

离子强度对可变电荷表面吸附性铜离子解吸的影响：高岭石*

邹献中¹ 陈勇¹ 谢卓文² 艾绍英^{1†}

(1 广东省农业科学院农业资源与环境研究所, 农业部南方植物营养与肥料重点实验室, 广东省养分资源循环利用与耕地保育重点实验室, 广州 510640)

(2 佛山市高明区农业技术服务推广中心, 广东佛山 528500)

摘要 为了解连续性解吸对可变电荷表面吸附性铜离子解吸的影响, 研究了高岭石在去离子水和 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ 溶液中吸附铜离子后, 依次在去离子水以及浓度由低到高的 NaNO₃ 溶液中连续解吸时, 离子强度变化对不同 pH 段铜离子解吸的影响。结果表明: 在去离子水中和不同浓度 NaNO₃ 中解吸吸附性铜离子时, pH-解吸分值曲线的变化趋势完全不同。在去离子水中解吸时可出现重吸附现象, 而在 NaNO₃ 中解吸时出现解吸峰现象。高岭石 pH-铜离子解吸分值曲线的拐点 pH 与 pH_{吸附} 有着对应关系, 且 pH_{特征} 与高岭石 pH₀ 关系密切。离子强度变化导致的吸附表面电位变化、高岭石边面的诱导水解作用和土壤表面电荷性质随 pH 升高的变化被认为是导致这些现象的原因。

关键词 可变电荷表面; 铜离子; 表面电位; 重吸附; 特征 pH; 解吸峰

中图分类号 S153.3 **文献标识码** A

关于可变电荷土壤颗粒表面对重金属离子的吸附机理, 已有大量的研究试图解释。作为土壤环境的基本要素, 离子强度对可变电荷土壤中重金属离子吸附影响的研究也有相当多的报道^[1-5]。然而实际上解吸与环境相关元素的生物有效性和迁移性更为紧密相关, 但关于重金属离子解吸的研究却少得多^[6]。Boden 等^[7]认为, 随着被吸附离子浓度的增加, 其吸附位置将逐渐远离 Stern 层, 从吸附自由能的角度出发, 可以认为, 被吸附离子是按照吸附自由能的大小而分层被吸附剂表面吸持。使用惰性电解质进行连续性解吸有助于了解吸附自由能的大小, 因为被吸附离子自由能越大, 就越容易被低浓度电解质所解吸。

在以往的有关重金属离子的解吸研究中, 研究者通常采用各种浓度和不同种类解吸液对吸附性重金属离子进行解吸^[8-10], 对于能被解吸下来的重金属离子, 其原因也通常归结于交换作用^[11]。但已有的一些研究结果证明, 对于可变电荷土壤和氧化铁, 吸附性铜离子也可以在去离子水中解吸, 且解吸率可能更大, 这一现象的原因已不能归之于交换作用, 而更可能是因为离子强度变化导致的表面电位的变化的缘故^[12]。但有关这部分可在去离子水中解吸的铜离子与能被交换作用解吸下来的

* 广东省自然科学基金项目 (2015A030313567), 广东省属科研机构改革创新领域项目 (2016B070701009) 和广东省应用型科技研发专项资金项目 (2016B020240009) 资助 Supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province of China(No. 2015A030313567), the Special Project on Applied Science and Technology Development of Guangdong(No. 2016B020240009), and the Guangdong Provincial Project of Scientific Research Institutions in the Field of Reform and Innovation (No. 2015A030313567)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: Shaoyingai@21cn.com

作者简介: 邹献中 (1968—), 男, 湖南怀化人, 博士, 主要从事土壤化学、环境化学研究。E-mail: patroonkiller@sina.com

收稿日期: 2017-11-05, 收到修改稿日期: 2018-01-03

铜离子之间的关系究竟如何所知不多。这一现象是否为氧化物（氧化铁）所特有，还是对可变电荷表面而言普遍存在，还未有定论。由于专性吸附作用的后果之一乃氢离子释放^[13-14]，因此即使采用初始 pH 一致的不同重金属离子浓度溶液，氢离子的释放将导致体系最终平衡液 pH 的不一致性^[14]。由于有关反应初始和终了阶段的重金属离子吸附体系 pH 相关数据的缺失，使得相关研究过程几乎无法完整考虑。联系到 pH 对重金属离子吸附的显著影响，作为结果，对吸附机理的了解可能是不完全的。

有关连续性解吸对可变电荷土壤和高岭石体系 pH 的影响的研究结果表明，连续解吸过程中，不同的离子强度变化方向将导致体系 pH 的变化完全不同，且开始变化的起始点与高岭石 ZPC 有着密切关系^[15]。因为重金属离子同样被可变电荷表面专性吸附，有理由推断离子强度对可变电荷表面吸附重金属离子，比如铜离子，将产生类似的影响。

本研究以高岭石为代表，在单一铜离子浓度条件下，利用去离子水和浓度从低到高的惰性电解质 NaNO₃ 对在去离子水以及 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ 中吸附的 Cu(II) 进行连续性提取，研究了离子强度变化对高岭石中吸附性 Cu(II) 在不同 pH 段解吸的影响，以更好地了解可变电荷表面对 Cu(II) 的吸附-解吸机理。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

