

草酸与 pH 对矿物吸附 Cd (II) 的影响及机制

张桂银^{1,2}, 董元彦², 李学垣², 李 瑛¹, 李洪军¹

(1. 河北农业大学资源与环境科学学院, 河北 保定 071001; 2. 华中农业大学资源与环境科学学院, 湖北 武汉 430071)

摘 要:用吸附平衡法研究草酸、pH 对针铁矿、三羟铝石、三水铝石、高岭石吸附 Cd²⁺ 的影响及机制。结果表明, 供试矿物对 Cd²⁺ 的吸附量为: 针铁矿> 高岭石≥三羟铝石> 三水铝石。草酸对 Cd²⁺ 吸附的影响呈峰形曲线变化, 低浓度的草酸(小于 1 或 1.25 mmol · L⁻¹) 促进矿物对 Cd²⁺ 的吸附; 高浓度的草酸(大于 1 或 1.25 mmol · L⁻¹) 抑制 Cd²⁺ 的吸附。不同 pH 下, 草酸浓度对 Cd²⁺ 吸附率的影响明显不一样, 体系 pH(pH < 6) 低时, 草酸可促进 Cd²⁺ 吸附, 这种促进作用随 pH 升高而减弱, 当 pH> 7 时, 草酸则抑制 Cd²⁺ 的吸附。这主要与吸附体系中矿物表面性质的改变、Cd²⁺ 的存在形态、草酸在固液相间的分配有关。

关键词:草酸;pH;矿物;镉离子吸附

中图分类号:S151.93 **文献标识码:**A **文章编号:**1672 – 2043(2004)03 – 0619 – 04

Effects of Oxalic Acid and pH Values on Sorption of Cadmium in Minerals

ZHANG Gui-yin^{1,2}, DONG Yuan-yan², LI Xue-yuan², LI Ying¹, LI Hong-jun¹

(1. Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China; 2. Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Effects of oxalic acid and pH on Cd²⁺ sorption on goethite, bayerite, gibbsite and kaolinite were conducted by a batch equilibrium technique. The results showed the sorption capacity of Cd²⁺ by testing minerals decreased in an order as: goethite> kaolinite≥bayerite> gibbsite. In the case of 10 mg · L⁻¹ of Cd²⁺ in equilibrium solution, the capacity of Cd²⁺ adsorbed on goethite was eight times more as that on gibbsite, and was 3 ~ 3.5 times on kaolinite and bayerite, respectively. The effects of oxalic acid on Cd²⁺ sorption were characterized by peak – like curve. Within a range of low concentrations of oxalic acid (<1 or 1.25 mmol · L⁻¹), sorption capacity of Cd²⁺ was enhanced with increasing concentration of oxalic acid; continuously increased oxalic acid concentration (> 1 or 1.25 mmol · L⁻¹) caused the decrease of Cd²⁺ sorption capacity. Effects of different concentrations of oxalic acid on Cd²⁺ sorption obviously varied with pH in the systems. When pH was lower (pH < 6), oxalic acid promoted sorption of Cd²⁺, whereas the degrees of this promotion weakened with pH rise. At the pH > 7, oxalic acid restrained sorption of Cd²⁺. The sorption of Cd²⁺ on minerals was closely relative to the concentration of introducing oxalic acid. When small amount of oxalic acid was introduced, all oxalic acid in solution was almost adsorbed by testing minerals, and a little of it remained. Then this caused that the complexing of oxalic acid with Cd²⁺, and competition between oxalic acid and Cd²⁺ on sites of mineral surfaces were declined. In addition, after minerals adsorbed oxalic acid, the increment of negative charge on mineral surfaces occurred, which benefit electrostatic sorption of Cd²⁺. If large amount of oxalic acid was added, oxalic acid remained much more in solution, and which was not beneficial to Cd²⁺ sorption. Effect of interaction of oxalic acid and pH on Cd²⁺ sorption was dependent on: changes of properties on mineral surfaces, speciation of heavy metal ions, complexing intensity between organic acids and heavy metals caused by variation of pH; sorption and fixation of organic acids on minerals; competition of organic acids in aquatic phase. The dynamic changes of Cd²⁺ sorption at different pH and oxalic acid concentration resulted from the comprehensive effects of several factors discussed above.

