

不同 pH 下有机酸对针铁矿和膨润土吸附 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响*

黄丽 刘畅 胡红青[†] 刘凡 李学垣

(华中农业大学农业部亚热带农业资源与环境重点实验室, 武汉 430070)

摘要 用平衡吸附法研究了不同 pH 下, 三种有机酸(乙酸、酒石酸和柠檬酸)对针铁矿和膨润土等温吸附 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响。结果表明: 在加入的 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 浓度分别小于 0.2 mmol L^{-1} 和 4.0 mmol L^{-1} 时, 针铁矿和膨润土吸附平衡体系的 pH 随加入重金属浓度的增加而降低, 膨润土体系的 pH 降低更明显。在有机酸作用下, pH 对针铁矿和膨润土吸附 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响差异显著。3 < pH < 4.5 时, 针铁矿 Cd^{2+} 的吸附率很小; 4.5 < pH < 8 时, Cd^{2+} 吸附率明显上升, 并趋向饱和吸附。针铁矿 Pb^{2+} 的吸附率从 pH3 时开始上升, pH5.5 时其吸附率基本稳定于 95%。三种有机酸作用下, 膨润土 Cd^{2+} 的吸附率均从 40% (pH3 时) 缓慢地上升; pH8 时吸附率近 90%。pH3 时, 加入各有机酸的膨润土 Pb^{2+} 吸附率均在 60% 左右; pH6 时, 加入柠檬酸的上升至 80%, 其他处理均上升至 95%。不同 pH 下, 膨润土 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附率的变幅为 40% ~ 90%, 而针铁矿的为 3% ~ 90%; 有机酸对促进针铁矿吸附 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响大小顺序均为: 柠檬酸 > 酒石酸 > 乙酸, 其对膨润土吸附的影响差异不明显。

关键词 pH; 有机酸; 针铁矿; 膨润土; Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附

中图分类号 S153 **文献标识码** A

植物根系等活动使土壤根际环境中普遍存在 $0.01 \sim 5 \text{ mmol L}^{-1}$ 的乙酸、酒石酸和柠檬酸等低分子量有机酸, 它们是引起根际土壤 pH 变化的主要因素之一^[1,2]。根际土壤的 pH 与本体土壤的可大不相同, 有研究表明小麦根际与本体土壤的 pH 差异可高达 2.2 单位^[2]。这种显著差异所引起的根际离子吸附、解吸、沉淀或溶解反应, 会导致重金属离子的移动性变化。如随红壤、黄棕壤根际 pH 升降, 根际土壤对 Cd^{2+} 的吸附相应增加或减弱^[3]。有机酸对针铁矿 Cd^{2+} 吸附体系中, Cd^{2+} 在固液相间的分配、 Cd^{2+} 形态、针铁矿固相表面性质、有机酸和 Cd^{2+} 的配合作用强弱等都与体系的 pH 变化密切相关^[4]。柠檬酸、EDTA 可活化根际土壤中的 Pb^{2+} , 并在高浓度低 pH 条件下对 Pb^{2+} 的活化作用较低, 浓度高 pH 时强^[5]。这说明不同 pH 下金属离子的存在形态不同, 根际低分子量的有机酸会使土壤矿物的表面化学特性和重金属离子的化学行为发生变化。pH 的变化, 对重金属离子(如 Cd^{2+} 、 Pb^{2+}) 在土壤矿物表面的吸附解吸行为会

产生重要影响^[6]。

目前有机酸对重金属离子吸附方面的研究多集中于可变电荷土壤^[4,7], 对恒电荷土壤的研究不多^[8,9], 而对恒电荷与可变电荷根际土壤表面化学特征和吸附关系的对比研究更少^[10,11]。在根际环境中, pH 是影响元素活性的主要因素之一, 由于恒电荷土壤和可变电荷土壤矿物组成等的差异, 不同 pH 条件下, 它们对不同有机酸的表面反应各异, 对根际土壤重金属元素的吸附也将会有不同^[10,11]。为此本文模拟根际 pH 的变化, 对不同有机酸条件下, 膨润土(恒电荷矿物)和针铁矿(可变电荷矿物)对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附特点进行研究, 旨在为丰富土壤表面化学理论和探索根际土壤重金属元素迁移的机理提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试矿物为河南信阳产的膨润土(含膨润土

* 国家自然科学基金项目(No. 40371065)和湖北省自然科学基金(No. 2005ABA139)资助

[†] 通讯作者, E-mail: hqhu@mail.hzau.edu.cn

作者简介: 黄丽(1968~), 女, 博士, 副教授, 主要从事土壤环境化学方面的研究, 已发表论文 20 余篇。E-mail: daiysh@mail.hzau.edu.cn

