

土壤富里酸对铅的吸附作用与影响因素的研究

翟莹雪¹, 魏世强²

(1. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715; 2. 西南大学资源与环境学院, 重庆 400715)

摘要:采用改进的连续电位滴定法,研究了土壤富里酸对重金属铅吸附量的主要影响因素。通过调节富里酸溶液的pH值、富里酸浓度、温度和离子强度,得到吸附量的变化情况,结果表明:溶液pH从10.0滴定至2.5,富里酸对铅的吸附量降低,pH对吸附量的影响可用自然对数方程进行拟合,通过各处理中自然对数方程的比较得出,富里酸浓度越小、金属离子浓度越大,方程的斜率越大,说明吸附量的大小同时与二者密切相关;溶液中富里酸浓度升高,相应的吸附量降低,但吸附率升高;温度升高,吸附量增加;离子强度在设定的范围内,从 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 加大至 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,吸附量逐步降低。

关键词:富里酸;铅;电位滴定;吸附

中图分类号:X53 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2010)增刊-0127-05

Influencing Factors and Lead Adsorption by Soil Fulvic Acid

ZHAI Ying-xue¹, WEI Shi-qiang²

(1. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. School of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: In soil, FA (fulvic acid) can control the lead ions' biologic validity, which can be influenced by several soil conditions such as FA concentration, pH, temperature and ion strength in FA-lead solution. In this study the modified potentiometric titration was used. We changed the pH, the concentration of FA, the temperature and the ion strength in FA-lead solution and found that this four matters above can all affect the interaction of FA with lead ions. By titrating the FA-lead solution, the conclusion could be drawn as follows: the amount of lead ions absorbed by per gram of fulvic acid grew with the increasing of pH from 2.5 to 10.0, which could be simulated by the natural logistic equation. The higher concentration of FA and the lower concentration of lead ions, the lower slope of the equation was, which proved that the amount of lead ions absorbed by per gram of fulvic acid could be affected by fulvic acid and lead ions' concentration simultaneously. Through changing the concentration of fulvic acid in the solution, we got results as follows: higher concentration of fulvic acid decreased the amount of cadmium ions absorbed by per gram fulvic acid and the percentage of lead ions absorbed by FA decreased with the declining of pH and the concentration of fulvic acid in the solution higher temperature and lower ion strength made the amount of lead ions absorbed by per gram of fulvic acid grow.

Keywords: fulvic acid; lead; potentiometric titration; adsorption

土壤铅污染是我国较为严重的土壤环境问题之

一,跟其他重金属相同,铅可以在动植物内蓄积,也是备受关注的一种重金属。从20世纪70年代以来,土壤铅污染的报道就层出不穷。由于铅可以通过食物链进入人体,危害人体健康,如何对土壤铅污染进行防治一直是环境科学研究者的重要研究课题。

土壤腐殖质是土壤的重要组分,人们对土壤腐殖

收稿日期:2009-08-27

基金项目:西南大学青年基金项目(SWNUQ2004009)

作者简介:翟莹雪(1977—)女,河北景县人,硕士,讲师,现从事环境科学、环境工程、生态学等领域的科学研究工作。

E-mail: zhaiying@swu.edu.cn

通讯作者:魏世强

质防治重金属污染的研究由来已久,同时,作为土壤腐殖质的重要组成部分——腐植酸在防治重金属污染中又起到决定性作用。富里酸是腐植酸的重要组成部分之一,由于以往对腐植酸的另一组分——胡敏酸的研究较多,对富里酸的研究相对较少,因此本文以富里酸为研究对象,针对土壤富里酸对铅的吸附特征与影响因素进行了研究,以期对土壤铅污染的防治提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 腐植酸的提取与纯化

富里酸(FA)的提取纯化参照文启孝介绍的方法。将重庆缙云山黄壤(常绿阔叶林下腐殖土)进行预处理,然后用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液提取出腐植酸后,再用 1:1HCl 在 pH 为 2.0 左右分离 FA(橙色上清液)和 HA(沉淀),将富里酸溶液通过活性炭层后,用去离子水洗活性炭层数次,直至洗涤液呈微酸性,然后用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液洗活性炭层,洗脱出的物质即富里酸,进一步纯化。提纯过程中随时通入高纯氩(99.99%),以除去氧化还原性杂质。提纯后 FA 含碳量为 $1.07 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,用原子吸收光谱测得纯化样品中铅的本底含量为 $0.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,远远小于本试验设计的铅离子浓度,对本试验基本无影响。