Keywords: oxalic acid; pH; minerals; cadmium sorption

收稿日期: 2003 – 10 – 29

基金项目: 河北省自然科学基金(399107); 国家自然科学基金(49871043)

作者简介: 张桂银(1963—), 女, 河北沧县人, 博士, 主要从事环境污染物质转化及其治理研究。E – mail: zhxy@mail.hebau.edu.cn

铁、铝氧化物是土壤中十分活跃的组分,它们对土壤中营养元素和重金属元素的形态、转化和有效性(或毒性)以及对生态环境和人类健康具有重要影响^[1~3]。 Cd^{2+} 是有毒的重金属元素之一, Cd^{2+} 吸附反应是发生在土壤中的重要化学过程,并受多种因素的影响,如土壤与矿物类型、体系 pH、有机无机配体、离子强度等^[4~9]。以往,有关 pH 对 Cd^{2+} 吸附的影响进行了广泛研究^[5~9],证实了 pH 对固相表面性质、 Cd^{2+} 存在形态及其界面反应特性的影响作用,并提出水解吸附机理。近几年来,有机酸对 Cd^{2+} 在土壤与矿物表面化学行为的影响进行了一些探讨^[4,9]。据报道,草酸和柠檬酸强烈抑制蒙脱石对 Cd^{2+} 的吸附,促进羟基铝-蒙脱石复合体对 Cd^{2+} 的吸附;草酸可增强羟基铝硅酸盐-蒙脱石复合体对 Cd^{2+} 的吸附,柠檬酸却减弱它对 Cd^{2+} 的吸附。Robert 等认为,对羟基苯甲酸和邻甲基苯甲酸的存在导致高岭石 Cd^{2+} 吸附量降低^[8]。随着根际化学的发展,根际环境 pH 变化与根系分泌物中可溶性有机酸的相互作用对土壤 Cd^{2+} 在食物链中的传递与循环倍受关注。为此,探讨有机酸、pH 及其交互作用对土壤与矿物吸附 Cd^{2+} 的影响及机制,将有助于揭示 Cd^{2+} 在土壤-植物系统中迁移、转化规律。

1 材料与方法

1.1 供试材料

(1) 针铁矿按 Atkinson 等 (1967)^[10] 的方法合成。

(2) 三羟铝石的合成:将 $0.18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液以 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度滴入到 $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中,并不断搅拌,直到 $\text{OH}:\text{Al}$ 为 3:1(悬液 pH 9.0)后,在室温下静置老化 30 d。

(3) 三水铝石的合成:将 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液缓慢滴入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AlCl_3 溶液中,不断搅拌,滴定终点的 $\text{OH}:\text{Al}$ 摩尔比为 3:1。在 60°C 下老化 1 d,然后转入 40°C 恒温箱中继续老化。

(4) 高岭石的提取:用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液洗涤高岭石,然后用去离子水洗去多余的 Na^+ ,超声波分散后,沉降法提取小于 $2 \mu\text{m}$ 的高岭石粘粒。

上述 4 种矿物分别用去离子水洗涤数次,悬液经电渗析后,在 50°C 下烘干,磨细,过 60 目筛备用。

1.2 方法

1.2.1 Cd^{2+} 的等温吸附

在一系列含有供试矿物的离心管中,分别加入

$0 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cd}^{2+} (\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}) + 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 的混合溶液(固:液 = 1:200),控制 pH 在 5.5 左右, $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 下振荡 4 h 后,离心,用火焰原子吸收分光光度法测定上清液 Cd^{2+} 浓度。

1.2.2 草酸对矿物吸附 Cd^{2+} 的影响

在一系列含有供试矿物的离心管中,加入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3 + 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ 混合溶液和 pH 约 5.5 的 $0 \sim 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸溶液各 5 mL(固:液 = 1:200),调节体系 pH 至 5.5。以下步骤同 1.2.1。

1.2.3 不同 pH 下,草酸对 Cd^{2+} 吸附的影响

在一系列含有供试矿物的离心管中,分别加入含 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cd}^{2+} + 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 的不同浓度草酸 ($0, 0.5, 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 混合溶液(固:液 = 1:200),用稀释的 KOH 和 HNO_3 调节 pH,使平衡后的上清液 pH 分布在 3.5~9 之间。以下步骤同 1.2.2。

2 结果与分析

2.1 Cd^{2+} 的等温吸附

随 Cd^{2+} 平衡浓度的提高针铁矿对 Cd^{2+} 的吸附量迅速增加,三羟铝石、三水铝石和高岭石对 Cd^{2+} 的吸附量增加缓慢。当 Cd^{2+} 平衡浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,矿物对 Cd^{2+} 的吸附量为:针铁矿 > 高岭石 $\geq$ 三羟铝石 > 三水铝石,针铁矿 Cd^{2+} 吸附量约是三水铝石的 8 倍,是高岭石和三羟铝石的 3~3.5 倍,见图 1。

