

外源重金属离子在黄河沉积物中的竞争吸附

王新伟¹, 李朝生²

(1. 石油大学资源与信息学院, 北京 102249; 2. 中国林业科学研究院林业研究所, 北京 100091)

摘要:以黄河包头段上游清洁河段的沉积物为吸附剂,采用吸附竞争系数对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等 4 种外源重金属离子在黄河沉积物中的竞争吸附进行了探讨。结果表明,当外源重金属离子浓度或体系的离子强度增加时, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附竞争系数增大, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附竞争系数减小;不同离子间的竞争吸附有显著的拮抗或协同效应,且此效应的显著程度随体系中离子总量的增加而减弱;黄河沉积物对 4 种重金属离子的吸附能力排序为: $\text{Pb}^{2+} \geq \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+}$;温度对外源重金属离子间竞争吸附的影响较为复杂。

关键词: 重金属离子; 竞争吸附; 黄河

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 1672–2043(2003)06–0693–04

Competitive Adsorption on Exotic Heavy Metals Ions in Sediments of the Yellow River

WANG Xin-wei¹, LI Chao-sheng²

(1. University of Petroleum (Beijing), Faculty of Natural Resource and Technology Information, Beijing 102249, China;

2. Research Institute of Forest, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: The competitive adsorption of a sediment sample on heavy metals ions were studied by using adsorption competitive coefficients as a method in this paper. The sediment sample in clean reach from Baotou Section of the Yellow River was taken to tailor a system for the adsorbent and composite of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} as the adsorbates. The result showed: the adsorption competitive coefficients of Pb^{2+} and Cu^{2+} increased and that of Zn^{2+} and Cd^{2+} decreased with the increase of the exotic heavy metals ionic concentrations and the ionic strength, while the marked resistance or cooperation adsorption relation existed between the different ions, which decreased with the increase of the total ionic concentrations. The capacity of competitive adsorption of four heavy metals ions was in an order: $\text{Pb}^{2+} \geq \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+}$ in the sediment of the Yellow River. In addition, the effect of temperature on competitive adsorption was found to be complicated.

Keywords: heavy metals ions; competitive adsorption; sediment of the Yellow River

人类对自然界的干扰不断加剧,从而引发了物质在生态系统、景观、区域乃至全球再分配的不合理性,其中天然水体已成为外源重金属污染物的主要受纳生态系统之一。水体颗粒物对重金属污染物的吸附作用众所周知^[1~5],但在已有的水体颗粒物或土壤吸附重金属的研究^[1,3~7]中,多以单一重金属元素为主,与自然界中的实际情况存在一定的差异,进而会对环境容量的估算产生偏差;复合污染或多元素的吸附研究

在国内外均有一定的开展^[8~12],但多集中于土壤,对沉积物的研究略显不足。本文以黄河包头段上游清洁河段的表层沉积物为吸附剂,以 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等 4 种离子不同比例的混合溶液体系为吸附质,开展了外源重金属离子在黄河沉积物中的竞争吸附,并就温度和离子强度对竞争吸附的影响和变化趋势进行了探讨,以期多种重金属复合污染水体的环境整治提供一定的理论依据。

1 试验方法

1.1 试验样品

吸附剂为 2000 年 9 月末采集的黄河包头段上游相对清洁河段的表层沉积物(采样深度约 10 cm),现场采集的沉积物装入聚乙烯塑料袋,实验室低温

收稿日期: 2003–01–14

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(990303–1);内蒙古教育厅重点项目基金(ZD9901);内蒙古“321 人才工程”基金[内人(99)51]

作者简介:王新伟(1976—),女,蒙古族,主要从事环境生物学和环境地球化学的教学和科研工作。

E-mail: xinwei – wang@sohu.com

(<60 ℃)烘干,筛取 <63 μm 的部分备试验用。

1.2 试验方法及条件

Pb、Cu、Zn、Cd 等 4 种元素在黄河包头段上覆水(过 0.45 μm 滤膜)中的平均浓度比约为 2:2:1:1(表 1),因此,本试验选择 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 等 4 种离子的混合溶液体系为吸附质,但由于 Pb 的强烈吸附,试验中对 4 种离子的比例有所改变,试验设计见表 2。试验用分析纯 Pb(NO₃)₂、Cu(NO₃)₂、Zn(NO₃)₂ 和

表 1 黄河包头段上覆水中平均重金属含量 (mg · L⁻¹)、pH 值及泥沙含量

Baotou Section						
	Cu	Pb	Zn	Cd	pH	值泥沙含量/g · L ⁻¹
8 个样点平均值	0.08	0.08	0.04	0.03	6.9	3.9
标准偏差	0.01	0.01	0.01	0.00	0.1	0.5
变异系数/%	15	13	40	12	1	15