供试样品采用德国产 Fluka 品牌的高岭石，使用电渗析方法对所吸附的杂质离子（主要为钾和钙）进行去除。

1.2 研究方法

铜离子吸附试验：称样品 1.000 g 于已知重量的酸洗过的 100 ml 离心管中，加入已用不同体积 0.01 mol L⁻¹ NaOH 或 0.01 mol L⁻¹ HNO₃ 溶液调节过 pH 的去离子水或 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ 溶液 18 ml，所加入酸碱量已经过预实验，以保证最终吸附实验完成时，平衡液 pH 范围在 3.0~6.5 之间，且样点分布间隔合适。使用包裹聚四氟乙烯的小磁铁搅拌子和小型搅拌仪充分混合悬液。放置平衡 12 h 后用微量加液器加入 2 ml 0.01 mol L⁻¹ Cu(NO₃)₂ 标准溶液，恒温振荡箱振荡 4 h (25°C, 220 r min⁻¹)。吸附平衡后，以 3 200 g 左右离心力离心 4 min，倾出上清液，一部分用玻璃电极法测定 pH，一部分用原子光谱吸收法 (AAS) 测定铜离子浓度。从吸附前后溶液中铜离子的浓度差计算吸附量和吸附率。样品 2 次重复，吸附率较低部分重复 3 次。

铜离子连续解吸试验：将上述含残渣的离心管称重，计算土样中残留液的体积，由残留液体积和铜离子浓度，计算残留量。解吸液为去离子水和不同浓度的 NaNO₃ 溶液，均用适量 0.01 mol L⁻¹ NaOH 或 0.01 mol L⁻¹ HNO₃ 溶液调节 pH，使其初始 pH 与将被解吸的样品上次吸附或解吸完成时的平衡液 pH 基本一致。离心管中加入去离子水，使最终溶液体积为 20 ml，搅拌离心等过程同吸附试验。待该次解吸完成后，重复上述过程。其后用浓度由低至高的 NaNO₃ 溶液继续解吸，实验过程同上，直至该浓度 NaNO₃ 解吸液条件下，Cu²⁺ 最高解吸率低于 10% 为止。由平衡液体积和测定的 Cu²⁺ 浓度计算出平衡液中 Cu²⁺ 总量，减去解吸开始前的 Cu²⁺ 残留量，得到该样次 Cu²⁺ 解吸量。解吸液浓度和解吸次数依次分别为去离子水（3 次）、0.01 mol L⁻¹ NaNO₃（3 次）、0.1 mol L⁻¹ NaNO₃（3 次）和 1 mol L⁻¹ NaNO₃（2 次）。

1.3 数据处理

数据处理采用 Excel 2010，图中数据均为实测值，作图软件为 SigmaPlot13.0。

2 结果

2.1 pH 对高岭石吸附铜离子的影响

图 1 是高岭石在去离子水和 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ 溶液中铜离子吸附分随 pH 的变化图。对实测值使用 Frisch 方程进行拟合, $S=1-\exp(-(pH/pH_e)^a)$, 其中 $a=b+c \cdot pH^{[16]}$ 。拟合方程参数和相关性质见表 1。在本试验研究的 pH 范围 (pH2.5~7.3 左右) 内, 高岭石对 Cu²⁺ 离子的吸附分从不足 0.1 上升至将近 1。无论支持电解质浓度大小如何, 其 pH-Cu (II) 吸附分曲线均可用 Frisch 方程拟合, 且拟合率可达到 0.999 以上。值得一提的是, 无论是在去离子水中或 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ 溶液中吸附, 均在平衡液 pH3.7~4.3 左右出现拐点。由于 Na⁺ 对 Cu²⁺ 的抑制作用, 在相同 pH 条件下, 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ 溶液中的 Cu²⁺ 吸附分要较去离子水中的低。

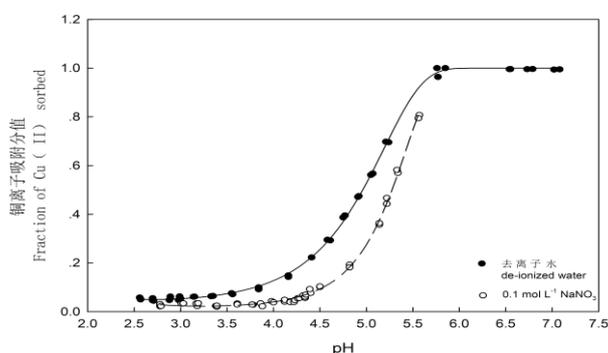


图 1 pH 对高岭石在去离子水中或 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ 溶液中吸附铜离子的影响

Fig. 1 Effect of pH on adsorption of Cu(II) on kaolinite in de-ionized water or a 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ solution

表 1 Frisch 方程拟合参数

Table 1 Fitting parameters of Frisch Equation

不同条件下样品 Samples in different condition	pH _e	b	c	R ²	pH ₅₀
去离子水 De-ionized water	5.14	-2.19	2.53	0.999	4.96
0.1 mol L ⁻¹ NaNO ₃	5.40	-6.45	4.26	0.998	5.31