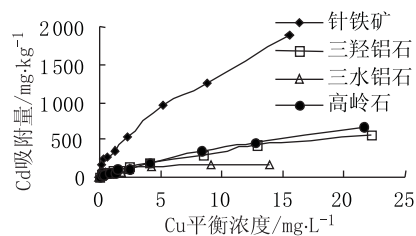


图 1 矿物对 Cd 的等温吸附

Figure 1 Sorption isotherm of Cd on minerals

2.2 草酸对矿物吸附 Cd^{2+} 的影响

在草酸浓度较低的范围内 (<1 或 $1.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),供试矿物 Cd^{2+} 吸附量随加入草酸浓度的提高而增加,继续提高草酸浓度, Cd^{2+} 吸附量均降低。可见,草酸浓度与矿物 Cd^{2+} 吸附量之间存在峰形曲线关系,见图 2。

2.3 不同 pH 下草酸对 Cd^{2+} 吸附的影响

由不同 pH 下,草酸浓度 ($0, 0.5, 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 对 4 种矿物 Cd^{2+} 吸附率的影响可看出,矿物 Cd^{2+} 吸附率随体系上清液 pH 的升高而增加。但不同 pH 范围内和不同草酸浓度处理下, Cd^{2+} 吸附率的变化幅度不

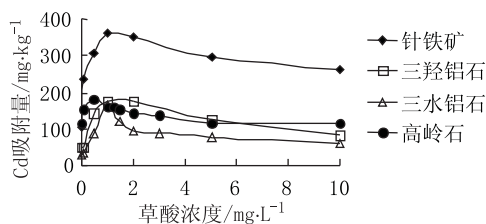


图 2 草酸对矿物吸附 Cd 的影响

Figure 2 Effect of oxalate on Cd adsorbed by minerals

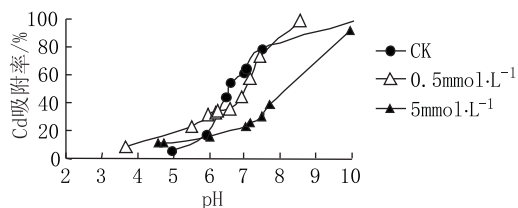


图 6 草酸存在时高岭石 Cd 吸附率—pH 曲线

Figure 6 Relation between percentage of Cd adsorbed on kaolinite and pH

一样。

pH < 6 时,高浓度草酸下的针铁矿、三羟铝石、三水铝石对 Cd^{2+} 的吸附率比无草酸和低浓度草酸处理下的高; pH 为 6 ~ 7 时,上述 3 种矿物在高浓度草酸下的 Cd^{2+} 吸附率比低浓度草酸下的低; pH > 7 时,草酸处理下的 Cd^{2+} 吸附率均比对照的低。

不同 pH 下,高岭石对 Cd^{2+} 吸附率的影响与铁、铝氧化物稍有不同,当 pH < 6 时,草酸存在时的 Cd^{2+} 吸附率比对照高;当 pH > 6 时,高岭石对 Cd^{2+} 吸附率的大小顺序为:对照 > 低浓度草酸处理 > 高浓度草酸处理,见图 3 ~ 图 6。

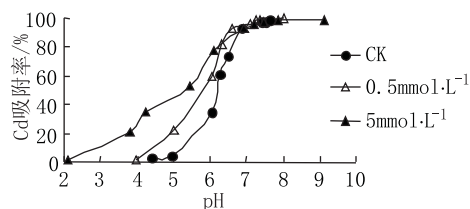


图 3 草酸存在时针铁矿 Cd 吸附率—pH 曲线

Figure 3 Relation between percentage of Cd adsorbed on goethite and pH

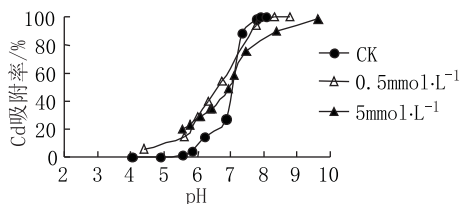


图 4 草酸存在时三羟铝石 Cd 吸附率—pH 曲线

Figure 4 Relation between Percentage of Cd adsorbed on bayerite and pH

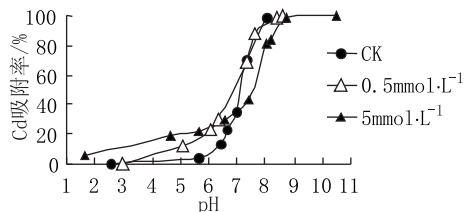


图 5 草酸存在时三水铝石 Cd 吸附率—pH 曲线

Figure 5 Relation between percentage of Cd adsorbed on gibbsite and pH

以上结果表明,低 pH 条件下,草酸能促进矿物对 Cd^{2+} 的吸附,这种促进作用随 pH 升高而逐渐减弱,升高到一定 pH 后,则转变为抑制作用。

3 讨论

在体系 pH 基本不变的条件下,不同浓度草酸对供试矿物吸附 Cd^{2+} 的影响均呈峰形曲线变化。其原因是:草酸加入量低时,草酸几乎全被矿物固定,溶液中残留量小,与 Cd^{2+} 的配合作用及对矿物表面吸附点位的竞争能力较弱;况且,矿物吸附草酸后,表面负电荷量增加,利于 Cd^{2+} 的静电吸附。草酸加入量高时,液相中残留量大,不利于 Cd^{2+} 的吸附。