1.2 富里酸-铅离子反应特征与影响因素的探讨

1.2.1 pH 及富里酸浓度对吸附量的影响

本试验富里酸浓度两水平: $0.56 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;铅离子浓度四水平: 0.3 、 0.5 、 0.8 、 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。采用改进的连续电位滴定法,用玻璃电极作为指示电极、饱和甘汞电极作为参比电极测定 pH 值(记录玻璃电极电位 E_G 计算得到),铂电极测定其氧化还原电位(E_R),铅离子选择电极(E_I)测定溶液中剩余铅离子浓度。首先,在反应器中加入一定体积的富里酸溶液,以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液 5 mL 作支持电解质,加去离子水补足至 50 mL,配制成相应浓度的富里酸溶液,支持电解质的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,再用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 标准溶液调节溶液 pH 至 10.0 左右,连续通氩气平衡 24 h,加入铅离子,稳定后记录 E_G 、 E_R 和 E_I 。稳态指标以反应体系的 E_R 和 E_G 为依据,要求 $\Delta E_R / \Delta t \leq 0.2 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$, $\Delta E_G / \Delta t \leq 0.1 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$ [1]。然后将溶液用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准

硝酸滴定至 pH2.5 左右,并且使每步滴定 pH 下降约 0.2 个单位。每滴定点需等到反应达到“稳态”后,才进行下一步滴定,并记录相应 E_G 、 E_R 和 E_I 。在整个过程中反应器中连续通入 99.99% 的高纯氩气(去除了氧化还原气体和酸碱气体),保持严格的无氧条件,试验在避光并保持温度(25 ± 1)℃ 条件下进行。

根据铅离子电极电位,计算溶液中铅离子浓度,从而计算每克富里酸对铅离子的吸附量 Z 、吸附总量和吸附率。

$$Z = \frac{M^{2+} - m^{2+}}{C_A}$$

$$\text{吸附率} = (M^{2+} - m^{2+}) / M^{2+}$$

式中: M^{2+} 为加入的铅离子总浓度; m^{2+} 为达到“稳态”后溶液中游离铅离子浓度; C_A 为富里酸浓度($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。

绘制 pH-Z 滴定曲线,讨论 pH 和富里酸浓度对吸附量的影响。

1.2.2 温度、离子强度对铅离子吸附量的影响

改变温度分别为 15、20℃,其他条件不变,讨论温度不同(15、20、25℃)对吸附量的影响;改变离子强度分别为 0.2 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,其他条件不变,讨论离子强度不同(0.1、0.2 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)对铅吸附量的影响。

2 结果与讨论

2.1 pH 对吸附量的影响

图 1 为在 $0.56 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的富里酸中,加入不同浓度的铅后,吸附量随 pH 的变化情况。由图可见:几条曲线的变化规律基本一致,即 pH2.50~4.60 范围内随着 pH 的升高,吸附量急剧增加;在 pH4.60 处,初始浓度为 0.3、0.5、0.8 和 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铅离子与

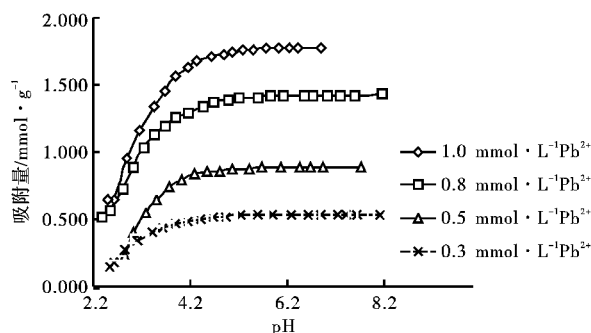


图1 酸度对吸附量的影响

Figure 1 Effect of pH on the amount of lead absorbed by FA

富里酸结合的百分数分别为:95.42%、95.16%、96.09%和95.43%,均在95%以上;pH大于4.60之后,吸附率达到更高,表明富里酸对铅的吸附作用极强,这与相关的研究结果一致^[2]。由于我国土壤pH值大部分处于5.5~8.5之间,因此可以通过调高土壤的pH值(对南方酸性土尤为适合)来控制土壤中游离铅离子的浓度。