2.2 吸附性铜离子在去离子水中的连续解吸

高岭石吸附铜离子后, 在去离子水中解吸时, 解吸分随 pH 的变化情况如图 2 所示。实验结果表明, 第一, 无论吸附时溶液离子强度大或者小, 在低 pH 段, 被吸附的铜离子均可在去离子水中解吸, 且在相同 pH 条件下, 解吸分随着解吸次数的增加而减少。第二, 在大部分情况下, 对于同一种样品, 解吸值基本为零时所对应的平衡液 pH 基本相同, 且均为 pH5.0 左右。第三, 用去离子水第一次解吸时, 当平衡液 pH 大于一定值之后, 会出现重吸附现象, 即当平衡液 pH 大于一定值之后, Cu²⁺ 离子不仅不能被解吸, 反而出现了溶液中残余铜离子被高岭石吸附的现象。无论吸附时溶液为去离子水或 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃, 当第一次用去离子水解吸时, 这一现象均可出现。但当吸附液为 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ 时, 相比吸附液为去离子水, 其解吸分的绝对值更高。实验结果同时表明, 无论吸附时支持电解质浓度大小, 对于第二次和第三次解吸, 铜离子解吸分随 pH 的上升下降趋势不明显, 甚至有先上升后下降的趋势。

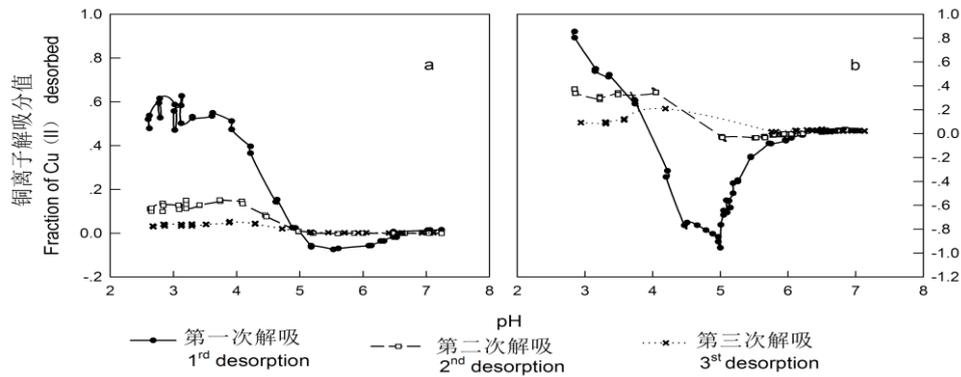


图2 去离子水中解吸时,铜离子解吸分值随pH升高的变化(a:去离子水中吸附;b:0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ 溶液中吸附)
 Fig. 2 Variation of the fraction of desorbed Cu(II) with increasing pH in de-ionized water(a: adsorbed in de-ionized water; b: adsorbed in 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃)

2.3 吸附性铜离子在 NaNO₃ 溶液中的连续解吸

当样品在去离子水中解吸三次之后,再依次用浓度从低到高的 NaNO₃ 溶液解吸时,铜离子解吸分值随 pH 的变化情况如图 3 和图 4 所示。实验结果表明,第一,吸附性铜离子解吸分值随平衡液 pH 上升的变化规律,并不是单调下降的趋势,而是显现为先上升后下降的峰型。第二,在同一浓度 NaNO₃ 条件下,相同 pH 条件下的解吸分值大小随解吸次数的增加而减小。第三,虽然解吸次数和吸附液 NaNO₃ 浓度不同时,在同一浓度 NaNO₃ 解吸液和相同解吸平衡液 pH 条件下,其解吸分值均有不同,但在其他条件,如吸附时支持电解质浓度、解吸次数和解吸平衡液 pH,相同时,解吸分值大小随着解吸液支持电解质浓度的增大而依次降低。第四,无论吸附时支持电解质浓度大小如何,在解吸分值急剧增加之前,部分样品的解吸曲线均有一个相对比较平缓的上升过程。

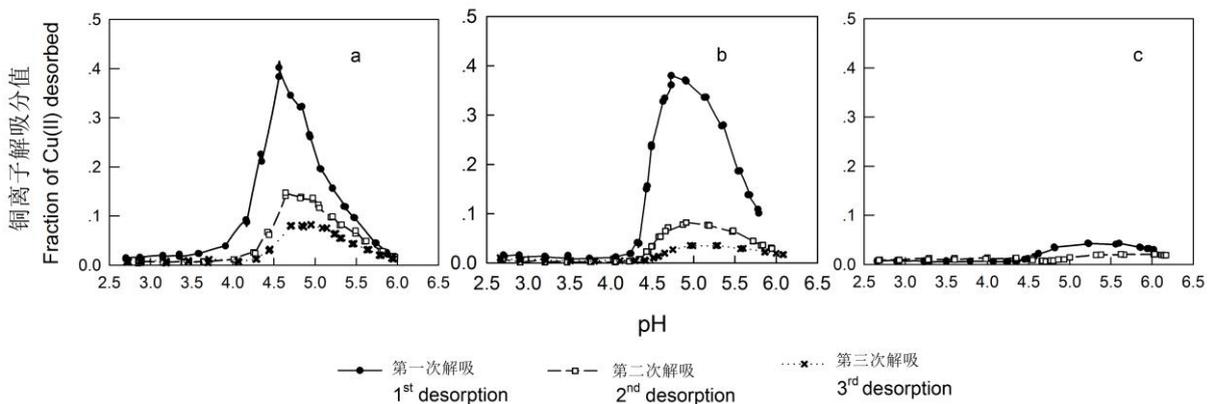


图3 去离子水中吸附后,不同浓度 NaNO₃ 溶液中解吸时,铜离子解吸分值随溶液 pH 升高的变化(a:0.01 mol L⁻¹ NaNO₃;b:0.1 mol L⁻¹ NaNO₃; c: 1 mol L⁻¹ NaNO₃)

