

pH 对铜在黄土中吸持及其形态的影响

孙卫玲¹, 赵蓉¹, 张岚¹, 邓宝山², 倪晋仁¹ (1. 北京大学环境科学中心水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871, E-mail: wlsun@ces.pku.edu.cn; 2. 北京大学城市与环境学系, 北京 100871)

摘要: 用黄土为吸持剂, 以石英砂作对照, 研究了 pH 对铜的吸持及形态的影响, 并用 MINTEQA2 模型对铜离子的沉淀形态进行了理论计算. 结果表明: 无论吸持剂是石英砂还是黄土, 随着 pH 的升高, 吸持曲线都分为 3 区: 低 pH 微吸持区、中 pH 吸持增长区和高 pH 强吸持区. 含沙量一定, 随着铜液初始浓度的增加, 吸持量、可交换态含量和碳酸盐结合态含量均增加; 铜液初始浓度一定, 随着含沙量的增加, 吸持量、可交换态含量和碳酸盐结合态含量均减少. MINTEQA2 模型计算结果表明, 对于不同的吸持剂, 铜离子发生沉淀的比例及沉淀的物质组成是不同的; 以黄土为吸持剂时, 中 pH 范围内随着含沙量的增加铜离子沉淀的比例减少.

关键词: pH; 铜; 吸持; 形态; MINTEQA2 模型

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)03-06-0078

Effect of pH on Copper Sorption by the Loess and Its Species

Sun Weiling¹, Zhao Rong¹, Zhang Lan¹, Deng Baoshan², Ni Jinren¹ (1. Key Laboratory for Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Center for Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China E-mail: wlsun@ces.pku.edu.cn; 2. Department of Urban & Environmental Sciences, Peking University; Beijing 100871, China)

Abstract: To study the effect of pH on copper sorption and species, loess was taken as sorbent in this research, and control experiments were conducted with quartz. All the curves of sorption amount-pH showed three regions, namely, sorption amount increased slowly at low pH, then increased quickly with the rise of pH, and reached the maximum amount at high pH. Copper of sorbed, exchangeable and bound to carbonate decreased with the increase in sediment concentration at constant Cu concentration, and increased with the increase in Cu concentration at constant sediment concentration. The MINTEQA2 model results showed that the proportions of precipitates and their compositions were different for loess and quartz, and the proportions of precipitates decreased with the concentrations of loess.

Keywords: pH; copper; sorption; species; MINTEQA2

pH 是影响重金属吸持及形态分布的最重要因素之一^[1]. 吸持剂性质不同, 重金属种类不同, pH 对重金属吸持后各形态的影响也就不同^[3-6]. 对于黄土(黄河中游泥沙主要来源)来说, pH 与碳酸盐对重金属吸持及其形态组成会产生综合的对比性的影响^[2], 因此研究 pH 对重金属在黄土中吸持及形态的影响, 对进一步分析重金属在黄河泥沙及其水体中迁移转化具有重要的理论与实际意义.

本研究用石英砂作对比, 研究了 pH 对铜在黄土中吸持及其形态的影响. 由于形态提取法在分离和分析技术上的局限性, 本研究还采用 MINTEQA2 4.0 模型^[7]对铜吸持后的碳酸盐

态(沉淀量)的物质组成进行了定量计算.

1 实验方法

1.1 实验材料

实验中所用的试剂均为分析纯或优级纯. 吸持剂为黄土, 其质地均一、疏松、多孔, 以粉砂(0.05~0.005 mm)为主, 其含量可达 50% 以上, 粉砂中又以粗粉砂(0.05~0.01 mm)的含量为多; 小于 0.005 mm 粘粒含量一般为 10%~

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目 (G1999043603)

作者简介: 孙卫玲(1974~), 女, 硕士, 河北冀州市人, 主要从事水体中污染物迁移转化研究.

收稿日期: 2000-09-09

35%, 大于 0.1 mm 的细砂极少. 黄土的矿物组成主要为伊利石、石英、绿泥石、方解石、长石等. 黄土的主要化学成分为 SiO_2 , Al_2O_3 , 碱金属和碱土金属, 有机质含量很低, 很少大于 1%, 但富含碳酸钙, 其含量约为 10% ~ 16%. 黄土遇水时, 碳酸钙会发生溶解使土粒分离, 成分散状. 黄土的 pH 一般为 7.5 ~ 8.6. 黄土经自然风干后, 磨碎, 过孔径为 0.076 mm 的标准筛, 取粒径小于 0.076 mm 的部分. 此外本实验还用石英砂(分析纯, 80 目)作对比, 同时做没有加吸持剂的空白实验.

