

微量 As(Ⅲ)在粘土矿物上的吸附模拟实验研究

翟 辉¹, 孙红霞², 李义连^{3a}, 韩鸿印^{3b}, 张斌辉¹

(1.中国地质调查局成都地质调查中心, 四川 成都 610081; 2.焦作师范高等专科学校地理系, 河南 焦作 454100; 3.中国地质大学(武汉)a.环境学院;b.生物地质与环境地质教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要:在 20 ℃充氮条件下,模拟无氧的中性水环境,研究了高岭石和蒙脱石两种粘土矿物对微量(≤200 μg·L⁻¹)三价砷的吸附动力学和等温吸附特征。结果表明,高岭石对 As(Ⅲ)的吸附量大于蒙脱石,反应 24 h 后达到平衡,吸附动力学模型可用 Freundlich 方程描述,热力学行为遵循 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线,As(Ⅲ)在粘土矿物上的吸附机理可能是亚砷酸与粘土矿物的>AlOH 羟基位发生表面络合反应的化学专性吸附,高岭石的吸附速率、吸附能和最大吸附量均大于蒙脱石。

关键词:三价砷;反应动力学;吸附;高岭石;蒙脱石

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)06-2246-05

The Study for Sorption of Trace Arsenite on Clay Minerals

ZHAI Hui¹, SUN Hong-xia², LI Yi-lian^{3a}, HAN Hong-yin^{3b}, ZHANG Bin-hui¹

(1.Chengdu Institute of Geology and Mineral Resource, Chengdu 610081, China; 2. Geography department of Jiaozuo Teachers College, Jiaozuo 454100, China; 3a. School of Environmental Studies; 3b. Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The main objectives of studies were to investigate the characteristics of thermodynamics and kinetics of trace arsenite (≤200 μg·L⁻¹) adsorbed on two typical clay minerals(kaolinite and montmorillonite)respectively in a condition of 20 ℃ and pH=7, modeling anaerobic environment of groundwater with nitrogen-filled continually to avoid oxidation of trivalence arsenic. The adsorbed arsenite analysis was conducted using atomic fluorescence spectrometry (AFS). The results of experiment showed adsorption capacities of kaolinite toward arsenite were higher than montmorillonite, which suggested the exposed hydroxyl groups at particle edges of both clay minerals have a major role in the adsorption of arsenic, the sorption equilibrium reached after reacting 24 hours and Freundlich kinetics equations had a better simulation ($R^2>0.98$) than Elovich kinetics equation that indicated the reactions were typical nonlinear surface adsorption with limited adsorption sites. The isothermal experiment showed both Langmuir and Freundlich isothermal equations can describe the thermodynamic behaviors of adsorption very well($R^2>0.99$), which indicated adsorption of arsenite on clay minerals is mainly chemical specialized adsorption in single molecule layer as complexation reactions of arsenite combined with>AlOH bands of clay minerals, provided with slow adsorption rate and invariable adsorbability independent of cover degree, and all of the rate, energy, capacities of adsorption and adsorbability of arsenite on kaolinite were greater than that on montmorillonite.

Keywords: trivalence arsenic; reaction kinetics; adsorption; kaolinite; montmorillonite

目前许多国家和地区存在地下水^[1](包括土壤包气带)中砷污染问题,世界范围内超过 1.5 亿人正使用砷浓度超过 50 μg·L⁻¹ 的饮用水^[1](1999 年世界卫生组织将饮用水中砷的安全阈值降低为 10 μg·L⁻¹)。

水体中砷的形态主要是无机砷酸盐[As(V)]和亚砷酸盐[As(Ⅲ)]^[2],其中 As(Ⅲ)的毒性最大,比 As(V)大 60 倍以上^[3]。在还原环境下(溶解氧浓度小于 0.1 mg·L⁻¹),As(Ⅲ)是砷的主要形态,中国绝大多数的砷地方病区的水文地球化学背景是富含 As(Ⅲ)的还原环境,在台湾嘉南、新疆奎屯、内蒙古河套及山西大同等砷中毒的重症病区,As(Ⅲ)/ΣAs 均在 0.7 以上^[4]。因此,对砷的环境效应进行评价时,应该非常重视三价砷在水体和土壤中的迁移转化规律,尤其是在典型土

收稿日期:2008-02-22

基金项目:国家自然科学基金(40472122);中国地质调查局项目(水[2008]03-03-14)

