

凹凸棒土-腐植酸复合体对 Pb(II)的 吸附特性及机理研究

王意钊^{1,2}, 郝秀珍², 王玉军², 周东美³, 张焕朝¹

(1.南京林业大学森林资源与环境学院, 江苏 南京 210037; 2.土壤环境与污染修复重点实验室, 中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008; 3.土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008)

摘要:通过吸附实验,研究了凹凸棒土-腐植酸复合体对 Pb(II)的吸附特性及机理。结果表明,复合体对 Pb(II)的吸附量显著高于各自单一的吸附量;当 pH>4,凹凸棒土-腐植酸复合体对 Pb(II)的吸附量有所增加,这与其等电点有关;凹凸棒土-腐植酸复合体较凹凸棒土上 Pb(II)的解吸率小,且解吸率随 Pb(II)吸附浓度升高而降低;凹凸棒土-腐植酸复合体溶液中溶解态腐植酸的量较单一腐植酸溶液有显著增加;红外光谱(IR)表明凹凸棒土-腐植酸复合体在吸附 Pb(II)后,大量特征峰变宽或消失,而腐植酸吸附 Pb(II)后仍可发现羟基等基团特征峰,说明腐植酸、凹凸棒土-腐植酸复合体的某些表面基团虽然相同,但混合物的基团更易与 Pb(II)结合。

关键词:凹凸棒土; 腐植酸; Pb(II); 吸附

中图分类号:X131.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)11-2324-04

Characteristics and Mechanisms of Pb (II) Adsorption on Palygorskite-Humic Acid Complex

WANG Yi-kun^{1,2}, HAO Xiu-zhen², WANG Yu-jun², ZHOU Dong-mei³, ZHANG Huan-chao¹

(1.Nanjing Forestry University, Nanjing 210037; 2.Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3.State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: The characteristics and mechanisms of Pb(II) adsorption by the complex of palygorskite and humic acid were studied in the present paper. The results showed that the quantity of Pb(II) adsorption on the complex of palygorskite and humic acid was higher than those on the palygorskite or humic acid alone. The sorption quantity of Pb (II) on the complex of palygorskite and humic acid increased significantly with pH>4. The desorption percentage of Pb (II) from the complex of palygorskite and humic acid was lower than those from palygorskite, and decreased with the increasing Pb (II) concentrations in the solution. The content of dissolved organic carbon was significantly greater in the solution of the complex of palygorskite and humic acid than that in the solution of humic acid. The analysis of infrared spectrum indicated that many absorption peaks were broadened or disappeared after Pb (II) adsorption on the complex of palygorskite and humic acid, while some absorption peaks were still observed when the single humic acid adsorbed Pb(II). This showed that the groups on the complex of palygorskite and humic acid were combined with Pb(II) strongly.

Keywords: palygorskite; humic acid; Pb(II); adsorption

凹凸棒土(Attapulgit)又称坡缕石(Paly-gorskite),其化学式 $Mg_3Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$, 它的比表面积大,同时晶体类质同象置换使层面带有负电荷,从而

具有较强的离子交换吸附能力,被广泛应用于污水及土壤重金属、有机磷农药、甲苯、醇类的治理^[1-2]。腐植酸是芳香族化合物与含氮化合物的缩合体,含有大量羧基、酚羟基、醇羟基、羰基等官能团,对重金属有较强的络合性、吸附性,可有效控制重金属在环境中的迁移^[3]。

近年来,有关凹凸棒土-腐植酸吸附重金属离子的研究已有报道^[4-6],自然条件下凹凸棒土常与土壤中的腐植酸等有机物相互作用,形成有机-无机复合体,

收稿日期:2008-10-28

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(kzcx2-yw-404);
国家自然科学基金项目(30700480); 重大科学研究计划
(2007CB936604)