表 2 外源重金属离子在黄河沉积物中的竞争吸附实验体系

Table 2 Experimentation of competitive adsorption on exotic heavy metals ions in the sediment of the Yellow River

实验编号	实验 A	实验 B	实验 C	实验 D	实验 E	实验 F
实验条件	Pb ²⁺ : Cu ²⁺ : Zn ²⁺ : Cd ²⁺	4: 2: 1: 1	4: 2: 2: 1	4: 2: 1: 1	4: 2: 1: 1	4: 2: 1: 1
pH	6.90 ± 0.05	6.90 ± 0.05	6.90 ± 0.05	6.90 ± 0.05	6.90 ± 0.05	6.90 ± 0.05
温度	25 ℃ ± 1 ℃	25 ℃ ± 1 ℃	15 ℃ ± 1 ℃	35 ℃ ± 1 ℃	25 ℃ ± 1 ℃	25 ℃ ± 1 ℃
离子强度(NaNO ₃)	0.01 mol · L ⁻¹	0.01 mol · L ⁻¹	0.01 mol · L ⁻¹	0.01 mol · L ⁻¹	0.05 mol · L ⁻¹	0.1 mol · L ⁻¹

Cd(NO₃)₂ 按设定比例配制吸附质溶液体系,其中 Pb²⁺ 的初始浓度范围为 4 ~ 20 mg · L⁻¹,以 2 mg · L⁻¹ 为间隔。

试验中,精确称取 0.100 0 ± 0.000 5 g 沉积物吸附剂样品装入 50 mL 聚乙烯螺口离心管,向管内加入调节好 pH 和离子强度的吸附质溶液 20 mL,于恒温振荡器中在设定温度下连续振荡 3 h,再恒温平衡 12 h,离心后过 0.45 μm 滤膜,滤液加优级纯 HNO₃ 酸化待测。

滤液中重金属浓度采用火焰原子吸收光谱法测定,据计算得出的吸附量再计算吸附竞争系数。试验所用药品除各种酸为优级纯外,其余均为分析纯,水为二次去离子水,试验及采样所用玻璃容器及聚乙烯容器均在 14% 的硝酸中浸泡 24 h 以上,并用去离子水冲洗后低温烘干。

2 结果与讨论

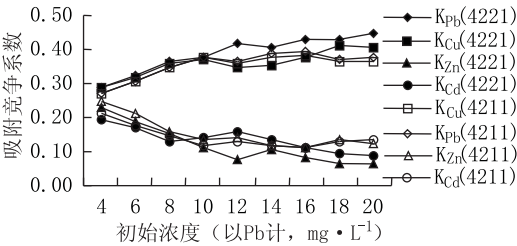
2.1 不同比例外源重金属离子体系中的竞争吸附

本文在吸附动力学的竞争系数^[12]基础上引入吸附竞争系数,用于描述热力学中元素间的竞争吸附。其计算式如下:

$$K_i = \frac{a_i C_{ij}}{\sum_{j=1}^n a_{ij} C_{ij}}$$

式中: K_i 为重金属离子 i 的吸附竞争系数; a_{ij} 为第 j 个离子 i 的权重(用以消除初始浓度对竞争吸附的影响;可为混合体系中相应元素初始浓度的倒数或同一体系中各元素初始浓度比的反比); C_{ij} 是第 j 个离子

i 的吸附量; n 为体系中重金属离子的个数。在同一体系中, K_i 的和为 1。由此式计算得不同比例外源重金属离子体系中的吸附竞争系数见图 1。



括号内为 4 种离子比例的简写

图 1 不同比例外源重金属离子体系中的竞争吸附

Figure 1 Competitive adsorption in different proportional exotic heavy metals ions systems

由图 1 可见,不同比例的外源重金属离子体系中,竞争吸附均有以下规律:当初始浓度较低时,4 种重金属离子间的竞争吸附并不强烈,随初始浓度的增加,Pb²⁺、Cu²⁺ 的吸附竞争系数不断增大,Zn²⁺、Cd²⁺ 的吸附竞争系数逐渐递减;由 A 到 B 体系中随外源重金属离子浓度的增加,4 种重金属离子吸附竞争系数的平均值(表 3)也呈同样变化,即 Pb²⁺、Cu²⁺ 的吸附竞争系数增大,Zn²⁺、Cd²⁺ 的吸附竞争系数减小;Cu - Pb 和 Zn - Cd 均表现出显著的协同吸附效应,而 Cu - Zn、Cu - Cd、Pb - Zn、Pb - Cd 则表现出显著的拮抗吸附效应(表 4,试验 A 和 B),且这种协同或拮抗效应的显著程度随体系中离子总量的增加而减弱。