收稿日期: 2006-01-23; 收到修改稿日期: 2006-06-26

90%)和按 Atkinson 等的方法^[12]合成的针铁矿,它们经 X-射线衍射鉴定,分别具有膨润土和针铁矿的特征衍射峰。供试针铁矿和膨润土的阳离子交换量(CEC)分别为 0 和 90.2 cmol kg⁻¹,电荷零点(PZC)

分别为 8.3 和 2.5。矿物样品磨细后,过 100 目筛备用。供试有机酸为乙酸、酒石酸、柠檬酸,它们的解离常数^[13]见表 1;含 Cd²⁺、Pb²⁺的试剂为分析纯硝酸镉和硝酸铅。

表 1 供试有机酸的解离常数

Table 1 Dissociation constant of organic acids studied in aqueous solution

有机酸 Organic acid	k ₁	k ₂	k ₃	pk ₁	pk ₂	pk ₃
乙酸 Acetic acid	1.74 × 10 ⁻⁵	—	—	4.76	—	—
酒石酸 Tartaric acid	1.04 × 10 ⁻³	4.55 × 10 ⁻⁵	—	2.98	4.34	—
柠檬酸 Citric acid	7.40 × 10 ⁻⁴	1.70 × 10 ⁻⁵	4.00 × 10 ⁻⁷	3.13	4.76	6.40

1.2 研究方法

1.2.1 矿物对 Cd²⁺、Pb²⁺的等温吸附 称 0.100 0 g 矿物样品若干份,置于 50 ml 的离心管中,分别加入 10 ml 含 0 ~ 10 mmol L⁻¹ Cd²⁺ 或 Pb²⁺ 的系列溶液(支持电解质为 pH 5.0 的 0.01 mol L⁻¹ KNO₃),在 25 °C 下振荡 2 h,静置 24 h^[8,14],离心后用 pH 计测平衡液的 pH 值。设置 3 次重复实验。绘出矿物对 Cd²⁺、Pb²⁺ 等温吸附平衡体系 pH-元素加入浓度关系曲线。

1.2.2 有机酸与 pH 影响下矿物对 Cd²⁺、Pb²⁺的等温吸附 在 0.100 0 g 样品中分别加入 pH 为 3.0 ~ 8.0 含 Cd²⁺ 或 Pb²⁺、有机酸(乙酸或酒石酸、柠檬酸)、KNO₃ 系列溶液 10 ml,使样品中有机酸、Cd²⁺ 或 Pb²⁺ 的浓度均为 0.4 mmol L⁻¹,KNO₃ 的浓度为 0.01 mmol L⁻¹。在 25 °C 下恒温振荡 4 h,静置,用稀硝酸或氢氧化钾调节悬液系列的 pH 为 3.0 ~ 8.0,再振荡 4 h,静置 24 h。反应液的振荡、分离和离心操作同 1.2.1。实验均设置 3 次重复。绘出针铁矿

和膨润土对 Cd²⁺、Pb²⁺ 的吸附率-pH 关系曲线。

2 结果与分析

2.1 矿物等温吸附 Cd²⁺、Pb²⁺ 后体系 pH 的变化

针铁矿和膨润土对 Cd²⁺、Pb²⁺ 的等温吸附特点已在前文中报道过^[11],其吸附曲线符合 Langmuir 方程。图 1 反映了矿物等温吸附 Cd²⁺、Pb²⁺ 后平衡液 pH 值的变化情况。在矿物对 Cd²⁺ 的吸附中,针铁矿和膨润土体系平衡液的起始 pH 分别为 5.5 和 8.4,随着加入 Cd²⁺ 的浓度增大,它们的 pH 都逐渐降低;膨润土体系 pH 下降的幅度较针铁矿的大,其加入 Cd²⁺ 的浓度为 2.0 mmol L⁻¹ 时,平衡体系的 pH 值已降至 6.7;针铁矿和膨润土体系的加入 Cd²⁺ 浓度分别大于 0.2 mmol L⁻¹ 和 10 mmol L⁻¹ 后,两体系的 pH 逐渐稳定在 5.3(针铁矿体系)和 5.7(膨润土体系)左右。

