil boron. *Pedosphere*, 2000, 10: 61~ 68
- [16] Alkinson K J, Posner A M, Quirk J P. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.*, 1967, 71: 550~ 558
- [17] Parilu K M. Studies on MnO_2 I. Chemical composition microstructure and electrochemical characteristic of some synthetic MnO_2 of various crystalline modification. *Electrochem. Acta*, 1981, 20: 435~ 443
- [18] 贺纪正, 谭文峰, 刘凡, 等. 几种可变电荷土壤电荷零点的初步研究. *华中农业大学学报*, 1995, 14(5): 449~ 454. He J Z, Tan W F, Liu F, *et al.* A preliminary study on point of zero charge of variable charge soil (In Chinese). *J. Huazhong Agricultural University*. 1995, 14(5): 449~ 454
- [19] 徐仁扣, 刘志光. 甲醛肟比色法测定土壤中 Mn^{2+} 时对干扰的消除. *土壤*, 1992, 24(6): 321~ 323. Xu R K, Liu Z G. Removal of interferences in formaldehyde colorimetric determination of Mn^{2+} in soil extract (In Chinese). *Soils*, 1992, 24(6): 321~ 323
- [20] Gao Y, Mucci A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 mol L^{-1} NaCl solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65: 2361~ 2378
- [21] Peak D, Luther G W, Sparks D L. ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67: 2551~ 2560
- [22] 武汉大学主编. 分析化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2000. 189~ 190. Wuhan University. *Analytical Chemistry* (In Chinese). 4th Ed. Beijing: Higher Education Press, 2000. 189~ 190
- [23] 吉林大学化学系. 催化作用基础. 北京: 科学出版社, 1980. 21. Chemistry Department of Jilin University. ed. *Basic Catalysis* (In Chinese). Beijing: Science Press, 1980. 21
- [24] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996. 71~ 72. Yu T R, Ji G L, Ding C P. *Electrochemistry of Variable Charged Soil* (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996. 71~ 72
- [25] Karungo S B, Tripathy S S, Mishra SK, *et al.* Adsorption of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} onto amorphous hydrous manganese dioxide from simple (1-1) electrolyte solutions. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2004, 269: 11~ 21

Mn²⁺ ADSORPTION CHARACTERISTICS OF DIFFERENT B-LOADED OXIDES

Wang Juan¹ Liao Shuijiao^{1, 2} Zhu Duanwei[†] Ren Liying¹ Zhou Wenbing¹ Ding Jiawang^{1, 2}

(1 Microelement Research Center of Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

(2 Department of Chemistry, College of Basic Sciences of Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract Six types of oxides, i. e. Goethite (G), Manganite (M) Ad-B-G (goethite treated with borax), Ad-B-M (manganite treated with borax), Oe-B-G (goethite treated with boric acid) and Oe-B-M (manganite treated with boric acid) were used as objects in the study on Mn²⁺ adsorption characteristics of B-loaded oxides in an isothermal condition with the adsorption equilibrium method. The results show that in terms of Mn²⁺ adsorption capacity, the 3 minerals of the goethite series followed the order of Oe-B-G > Ad-B-G > G, and the other 3 minerals were in the same order, Oe-B-M > Ad-B-M > M. Their capacity rose with the pH of the solution, which, however, differed between the two series of oxides. It was believed that oxides treated with boron increased adsorption of Mn²⁺, and Mn²⁺ was more readily adsorbed by the manganite series of oxides than the goethite series. Electronic property PZC (Point of Zero Charge) of the minerals might be the main factor caused these differences. Mn²⁺ sorption increased with the concentration of Mn²⁺ in the solution. The ratio of proton to manganese stoichiometry on these minerals was in the order of Oe-B-M < M < Ad-B-M and Oe-B-G > Ad-B-G > G. The decrease in release of H⁺ into solution was due to changes in surface charge and number of active sites on the surface or the micro-particle size of oxide. These results provided strong support for the phenomenon that application of boron to acidic soil could relax acidification of the soil.

Key words Goethite; Manganite; Boron; Loader; Adsorption; Mn²⁺; Stoichiometry