作者简介:翟 辉(1981—),男,硕士,研究方向为环境地质。
E-mail:huicug@126.com

壤矿物上的吸附解吸规律^[5],这是决定 As (Ⅲ)运移能力并对环境产生影响的重要过程。

土壤中粘土矿物的含量对砷的吸附有较大影响^[6],粘土矿物都是由二维排列的硅氧四面体晶片层和铝氧八面体晶片层组成,按两种晶片的配合比例可分为 1:1 型和 2:1 型两大类,高岭石为 1:1 型的代表,蒙脱石属 2:1 型^[7]。因此本研究选择高岭石和蒙脱石这两种代表性粘土矿物作为吸附介质,模拟无氧的水环境条件下,两者对 As(Ⅲ)的对比吸附实验。

1 材料与方法

1.1 实验材料

As (Ⅲ)溶液由优级纯 As₂O₃ 配制,原液浓度 1 000 mg·L⁻¹ (Alfa Aesar 等离子体标准溶液,含 5% HNO₃),之后逐级稀释;硫脲[(NH₂)₂CS]、抗坏血酸(C₆H₈O₆)、硼氢化钾(KBH₄)、氢氧化钾、盐酸均为分析纯,水为去离子水。

蒙脱石取自辽宁,高岭石取自山西浑源,pH=1 硝酸搅拌洗涤后去离子水清洗直到 pH 值为中性,过滤后 60 ℃干燥,再于 100 ℃下烘干 2 h,研磨过 300 目筛(48 μm)。化学成分分析表征显示:该蒙脱石为钙基蒙脱石,结构八面体层主要由 Al³⁺、Fe³⁺、Mg²⁺占据,晶体化学式为:(Ca_{0.2}K_{0.01}Na_{0.01})_{0.2}(H₂O)₄{(Al_{1.4} Mg_{0.4} Fe_{0.2})₂ [(Al_{0.4}Si₄)₄O₁₀](OH)₂};高岭石中 K、Na、Ca、Mg 均在 0.1% 以下忽略不计,Fe³⁺占摩尔百分比小于 0.5%,表明[AlO₂(OH)₄]八面体中仅极少量 Fe 同晶置换 Al,该高岭石理想晶体化学式为:Si₂O₅Al₂ (OH)₄。

表 1 两种粘土矿物的化学成分(%mt)

Table 1 Composition of clay minerals (%mt)

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	MgO	CaO
蒙脱石	51.7	19.9	2.9	0.1	0.2	19.6	3.6	2.1
高岭石	44.7	38.1	0.6	0.1	0.1	16.1	0.1	0.1

1.2 实验仪器

AFS-830 双道原子荧光光谱仪(北京吉天仪器公司),便携式 pH 计(上海雷磁仪器厂),FA1604 型电子天平,THZ-82 型恒温水浴振荡器(江苏太仓荣华仪器厂),LS80-2 低速离心机(最大转速 6 000 r·min⁻¹),氮气瓶(武汉钢铁公司),0.45 μm 微孔滤膜。

1.3 实验步骤

1.3.1 吸附动力学实验

在两批各 20 个 30 mL 医用玻璃小瓶中分别加入准确称量的 2.00 g 蒙脱石和高岭石(其中两瓶为空白样)及 15.0 mL 去离子水,用橡皮塞加铝箔密封瓶口,插入两个注射器针头,一个插入液面下通入氮气,另一个在液面上排气,通 N₂10 min,用注射器注入 pH=7 的 400 μg·L⁻¹ 的三价砷溶液 5.0 mL,即初始浓度为 100 μg·L⁻¹,记下反应开始时间立即置于恒温水浴摇床振荡,温度 20 ℃,速度 200 r·min⁻¹,分别在 18 个时间段用注射器抽出 As (Ⅲ)溶液,过 0.45 μm 滤膜将悬浮粘土矿物滤除,取 7.5 mL 清液,测定 As (Ⅲ)的浓度 C_e,每个样品做一个平行样,并测定反应后的 pH 值。则单位质量粘土矿物吸附 As (Ⅲ)的质量 Q_e(μg·g⁻¹)通过下式计算:

$$Q_e=(C_0-C_e)V/m$$
(1)