不同 pH 与草酸的交互作用对矿物吸附 Cd^{2+} 的影响主要与以下几个因素有关:(1)pH 变化引起矿物表面性质、重金属离子存在形态和有机酸与重金属离子配合强度的改变;(2)有机酸在矿物表面的吸附与固定;(3)液相中有机酸的竞争作用。不同 pH 下,草酸对 Cd^{2+} 吸附率影响的动态变化是上述几种因素共同作用的结果。低 pH 时,矿物可吸附较多的有机酸^[11],使矿物表面的负电荷量增加,促进 Cd^{2+} 的静电吸附。因此,在这种条件下,矿物由于固定有机酸产生的负电荷成为影响 Cd^{2+} 吸附的主要因素。随着 pH 升高, Cd^{2+} 水解作用逐渐增强,生成的水解性离子,如 CdOH^+ 更易被矿物吸附^[9, 12]。又有资料表明,矿物对有机酸的吸附量随 pH 升高而降低^[11],液相中的残留有机酸量增多,加之有机酸在高 pH 下易解离,利于有机酸阴离子与 Cd^{2+} 的配合反应,导致对矿物吸附 Cd^{2+} 的抑制作用。

4 结语

(1) 供试矿物对 Cd^{2+} 吸附量大小为:针铁矿 > 高岭石 ≥ 三羟铝石 > 三水铝石。

(2) 草酸对 Cd^{2+} 吸附的影响呈峰形曲线变化。低浓度的草酸促进 Cd^{2+} 的吸附,高浓度的草酸抑制

Cd²⁺ 的吸附。

(3) 针铁矿、三羟铝石、三水铝石、高岭石对 Cd²⁺ 的吸附率随 pH 升高而迅速增加。

(4) 不同 pH 和草酸浓度条件下, 影响 Cd²⁺ 吸附的主要因素和主导机制不一样。体系 pH 低时, 以草酸促进 Cd²⁺ 的吸附为主; 随着体系 pH 的增加, 草酸对 Cd²⁺ 吸附的促进作用逐渐减弱, 以至当 pH> 7 时抑制矿物对 Cd²⁺ 的吸附。

参考文献:

[1] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量[A]. 北京: 科学出版社, 2002.

[2] 周东美, 郑春荣, 陈怀满. 镉与柠檬酸、EDTA 在几种典型土壤中交互作用的研究[J]. 土壤学报, 2002, 39(1): 30 – 35.

[3] 张敬锁, 李花粉, 衣纯真. 有机酸对活化土壤中镉和小麦吸收镉的影响[J]. 土壤学报, 1999, 36(1): 61 – 66.

[4] Satoru Taniguchi, Naoto Yamagata, and Katsutoshi Sakurai. Cadmium adsorption on hydroxyaluminosilicate – montmorillonite complex as influenced by oxalate and citrate[J]. *Soil Sci Plant Nutr*, 2000, 46(2): 315 – 324.

[5] Borrow N J and Whelan B R. Comparing the effects of pH on the sorption of metals by soil and by goethite, and on uptake by plants[J]. *European Journal of Soil Science*, 1998, 49, 683 – 692.

[6] Saha U K. Taniguchi S, Sakurai K. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminum – and hydroxyaluminosilicate – montmorillonite complexes[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2002, 66: 117 – 128.

[7] Naidu R, Bolan, N S, et al, Ionic strength and pH effects on surface charge and Cd sorption characteristics of soils[J]. *J Soil Sci*, 1994, 45: 419 – 429.

[8] Robert W P, Robert M P, et al, Effect of pH, solid/solution ratio, ionic strength, and organic acids on Pb and Cd sorption on kaolinite[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 57 – 58: 423 – 430.

[9] Zachara J M, Simth S C, et al. Cadmium sorption on specimen and soil smectites in sodium and calcium electrolytes[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1993, 57: 1491 – 1501.

[10] Atkinson R J, Posner A M, Quirk J P. Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide electrolyte interface[J]. *J Phys*, 1967.

[11] Parfitt R L, Farmer V C, Russell J D. Adsorption on hydrous oxides. I. Oxalate and benzoate on goethite[J]. *J Soil Sci*, 1977, 28: 29 – 39.

[12] Forbes E A, The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite[J]. *J Soil Sci*, 1976, 7: 154 – 166.