Fig. 3 Variation of the fraction of Cu(II) pre-adsorbed in de-ionized water desorbed by NaNO₃ with increasing pH and concentration of NaNO₃(a: desorbed with 0.01 mol L⁻¹ NaNO₃; b:desorbed with 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃; c:desorbed with 1 mol L⁻¹ NaNO₃)

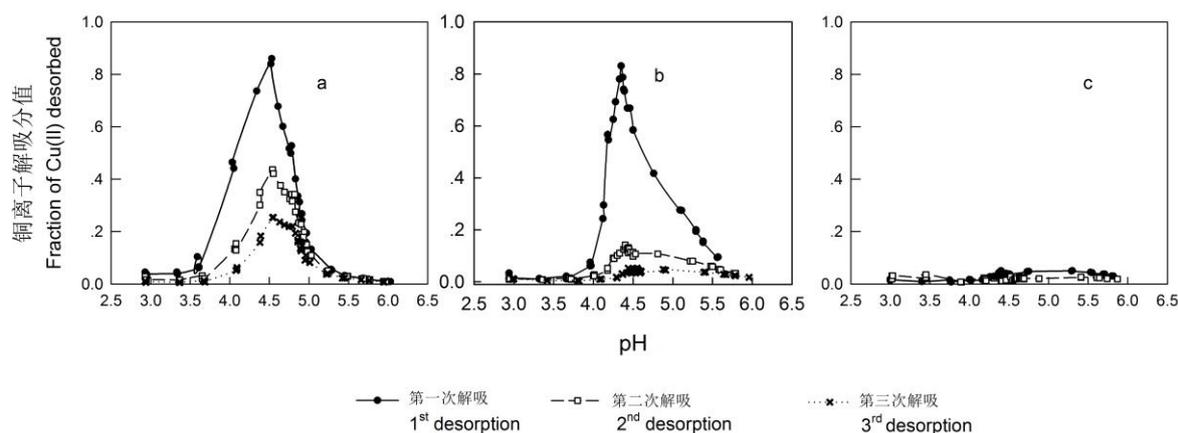


图 4 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ 溶液中吸附后, 不同浓度 NaNO₃ 溶液中解吸时, 铜离子解吸分值随溶液 pH 升高的变化 (a: 0.01 mol L⁻¹ NaNO₃; b: 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃; c: 1 mol L⁻¹ NaNO₃)

Fig. 4 Variation of the fraction of Cu(II) pre-adsorbed in de-ionized water desorbed by NaNO₃ with increasing pH and concentrations of NaNO₃ (a: desorbed with 0.01 mol L⁻¹ NaNO₃; b: desorbed with 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃; c: desorbed with 1 mol L⁻¹ NaNO₃)

从图中结果可以还看出, 当用不同浓度 NaNO₃ 溶液进行解吸时, 无论解吸次数, 在大部分情况下, 解吸曲线均可出现解吸分值开始急剧增加的拐点, 由于在解吸过程中, 体系 pH 并非不变, 因此各拐点的解吸平衡液 pH 并非一致, 但各拐点所对应的 pH_{吸附} 却基本一致 (表 2)。对于在去离子水中吸附铜离子者, pH_{吸附} 全部均为 3.56; 对于在 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ 溶液吸附铜离子者, 0.01 mol L⁻¹ NaNO₃ 溶液解吸时, 均为 3.18, 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ 溶液解吸时, 均为 3.39。对于同一浓度 NaNO₃ 解吸液, pH_{吸附} 与解吸次数无关。

表 2 各条件下拐点 pH 和对应 pH_{吸附}

Table 2 pH at the turning point and its corresponding pH_{ad} relative to desorption condition

吸附液支持电解质 Supporting electrolyte in adsorption solution	解吸液支持电解质 Supporting electrolyte in desorption solution	解吸次数 Rounds of desorption	pH _{吸附} pH _{ad}	拐点 pH pH at the turning point	
去离子水 De-ionized water	0.01 mol L ⁻¹ NaNO ₃	1	3.56	4.16	
		2	3.56	4.25	
		3	3.56	4.28	
0.1 mol L ⁻¹ NaNO ₃	0.1 mol L ⁻¹ NaNO ₃	1	3.56	4.23	
		2	3.56	4.23	
		3	3.56	4.29	
	0.01 mol L ⁻¹ NaNO ₃	0.01 mol L ⁻¹ NaNO ₃	1	3.18	3.60
			2	3.18	3.65
			3	3.18	3.68
0.1 mol L ⁻¹ NaNO ₃	0.1 mol L ⁻¹ NaNO ₃	1	3.39	3.96	
		2	3.39	4.00	
		3	3.39	4.08	