1.2 实验步骤

分别称一定重量的土样(或石英砂)于一系列 80 ml 聚乙烯塑料离心管中, 移入 25 ml 去离子水活化过夜, 加入 25 ml 预先配好的硫酸铜溶液, 用 HNO_3 或 NaOH 调节 pH, 同时做不加吸持剂的空白对照实验. 将离心管在 26 °C 振荡 2 h, 平衡后静置, 并测定平衡 pH, 然后离心, 用原子吸收仪(日立 180-80)测定上清液的浓度. 用差减法计算不同 pH 值时的吸持量. 实验中选了 50、100 和 200 kg/m^3 3 个不同的含沙量, 234.7、349.4 和 741.5 mg/L 3 个不同的铜液初始浓度.

将离心后的吸持剂洗涤 2 次, 然后用 Tessier 逐级提取法测定其可交换态及碳酸盐态铜的含量, 具体步骤参见文献[8]和[9].

2 结果与讨论

2.1 pH 对溶液中铜离子浓度的影响

溶液中铜离子的平衡浓度(吸持平衡时滤液浓度)与 pH 的关系如图 1 所示(c_0 为铜液初始浓度), 由图 1 可以看出: 虽然 3 条曲线(空白、石英砂和黄土)有相同的变化规律, 即溶液中铜离子的平衡浓度随 pH 的升高有一个稳定区域, 然后在某 pH 范围内迅速降低, 直至最后近似为 0, 但每条曲线仍有各自的特点:

(1) 在不加吸持剂的情况下, 在一定的 pH 范围内, 铜离子浓度不随 pH 变化, 此时铜以可溶态金属离子的形式存在于水体中, 水解沉淀可以忽略; 随着 pH 的升高, 水解沉淀变得不可忽略, 在 pH 5 ~ 7 之间溶液浓度急剧下降; 当 pH

大于 7 时, 溶液浓度近似为 0.

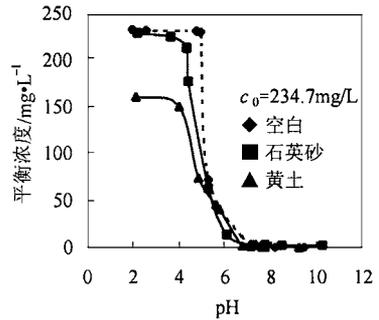


图 1 pH 对铜离子平衡浓度的影响
(含沙量 $S = 100 \text{ kg}/\text{m}^3$)

Fig. 1 Effects of pH on equilibrium concentration of Cu

(2) 在 pH 4 ~ 7 之间, 由于石英砂对重金属的吸附作用, 使加入石英砂的体系中可溶性重金属的量比空白有所降低, 但降低得很少; 当 pH 大于 7 时, 溶液浓度也近似为 0. 因此, 在加入石英砂的体系中, 随 pH 的升高液相重金属离子浓度减少的主要原因是重金属的沉淀作用, 石英砂吸附作用对其贡献很小.

(3) 当以黄土为吸持剂时, 溶液中铜离子浓度随 pH 的变化曲线与石英砂或空白实验的曲线差别较大. 在较低的 pH 时, 黄土就已有一定的吸持量. 这主要是由于黄土中多种矿物成分对铜离子的吸附作用造成的. 另外, 在调节 pH 时黄土中的碳酸盐起到缓冲作用, 所以实验过程中即使将反应体系的初始 pH 调得很低, 平衡时体系的 pH 仍较高.

2.2 pH 对吸持量的影响

由铜的吸持量(包括吸附、沉淀和共沉淀等)-pH 曲线(图 2 和图 3)可知, 无论吸持剂是黄土还是石英砂, 吸持曲线都分为 3 区, 即低 pH 微吸持区、中 pH 吸持增长区和高 pH 强吸持区, 在中 pH 范围内吸持量迅速增加, 这与文献[3, 10, 11]一致. 产生这一现象的原因可以由 2 方面的机理来解释. ①从黄土的矿物成分来看: 黄土中的粘土矿物、水合氧化物和有机质都具有一定数量的可变电荷, 低 pH 时电荷为正, 不利于吸附重金属离子. 当 pH 增加到某一临界 pH 时电荷为零. 超过临界 pH 时, 随着 pH 的

升高负电荷量增加,因而对铜离子的吸附力增强,吸持量增加. ②从金属离子本性来看:pH 升高有利于金属离子水解反应或羟基络合物的形成,降低了离子平均电荷,导致二级溶剂化能的

大大下降,这样就降低了能障,从而有利于离子借库仑力和短程引力吸附于吸持剂表面,当 pH 升高到某一临界值时,溶液中开始发生沉淀反应,随着 pH 的继续增加,吸持量迅速增加.