作者简介:王意钊(1984—),男,江苏扬州人,硕士研究生,主要从事土壤环境修复研究。E-mail:wykknjfu@163.com

通讯联系人:周东美 E-mail:dmzhou@issas.ac.cn

从而改变其原先吸附重金属的性能^[7]。本实验研究了凹凸棒土与腐植酸形成复合体后对 Pb(II) 的吸附特性及机理。

1 材料和方法

1.1 材料来源

凹凸棒土(A)产自江苏盱眙,过 200 目筛,热改性凹凸棒土为 350 °C 处理的产物(A-G);腐植酸(HA)为化学试剂。

1.2 吸附特性研究

1.2.1 等温吸附实验

称取吸附材料(凹凸棒土、热改性凹凸棒土、腐植酸、1:1 的凹凸棒土/腐植酸)各 0.100 g 于离心管中,加入不同浓度 Pb(II)溶液 20 mL(将化学纯 Pb(NO₃)₂ 配置成 0、0.1、0.25、0.5、1.0、2.5 和 5.0 mmol·L⁻¹ 系列的溶液,调节 pH 为 5.0,支持电解质为 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 溶液)。25 °C 条件下连续振荡 10 h,9 000 r·min⁻¹ 离心 3 min,过滤,用原子吸收光谱仪测定离心液中 Pb(II)的浓度,差减法计算 Pb(II)在吸附剂上的吸附量。每个处理重复 4 次,实验后 3 个用于解吸实验,1 个用于红外光谱分析。

1.2.2 pH 对 Pb(II)吸附的影响

配制 2.5 mmol·L⁻¹ Pb(II)溶液若干,调节溶液初始 pH 分别为 2、3、4、5 和 6,支持电解质为 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 溶液,振荡过滤步骤同等温吸附实验,计算吸附剂对 Pb(II)的吸附量。

1.3 吸附机理研究

1.3.1 溶解态腐植酸与 Pb(II)的关系

取等温吸附实验的上清液,过 0.45 μm 滤膜,用紫外-可见分光光度法测定溶解态腐植酸的浓度。本实验用 TOC 仪测定腐植酸母液的总碳浓度为 116 mg·L⁻¹,将母液稀释 2、5、10 和 21 倍后,在紫外分光光度计 400 nm 处得到相应的吸光度,建立腐植酸的含碳量 X 与吸光值 Y 的标准工作曲线拟合方程为:

$$Y=158.17X+0.5956, R^2=0.9958$$

由以上方程通过测定溶液的吸光值可得到溶液的腐植酸浓度^[8]。

1.3.2 EDTA-Na₂ 解吸实验

取等温吸附实验中的凹凸棒土、凹凸棒土-腐植酸复合体这两个处理的残渣,分别加入 10 mL 的 0.01 mol·L⁻¹ EDTA-Na₂ 溶液,支持电解质为 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 溶液。25 °C 条件下连续振荡 10 h,9 000 r·min⁻¹ 离心 3 min,过滤,用原子吸收测定离心液中 Pb(II)

的浓度,并扣去残渣中的 Pb(II)的量,计算解吸率。

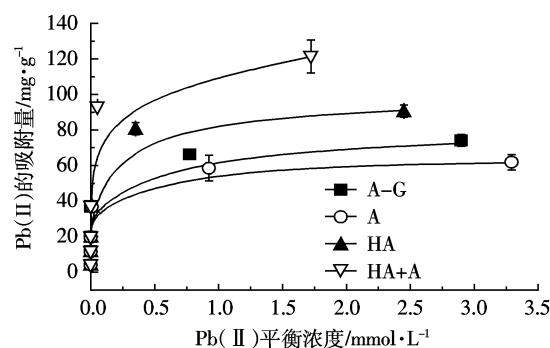
1.3.3 红外光谱实验

取等温吸附实验后的剩余固体沉淀进行干燥,干燥后的样品及吸附剂原样用 BRUKER V70 红外光谱分析仪作光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 等温吸附实验

4 种不同吸附剂对 Pb(II)的吸附等温线见图 1。



(A-G: 高温处理凹凸棒土; A: 凹凸棒土; HA: 腐植酸; HA+A: 凹凸棒土-腐植酸复合体, 以下各图同此例)

(A-G: palygorskite treated by heat; A: palygorskite; HA: humic acid; HA+A: the complex of palygorskite and humic acid, the same below.)

图 1 4 种不同吸附剂对 Pb(II) 的吸附等温线

Figure 1 Adsorption isotherms of Pb(II) on four different sorbents

从图 1 可以看出, Pb(II) 初始浓度较低时, 各吸附剂均能向 Pb(II) 提供足够的吸附位点, 因此吸附量差异不大, 且均随 Pb(II) 初始浓度的增加而增加。当 Pb(II) 初始浓度较高时, 凹凸棒土-腐植酸复合体的吸附量显著高于各自单一材料的吸附量, 且随着 Pb(II) 浓度的增加, 这种趋势更为明显。虽凹凸棒土的改性可以显著提高其吸附性能^[9], 但从图中可见, 凹凸棒土-腐植酸复合体的吸附量和吸附效率显著高于热改性凹凸棒土。