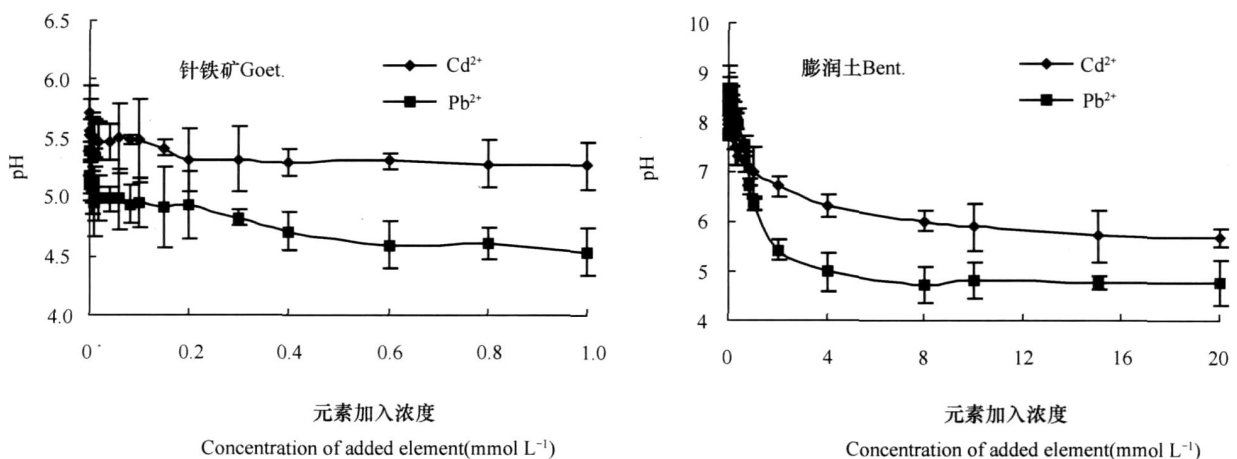


图 1 等温吸附平衡系统中 pH 和元素加入浓度的关系

Fig. 1 Relationships between pH and concentration of added element in the isothermal adsorption systems

矿物吸附 Pb^{2+} 后,其平衡液的 pH 值变化与加入 Cd^{2+} 的情况较相似。针铁矿和膨润土体系平衡液的起始 pH 分别为 5.4 和 8.0。随着两体系 Pb^{2+} 浓度的增大,针铁矿体系的 pH 逐渐降至 5.0(加入 Pb^{2+} 浓度为 $0.008 \text{ mmol L}^{-1}$ 至 0.2 mmol L^{-1} 时),随后 pH 又缓慢下降,在加入 Pb^{2+} 浓度为 0.3 mmol L^{-1} 后,pH 逐渐稳定至 4.6 左右。膨润土体系平衡液的 pH 值急剧降至 5.4(Pb^{2+} 加入浓度在 2 mmol L^{-1} 时),然后降幅减缓,并逐渐稳定至 4.8(Pb^{2+} 加入浓度在 5 mmol L^{-1} 后)。这可能是由于重金属离子与 OH^- 形成羟基水合金属离子而吸附于试样表面,使得溶液中 OH^- 浓度下降,pH 值降低,吸附饱和后体系的 pH 不再有大变化。

与针铁矿体系相比,无论是加入 Cd^{2+} 或 Pb^{2+} ,膨润土体系的 pH 下降幅度均较相应针铁矿体系的大。在加入相同浓度的 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 时,膨润土对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的缓冲容量均大于针铁矿^[11]。随重金属加入浓度的增加,针铁矿吸附 Cd^{2+} 或 Pb^{2+} 体系的 pH 值间有极显著差异 ($\text{LSD}_{0.05} = 0.20$, $\text{LSD}_{0.01} = 0.27$);膨润土吸附 Cd^{2+} 或 Pb^{2+} 体系中,在加入浓度为 2.0 mmol L^{-1} 后,两体系的 pH 值间才有显著差异 ($\text{LSD}_{0.05} = 0.85$, $\text{LSD}_{0.01} = 1.15$)。两矿物等温吸附平衡体系 pH 的变化与其对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附缓冲容量是一致的。这可能与两矿物的物质组成有关。膨润土的主要成分为蒙脱石,其永久负电荷量较针铁矿的高,所以,膨润土体系的起始 pH 较针铁矿体系的高。在相同的重金属浓度下,由于蒙脱石的阳离子交换量较大,其静电吸附量也大于针铁矿对重金属离子的专性吸附量,所以,膨润土对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的大量吸附,导致其体系的 pH 较针铁矿体系的显著下降。