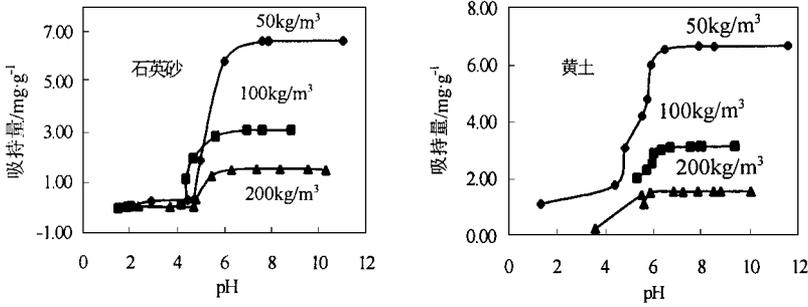


图 2 不同含沙量时的吸持量-pH 曲线 ($c_0 = 349.4 \text{ mg/L}$)

Fig. 2 The sorption amount-pH curves with different sand contents

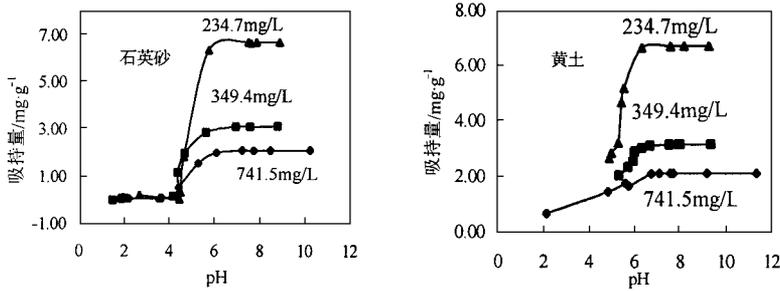


图 3 不同铜液初始浓度时的吸持量-pH 曲线 ($S = 100 \text{ kg/m}^3$)

Fig. 3 The sorption amount-pH curves with different primary copper solution concentration

由图 2 和图 3 还可以看出,当铜液初始浓度一定时(图 2),随着含沙量的增加,吸持量减少.当吸持剂(黄土或石英砂)浓度一定时(图 3),随着铜液初始浓度的增加,吸持量增加.这是因为:无论是物理吸附、化学吸附还是沉淀,都可以将其综合看成是吸持剂表面的活性点^[12]与铜离子反应,对于同一吸持剂,其单位数量吸持剂上活性点的数目可以视为基本相同.在铜液初始浓度不变时,含沙量增加,也就是活性点的数目增加,单位吸持剂吸持铜的量不可避免地要相应减少.吸持剂浓度一定,铜液初始浓度改变时,吸持量的变化也可用相同的理论来解释.

2.3 pH 对形态的影响

由图 4、图 5 可见,无论吸持剂是石英砂还

是黄土其可交换态的含量都很少,且随着 pH 的增加,可交换态变化不大,没有明显地变化趋势.这是因为可交换态含量随 pH 的变化受 2 种相反作用的影响,即随着 pH 的升高氢离子的竞争吸附能力减弱,可交换态含量增加;大部分被可交换吸附的重金属转变为专性吸附,可交换态含量减少.而随着 pH 的增加碳酸盐态含量与吸持量有相同的变化趋势,也分为 3 区.这主要是因为随着 pH 的升高,在某一临界 pH 铜离子产生沉淀,从碳酸盐结合态提取出来的主要是沉淀物,因此碳酸盐态含量升高显著.