使用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程对实验结果进行的拟合, 见表 1。Pb(II) 在几种吸附剂上的吸附用 Langmuir 方程拟合程度均优于 Freundlich 方程, 相关系数在 0.99 以上, 说明 Pb(II) 在各吸附剂表面以单分子层吸附为主。腐植酸的存在显著增加了凹凸棒土对 Pb 的吸附, 主要可能是凹凸棒土与腐植酸形成复合体, 然后再与重金属结合, 进而增加了 Pb(II) 的吸附量。

2.2 pH 对吸附剂吸附 Pb(II) 的影响

不同初始 pH 时 4 种不同吸附剂对 Pb(II) 的吸附量曲线见图 2。

表 1 等温吸附的 Freundlich 方程和 Langmuir 方程拟合参数
Table 1 The fitted parameters of Freundlich and Langmuir equations for the adsorption isotherms of Pb(II)

处理	Freundlich 方程	R ²	稳定常数	Langmuir 方程	R ²	稳定常数
A	$S=56.947C^{0.089\ 5}$	0.986 9	56.947	$S=62.112C/(C+1/5.26)$	0.999 8	11.82
A-G	$S=66.345C^{0.196\ 2}$	0.629 9	66.345	$S=73.529C/(C+1/8.8)$	0.998 8	8.35
HA	$S=95.541C^{0.285\ 7}$	0.851 4	95.541	$S=91.743C/(C+1/2.57)$	0.999 8	35.71
A+HA	$S=123.3C^{0.145\ 2}$	0.949 2	123.3	$S=121.951C/(C+1/1.66)$	0.999 9	73.53

注:S-吸附量,C-平衡浓度。

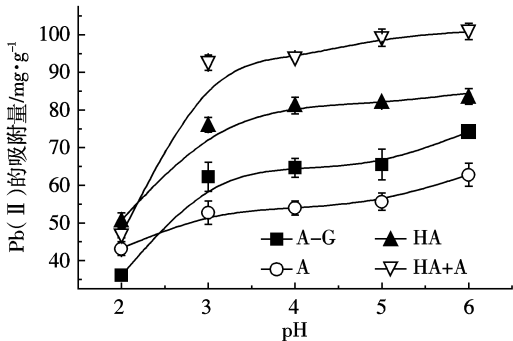


图 2 不同初始 pH 时 4 种不同吸附剂对 Pb(II) 的吸附量
Figure 2 Effect of pH on adsorption quantity of Pb(II) on four sorbents

从图 2 可知,在 pH2~6 范围内,4 种吸附剂对 Pb(II) 的吸附量均随着 pH 的增大而增大。腐植酸的存在显著增加了 Pb(II) 的吸附量。研究表明^[10],凹凸棒土的等电点约为 4.0~4.5。当 pH >4,凹凸棒土表面的负电位增加,从而吸附阳离子的活性位点增加。当凹凸棒土与腐植酸形成复合体后,等电点 pH 增加,凹凸棒土表面带有更多负电荷,增加了 Pb(II) 与凹凸棒土间的电性吸附。

2.3 溶解态腐植酸与 Pb(II) 的关系

不同 Pb(II) 浓度对溶解态腐植酸量的影响见图 3。

从图 3 可以看出,随着 Pb(II) 初始浓度的升高,腐植酸和凹凸棒土-腐植酸复合体溶液中溶解态腐植酸含量迅速降低,Pb(II) 初始浓度大于 1.0 mmol·L⁻¹ 后,溶解态腐植酸的含量变化趋于平缓,可能是由于腐植酸以吸附在吸附剂上的 Pb 为“桥键”而吸附于吸附剂表面^[11]。

凹凸棒土-腐植酸复合体溶液中溶解态腐植酸的量显著高于单一的腐植酸溶液,主要可能是溶液的 Pb(II) 与腐植酸发生配位反应,使吸附于凹凸棒土表面的腐植酸部分溶解到平衡液中^[11]。

2.4 EDTA-Na₂ 解吸实验

EDTA-Na₂ 是一种有机络合剂,可以解吸被吸附剂通过离子交换和络合作用吸附的金属离子。从图 4 可以看到,用 EDTA-Na₂ 解吸时,凹凸棒土上 Pb(II)

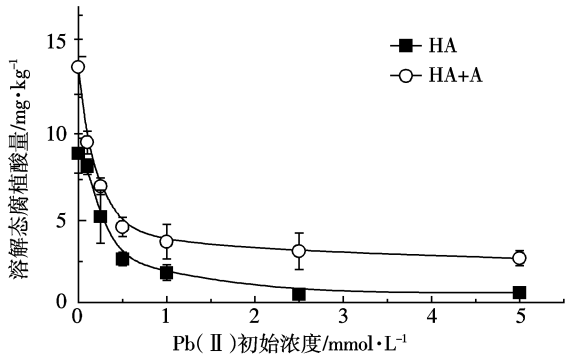


图 3 不同 Pb(II) 浓度时溶解态腐植酸的量
Figure 3 Effect of Pb(II) concentration on dissolved humic acid