式中:V 是 As (Ⅲ)溶液的体积,mL;m 是粘土矿物质量,g;C₀ 是 As (Ⅲ)初始浓度,μg·L⁻¹。

1.3.2 等温吸附实验

在两批各 8 个 30 mL 医用玻璃小瓶中分别加入 1.00 g 蒙脱石和高岭石(其中两瓶为空白样)和 pH=7 的 6 种初始浓度 C₀ (10、25、50、100、150、200 μg·L⁻¹) As (Ⅲ)溶液 20 mL,通 N₂后密封,置于 20 ℃恒温水浴摇床上避光振荡 24 h 后离心,取上清液 7.5 mL,测定 As (Ⅲ)的浓度 C_e,每个样品做一个平行样。由公式 (1)计算得出矿物吸附 As (Ⅲ)的量 Q_e,三价砷的吸附率 Q_e%则通过下式计算:

$$Q_e\%=(C_0-C_e)/C_0\times 100\%$$
(2)

1.4 分析方法

溶液中 As (Ⅲ)的浓度 C_e 由原子荧光光谱仪 AFS-830 测定,光谱仪光电倍增管负高压 270 V,原子化温度 200 ℃,原子化高度 8 mm,灯电流 60 mA,载气流量 400 mL·min⁻¹,屏蔽气流量 1 000 mL·min⁻¹。测定 2.5~100 μg·L⁻¹ 7 种 As (Ⅲ)标准溶液,其浓度与荧光信号良好线性相关,最高达 0.999 9;连续测定空白溶液 13 次,计算荧光强度的标准偏差,得到 As (Ⅲ)最低检出限为 17 ng·L⁻¹;对 5.00 μg·L⁻¹As (Ⅲ)标准溶液连续测定 13 次,计算得到的荧光信号 I_f 值的相对标准偏差 RSD<6%。

2 结果与讨论

2.1 粘土矿物对 As(Ⅲ)的吸附动力学

高岭石和蒙脱石对三价砷在不同时间(min)的吸附结果见图 1。从图可见,粘土矿物对砷的吸附反应在开始阶段速度较快,占最大吸附量 50%左右的 As (Ⅲ)均在 8 h 内被高岭石和蒙脱石吸附,24 h 后反应速率明显减缓,吸附逐渐达到平衡。最终高岭石和蒙脱石

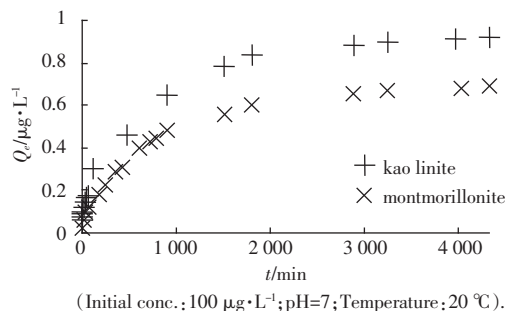


图 1 高岭石和蒙脱石吸附三价砷的量随反应时间的变化

Figure 1 Effect of contact time on the adsorption of As(Ⅲ) on kaolinite and montmorillonite

对 20 mL 的 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{As}(\text{Ⅲ})$ 的最大吸附量分别为 0.914 和 $0.651 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

pH=7 时, 水体中的 As(Ⅲ) 为亚砷酸分子(根据 Vink 等^[8], $\text{p}K_{\text{H}_3\text{AsO}_3}=9.23$), 即 H_3AsO_3 。因此粘土矿物对亚砷酸分子的静电吸附几率较低, 推断是靠化学键力引起的表面络合反应。粘土矿物由硅氧四面体和铝氧八面体组成, 其中主要的吸附点位是 $>\text{AlOH}$ 羟基位^[9], 若对亚砷酸是络合反应, 则粘土矿物的 Al-OH 化学键断裂, 与 H_3AsO_3 结合, 引起配位体交换, 使 As(Ⅲ) 在矿物上形成络合官能团, 从而能导致 OH 的释放。测定反应后溶液的 pH 值, 显示升高 0.2 左右, 表明发生络合反应的可能性较大。

实验表明在相同条件下, 高岭石的最大吸附量和吸附反应速度均大于蒙脱石, 而 Lin 和 Puls 等^[10]的研究显示蒙脱石对 As(Ⅲ) 的吸附量略大于高岭石。从粘土矿物的分子结构和吸附机理方面判断, 由于 Al-OH 基在吸附亚砷酸时起重要作用, 从表 1 可知, 同质量高岭石的 Al-OH 基数量远大于蒙脱石, 从分子结构上看, 1:1 型的高岭石的 Al-OH 基数量理论上是 2:1 型的蒙脱石的 1.5 倍, 因此吸附 As(Ⅲ) 的能力高岭石要更强。而 Lin^[10]实验所用蒙脱石颗粒比高岭石细微的多, 比表面积更大, 使得蒙脱石颗粒边角断裂的 Al-OH 基团更多, 相同质量下比高岭石有更多的 Al-OH 吸附点位。而在本研究中, 高岭石和蒙脱石颗粒粒径相同, 均过 300 目, 因此在条件相同的情况下, 高岭石对 As(Ⅲ) 的吸附能力更强。