当以石英砂为吸持剂时,由图 4 可以看出在较低的 pH 可交换态含量与碳酸盐态含量相差很少,随着 pH 的增加($\text{pH} > 5$)碳酸盐态含量明显增加而远远大于可交换态含量;而由石英

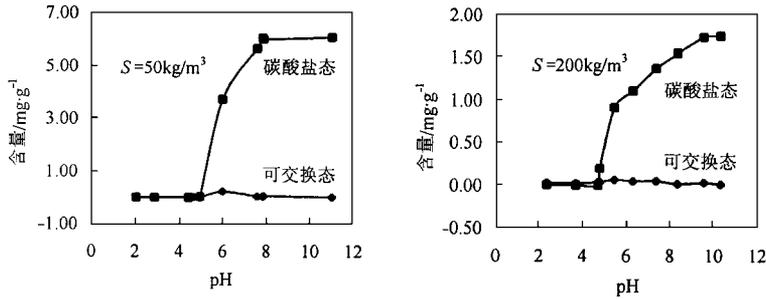


图 4 各形态石英砂含量-pH 曲线

Fig. 4 The content-pH curves of different species quarts

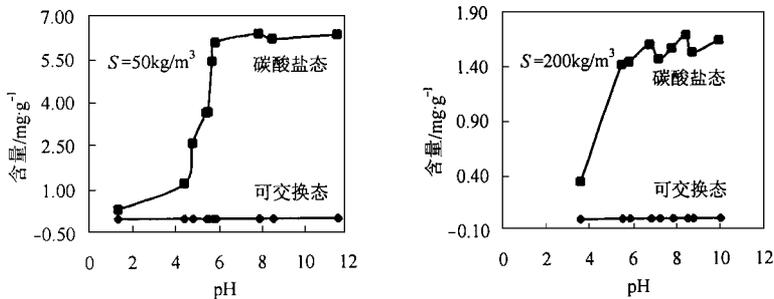


图 5 各形态黄土含量-pH 曲线

Fig. 5 The content-pH curves of different species loesses

砂的形态比例(形态含量/吸持量)随 pH 的变化曲线(图 6)可以明显看出,当 pH 低于某一值(约 4~5 之间)时铜的可交换态比例大于碳酸盐态比例.当 pH 超过这一值时铜的碳酸盐态比例就大于可交换态比例.在不同的含沙量时,可交换态比例和碳酸盐态比例大小发生改变的 pH 稍微有所不同.这是因为石英砂体系中在低 pH 时不能生成沉淀,故而碳酸盐态含量很少,小于可交换态含量.文献[1]在研究不同重金属起始浓度下 pH 对吸附的影响时,表明吸附作用总是发生在溶液中出现主体沉淀以前.当以黄土为吸持剂时,由图 5 可以看出无论是在低 pH 还是高 pH 碳酸盐态含量都明显大于可交换态含量.这主要是由黄土中较高含量(10%)的碳酸盐造成的,因为实验过程中是先将吸持剂与铜溶液混合再调节 pH,由于碳酸盐的作用在 pH 未调节或调节过程中就有一定的沉淀产生,因此低 pH 时黄土吸持铜离子的碳酸盐态大于可交换态.

无论吸持剂是石英砂还是黄土,可交换态含量和碳酸盐态含量随含沙量(或铜液初始浓度)的变化规律均与吸持量(图 2、3)相同:铜液初始浓度一定时(图 7),随着含沙量的增加,可交换态含量和碳酸盐态含量减少;含沙量一定时(图 8),随着铜液初始浓度的增加,可交换态含量和碳酸盐态含量增加.

2.4 沉淀组成的理论计算

由前面的分析可知,随着 pH 的增加,在某一临界 pH 铜离子发生了沉淀反应,使得铜的吸持量及其碳酸盐态的含量都迅速增加.由于形态提取的方法不能区分铜沉淀的形态,所以为进一步阐明 pH 对沉淀(碳酸盐态)影响的理论机理,分析黄土中碳酸盐对铜的吸持及其形态分布所起的作用,本文用 MINTEQA2 模型对铜离子的沉淀反应进行了计算.若允许所有可能过饱和的物质沉淀,则 MINTEQA2 模型可根据各物质的溶度积计算出铜离子发生沉淀的比例及其物质组成.表 1 是加入不同种类的吸持