表1 各处理中,酸度与铅吸附量之间关系的拟合方程

Table 1 The correlation equation between the amount of absorbed lead and pH

$C_{Pb^{2+}}/mmol \cdot L^{-1}$	$C_{FA}/g \cdot L^{-1}$					
	0.56			1.12		
	方程	r	pH	方程	r	pH
0.3	$S=0.5728\ln(pH)-0.3423$	0.9650	1.82	$S=0.3441\ln(pH)-0.2416$	0.9578	2.02
0.5	$S=1.2911\ln(pH)-1.0245$	0.9658	2.21	$S=0.4069\ln(pH)-0.1583$	0.9557	1.48
0.8	$S=1.2778\ln(pH)-0.5497$	0.9757	1.54	$S=0.5092\ln(pH)-0.0305$	0.9533	1.06
1.0	$S=1.7715\ln(pH)-0.9339$	0.9780	1.69	$S=0.6793\ln(pH)-0.1100$	0.9513	1.16

注:表中pH一列为根据方程拟合的铅100%解离时的pH值。

2.2 富里酸浓度对吸附量的影响

富里酸浓度对吸附量的影响如图2所示。图2中两条曲线分别为0.56和1.12 g·L⁻¹的富里酸中加入等量铅离子(加入后铅离子初始浓度0.8 mmol·L⁻¹)时,吸附量的变化情况。由图可知,在所研究的pH范围内,吸附量0.56 g·L⁻¹的富里酸大于1.12 g·L⁻¹的富里酸。这是由于当铅离子浓度一定时,富里酸浓度越大,单位富里酸与铅离子结合的机会就相应越少。

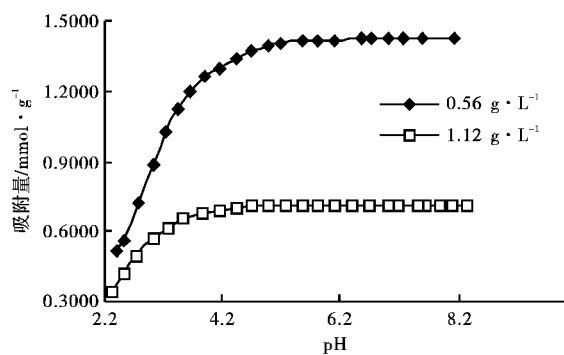


图2 富里酸浓度对吸附量的影响

Figure 2 Effect of FA concentration on the amount of lead absorbed by FA

2.3 吸附率的探讨

吸附量只反映出富里酸对铅吸附的绝对量,不能反映富里酸对铅吸附的相对量,因此可以引入吸附率

用方程进一步拟合pH与吸附量之间关系如表1,各处理拟合结果均达到显著相关水平。从表1可以看出,吸附量与pH呈自然对数关系。富里酸浓度越小、铅离子浓度越大方程的斜率越大,说明吸附量的大小同时与二者密切相关。用所得方程拟合铅离子完全解离时溶液的pH值发现:各处理中富里酸和铅浓度越大,完全解离时溶液的pH值越小。

对此进行解释。表2为两个富里酸浓度、四个铅离子水平、一系列pH值下的吸附率。由表2中0.56 g·L⁻¹富里酸的处理可以看出,同一铅离子浓度下pH越高吸附率越大。例如,0.3 mmol·L⁻¹的铅离子浓度pH 8.0时吸附率达到99.94%;当pH一定、铅离子浓度相等时,0.56 g·L⁻¹和1.12 g·L⁻¹的富里酸溶液,吸附率后者大于前者,比如pH 4.0, $C_{Pb^{2+}}=1.0$ mmol·L⁻¹时,0.56和1.12 g·L⁻¹两种富里酸浓度下的吸附率分别为70.66%和78.99%,前者小于后者。这主要是由于1.12 g·L⁻¹的富里酸能够提供更