但在试验 A、B 两个不同的体系中,同一离子吸附竞争系数的变化不尽相同,Pb²⁺ 的竞争吸附能力在

表 3 不同条件下吸附竞争系数的平均值
Table 3 The mean values of adsorption competitive coefficient in different condition

	试验 A	试验 B	试验 C	试验 D	试验 E	试验 F
K_{Pb}	0.355	0.387	0.367	0.368	0.418	0.436
K_{Cu}	0.350	0.358	0.348	0.364	0.408	0.444
K_{Zn}	0.153	0.119	0.143	0.125	0.053	0.017
K_{Cd}	0.142	0.136	0.142	0.143	0.120	0.103

表 4 不同条件下离子间吸附竞争系数的相关性
Table 4 The ions correlations of adsorption competitive coefficient in different conditions

	K_{Pb}			K_{Cu}			K_{Zn}			K_{Cd}	
K_{Pb}	1										
K_{Cu}	0.995 ^A	0.897 ^B	0.928 ^C	1							
	0.991 ^D	0.991 ^E	0.988 ^F								
K_{Zn}	-0.997 ^A	-0.988 ^B	-0.996 ^C	-0.991 ^A	-0.894 ^B	-0.944 ^C	1				
	-0.837 ^D	-0.996 ^E	-0.939 ^F	-0.841 ^D	-0.986 ^E	-0.895 ^F					
K_{Cd}	-0.987 ^A	-0.852 ^B	-0.957 ^C	-0.994 ^A	-0.967 ^B	-0.993 ^C	0.975 ^A	0.812 ^B	0.963 ^C	1	
	-0.803 ^D	-0.934 ^E	-0.638 ^F	-0.796 ^D	-0.959 ^E	-0.721 ^F	0.350 ^D	0.905 ^E	0.341 ^F		

注：上标 A-F 分别指试验 A-F。

上吸附竞争能力的排序为： $Pb^{2+} \geq Cu^{2+} > Zn^{2+} \approx Cd^{2+}$ 。

2.2 温度对外源重金属离子间竞争吸附的影响

温度对外源重金属离子间竞争吸附的影响较为复杂(图 2),不同的温度体系中同一离子的吸附竞争系数随初始浓度的增加而呈交错变化之势,有随温度增加变化幅度加大的趋势。这种趋势反映在吸附竞争系数的平均值上(表 3,试验 A、C、D),即 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 随温度升高而吸附竞争力增加,而 Zn^{2+} 则相反, Cd^{2+} 的变化不明显;而反映在吸附竞争系数的相关性上(表 4,试验 A、C、D),相关的显著性有 $25\text{ }^{\circ}\text{C} > 15\text{ }^{\circ}\text{C} > 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的总体趋势。究其变化复杂的原因,可能是在多外

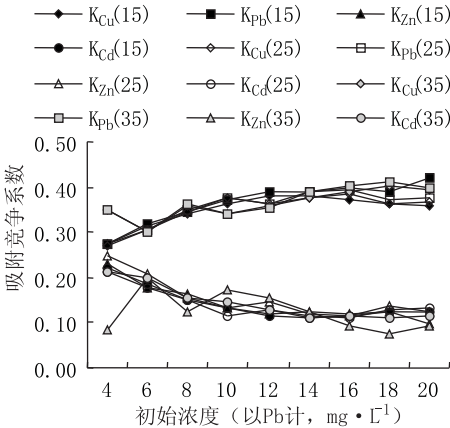


图 2 温度对外源重金属离子间竞争吸附的影响
Figure 2 Effect of the temperature on competitive adsorption of exotic heavy metals ions

试验 A 体系中较试验 B 体系中小, Zn^{2+} 则与 Pb^{2+} 相反,而 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的竞争吸附能力在两个体系中则呈交错变化之势;就试验 A 和 B 体系中各离子自身吸附竞争系数的平均值比较而言, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的在 2 体系中差别较大而 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的差别较小(表 3),这同样说明,在不同的体系中同一离子吸附竞争系数存在差异性。总体而言,4 种重金属离子在黄河沉积物

源离子的混合体系中,由于竞争的存在,使得多级吸附共同产生作用,进而对温度的反映不一致;而且温度的不同也可能使 pH 值、离子活度等其他环境因子产生变化^[13],从而影响吸附。