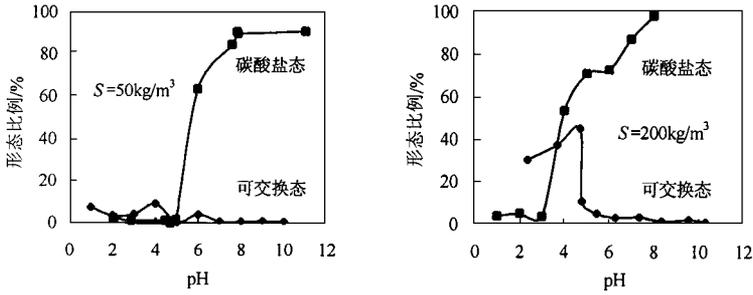


图6 石英砂形态比例-pH曲线

Fig.6 Quartz species partition-pH curves

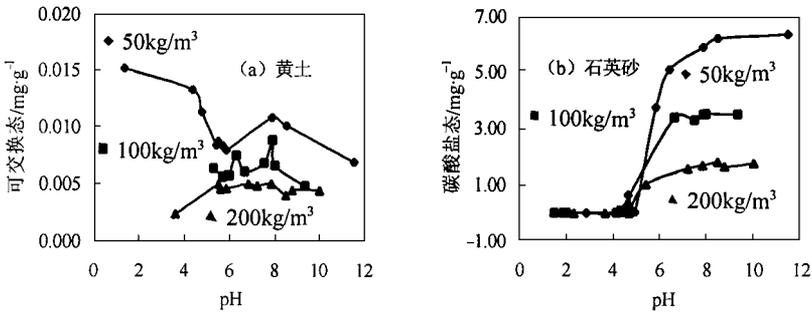
图7 不同含沙量时各形态含量-pH曲线 ($c_0 = 349.4 \text{ mg/L}$)

Fig.7 Content-pH curves of specieses with different sand amount

剂时体系发生沉淀的比例及沉淀的物质组成.表中数据与实验结果(碳酸盐结合态随pH的变化规律)一致,沉淀量随pH的变化规律也分为3区.在铜液初始浓度为 349.4 mg/L 的条件下,以黄土为吸持剂,当 $\text{pH} < 7$ 时沉淀物质是 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$,当 $\text{pH} > 7$ 时沉淀物质是 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$;以石英砂为吸持剂,当 $\text{pH} < 8.5$ 时沉淀物质是 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$,当 $\text{pH} > 8.5$ 时沉淀的物质是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$;当铜液初始浓度发生改变时沉淀的物质组成发生变化的临界pH稍微有所不同.由此可见,由于黄土中碳酸盐的作用,使得在较高pH时铜离子沉淀的物质组成与以石英砂为吸持剂时铜离子沉淀的物质组成不同.

由模型的计算结果还可以看出,以石英砂为吸持剂时,含沙量对其体系中铜离子沉淀的比例没有影响.以黄土为吸持剂时,由于黄土中碳酸盐的作用,在中pH范围内,随着含沙量的增加铜离子沉淀的比例减少.而且,在中pH

范围内,以黄土为吸持剂时铜离子沉淀的比例低于以石英砂为吸持剂时铜离子沉淀的比例.也就是说,以黄土为吸持剂时铜离子发生沉淀的临界pH值比以石英砂为吸持剂时高.李晶等^[13]的研究也表明,水中的碳酸化合物总量增大时,铜发生沉淀的pH依次升高.但碳酸盐影响沉淀的反应机理还有待于进一步研究.

3 结论

(1) 2种吸持剂对铜的吸持量随体系中pH的变化,可分为3个区域,即 $\text{pH} < 5$ 的微吸持区, $5 < \text{pH} < 7$ 的吸持增长区和 $\text{pH} > 7$ 的强吸持区.

(2) 铜液初始浓度一定时,含沙量增加,吸持量减少;含沙量一定时,铜液初始浓度增加,吸持量增加.可交换态和碳酸盐结合态含量铜随含沙量及铜液初始浓度的变化规律与吸持量相同.

(3) MINTEQA2模型的计算结果表明,以

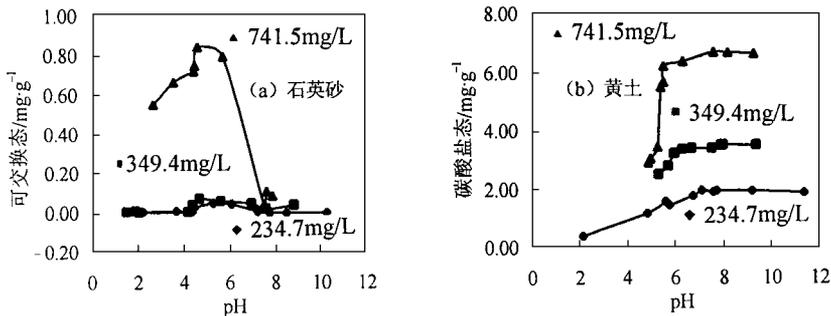


图 8 不同铜液初始浓度时各形态含量-pH 曲线 ($S = 100\text{kg}/\text{m}^3$)