的解吸率(解吸率=解吸量/吸附量)大于凹凸棒土-腐植酸复合体,最高达到 96.6%。说明凹凸棒土主要通过物理吸附和离子交换与重金属离子发生作用。有少量 Pb(II) 可能进入凹凸棒土的晶格中,因此 EDTA-Na₂ 不能将其解吸出来。

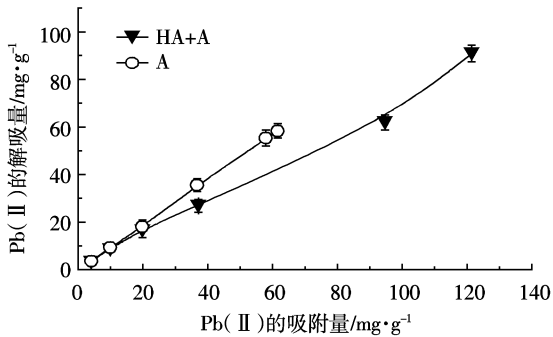


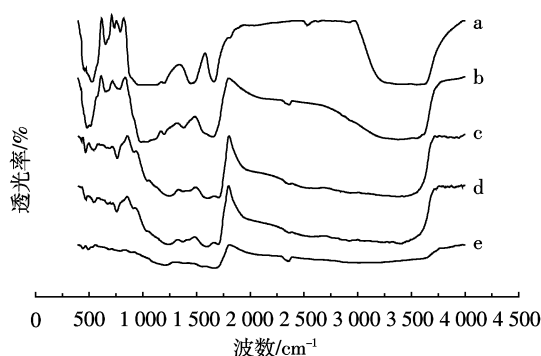
图 4 凹凸棒土、凹凸棒土-腐植酸复合体吸附 Pb(II) 的解吸量
Figure 4 Desorption of Pb(II) with palygorskite and the complex of palygorskite and humic acid

在 Pb(II) 浓度低时,凹凸棒土-腐植酸复合体的解吸率较凹凸棒大,Pb(II) 初始浓度大于 1.0 mmol·L⁻¹ 后,复合体解吸率较低,这是因为 Pb(II) 浓度高时,溶液中被腐植酸吸附的 Pb(II) 与腐植酸官能团形成稳定络合物,难以被 EDTA-Na₂ 解吸出来。

2.5 红外光谱实验

Pb(II) 吸附前后矿物和腐植酸红外光谱图见图 5。

由图 5 可以看到,凹凸棒土-腐植酸复合体的特征谱线虽与腐植酸的特征谱线更为接近,却仍然保持



(a. 凹凸棒土; b. 凹凸棒土+腐植酸; c. 腐植酸; d. 腐植酸+2.5 mmol·L⁻¹ Pb(Ⅱ); e. 凹凸棒土+腐植酸+2.5 mmol·L⁻¹ Pb(Ⅱ))

(a. attapulgite; b. attapulgite + humic acid; c. humic acid; d. humic acid+2.5 mmol·L⁻¹ Pb(Ⅱ); e. attapulgite+ humic acid+2.5 mmol·L⁻¹ Pb(Ⅱ))

图5 Pb(Ⅱ)吸附前后矿物和腐植酸红外光谱图

Figure 5 FTIR spectra of attapulgite and humic acid before and after Pb(Ⅱ) adsorbed

了凹凸棒土的一些特征谱线,如1000~1200 cm⁻¹处的羟基峰。说明腐植酸在凹凸棒土表面并未形成完全包裹的膜状物,而是通过一些基团在凹凸棒土表面部分覆盖。在复合体特征谱线3400~3500 cm⁻¹处出现氢键,表明凹凸棒土与腐植酸主要通过羟基、羧基进行结合。腐植酸含有大量的羟基(摇摆振动920 cm⁻¹)、缔合羟基(3200 cm⁻¹)、酚羟基(1040 cm⁻¹)、苯环与羧基(1250 cm⁻¹),因此其吸附量大于凹凸棒土。