2.2 吸附动力学模型的建立

目前有关土壤化学过程令人满意的动力学方程不多, 作者选择由一级动力学方程($\ln Q = a + b \cdot t$)修正推导而来的 Elovich 方程和 Freundlich 修正方程(双常数速率方程)作为备选模型, 对实验数据与两种吸附动力学模型作一元线性回归分析, 拟合线和动力学

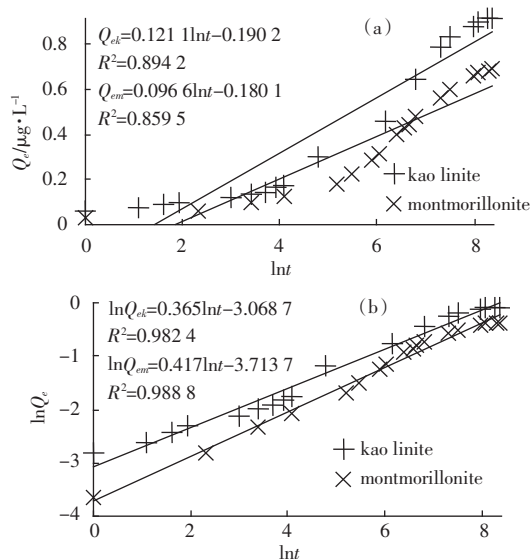


图 2 高岭石和蒙脱石吸附三价砷的动力学模型

(a. Elovich 模型; b. Freundlich 模型)

Figure 2 Kinetic equation of the adsorption of As(Ⅲ) on kaolinite and montmorillonite (a. Elovich equation; b. Freundlich equation)

方程及可决系数 R^2 分别见图 2。

分析结果表明, Elovich 动力学模型拟合较差, 可决系数均在 0.90 以下, 且线性方程的截距为负, 即粘土矿物的初始吸附量为负值, 与实际情况不符, 不适用于粘土矿物吸附砷的动力学模拟。而 Freundlich 动力学模型拟合最佳, 模型数据与实测值接近, 可决系数均在 0.98 以上, 达到 1% 极显著水平。因此根据 Freundlich 方程 $Q_e = k \cdot t^n$, 可推出粘土矿物吸附砷的量 $Q_e (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ 和时间 $t (\text{min})$ 的关系, 高岭石为: $Q_{ek} = 0.046 5 t^{0.365}$; 蒙脱石为: $Q_{em} = 0.024 4 t^{0.417}$ 。方程中的参数 k 、 n 能间接反应吸附质在吸附剂表面反应速度的快慢, 对了解体系的吸附特性具有重要意义。 k 为速率常数, 高岭石的 k 值大于蒙脱石接近两倍, 表明高岭石的吸附反应初速度快于蒙脱石; n 为线性参数, 高岭石的 n 值又小于蒙脱石, 均小于 0.5, 表明 As(Ⅲ) 在高岭石和蒙脱石上的吸附是吸附位有限的非线性表面吸附。

2.3 As(Ⅲ)初始浓度对粘土矿物吸附的影响

根据实验分析数据, 分别做三价砷初始浓度 C_0 与两种矿物的吸附量 Q_e 和吸附率 $Q_e\%$ 的关系图(图 3)。结果表明, 随着 As(Ⅲ) 起始浓度增加, 粘土矿物的吸附量逐渐增加, 但增加幅度逐渐降低, 即 As(Ⅲ) 吸附率下降。这是因为在保持温度不变的情况下, 粘土矿物对特定离子, 如 As(Ⅲ) 的吸附点位是一定的, 随着砷加入量增加, 粘土颗粒表面吸附点位逐渐减少, 使