表2 pH和富里酸浓度对吸附率(%)的影响

Table 2 Effect of FA concentration and pH on the percentage of lead absorbed by FA

$C_{FA}/g \cdot L^{-1}$	$C_{Pb^{2+}}/mmol \cdot L^{-1}$	pH							
		3.5	4.0	4.5	5.5	6.0	7.0	8.0	
0.56	0.3	78.88	88.82	94.32	98.45	99.18	99.78	99.94	
	0.5	77.82	89.21	94.86	98.62	99.38	99.86	—	
	0.8	72.90	88.84	94.34	98.50	99.12	99.77	99.94	
	1.0	70.66	88.97	94.76	98.63	99.36	99.83	—	
1.12	0.3	90.28	95.91	98.36	99.56	99.64	99.91	99.98	
	0.5	91.62	96.09	98.33	99.60	99.76	99.94	99.98	
	0.8	86.70	94.47	97.75	99.47	99.80	99.96	99.99	
	1.0	78.99	90.86	96.03	99.26	99.75	99.95	99.99	

多的结合位点,使更多的铅离子被结合。因此,可以通过增加土壤中富里酸的量(比如增施有机肥)来控制土壤中游离铅离子的浓度,进而对土壤铅污染进行调控。

2.4 温度对吸附量的影响

吸附量不仅受到 pH 和富里酸浓度的影响,同时还跟温度有关^[3]。温度对富里酸吸附铅的影响见图 3。从图上可以明显看出:同一 pH 值下,随着温度的升高富里酸对铅的吸附量降低。在吸附曲线上,取 pH 5.5、7.0、8.5 三个 pH 值和三温度下的吸附量,作柱状图如图 4,从图 4 可明显看出:在三个 pH 值条件下,温度降低吸附量明显升高,表明富里酸吸附铅的反应为放热反应。自然界的任何体系都倾向于取得最低能量和最大混乱度。这是控制过程(包括化学反应)自发性变化方向的重要规律。同样,针对富里酸吸附铅的反应 $\text{Pb}_q\text{A}_r + 2_q\text{H}^+ = \text{H}_{2q}\text{A}_r + q\text{Pb}^{2+}$,由于其为放热反应,在任一滴定点当反应达到“稳态”,若降低温度反应会向吸附量增大的方向进行,即较高温度 T_1 降低至较低温度 T_2 反应向吸附方向自发进行。由此可知,对于实验室外的土壤铅污染治理,效果会由于季节不同而有所差异,建议铅污染治理于温度适中的春秋及温度较低的冬季(南方)进行。