凹凸棒土-腐植酸复合体在吸附Pb(Ⅱ)后,大量特征峰变宽或消失,如3200~3500 cm⁻¹和1000~1200 cm⁻¹羟基特征峰均消失,而腐植酸吸附Pb(Ⅱ)后在3500 cm⁻¹和1000~1200 cm⁻¹仍可发现羟基特征峰,说明腐植酸、凹凸棒土-腐植酸复合体的某些表面基团虽然相同,但混合物的基团更易与Pb(Ⅱ)结合,这可能是因为吸附在凹凸棒土上的腐植酸表面性质发生改变,表面电荷的负电性增加,从而使混合体表面对Pb(Ⅱ)吸附位点增加^[12]。

3 结论

(1)凹凸棒土-腐植酸复合体对Pb(Ⅱ)的吸附量显著高于各自单一的吸附量。当pH>4,凹凸棒土-腐植酸复合体对Pb(Ⅱ)的吸附量有所增加,这与其等电点有关。

(2)溶解态腐植酸含量会随着Pb(Ⅱ)初始浓度的升高而降低,而凹凸棒土-腐植酸复合体溶液中溶解态腐植酸的量显著高于单一的腐植酸溶液。复合体较凹凸棒土上Pb(Ⅱ)的解吸率小,并且它的解吸率随Pb(Ⅱ)浓度升高而降低。

(3)红外图谱表明,腐植酸通过羟基、羧基的结合

将凹凸棒土表面部分覆盖。腐植酸、凹凸棒土-腐植酸复合体的某些表面基团虽然相同,但复合体的基团更易与Pb(Ⅱ)结合。

参考文献:

- [1] 刘 琴, 乔显亮, 王宜成, 等. Zn/Cd 污染土壤的化学钝化修复[J]. 土壤, 2008, 40(1): 78-82.
- [2] LIU Qin, QIAO Xian-liang, WANG Yi-cheng, et al. Remediation of chemical passivation of soils contaminated with zinc/cadmium[J]. *Soils*, 2008, 40(1): 78-82.
- [3] Shariatmadari H, Mermut A R, Benke M B. Sorption of selected cationic and neutral organic molecules on palygorskite and sepiolite[J]. *Clays Clay Miner*, 1999, 47(1): 44.
- [4] Stevenson F J 著. 夏荣基译. 腐殖质化学[M]. 北京: 北京农业大学出版社, 1994.
- [5] Stevenson F J. XIA Rong-ji (translation). Humus chemistry[M]. Beijing: Beijing Agricultural University Press, 1994.
- [6] Potgieter J H. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay[J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19: 463-470.
- [7] E Álvarez-Ayuso, A García-Sánchez. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 125: 337-344.
- [8] Rafael Clemente, Pilar Bernal M. Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids[J]. *Chemosphere*, 2006, 24: 1264-1273.
- [9] 何为红, 李福春, 吴志强, 等. 重金属离子在胡敏酸-高岭石复合体上的吸附[J]. 岩石矿物学杂志, 2007, 26(4): 359-365.
- [10] HE Wei-hong, LI Fu-chun, WU Zhi-qiang, et al. Adsorption of heavy metal ions on humic acid-kaolinite complexes[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2007, 26(4): 359-365.
- [11] 吴宏海, 张秋云, 方健章, 等. 高岭石和硅/铝-氧化物对腐植酸的吸附试验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(2): 173-176.
- [12] WU Hong-hai, ZHANG Qiu-yun, FANG Jian-zhang, et al. An experimental study of the humic acid sorption on kaolinite and Si/Al-oxide minerals[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2003, 22(2): 173-176.
- [13] 王文己, 陈 浩, 王爱勤. 热酸处理凹凸棒土对Pb²⁺吸附性能的研究[J]. 非金属矿, 2006, 29(4): 42-45.
- [14] WANG Wen-ji, CHEN Hao, WANG Ai-qin, et al. Study on the adsorption properties of heat-and acid-treatment palygorskite clays for Pb²⁺[J]. *Non-Metallic Mine*, 2006, 29(4): 42-45.
- [15] Neaman A, Singer A. Kinetic of hydrolysis of some palygorskite-containing soil clays in dilute salt solutions[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2000, 48(6): 708-712.
- [16] Wang Y J, Jia D A, Sun R J, et al. Adsorption and cosorption of tetracycline and copper(Ⅱ) on montmorillonite as affected by solution pH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(9): 3254-3259.
- [17] 吴宏海, 何广平, 曾丽璇, 等. 胡敏酸对高岭石吸附铜离子的强化作用[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(2): 155-159.
- [18] WU Hong-hai, HE Guang-ping, ZENG Li-xuan, et al. The role of humic acids in the enhancement of copper(Ⅱ) adsorption on kaolinite[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2005, 24(2): 155-159.