

黄河表层沉积物对 Hg^{2+} 的吸附研究

何江¹, 郑乐平², 李朝生¹, 王新伟¹, 曾世文²

(1. 内蒙古大学生态与环境科学系, 内蒙古 呼和浩特 010021; 2. 上海大学环境工程与科学系, 上海 200072)

摘要:通过大量的实验工作,较为全面的探讨了黄河表层沉积物对重金属 Hg^{2+} 的吸附、解吸特性,提出了黄河表层沉积物对 Hg^{2+} 的吸附等温线。另外,还探讨了 pH、泥沙浓度、温度、矿化度对 Hg^{2+} 吸附等温线的影响。

关键词: Hg^{2+} ; 吸附等温线; 黄河表层沉积物

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 1000-0267(2002)02-

Adsorption of Surface Sediment in the Yellow River on Hg^{2+}

HE Jiang¹, ZHENG Le-ping², LI Chao-sheng¹, WANG Xin-wei¹, ZENG Shi-wen²

(1. Department of Ecology and Environment Sciences, Inner Mongolia University, Huhhot 010021, P. R. China; 2. Department of Environment Engineering and Sciences, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China)

Abstract: In this paper, the adsorption and desorption characteristics of surface sediments in the Yellow River on Hg^{2+} were measured by a mount of experiments, a kind of the adsorption isotherm of the sediment on Hg^{2+} , Furthermore, the effects of pH, temperature, sediment concentration and total salts contents on the adsorption isotherms of Hg^{2+} were evaluated.

Keywords: Hg^{2+} ; the adsorption isotherm; surface sediment in the Yellow River

重金属在泥沙颗粒上的吸附和共沉淀是左右重金属在水体中运动的关键环节。申献辰等(1997)研究表明,重金属在水体中迁移的机制是溶解(络合)和泥沙的表面吸附。自 20 世纪 80 年代以来,国内外学者对重金属在泥沙颗粒上的吸附、解吸研究都很活跃,且取得了不少成果^[1,2,4,5,10-12]。黄河是世界著名的多泥沙河流,有关黄河颗粒物对重金属 Cu、Pb、Cd 等的吸附研究已经开展了很多^[6-9]。汞是近几年来对黄河包头段水体形成较重污染的重金属之一,就黄河包头段表层沉积物对 Hg^{2+} 的吸附特征进行有益的探讨,有助于为黄河水质模型的建立和局部污染区域的治理提供依据;且有关黄河表层沉积物对 Hg^{2+} 的吸附研究迄今尚未见报道。

1 实验

实验所用泥沙为黄河包头段干流的表层沉积物(0—2 cm),表层沉积物离心出孔隙水后低温

($<60\text{ }^{\circ}\text{C}$)烘干,然后筛取粒径 $<63\text{ }\mu\text{m}$ 的表层沉积物备用。 Hg^{2+} 储备液用分析纯 HgCl_2 配制而成,其余试剂为分析纯,水为去离子水。实验所用的玻璃器皿均在 14% 的硝酸中浸泡 24 h 以上。

1.1 表层沉积物对 Hg^{2+} 的吸附等温线

准确称取 0.1000 g 黄河表层沉积物放于 250 mL 三角瓶中,共 12 瓶。分别向三角瓶中加入不同浓度的 Hg^{2+} 溶液(用 NaOH 调节 pH 至 6.90 ± 0.02 , $15\text{ }^{\circ}\text{C}$) 20 mL,使其浓度范围均匀分布在 0— $2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。然后把三角瓶放于水浴恒温振荡器中,在 $(25 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下连续振荡 3 h,调节振荡频率,使底泥处于悬浮状态。取悬浊液经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,滤液定容到 25 mL,冷原子吸收测定溶液中汞的含量,实验重复多次。根据实验数据绘制等温线。各环境因子下 Hg^{2+} 的吸附等温线实验方法与此方法相同。

1.2 Hg^{2+} 的解吸曲线

将上述吸附 Hg^{2+} 后的沉积物和 100 mL 去离子水加入到 250 mL 三角瓶中,加盖,在 $(25 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下连续振荡,调节振荡频率,使底泥处于均匀悬浮状态,每小时用移液管吸取悬浊液 10 mL,连续取样 9 次,每次吸取的悬浊液立刻经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,滤液定容到 25 mL,测定溶液中汞的含量,实验重复多次。根据实

收稿日期: 2001-04-28

基金项目: 教育部高等院校骨干教师项目基金; 内蒙古自然科学基金; 内蒙古教育厅重点项目基金和内蒙古“321 人才工程”基金资助

作者简介: 何江(1958—),男,博士,教授,主要从事环境地球化学的教学与科研工作。

验数据绘制解吸曲线。

1.3 仪器

F732-S 双光束型数字显示测汞仪(上海), SHA-C 水浴恒温震荡器(江苏) WMZK-01 温度指示控制仪(上海), pH S-2C 型酸度计(上海), TG328B 半自动电光分析天平(上海)。