Fig.8 Speciation content-pH curves of specieses with different copper solution primary concentration

表 1 不同吸持剂时铜离子沉淀的比例及组成¹⁾

Table 1 Partitions and compositions of copper ions sediment by different sorbents

pH	石英砂		黄土			
	沉淀比例 / %	沉淀组成	沉淀比例 / % ($S = 50\text{kg}/\text{m}^3$)	沉淀比例 / % ($S = 100\text{kg}/\text{m}^3$)	沉淀比例 / % ($S = 200\text{kg}/\text{m}^3$)	沉淀组成
2.00	0		0	0	0	
4.41	0		0	0	0	
4.82	37.6	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	0	0	0	
5.32	89.4	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	79.6	73.7	68.4	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$
5.53	94.9	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	90.1	87.2	84.5	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$
5.73	97.4	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	95.0	93.5	92.2	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$
5.96	98.8	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	97.7	97.0	96.4	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$
6.33	99.7	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	99.4	99.2	99.0	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$
6.70	99.9	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	99.8	99.8	99.7	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$
7.55	100	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	100	100	100	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
8.03	100	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	100	100	100	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
8.50	100	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	100	100	100	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
		$\text{Cu}(\text{OH})_2$				
9.38	100	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	100	100	100	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

1) 铜液初始浓度为 349.4mg/L, 沉淀比例 = 沉淀的铜/初始溶液中的铜

黄土为吸持剂时和以石英砂为吸持剂时铜离子沉淀的比例与物质组成不同. 在铜液初始浓度为 349.4mg/L 的条件下, 以黄土为吸持剂, 当 $\text{pH} < 7$ 时沉淀的物质是 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, 当 $\text{pH} > 7$ 时沉淀的物质是 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; 以石英砂为吸持剂, 当 $\text{pH} < 8.5$ 时沉淀的物质是 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, 当 $\text{pH} > 8.5$ 时沉淀的物质是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$; 当铜液初始浓度发生改变时沉淀的物质组成发生变化的临界 pH 稍微有所不同. 以黄土为吸持剂时, 中 pH 范围内, 随着含沙量的增加, 铜离子沉淀的比例减少.

参考文献:

1 Anderson M A, Rubin A J. Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces. Ann Arbor, Mich.: Ann Arbor Science, 1981, 1 ~ 357.
 2 夏增禄等. 中国土壤环境容量. 北京: 地震出版社, 1992. 1 ~ 245.

3 王孝堂. 土壤酸度对重金属形态分配的影响. 土壤学报, 1991, 28 (1): 103 ~ 107.
 4 Barrow N J, Cox V C. The effects of pH and chloride concentration on mercury sorption. I. by a soil. Journal of soil science, 1992, 43 (2): 295 ~ 304.
 5 Barrow N J, Cox V C. The effects of pH and chloride concentration on mercury sorption. II. By a soil. Journal of soil science, 1992, 43 (2): 305 ~ 312.
 6 Yin Y J, Allen H E, Li Y M et al. Adsorption of mercury (II) by soil: effects of pH, Chloride, and Organic Matter. J. Environ. Qual., 1996, 25 (4): 837 ~ 844.
 7 Allison J D, Brown D S, Novo Gradac K J. Mnteqa2/prodefa2, a geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual, Environmental research laboratory office of research and development U. S. environmental protection agency, 1991.
 8 Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, 1979, 51 (7): 844 ~ 851.
 9 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 1 ~ 251.
 10 汤鸿霄, 薛含斌等. 粘土矿物吸附镉污染物的基本特征. 环境科学学报, 1981, 1 (2): 140 ~ 148.
 11 武玖玲. 土壤矿质胶体的可变电荷表面对重金属离子的专性吸附. 土壤通报, 1985, 16 (2): 89 ~ 94.
 12 周代华, 徐凤琳等. 用质量模型描述重金属离子在土壤中的吸附特点. 环境科学学报, 1996, 16 (4): 425 ~ 430.
 13 李晶等. 天然水环境中重金属的沉淀区域. 环境化学, 1989, 8 (6): 1 ~ 9.