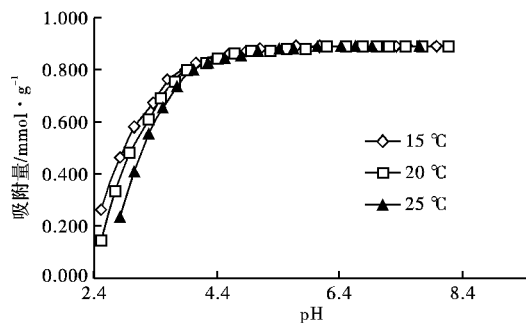


图 3 温度对吸附量 Z 的影响

Figure 3 Effect of temperature on the lead amount absorbed by FA

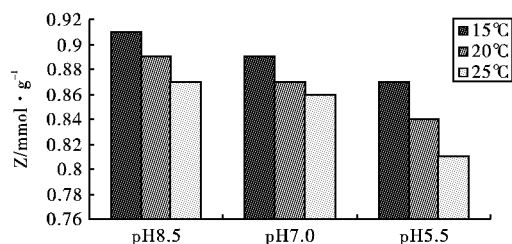


图 4 温度对吸附量的影响

Figure 4 Effect of temperature on the amount of lead adsorbed by FA

2.5 离子强度对吸附量的影响

从图 5 可以清楚地看出,离子强度 I 增大,吸附量减小,这与岳钦艳等报道的腐植酸以及共存阳离子对膨润土吸附废水中铅离子的影响效应结果相似^[4],同时也与国内的其他相关报道有一定的相似性^[5]。根据富里酸特有的大分子结构,以钠盐形式溶解在溶液中可将其看作带负电荷的亲水胶体。外界加入 Na^+ ,会依靠静电引力中和电荷,一方面使富里酸失去一部分水合分子降低其稳定性;另一方面,负电性减弱的富里酸胶体易团聚,导致富里酸分子结构空间易阻碍铅离子络合,同时较多的 Na^+ 可与酚羟基($-\text{OH}$)及弱酸性 $-\text{COOH}$ 形成弱酸性钠盐,占据络合位点。因此增大溶液的离子强度使吸附量降低。土壤溶液中含有多种电解质离子,通过调节土壤酸度等土壤条件控制土壤污染,对于电解质离子含量不同的土壤,可能会产生不同的效果。

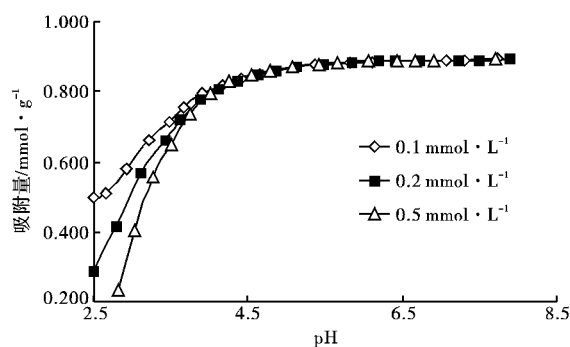


图 5 离子强度对吸附量的影响

Figure 5 Effect of ion strength on the lead amount absorbed by FA

3 结论

(1) pH 值降低减少了吸附量,而富里酸浓度降低增加了吸附量。吸附率与以上两因素的关系是:pH 和富里酸浓度越高吸附率越大。因此,可以通过升高土壤 pH 和增加土壤中富里酸浓度来控制土壤中游离铅离子的浓度。酸度对吸附量的影响可用自然对数方程进行拟合,富里酸浓度越小、金属离子浓度越大方程的斜率越大,说明吸附量的大小同时与二者密切相关。以上特征与富里酸对镉的吸附特征相似^[6],富里酸对其他二价重金属的吸附在以上几方面的吸附特征,有待于进一步研究。用所得方程拟合铅离子完全解离时溶液的 pH 值发现:各处理中富里酸和铅浓度越大,完全解离时溶液的 pH 值越小。利用所得方

程拟合金属离子完全解离时的 pH, 铅离子浓度越小, 完全解离时的 pH 越小。

(2) 富里酸-铅反应的热力学特征: 温度降低增加吸附量, 表明富里酸-铅反应为放热反应, 温度越低越易于吸附反应的进行。因此, 对于土壤铅污染的治理, 效果会由于季节不同而有所差异。

(3) 离子强度对富里酸-铅反应吸附量的影响为: 离子强度增大富里酸对铅的吸附量降低。因此, 通过调节土壤酸度等土壤条件控制土壤污染, 对于电解质离子含量不同的土壤, 可能会产生不同的效果。

参考文献:

- [1] 魏世强, 李光林, Österberg R, 等. 腐植酸-金属反应动力学特征与稳态指标的探讨[J]. 土壤学报, 2003, 40(4): 554-561.
- [2] 王丹丽, 关子川, 等. 腐殖质对重金属离子的吸附作用[J]. 黄金, 2003, 24(1): 47-49.
- [3] 王玉洁, 田莉玉, 等. 膨润土对重金属离子吸附的研究[J]. 非金属矿, 2003, 26(4): 46-47, 52.
- [4] 岳钦艳, 李仁波, 等. 腐植酸以及共存阳离子对膨润土吸附废水中铅离子的影响[J]. 环境科学, 2008, 29(7): 1897-1902.
- [5] 杨亚提, 张平. 离子强度对恒电荷土壤胶体吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响[J]. 环境化学, 2001, 20(6): 566-571.
- [6] 翟莹雪, 魏世强. 土壤富里酸对镉的吸附特征与影响因素的研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(5): 1208-1211.
- [1] 魏世强, 李光林, Österberg R, 等. 腐植酸-金属反应动力学特征与