2 结果与讨论

2.1 黄河表层沉积物对 Hg^{2+} 的吸附等温线

图 1 是泥沙含量为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的沉积物对 Hg^{2+} 的吸附等温线。根据实验数据,对 N (吸附量)与 $\ln C$ (C 为平衡浓度)作图得一直线,直线的回归系数为 0.983,根据直线回归方程得 Hg^{2+} 吸附等温式为:

$$N = 0.0826 \ln C - 0.2718$$

拟合后的方程同彭安等^[1]对蓟运河底泥对甲基汞的吸附拟合方程类似,也应属于 Langmuir 型。方程在平衡浓度较高时计算出的吸附量与实验值的拟合程度较好,而平衡浓度低时,拟合较差。可能原因除低浓度的实验误差较大外,还与 Langmuir 型吸附等温式不太适合描述不均匀吸附剂的吸附作用^[2]有关。

图 1 Hg^{2+} 吸附等温线

Figure 1 The adsorption isotherm of Hg^{2+}

2.2 不同环境因子对 Hg^{2+} 吸附等温线的影响

2.2.1 pH 值对 Hg^{2+} 吸附等温线的影响

图 2 为泥沙浓度、初始浓度一定条件下,pH 对黄河表层沉积物吸附 Hg^{2+} 的影响。从图 2 及表 1 可以看出,总体上,在 2—12 的 pH 范围内,黄河表层沉积物对 Hg^{2+} 的吸附量影响不显著,其变异系数均小于 6%。这与 Rust 和 Ramamoorthy^[3]研究奥泰瓦河沉积物对 Hg^{2+} 吸附的结果一致,也同彭安等^[1]研究蓟运河底泥对甲基汞的吸附结果一致。导致这一情况的原因,可能是因为黄河包头段沉积物以黄土成分为主,所以在吸附质与吸附剂混合后,悬浮液就成为重碳酸盐缓冲体系,加之体系中其它有机和无机配体的综合作用,就出现了 pH 对 Hg^{2+} 的吸附等温线影响不显著

这一结果。同样可知,泥沙含量越低, Hg^{2+} 的初始浓度越高,黄河沉积物对 Hg^{2+} 的交换吸附越大;而且泥沙含量小时吸附量的波动要比泥沙含量大时明显,这也就是说,泥沙含量小时,体系中的缓冲能力较低,因而,波动较明显。其确切原因尚待进一步研究。

图 2 pH 对 Hg^{2+} 吸附等温线的影响

Figure 2 The effect of pH on the adsorption isotherm of Hg^{2+}

2.2.2 泥沙浓度对 Hg^{2+} 吸附等温线的影响

图 3 为不同泥沙浓度对 Hg^{2+} 吸附的实测数值曲线,可以看到,随着泥沙浓度的增高,黄河沉积物对 Hg^{2+} 的吸附量呈减小的趋势(图 2 也可证明)。产生这一现象的原因有二:首先,由于黄河底泥对 Hg^{2+} 的交换吸附服从质量作用定律,且是可逆过程,随泥沙浓度的增高,吸附到泥沙表面的 Hg^{2+} 总量也就越多,同时,被代换到溶液中的其它离子总量也增加,不断增加的其它离子与剩余的 Hg^{2+} 竞争吸附增强,使黄河底泥对 Hg^{2+} 吸附能力相对降低,即泥沙浓度增加后,饱和和吸附量降低是由于平衡液中 Hg^{2+} 浓度增高所致^[6]。其次,从表 2 的吸附百分数可知,随着泥沙浓度的增加,泥沙对 Hg^{2+} 的净吸附量增加是显然的,但净吸附量与泥沙浓度增加的倍数不同,从而使单位重量泥沙吸附量呈减小的趋势。

2.2.3 温度对 Hg^{2+} 吸附等温线的影响

图 4 为不同温度下黄河表层沉积物对 Hg^{2+} 的吸

图 3 泥沙浓度对 Hg^{2+} 吸附等温线的影响

Figure 3 The effect of the sediment concentration on adsorption isotherm of Hg^{2+}

表 2 泥沙浓度对 Hg^{2+} 吸附百分数的影响Table 2 The effect of the silt concentration on adsorption percentage of Hg^{2+}

初始浓度 ¹ /mg · L ⁻¹	吸附百分数 ¹ /%	初始浓度 ² /mg · L ⁻¹	吸附百分数 ² /%
0.05	49.8	0.01	63.1
0.1	58.9	0.05	76.3
0.2	68.8	0.1	81.5
0.3	75.9	0.3	90.1
0.5	80.5	0.5	86.8
0.8	81.9	0.6	88.0
1	81.5	0.8	85.8
1.2	75.7	1	82.8
1.5	72.4	1.5	74.0

注:1 泥沙浓度为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 2 泥沙浓度为 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图 4 温度对 Hg^{2+} 吸附等温线的影响Figure 4 The effect of the temperature on adsorption isotherm of Hg^{2+}

附等温线。可以看出, 随温度的升高, 黄河底泥对 Hg^{2+} 的吸附量减小, 这可能是由于颗粒物对重金属的吸附为放热反应, 温度升高不利于吸附反应的进行所致。