1 mol L ⁻¹ NaNO ₃	1	-	-
	2	-	-

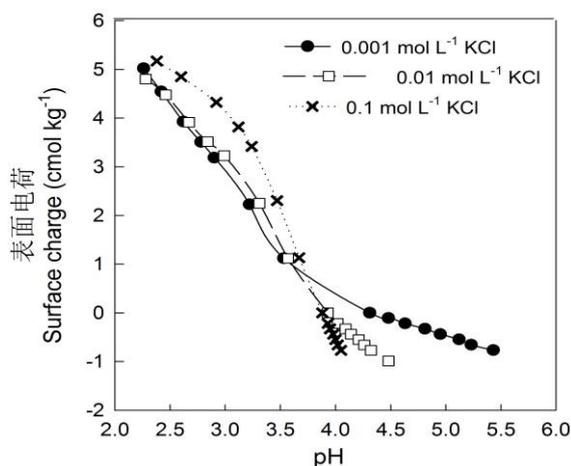
3 讨论

众所周知,土壤或氧化物对重金属离子的吸附包括电性吸附和专性吸附两种,其中由于专性吸附常发生在吸附表面电荷为正电荷的情况下,因此专性吸附通常被认为是因为导致专性吸附的因子的作用强度超过了电性排斥力的结果^[17],从这个角度而言,如果电性排斥力增加,可能会导致原本被吸附的离子解吸。由于永久电荷,通常是永久负电荷的电荷量不会因环境因素,如 pH 等的改变而改变,因此上述电性排斥力增加的情况只可能发生在可变电荷表面,而不会发生在永久电荷表面,已有的实验结果也已经证实了这一点^[18]。

可以认为,影响可变电荷表面对离子的专性吸附有两个因素,一个是电荷符号,另一个是离子和吸附表面之间的亲和势和电性排斥(亲和)力的差值(当吸附表面电荷符号与被吸附离子同号时)或加值(当吸附表面电荷符号与被吸附离子异号时)。首先,考虑表面电荷符号的影响。对于某一特定离子,例如,氢离子,如果表面电荷符号由负变正,那么就on能由吸附变成解吸。随着 pH 的改变,可变电荷表面吸附位电荷符号将发生改变。因此,在不同 pH 段,吸附或解吸的趋势将发生变化。这就是为什么盐效应零点(PZSE)(pH₀)与特征 pH (pH_{特征})密切相关^[7, 19]。其次,如上所述,当电性排斥力变强时,与吸附表面的亲和势将变弱。根据 Boden 等^[7]提出的四层模型理论,当离子强度减小,吸附表面的表面电位绝对值将增加,因此,离子强度减小的差值越大,电性引力(或斥力)也就越大,这就意味着解吸前后离子强度减小的差值变大将导致对专性吸附离子更强的吸附或解吸(导致吸附还是解吸取决于专性吸附离子和吸附表面的电荷符号是异号还是同号)。罗文贱等^[15]用这一理论合理地解释了离子强度变化对可变电荷土壤和高岭石体系 pH 变化的影响,他们同时明确肯定了离子强度的变化是导致 ΔpH 变化的主要原因,且与 pH_{特征}值密切相关。

需要说明的是,从电性吸附的角度出发,可交换态铜离子可以分为两种亚型:一种是由于黏土矿物中,如高岭石,永久负电荷所引起(永久负电荷型),另一种则是由于高岭石破边面或氧化物表面的可变负电荷所导致(可变电荷型)。

当高岭石表面预先吸附铜离子后,用离子水解吸时,基于上述基本原理,以及由于去离子水中并无其他可交换态离子的存在,同时解吸时去离子水 pH 与吸附平衡液 pH 一致,因此,此时解吸或吸附的铜离子均属于可变电荷型。高岭石 pH₀相对较低(约 3.6),对于本研究中所用高岭石样品,电位滴定法测定的结果类似(图 5),所以在本文所研究的 pH 范围内,低 pH 段时,高岭石表面的可变电荷净电荷应为正电荷,而在其他 pH 段则为负电荷。根据上述原理,这两部分带不同符号可变电荷表面所吸附的可变电荷型铜离子,在去离子水中解吸时,应该有着完全不同的表现,当 pH_{吸附}低于 pH_{特征}时,高岭石表面带净可变正电荷,如果离子强度降低,将导致吸附表面和被吸附铜离子之间亲和力的降低,这就会使得铜离子趋向于解吸;反之,将趋向于吸附;当 pH_{吸附}高于 pH_{特征}时,情况则刚好相反。

图5 利用电位滴定法测定的高岭石 pH_0 Fig. 5 pH_0 of kaolinite determined with potentiometric titration

以上只是考虑了高岭石表面电荷和离子强度变化对吸附性铜离子的影响,事实上,由于重金属离子吸附是一个连续性过程,且pH变化可能同样影响铜离子的吸附或解吸,因此出现重吸附现象的原因,可以归之以下三点:第一,离子强度减小;第二,体系pH升高;第三,连续性吸附。鉴于相关实验结果已经否认了在本实验条件下的第三种可能性的存在(图6),因此,导致重吸附现象产生的原因只可能是第一或第二种原因。