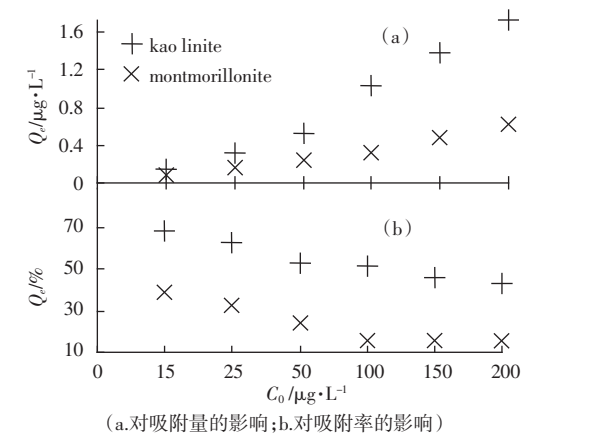


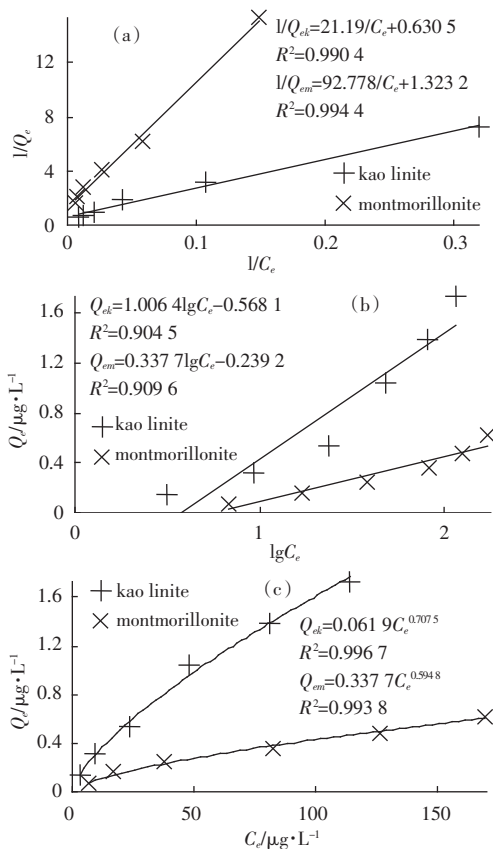
图 3 三价砷起始浓度对高岭石和蒙脱石吸附的影响
Figure 3 Effect of initial As(Ⅲ) concentration on adsorption on kaolinite and montmorillonite (pH=7; Temperature: 20 ℃).

得对砷吸附量的增幅减小。与吸附动力学实验相同,在任何 As(Ⅲ)起始浓度下,高岭石对砷的吸附量和吸附率均大于蒙脱石。

2.4 吸附等温线

对于给定体系,达到平衡时的吸附量与温度以及溶液中吸附质的平衡浓度有关。在固定的温度下,当吸附达到平衡时,颗粒物表面上的吸附量 Q_e 与溶液溶质平衡浓度 C_e 之间的关系,可用吸附等温线表示,它常被用来描述吸附质在溶液与吸附剂之间的平衡分配。常见的吸附理论模型有 3 类:Langmuir 模型, Temkin 模型以及 Freundlich 模型,其表达式分别为: $Q_e=Q_m \cdot C_e/(b+C_e)$; $Q_e=k_T + a \cdot \lg C_e$; $Q_e=k_F \cdot C_e^n$; 其中 a 、 b 、 k_T 、 k_F 为平衡吸附常数, n 用来指示吸附等温线的线性程度; Q_m 为形成单分子层时溶质极限吸附量; a 、 b 与吸附常数与吸附结合能有关。将实验数据代入以上方程中建立具体的 As(Ⅲ) 吸附等温线,其中 Langmuir 方程经变换后以 $1/Q_e$ 对 $1/C_e$ 作图可得一直线。3 种模型拟合结果如图 4 所示,各方程参数见表 2。

分析结果表明,Langmuir 和 Freundlich 模型拟合度较好,可决系数均在 0.99 以上。而 Temkin 模型拟合较差,可决系数均在 0.90,且线性方程的截距为负,与实际情况不符。其中 Langmuir 方程假定,在整个表面上吸附力是恒定的,不随盖度(指单位吸附面积上



(a. Langmuir isotherms; b. Temkin isotherms; c. Freundlich isotherms; pH=7; Temperature: 20 ℃)

图 4 高岭石和蒙脱石对三价砷的 3 种等温吸附模型
(a.Langmuir 模型; b.Temkin 模型; c.Freundlich 模型)

Figure 4 Sorption isotherms studied for the adsorption of As(Ⅲ) on kaolinite and montmorillonite