2.2 不同 pH 下有机酸对针铁矿和膨润土吸附 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响

由图 2 可见,在 $\text{pH} < 4.5$ 时,三种有机酸处理的针铁矿 Cd^{2+} 吸附率均接近零,对照中 Cd^{2+} 的吸附率(16%)大于三种有机酸存在时的吸附率。在 $4.5 < \text{pH} < 6$ 时,四种处理中针铁矿对 Cd^{2+} 的吸附率迅速上升,且柠檬酸处理在 $\text{pH} 6$ 时的吸附率已接近 100%,不同处理对 Cd^{2+} 吸附率影响的大小顺序为:柠檬酸 > 酒石酸 > 对照 > 乙酸。当 $\text{pH} > 6$ 以后,柠檬酸存在时针铁矿对 Cd^{2+} 的吸附率接近 100%,酒石酸和乙酸处理的吸附率仍继续上升。在 $\text{pH} 7 \sim 8$ 时,柠檬酸处理的针铁矿 Cd^{2+} 吸附率基本稳定至 100%,酒石酸存在时针铁矿的 Cd^{2+} 吸附率平缓地接近 85%,而乙酸存在时针铁矿对 Cd^{2+} 吸附率在 60%左右,且仍在上升。在 $\text{pH} 8$ 时,对照中已经有少量的沉淀产生,所以对照中设置 pH 系列的最大值为 7。统计检验显示在 $\text{pH} > 5$ 后,对照与有机酸处理相互间 Cd^{2+} 吸附率的差异逐渐显著 ($\text{LSD}_{0.05} = 17.16$, $\text{LSD}_{0.01} = 23.36$),特别是柠檬酸处理比乙酸和酒石酸处理的 Cd^{2+} 吸附率显著增大。有机酸存在下,pH 变化对针铁矿 Pb^{2+} 吸附的影响曲线与 Cd^{2+} 的不同。在 $\text{pH} 3$ 时,不同处理中 Pb^{2+} 的吸附率均为零。在 $3 < \text{pH} < 5$ 时, Pb^{2+} 的吸附率呈上升趋势,统计检验表明各处理间的差异显著 ($\text{LSD}_{0.05} = 11.78$, $\text{LSD}_{0.01} = 16.13$),不同处理对吸附率影响的大小顺序为:柠檬酸 > 酒石酸 > 对照 > 乙酸。在 $5 < \text{pH} < 6$ 时,柠檬酸和酒石酸处理的针铁矿 Pb^{2+} 吸附率变化趋势相同,吸附率均平缓趋于 95%左右。 $\text{pH} > 5.5$ 以后,乙酸和对照中 Pb^{2+} 的吸附率均趋于稳定在 85%。

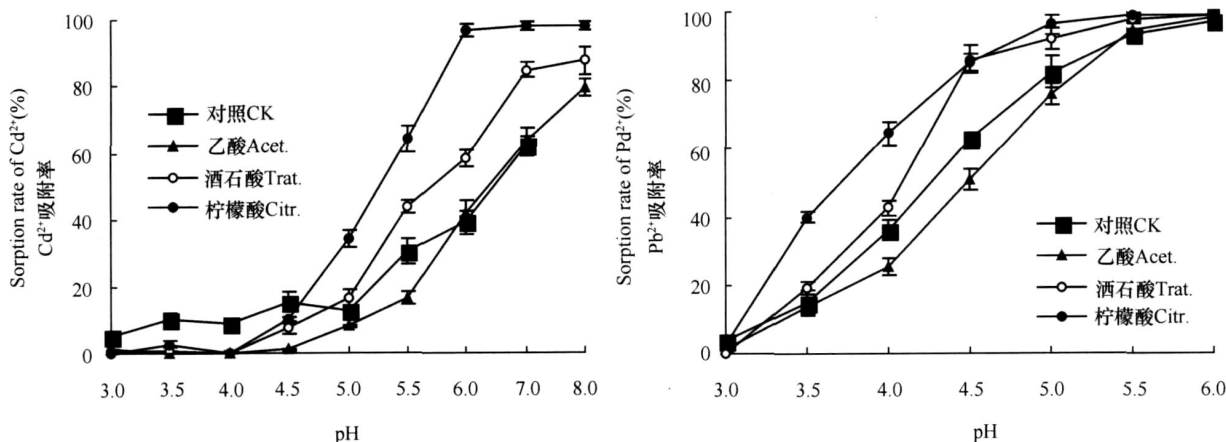


图 2 不同 pH 下有机酸对针铁矿 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附率的影响

Fig. 2 Effects of organic acids on Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption rate of goethite at different pH