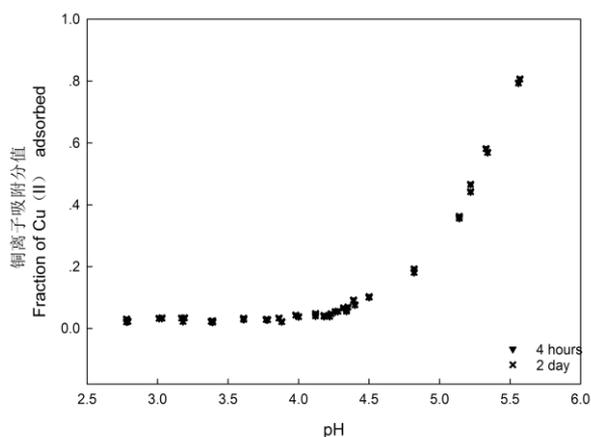


图6 pH和时间(4 h和2 d)对高岭石吸附铜离子的影响

Fig. 6 Effect of pH and duration (4 h, 2 d) on adsorption of Cu(II) on kaolinite

在去离子水中吸附的铜离子,第一次在去离子水中解吸时,当 $pH_{\text{吸附}}$ 在4.5~6.0时,体系pH的变化 ΔpH 值有异常升高的现象^[15],这可能是导致其出现重吸附现象的原因之一。图2中的结果表明,相比在去离子水中吸附铜离子者,在 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液中吸附铜离子,然后在去离子水中解吸时,重吸附现象更为明显。这应该是由来于相比在去离子水中吸附铜离子,然后用去离子水解吸者,在 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液中者解吸前后离子强度差更大,因此解吸时的吸附势更强的缘故。这一推论可以通过未电析的高岭石样品在 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液中吸附铜离子后再在去离子水中解吸的结果(图7)得到证实。该条件下,在所研究的pH范围内,铜离子的解吸量均为负值,或者说,在所研究的pH范围内,均出现铜离子的重吸附现象。这一实验结果表明,离子强度降低是导致重吸附现象出现的主要原因,因为相比电析后的样品,未电析高岭石中含有大量钾钙离子,这意味着,相比同等条件下已电析的高岭石,其初始离子强度应更大,解吸前后离子强度差值也应更大。

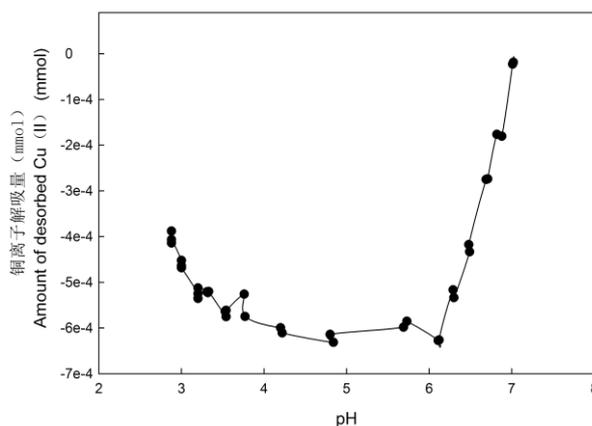


图 7 pH 对未电析高岭石在 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液中吸附铜离子、去离子水中铜离子解吸量的影响

Fig. 7 Effect of pH on adsorption of Cu(II) by unelectrodialyzed kaolinite in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ and desorption of Cu(II) from unelectrodialyzed kaolinite

本研究中, 无论解吸次数或者解吸 NaNO_3 浓度大小如何, 吸附性铜离子在对应的 $\text{pH}_{\text{吸附}}$ 大于 $\text{pH}_{\text{特征}}$ 之后, 解吸分值均会随着 pH 的上升而增加, 在达到一个峰值后开始下降, 这一现象可以用水解作用和高岭石表面可变负电荷数量和密度随 pH 升高而增加的综合作用解释^[5]。

根据上述离子强度变化对吸附性铜离子的影响机理, 可以推断, 离子强度的增加, 应该导致可变电荷表面带净负电荷部分的吸附性铜离子解吸分值的增加, 这也应该是为何随着 NaNO_3 浓度的增加, 不能被低浓度 NaNO_3 解吸的铜离子可以在高浓度 NaNO_3 溶液中解吸的原因之一。

图 3 和图 4 以及表 2 的结果表明, 解吸分值开始急剧增加时对应的 $\text{pH}_{\text{解吸}}$ 在不同解吸条件下并不相同, 但与其对应的 $\text{pH}_{\text{吸附}}$ 具有高度同一性, 这应该是由当 $\text{pH}_{\text{吸附}}$ 低于 $\text{pH}_{\text{特征}}$ 时, 基本只存在永久负电荷型吸附性铜离子, 而这些吸附点或吸附位的表面电位基本上不受 pH 或离子强度影响, 此时铜离子的解吸应只是交换性钠离子增加的缘故; 当 $\text{pH}_{\text{吸附}}$ 高于 $\text{pH}_{\text{特征}}$ 时, 高岭石表面可变净电荷由正转变为负, 同时因高岭石的可变电荷深受 pH 和离子强度的影响, 以及高岭石边面的诱导水解作用, 使得相对永久负电荷型铜离子, 可变电荷型铜离子的解吸分值随 pH 和离子强度的变化而急剧变化。这也再一次证实, 影响吸附性铜离子解吸的一个重要因素是高岭石的 pH_0 , 同时也表明, 在此段 pH, 高岭石对铜离子的吸附应主要以可变电荷型为主。