2.2.4 矿化度对 Hg^{2+} 吸附等温线的影响

分别用去离子水和经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤的黄河水配制泥沙溶液, 对 Hg^{2+} 进行吸附, Hg^{2+} 的吸附等温线见图 5。可以看出, 与去离子水溶液相比, 高矿化度的黄河水中, 泥沙对 Hg^{2+} 吸附量较高。这一结果与渭河泥沙研究的结果^[6]相反。原因可能是, 黄河水为重碳酸盐缓冲体系, 体系中可能存在大量的 OH^- 。根据 Hg 的 $\text{pH}-\text{pM}$ 图, pH 达到 6.0 时便开始形成 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ^[15]; 有些学者认为在中等氧化环境中, 当 Hg^{2+} 的浓度足够高时, $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 可能是一个不可溶的形态^[3], 且 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 在室温下可能变为 HgO 沉淀。故在 Hg^{2+} 浓度相对较高的情况下, 黄河水中 Hg^{2+} 的吸附共沉淀作用导致 Hg^{2+} 的吸附量高于低矿化度的溶液。

2.3 黄河表层沉积物对 Hg^{2+} 的解吸

本文所做的 Hg^{2+} 的解吸曲线旨在探讨黄河表层沉积物对 Hg^{2+} 的吸附量与解吸量的关系, 解吸曲线如图 6 所示。由我们的大量实验结果计算得出黄河包头

图 5 矿化度对 Hg^{2+} 吸附等温线的影响Figure 5 The effect of the degree of mineralization on adsorption isotherm of Hg^{2+}

段 Hg^{2+} 的解吸量是吸附量的 3%—5%, 而 Rogers 等^[3]发现无机汞的吸附速率是解吸速率的 10^3 和 10^5 倍。由此可见, 在自然条件下, 沉积物本身所吸附的 Hg^{2+} 量远远小于实验中沉积物所吸附的 Hg^{2+} 量, 故可以说在黄河包头段沉积物中 Hg^{2+} 的解吸量是微乎其微的。

图 6 Hg^{2+} 的解吸曲线Figure 6 The desorption curve of Hg^{2+}

3 结论

本文提出了黄河包头段表层沉积物对 Hg^{2+} 的等温吸附式, 但由于沉积物表面的不均匀性, 所以在不同平衡浓度下由吸附式计算出的吸附量同实验值的符合程度不同; pH 对 Hg^{2+} 的吸附等温线影响不明显; 温度的升高使得表层沉积物对 Hg^{2+} 的吸附量减小; 矿化度的升高使表层沉积物对 Hg^{2+} 的吸附量增大; 由 Hg^{2+} 的解吸曲线可知, 在自然条件下, 黄河包头段沉积物中 Hg^{2+} 的解吸量是可以被忽略的。

参考文献:

- [1] 陈静生, 周家义. 中国水环境重金属研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [2] Marc A Anderson and Alan J Rubin. 刘莲生, 等译. 水溶液吸附化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [3] 柴之芳, 祝汉民. 微量元素化学概论[M]. 北京: 原子能出版社, 1994.

- [4] Filius, Angelika et al. Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: isotherms and simulated leaching[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 27: 12 - 18.
- [5] 杜青, 文湘华, 等. 天然水体沉积物对重金属离子的吸附特性[J]. 环境化学, 1996, 15(3): 199 - 206.
- [6] 周孝德. 渭河泥沙对重金属污染物吸附的实验研究[J]. 水利学报, 1993, (7): 45 - 49.
- [7] 杨宏伟, 刘颖, 等. 黄河水中氨基酸对铅(II)与悬浮粒子相互作用的影响[J]. 环境科学与技术, 2000, (2): 18 - 23.
- [8] 杨宏伟, 郭博书, 等. 黄河水中铅(II)与悬浮粒子相互作用的研究[J]. 环境科学研究, 2001, 14(1): 27 - 30.
- [9] Li Gai - zhi, Guo Bo - shu, et al. Study on the isotherms of the interaction between suspended particles and Cu(II) in the HuangHe River [J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2000, 18(2): 178 - 182.
- [10] 王晓蓉, 章惠珠, 等. 金沙江颗粒物对重金属的吸附[J]. 环境化学, 1983, 2(1): 23 - 32.
- [11] 张增强, 张一平, 等. 镉在土壤中吸持的动力学特征研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(3): 370 - 375.
- [12] 黄延林. 水体沉积物中重金属释放动力学及试验研究[J]. 环境科学学报, 1995, 15(4): 440 - 446.
- [13] 申献辰, 冯惠华, 等. 重金属在黄河中游输送和迁移的水质模拟研究[J]. 水利学报, 1997, (11): 49 - 55.
- [14] 汤鸿霄. 试论重金属的水环境容量[J]. 中国环境科学, 1985, 5(5): 38 ~ 43.
- [15] 陈静生. 环境地球化学[M]. 北京: 海洋出版社, 1990.