综上可知,在 $3 < \text{pH} < 4.5$ 时,针铁矿对 Cd^{2+} 基本没有吸附;在 $4.5 < \text{pH} < 8$ 时,针铁矿对 Cd^{2+} 的吸附率很快上升,并趋向吸附饱和。而不同 pH 下,有机酸存在时针铁矿对 Pb^{2+} 的吸附曲线在 pH3 时就开始上升,至 pH5.5 时基本达到稳定吸附。在不同 pH 下,不同处理对促进针铁矿 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附的影响大小顺序均为:柠檬酸 > 酒石酸 > 乙酸。

由图 3 可见,在膨润土 Cd^{2+} 的吸附体系中, $3 < \text{pH} < 5$ 时,有机酸和对照处理中膨润土对 Cd^{2+} 的吸附率均从 40% 左右缓慢地上升,有机酸与对照间的差异不明显。在 pH5 时,不同处理 Cd^{2+} 的吸附率均平缓上升至 60% 左右,随后上升幅度稍大;pH8 时, Cd^{2+} 的吸附率均为 90% 左右。统计检验发现 $\text{pH} > 5.0$ 后,各处理间 Cd^{2+} 吸附率的差异逐渐显著 ($\text{LSD}_{0.05} = 6.50, \text{LSD}_{0.01} = 8.84$)。进一步分析可知,

柠檬酸存在时,膨润土对 Cd^{2+} 的吸附率相对其他处理的均低;在 $5 < \text{pH} < 7$ 时,加入有机酸后膨润土 Cd^{2+} 吸附率的大小基本为:柠檬酸 < 酒石酸 < 乙酸,且加入乙酸和酒石酸的 Cd^{2+} 吸附率与对照的较接近,而加入柠檬酸的与对照相差最大。不同 pH 下,有机酸对膨润土 Pb^{2+} 吸附曲线的影响与 Cd^{2+} 的相近。pH3 时,各处理中膨润土 Pb^{2+} 吸附率均为 60% 左右。从 pH3 至 6,膨润土 Pb^{2+} 的吸附率均缓慢地上升,柠檬酸处理的上升至 80% 左右,其余处理均上升至 95% 左右。pH > 4 后,各处理间的差异逐渐显著 ($\text{LSD}_{0.05} = 6.00, \text{LSD}_{0.01} = 8.22$),酒石酸对膨润土 Pb^{2+} 吸附率的影响稍大于乙酸,柠檬酸的最小,且差异极显著。不同 pH 下,加入柠檬酸的膨润土 Pb^{2+} 吸附率较对照的明显降低,但加入乙酸和酒石酸的与对照的基本相近。

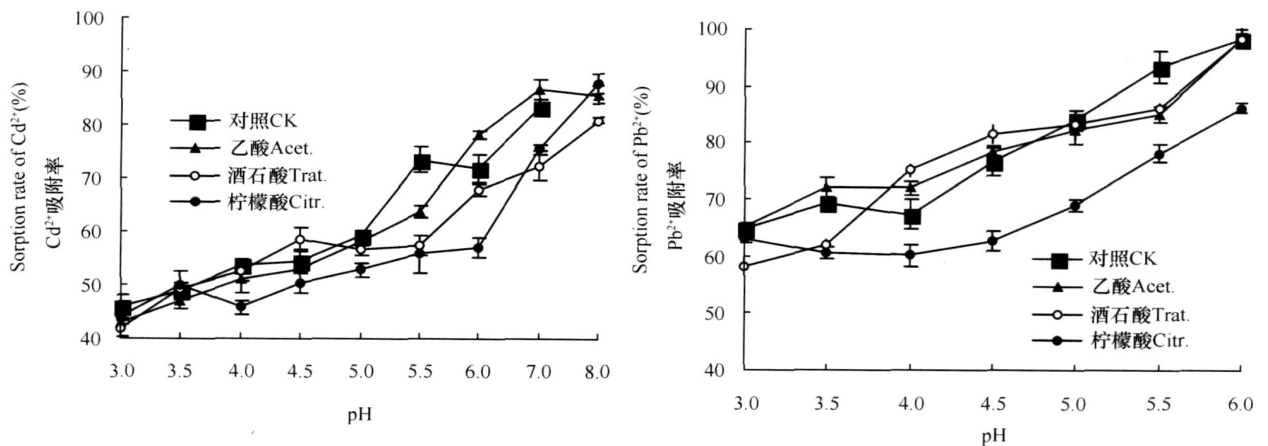


图 3 不同 pH 下有机酸对膨润土 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附率的影响

Fig. 3 Effects of organic acids on Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption rate of bentonite at different pH