被吸附离子所占据面积的百分数)而变化,而 Temkin 方程假定吸附力随盖度呈对数下降,模拟结果表明 As(Ⅲ)呈单分子层,在高岭石和蒙脱石上发生吸附,吸附力不随盖度变化,进一步证明 As(Ⅲ)在粘土矿物上是表面络合反应引起的化学吸附。由 Langmuir 方程计算出高岭石和蒙脱石的极限吸附量分别为 1.586 和 0.755 7 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (见表 2),高岭石约是蒙脱石的两倍,表明高岭石的固砷能力更强;而 b 与吸附能有关, $1/b$ 越大吸附能越大,因此高岭石吸附能大于蒙脱石。Freundlich 方程中 n 是指数,反映吸附的非线性程度和吸附强度, n 越大表示束缚力越强,由方程拟合的结果可知高岭石对 As(Ⅲ)的束缚力大于蒙脱石;需要指出的是,高岭石与蒙脱石的 k_T 比值为 2.23, k_F 比值为 2.37,都在 2.3 左右,与两种矿物的 Q_m 比值接近,说明 Temkin 和 Freundlich 方程中的 k 值与 Langmuir 方程的 Q_m 有较好的相关性,是与最大吸

表 2 3 种等温吸附模型中各参数对比						
Table 2 Parameters of there sorption isotherms						
模型	Langmuir 方程		Temkin 方程		Freundlich 方程	
常数	b	Q_m	a	k_T	n	k_F
高岭石	33.608	1.586	1.006 4	-0.568	0.707 5	0.061 9
蒙脱石	70.116	0.755 7	0.337 7	-0.239	0.594 8	0.027 7

附量有关的常数,可用来表示最大吸附量。

3 结论

在 20 ℃无氧充氮的中性环境下,粘土矿物对微量三价砷($100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的吸附 24 h 后达到平衡,相同条件下,高岭石对 As(Ⅲ)的吸附量大于蒙脱石;Freundlich 方程可用来描述粘土矿物对三价砷的吸附动力学行为,As(Ⅲ)在高岭石和蒙脱石上的吸附是吸附位有限的非线性表面吸附;等温条件下随着 As(Ⅲ)起始浓度增加,粘土矿物的吸附量增加,而吸附率下降;Langmuir 和 Freundlich 模型均可用来描述粘土矿物对三价砷的吸附热力学行为,可决系数均在 0.99 以上;表明在较低浓度下(小于 $200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),微量的 As(Ⅲ)在粘土矿物上吸附速度较慢,吸附为单层,吸附力恒定,不随盖度变化,为表面络合反应引起的化学吸附,即粘土矿物的>AlOH 羟基位断裂,与 H_3AsO_3 结合形成络合官能团;高岭石对 As(Ⅲ)的吸附速率、束缚力、吸附能和最大吸附量均大于蒙脱石,高岭石和蒙脱石对 As(Ⅲ)的最大吸附量分别为 1.586 和 $0.755\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

[1] Brannon J M, Patrick W H. Fixation, transformation, and mobilization of Arsenic in sediments[J]. *Environ Sci Technol*, 1987, 21:450–459.
[2] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. *Applied Geochemistry*,

2002, 17:517/568.
[3] Smith E, Naidu R, Alston A M. Arsenic in the soil environment; A review[J]. *Advance in Agronomy*, 1998, 64:149–195.
[4] 林年丰, 汤 洁. 我国砷中毒病区的环境特征研究[J]. 地理科学, 1999, 19(2):135–139.
LIN Nian-feng, TANG Jie. The study on environmental characteristics in arseniasis areas in China[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 1999, 19(2):135–139.
[5] 肖唐付, 洪 冰, 等. 砷的水地球化学及其环境效应[J]. 地质科技情报, 2001, 120(1):71–76.
XIAO Tang-fu, HONG Bing, et al. Hydrogeochemistry of arsenic and its environmental effects[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2001, 120(1):71–76.
[6] 谢正苗. 砷的土壤化学[J]. 农业环境保护, 1989, 8(1):36–38.
XIE Zheng-miao. Soil chemistry of arsenic[J]. *Agro-Environment Protection*, 1989, 8(1):36–38.
[7] 谢正苗, 黄昌勇, 何振立. 土壤中砷的化学平衡[J]. 环境科学进展, 1998, 6(1):22–37.
XIE Zheng-miao, HUANG Chang-yong, HE Zhen-li. Chemical equilibrium of arsenic in soils[J]. *Advances in Environmental Science*, 1998, 6(1):22–37.
[8] Vink B W. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh–pH diagrams[J]. *Chemical Geology*, 1996, 130:21–30.
[9] Manning B A, Goldberg S. Adsorption and stability of arsenic(Ⅲ) at the clay mineral–water interface[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31:2005–2011.
[10] Lin Z, Puls R W. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process[J]. *Environ Geol*, 2000, 39(7):753–759.