4 结论

高岭石在去离子水和 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液中吸附铜离子后, 当依次在去离子水中和浓度由低到高的 NaNO_3 溶液中解吸时, 由于解吸液离子强度变化导致的解吸分值随 pH 的升高的变化实质上是因为离子强度变化对可变电荷表面电位, 以及 Na^+ 交换作用、pH 变化对高岭石边面诱发水解作用和土壤表面电荷性质影响的综合体现, 其中高岭石的表面电荷性质对这一变化的影响尤为重要, 这也显示了可变电荷表面的重金属离子吸附-解吸机理的复杂性。

致谢 本文得到西澳大学 N. J. Barrow 教授的大力协助, 特此表示感谢。

参考文献

- [1] Cao J, Lam K C, Dawson R W, et al. The effect of pH, ion strength and reactant content on the complexation of Cu^{2+} by various natural organic ligands from water and soil in Hong Kong. *Chemosphere*, 2004, 54:507-514

- [2] Wang Y, Tang X W, Chen Y M, et al. Adsorption behavior and mechanism of Cd(II) on loess soil from China. *Journal of Hazardous Material*, 2009, 172:30-37
- [3] Zhu B, Alva A K. Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. *Soil Science*, 1993, 155: 61-66
- [4] 杨少海, 陈勇, 刘辉, 等. 离子强度对铁质砖红壤铜离子连续解吸的影响. *土壤学报*, 2014, 51(6):1290-1297
Yang S H, Chen Y, Liu H, et al. Effect of ion-strength on successive desorption of copper ions in Hyper-Rhodic Ferralsol (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(6): 1290-1297
- [5] Jiang J, Wang Y, Xu R K, et al. Adsorption of chromate on variable charge soils as influenced by ionic strength. *Environmental. Earth Science*, 2012, 66:1155-1162
- [6] Paripurnanda L, Saravannamuthu V, Jaya K. Cadmium sorption and desorption in soils: A review. *Environmental Science & Technology*. 2012, 42: 489-533
- [7] Boden J W, Nagarajah S, Barrow N J, et al. Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable charge mineral surface. *Australian Journal of Soil Research*, 1980, 18: 49-60
- [8] Moreno A M, Quintana J R, Pérez L, et al. Factors influence lead sorption-desorption at variable added metal concentrations in Rhodoxeralfs. *Chemosphere*, 2006, 64: 758-763
- [9] Schramel O, Michalke B, Kettrup A. Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures. *Science of the Total Environmental*, 2000, 263: 11-22
- [10] Ma L, Xu R K, Jiang J. Adsorption and desorption of Cu(II) and Pb(II) in paddy soils cultivated for various years in the subtropical China. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22: 689-695
- [11] 季国亮, 李洪燕. 阳离子的电性吸附//于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996
Ji G L, Li H Y, Electrostatic adsorption of cations//Yu T R, Ji G L, Ding C P, et al. *Electrochemistry of variable charge soils (In Chinese)*. Beijing: Science Press, 1996
- [12] 邹献中, 张超兰, 宁建凤, 等. 不同浓度铜离子土壤的吸附-解吸行为——兼论弱专性吸附态的存在. *土壤学报*, 2012, 49(5):892-900
Zou X Z, Zhang C L, Ning J F, et al. Behaviors of copper ions different in concentration in sorption-desorption by soils—And existence of weak-specific-adsorption state (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(5): 892-900
- [13] 邹献中, 赵安珍, 季国亮. 可变电荷土壤吸附铜离子时氢离子的释放. *土壤学报*, 2002, 39(3):308-317
Zou X Z, Zhao A Z, Ji G L. Release of hydrogen ions during adsorption of copper ions by variable charge soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(3): 308-317
- [14] 邹献中, 张超兰, 魏岚, 等. 不同浓度铜离子土壤的吸附-解吸行为. *土壤学报*, 2011, 48(5):964-970
Zou X Z, Zhang C L, Wei L, et al. Effect of electrolyte concentration on release of hydrogen ions from soils adsorbing copper ions (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(5): 964-970
- [15] 罗文贱, 张政勤, 陈勇, 等. 连续解吸中离子强度对可变电荷土壤和高岭石体系 pH 的影响. *土壤学报*, 2016, 53(1):146-154
Luo W J, Zhang Z Q, Chen Y, et al. The effect of ionic-strength change on the system pH of variable charge soils and kaolinite during successive desorption (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2016, 53(1):146-154
- [16] Fischer L, Brummer G W, Barrow N J. Observations and modelling of the reactions of 10 metals with goethite: Adsorption and diffusion processes. *European Journal of Soil Science*, 2007, 58: 1304-1315
- [17] 于天仁, 孙含元, 张宏. 阳离子专性吸附//于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996
Yu T R, Sun H Y, Zhang H, Specific adsorption of cations//Yu T R, Ji G L, Ding C P, et al. *Electrochemistry of variable charge soils (In Chinese)*. Beijing: Science Press, 1996