以上分析表明,不同 pH 和有机酸交互影响下,膨润土 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附率变化范围为 40% ~ 90% 左右,针铁矿 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附率的变化范围约为 3% ~ 90% 左右。在不同 pH 下,有机酸对针铁矿 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附的大小顺序均为:柠檬酸 > 酒石酸 > 乙酸;但在 pH4.0 ~ 6.0,加入柠檬酸的膨润土对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附率均小于酒石酸和乙酸的处理。

2.3 有机酸对矿物吸附重金属平衡前后 pH 变化的影响

加入乙酸和酒石酸后供试矿物对重金属吸附体系的 pH 变化与加入柠檬酸的相近(数据未列出)。由表 2 可见,加入柠檬酸后,针铁矿 Cd^{2+} 吸附平衡体系的 pH 总体上与起始的 pH 相近,但稍有降低,

其与对照的 pH 变化也大体一致。膨润土 Cd^{2+} 吸附平衡后,柠檬酸和对照处理体系的 pH 总体上较起始的 pH 升高。其中,对照系列的 pH 较起始 pH 升高 0.3 ~ 1.4;柠檬酸系列的 pH 升高 0.3 ~ 2.0;在起始 pH 为 4.5 ~ 6.0 之间,有机酸平衡系列的 pH 增幅较大。

还可看出,针铁矿中加入柠檬酸后,其 Pb^{2+} 吸附平衡体系的 pH 总体上与起始的 pH 相近,与对照的 pH 也大体一致,只是起始 pH 分别为 5.5 和 6.0 的柠檬酸体系,平衡后的 pH 分别升至 6.1 和 6.5。加入柠檬酸后,膨润土 Pb^{2+} 吸附平衡体系的 pH 大部分较起始的升高,对照的 pH 也升高。其中,对照系列的 pH 较起始的升高 0.7 ~ 1.0;柠檬酸系列的 pH 升高 0.5 ~ 2.1;起始 pH 为 4.0 后,柠檬酸平衡系

列的 pH 增幅加大。

由此可见,加入有机酸对针铁矿吸附平衡体系的 pH 影响不大,但会使膨润土体系的 pH 升高,特

别在起始 pH 为 4.0 以后,影响更显著。同一矿物对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附相比,有机酸对两者 pH 变化的影响差异不显著。

表 2 针铁矿和膨润土吸附 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 后平衡体系的 pH 变化

Table 2 Change in pH of the equilibrium system after Cd^{2+} and Pb^{2+} was adsorbed by goethite and bentonite

离子 Ion	起始 pH Initial pH	针铁矿平衡体系的 pH pH of the goethite equilibrium system		膨润土平衡体系的 pH pH of the bentonite equilibrium system	
		对照 Control	柠檬酸 Citric acid	对照 Control	柠檬酸 Citric acid
		Cd^{2+}	3.0	2.7	2.8
	3.5	3.2	3.3	4.1	3.9
	4.0	3.9	4.0	4.5	4.9
	4.5	4.4	4.5	4.8	6.5
	5.0	4.8	5.0	6.4	6.6
	5.5	5.3	5.4	6.7	7.1
	6.0	5.7	6.4	6.9	7.2
	7.0	6.2	7.3	7.3	7.9
	8.0	—	8.0	—	8.3
Pb^{2+}	3.0	3.1	3.1	3.7	3.5
	3.5	3.7	3.7	4.5	4.6
	4.0	4.2	4.2	4.7	6.1
	4.5	4.6	4.7	5.5	6.4
	5.0	5.0	5.2	6.0	6.6
	5.5	5.4	6.1	6.2	6.8
	6.0	5.9	6.5	7.0	7.3

3 讨 论

pH 变化引起矿物表面性质、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 存在形态、以及有机酸与重金属离子配合强度的改变,从而影响 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和有机酸在矿物表面的吸附与固定,也影响液相中两者的竞争作用。在低 pH(总体上 Cd^{2+} 为 $\text{pH} < 4.5$, Pb^{2+} 为 $\text{pH} < 3.5$) 时,加入三种有机酸的针铁矿和膨润土对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附率较小,随 pH 的升高,吸附率增加。低 pH 时,矿物可吸附较多的有机酸,使矿物表面的负电荷增加,促进对重金属离子的静电吸附。随着 pH 上升,矿物对有机酸的吸附量下降^[15],重金属离子的水解作用逐渐增强,生成水解性离子,如 CdOH^+ 更易被矿物吸附。另外,随 pH 上升,可变电荷矿物(针铁矿)表面的羟基解离度增大,使表面负电荷增加,促进对重金属离子的静电吸附。