2.3 离子强度对外源重金属离子间竞争吸附的影响

离子强度对外源重金属离子间竞争吸附的影响较温度简单(图 3)。随体系中离子强度的增加, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附竞争系数不断增加,而 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 却在减小(表 3,试验 A、E、F),甚至出现了 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 释放的现象;离子间吸附竞争系数的相关显著程度则随体系中离子强度的增加而减弱(表 4,试验 A、E、F)。换句话说,随体系中 Na^{+} 的增加,各离子间对吸附位的

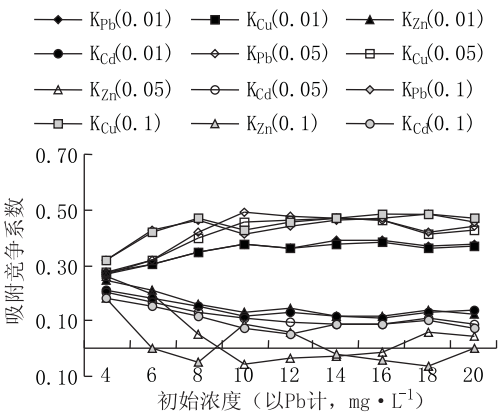


图 3 离子强度对外源重金属离子间竞争吸附的影响
Figure 3 Effect of the ionic strength on competitive adsorption of exotic heavy metals ions

竞争更为激烈, 吸附能力弱的离子 (Zn^{2+} 、 Cd^{2+}) 的吸附位被 Na^+ 所占据和替换的数量远远大于吸附能力强的离子 (Pb^{2+} 、 Cu^{2+}), 导致 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附量的减少远比 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 多, 在用吸附竞争系数计算时就出现上述现象; 而且随着越来越多的 Na^+ 参与吸附反应并占据更多的吸附位, 4 种重金属目标元素间的相互作用必定减弱, 因此它们吸附竞争系数的相关显著性减小也是必然结果。

3 结论

(1) 当外源重金属离子浓度或体系的离子强度增加时, 离子间吸附竞争增强, 其中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附竞争系数增大, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附竞争系数减小; $\text{Cu}-\text{Pb}$ 和 $\text{Zn}-\text{Cd}$ 均表现出显著的协同吸附效应, 而 $\text{Cu}-\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}-\text{Cd}$ 、 $\text{Pb}-\text{Zn}$ 、 $\text{Pb}-\text{Cd}$ 则表现出显著的拮抗吸附效应, 且这种协同或拮抗效应的显著程度随体系中离子总量的增加而减弱; 但是, 不同体系中同一离子的吸附竞争系数却存在差异性。

(2) 黄河沉积物对 4 种重金属离子的吸附能力排序为: $\text{Pb}^{2+} \geq \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+}$

(3) 温度对外源重金属离子间竞争吸附的影响较为复杂, 可能与多离子体系有关, 也可能与温度改变了其他环境条件有关。

参考文献:

[1] 周孝德. 渭河泥沙对重金属污染物吸附的试验研究[J]. 水利学报, 1993, (7): 45-49.

- [2] 黄岁梁, 万兆惠, 王兰香. 泥沙浓度和水相初始浓度对泥沙吸附重金属影响的研究[J]. 环境科学学报, 1995, 15(1): 66-75.
- [3] 杜青, 文湘华, 李莉莉, 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.
- [4] Nicole M L, Robert P M & Jean-Michel L. The fate and transport of mercury, methylmercury, and other trace metals in Chesapeake bay tributaries[J]. *Wat Res*, 2001, Vol. 35: 501-515.
- [5] 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.
- [6] Li Gai-zhi, Guo Bo-shu & Liu Ying, 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.
- [7] 李改枝, 刘颖, 李景峰, 等. 黄河水中悬浮粒子对镉离子的交换吸附等温线[J]. 中国环境科学, 1999, 19(4): 330-332.
- [8] 宋菲, 郭玉文, 刘孝义, 等. 土壤中重金属镉锌铅复合污染的研究[J]. 环境科学学报, 1996, 16(4): 431-436.
- [9] 余国营, 吴燕玉. 土壤环境中重金属元素的相互作用及其对吸附特性的影响[J]. 环境化学, 1997, 16(1): 30-36.
- [10] Atanassova I. Competitive effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1999, 113: 115-125.
- [11] Mier M V, Callejas R L, Gehr R, et al. Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange[J]. *Wat Res*, 2001, 35(2): 373-378.
- [12] 刘继芳, 曹翠华, 蒋以超, 等. 重金属离子在土壤中的竞争吸附动力学初步研究. I. 竞争吸附动力学的竞争规律与竞争系数[J]. 土壤肥料, 2000, (2): 30-34.
- [13] Marc A Anderson, Alan J Rubin. 刘莲生, 等译. 水溶液吸附化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989.