- [18] 邹献中, 徐建民, 赵安珍, 等. 可变电荷土壤中铜离子的解吸. 土壤学报, 2004, 41(1):68-73
Zou X Z, Xu J M, Zhao A Z, et al. Desorption of copper ions adsorbed by variable charge soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2004, 41(1): 68-73
- [19] Barrow N J. The four laws of soil chemistry: the Leeper lecture 1998. Australian Journal of Soil Research, 1999, 37(5):787-830

Effect of Ion-strength on Desorption of Copper Ions Adsorbed on Surface of Variable Charge: Kaolinite

ZOU Xianzhong¹ CHEN Yong¹ XIE Zhuowen² AI Shaoying^{1†}

(1 Institute of Agricultural Resources and Environment, Guangdong Academy of Agricultural Sciences; Key Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizer in South Region, Ministry of Agriculture; Guangdong Key Laboratory of Nutrient Cycling and Farmland Conservation, Guangzhou 510640, China)

(2 Agricultural Technology Service Promotion Center of Gaoming District, Foshan City, Foshan, Guangdong 528500, China)

Abstract 【Objective】To investigate effect of ionic strength on desorption of Cu(II) pre-adsorbed on the surface of a variable charge, kaolinite was put into in de-ionized water or 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ solution to adsorbed copper ions first and then into NaNO₃ solution varying in concentration from low to high for sequential desorption. 【Method】In this study, kaolinite was pretreated with electro dialysis and then underwent a series of adsorption and desorption tests with varying pH to explore characteristics of copper ions (Cu(II)) desorption from the clay mineral. 【Result】Similar to the findings of previous studies, the fraction of Cu(II) adsorbed by kaolinite increased rapidly from 0.05 to nearly 1 in solutions with pH varying within the set range (pH 3.0~6.3). Regardless of concentrations of the electrolyte used, all the adsorption fraction curves could be fitted with Fischer equation with the degree of fitting being over 0.999. Also noteworthy, when Cu(II) adsorption was carried out separately in de-ionized water and in 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ solution, the same in pH, the fraction of Cu(II) adsorbed was always higher in de-ionized water than in 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ solution, which was attributed to the effect of the electrolyte of high concentration in the solution inhibiting Cu(II) adsorption. Results of this experiment demonstrate that firstly, the adsorbed copper ions can be desorbed in de-ionized water, and the fraction of desorbed Cu ion declines with the desorption going on round by round in de-ionized waters the same in pH; secondly, in most cases, when the fraction of desorbed Cu ions approaches near zero, the equilibrium solutions are basically the same in pH (about pH 5.0); this phenomenon is understandable when the fraction of re-adsorbed Cu ions is taken into account; and the last, after the first round of desorption in de-ionized water, the phenomenon of re-adsorption will begin to appear only when the pH in the solution gets higher than a certain pH value, which means that copper ions is adsorbed rather than desorbed when the equilibrium solution goes above a certain value in pH. Results of the experiment to desorb Cu(II) that was pre-adsorbed either in de-ionized water or 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ solution with de-ionized water for three rounds and then with NaNO₃ solutions varying in concentration from low to high demonstrate that firstly, Cu(II) that could not obviously be desorbed by de-ionized water could be desorbed by NaNO₃ solution, and with rising pH, the pH-desorption fraction exhibited a curve of ascending first and descending, which has nothing to do with concentration of the solution and rounds of the desorption; secondly, the fraction of desorption did not vary much in 0.01 mol L⁻¹ NaNO₃ or in 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃, which is fully understandable when the fraction of re-adsorbed in de-ionized water is taken into account;

and the last, regardless of the concentration of NaNO_3 , the rising trend of the fraction of adsorption had a relatively gentle start. In most cases the desorption fraction curve had an apparent turning point where the desorption fraction abruptly turned upwards, regardless of concentration of NaNO_3 and rounds of the desorption. Although the pH of the desorption equilibrium solution at the turning point of the desorption fraction curve was not consistent, while the $\text{pH}(\text{pH}_{\text{ch}})$ of the adsorption equilibrium solution at the turning points of the adsorption fraction curve was quite consistent, being around pH 3.6, which means that with the system rising in pH, a similar desorption trend was observed around the turning point of the pH-adsorption curve in the desorption tests, i.e. Cu ion desorption begins with rise and then fall regardless of adsorption condition. The findings also demonstrate that $\text{pH}(\text{pH}_{\text{ch}})$ at the turning point of the desorption curve is related to the zero point of zero salt effect (PZSE) of kaolinite. **【Conclusion】** All the above described can be attributed to changes in potential of the variable-charge surface caused by ion strength as well as hydrolysis of the edges of the kaolinite induced by increasing pH.

Key words Variable charge surface; Copper ions; Surface potential; Re-adsorption; Characteristic pH; Desorption peak

(责任编辑: 卢萍)