矿物自身的性质与吸附密切相关。pH3 时,加入有机酸的膨润土对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附率分别为 40% 和 60% 左右,而针铁矿对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附率接近零,因为膨润土的主要成分为蒙脱石,它是表面积大、带大量永久负电荷的恒电荷矿物,对 Cd^{2+} 、

Pb^{2+} 的静电吸附能力大于带可变电荷且在供试条件下主要为正电荷的针铁矿,pH 的变化对蒙脱石静电吸附的影响小于对针铁矿的,所以在低 pH 时,膨润土对重金属离子的吸附率较针铁矿的大。对不同矿物而言,针铁矿吸附性能受 pH 的影响较膨润土的大。在不同处理中,pH 变化引起针铁矿 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附率的变幅均远大于膨润土的,这与针铁矿表面具有随 pH 而变化的不同数量和排列的表面功能团有关^[15]。随供试矿物体系的 pH 升高,针铁矿 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附平衡体系的 pH 总体上与起始的 pH 相近,而膨润土吸附平衡体系的 pH 明显升高,这是因为带可变正电荷的针铁矿能中和溶液中的大量 OH^- ,而主要带永久负电荷的膨润土对体系中逐渐增加的 OH^- 缓冲性很小的缘故。

有机酸对矿物吸附 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 有较大的影响。有机酸可与 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 络合,形成较原来金属离子带正电荷数少的配离子,从而促进其在带正电荷吸附剂上的吸附^[14];有机酸既与矿物表面有较强的亲和力,又与 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 有很强的络合能力,这样在矿物与金属离子之间起了桥接作用,从而促进了 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附。对供试针铁矿而言,加入有机酸后 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附率的大小顺序基本为:柠檬酸

> 酒石酸 > 乙酸。这是因为酒石酸和柠檬酸分别具有 2 和 3 个羧基(表 1), 而乙酸只具有一个羧基, 通过配位体交换被吸附后, 不再具有桥接金属离子的功能团了。而对膨润土, 有机酸对重金属吸附的影响与针铁矿的相反, 加入柠檬酸后 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附率大都小于加入酒石酸和乙酸的, 即柠檬酸对供试膨润土吸附 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的负影响较大。这可能是不同有机酸与恒电荷矿物的作用强弱不同, 柠檬酸含较多的羧基使之较难在带大量永久负电荷的蒙脱石表面吸附, 其在蒙脱石与重金属离子间的桥接能力较酒石酸和乙酸的均弱; 也可能由于加入柠檬酸后被吸附的离子转变为复合离子而发生沉淀作用, 或是低配位数向高配位数转变而不利于吸附反应发生。这方面的研究有待于进一步深入。

参考文献

- [1] 沈阿林, 李学垣, 吴受容. 土壤中低分子量有机酸在物质循环中的作用. 植物营养与肥料学报, 1997, 3(4): 363 ~ 371. Shen A L, Li X Y, Wu S R. The composition characteristics of low-molecular-weight organic acids in soil and their roles on soil material cycling (In Chinese). Plant Nutrition and Fertilizer Sciences, 1997, 3(4): 363 ~ 371
- [2] Jones D L. Organic acids in the rhizosphere—a critical review. Plant and Soil, 1998, 205: 25 ~ 44
- [3] Chen N C. Chemical behavior of Cd in wheat rhizosphere. Pedosphere, 1992, 2(4): 363 ~ 371
- [4] 张桂银, 董元彦, 李学垣, 等. 草酸与 pH 对矿物吸附 Cd^{2+} 的影响及机制. 农业环境科学学报, 2004, 23(3): 619 ~ 622. Zhang G Y, Dong Y Y, Li X Y, *et al.* Effects of oxalic acid and pH values on sorption of cadmium in minerals (In Chinese). J. of Agro-Environment Science, 2004, 23(3): 619 ~ 622
- [5] 李瑛, 张桂银, 李洪军, 等. 有机酸对根际土壤中 Pb^{2+} 形态及其生物毒性的影响. 生态环境, 2004, 13(2): 164 ~ 166. Li Y, Zhang G Y, Li H J, *et al.* Effects of organic acids on speciation of lead in rhizosphere and their phytotoxicity (In Chinese). Ecology and Environment, 2004, 13(2): 164 ~ 166
- [6] Chen H M, Lin Q, Zheng C R. Interaction of Pb and Cd in soil-water plant system and its mechanism: . Pb-Cd interaction in rhizosphere. Pedosphere, 1998, 8: 237 ~ 244
- [7] Saha U K, Taniguchi S, Sakurai K. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminum and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes. Soil Sci. Soc. Am. J., 2002, 66: 117 ~ 128
- [8] 廖丽霞, 胡红青, 贺纪正. 有机酸对恒电荷土壤表面电荷性质的影响. 土壤学报, 2005, 42(5): 866 ~ 870. Liao L X, Hu H Q, He J Z. Effects of organic acids on surface charge characteristics of permanent charge soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2005, 42(5): 866 ~ 870
- [9] 杨亚提, 张一平. 恒电荷土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的静电吸附与专性吸附特征. 土壤学报, 2003, 40(1): 102 ~ 109. Yang Y T, Zhang Y P. Effects of accompanying ions on Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption on soil colloids (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(1): 102 ~ 109
- [10] 胡红青, 刘华良, 贺纪正. 几种有机酸对恒电荷和可变电荷土壤吸附 Cu^{2+} 的影响. 土壤学报, 2005, 42(2): 232 ~ 237. Hu H Q, Li H L, He J Z. Effects of several organic acids on copper adsorption by soils with permanent and variable charges (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2005, 42(2): 232 ~ 237
- [11] 黄丽, 王茹, 胡红青, 等. 有机酸对针铁矿和膨润土吸附 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响. 土壤学报, 2006, 43(1): 88 ~ 93. Huang L, Wang R, Hu H Q, *et al.* Effects of organic acids on adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} by goethite and bentonite (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2006, 43(1): 88 ~ 93
- [12] Atkinson R J, Posner A M, Quirk P. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide aqueous electrolyte interface. J. Phys. Chem., 1967, 71: 550 ~ 558
- [13] 李梦龙主编. 化学数据速查手册. 北京: 化学工业出版社, 2003. 154 ~ 155. Li M L, ed. Concise Handbook of Chemical Data (In Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2003. 154 ~ 155
- [14] 徐仁扣, 季国亮. 低分子量有机酸对可变电荷土壤中铝吸附的影响. 土壤学报, 2004, 41(1): 25 ~ 29. Xu R K, Ji G L. Effects of low molecular weight organic acids on adsorption of aluminum by variable charge soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2004, 41(1): 25 ~ 29
- [15] Hingston F J, Posner A M, Quirk J P. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. J. Soil Sci., 1972(23): 177 ~ 192

EFFECTS OF ORGANIC ACIDS ON Cd^{2+} AND Pb^{2+} ADSORPTION ON GOETHITE AND BENTONITE AT DIFFERENT pH

Huang Li Liu Chang Hu Hongqing[†] Liu Fan Li Xueyuan

(Key Lab of Subtropical Agricultural Resource & Environment, Ministry of Agriculture, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract Effects of organic acids (acetic acid, tartaric acid and citric acid) on Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption on goethite and bentonite were studied with the batch method. Results show that pH decreased with the increase in concentration of Cd^{2+} and Pb^{2+} in the goethite and bentonite isothermal systems when the concentration of Cd^{2+} and Pb^{2+} was lower than 0.2 mmol L^{-1} and

4.0 mmol L^{-1} , respectively. The decrease of pH in bentonite system was more obvious than in goethite system. The effect of pH on Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption of goethite and bentonite varied sharply with organic acids added. Cd^{2+} sorption rate was small with goethite when pH was in the range from 3 to 4.5, but it went upward sharply when pH was higher ($4.5 < \text{pH} < 8$), and tended toward saturation at pH 8. Pb^{2+} sorption rate began to increase when pH was 3 with goethite, and it leveled off to 95% at pH 5.5. Affected by three organic acids, Cd^{2+} sorption rate increased slowly from 40% at pH 3 with bentonite, and approached close to 90% at pH 8. Pb^{2+} sorption rates were around 60% in bentonite systems added with different organic acid. They increased to 80% when citric acid was added and 95% when other organic acid added. Cd^{2+} and Pb^{2+} sorption rates varied from 40% to 90% with bentonite at different pH, but from 3% to 90% with goethite. In terms of effect of organic acids on Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption of goethite, the three acids were in the order of citric acid > tartaric acid > acetic acid, but the effect was not clear with bentonite.

Key words pH; Organic acid; Goethite; Bentonite; Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption