

每天的净化能力应为 19.79 毫克 $\approx$ 20 毫克。

三、结 论

植物净化空气中的 SO_2 大致包括三部分：一是附着于植物的叶片、枝、干上的含硫粉尘，二是被叶片吸收后在体内积累的硫。（即通常说的含硫量），三是植物在代谢过程

中同化或转移的部分。由于叶片的数量庞大，所以在整个气体交换过程中对空气的净化作用是很大的。据实验和测定结果估算，15 年生的侧柏林，每公顷每月可吸收 SO_2 45.5 公斤，每平方米的侧柏林每天可净化 SO_2 约 20 毫克。

（参考文献略）

土壤水介质中 Cr(III) 与 Cr(VI) 形态的转化*

王立军 章 申

（中国科学院地理研究所化学地理室）

土壤铬污染是不少国家存在的环境问题，但 Cr(III) 和 Cr(VI) 的价态不同，污染行为和环境效应也相差悬殊^[1,2]。它们在土壤这个复杂的氧化还原体系中是可以互相转化的^[3,4,5]。一般认为土壤中有有机质、亚铁和硫化物等能使 Cr(VI) 还原为 Cr(III)^[3,6]，而锰是土壤中 Cr(III) 氧化为 Cr(VI) 的重要因素^[4]。

本文旨在研究土壤水介质中 Cr(III) 和 Cr(VI) 在 O_2 、 MnO_2 、 Fe^{2+} 、 S^{2-} 、 Mn^{2+} 和腐殖

质及某些有机酸等氧化还原系统作用下的形态转化，以及不同 pH 下观测这些氧化还原物对铬形态转化的影响。

一、实 验 方 法

以土壤水提液为底液，加入一定量的氧化还原物质**，调至预定的 pH 值，然后定量地加入 Cr(III) 或 Cr(VI) 标准液。在室温条件下，测定实验过程中 Cr(III) 或 Cr(VI) 浓度的变化，从而计算出它们的转化量。

表1 土壤水提液的主要化学成分

物理常数			主要化学成分 (mg/l)								铬 (ppb)	
pH	Eh (mv)	溶解氧 (mg/l)	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{K}^{+} + \text{Na}^{+}$	SO_4^{2-}	Cl^{-}	HCO_3^{-}	CO_3^{2-}	Fe^{2+}	Cr(VI)	Cr(III)
7.3	434	4.2	550	25.4	156	156	238	56.0	0	0	0.5	2.1

由于在各种 pH 条件下，玻璃或塑料器壁对溶液中微量 Cr(VI) 均无吸附作用^[7,8]，所以在进行 Cr(VI) 的还原实验时不需再测定器壁吸附作用对 Cr(VI) 浓度变化的影响。而对于 Cr(III) 则不同，因为在中性或碱性溶液中超过一天的“诱导期”后器壁对 Cr(III) 有明显的吸附作用，而且随着时间的增长吸附量不断增加。因此，在观测溶解氧对 Cr(III)

的氧化作用时，还要测定瓶壁对 Cr(III) 的吸附量，以便消除它所引入的误差。

分析方法：在含有较大量的 Cr(III) 溶液中测定微量 Cr(VI) 时，需用离子交换法富集 Cr(VI) 之后用 DPC 比色法测定^[9]。因土

* 王同山同志参加部分实验和分析工作，特此致谢。

** 加入到土壤水提液中的氧化还原物质的浓度，文中所列均为起始浓度。

壤水提液中氯离子含量较高,测定 Cr(III) 采用硝酸铈铵氧化,叠氮化钠还原的 DPC 比色法^[10]。

二、实验结果与讨论

(一) Cr(VI) 的还原

1. Fe^{2+} 对 Cr(VI) 的还原作用。

(1) 不同浓度 Fe^{2+} 对 Cr(VI) 的还原作用。

实验结果(图 1)表明,在同样 pH 条件下, Fe^{2+} 浓度愈高,Cr(VI) 的还原速度愈快。例如对 100ppb 的 Cr(VI), Fe^{2+} 为 0.04ppm 时反应开始 10 分钟后只有 5% 的 Cr(VI) 被还原,而 Fe^{2+} 为 4ppm 时反应开始 2 分钟内即可将 Cr(VI) 几乎全部还原。

实验过程中测定了溶液 Eh 值的变化(表 2)。可以看出, Fe^{2+} 的浓度升高时引起了溶液 Eh 值降低,还原能力增强。

表 2 土壤水提液的 Eh 值与 Fe^{2+} 浓度的关系

$T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7.0$, $C_{\text{Cr(VI)}} = 100\text{ppb}$ 。

Fe^{2+} 浓度 (ppm)	0.04	0.4	4.0
溶液的 Eh 值 (mv)	350—380	280—350	170—190

(2) 不同的 pH 条件下 Fe^{2+} 对 Cr(VI) 的还原作用。

实验结果(图 2)表明,在 pH 5—8 的范围内 Fe^{2+} 对 Cr(VI) 均有还原作用,但还原速度却有显著差异。在反应开始阶段,溶液的 pH 值愈高,反应速度愈快。但经过一段时间后,在中性及碱性溶液中反应速度急骤下降,致使反应不能进行到底(见图 1 中曲线 I、II 及图 2 中曲线 I、III)。其原因可能是由于 Fe^{2+} 在中性及碱性条件下易被溶解氧所氧化,失去了还原 Cr(VI) 的能力。

研究 Fe^{2+} 对 Cr(VI) 的还原作用有一定的实际意义。由于自然界的土壤中含有大量的铁,但土壤的土质、pH、渍水程度及有机物成分等各项条件不同,使水溶性亚铁含量相当悬殊^[11,12]。我国南方含铁多的红壤,在

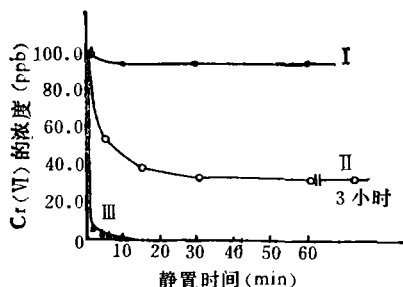


图 1 不同浓度的 Fe^{2+} 对 Cr(VI) 的还原作用

$T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7.0$, $C_{\text{Cr(VI)}} = 100\text{ppb}$ 。

曲线: I. $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0.04\text{ppm}$, II. $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0.4\text{ppm}$, III. $C_{\text{Fe}^{2+}} = 4.0\text{ppm}$ 。

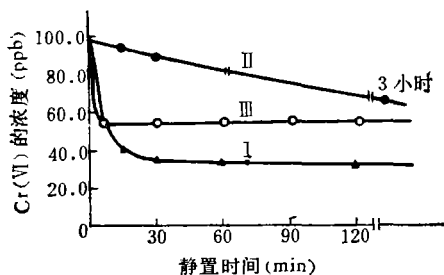


图 2 不同 pH 条件下 Fe^{2+} 对 Cr(VI) 的还原作用

$T = 22^\circ\text{C}$, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0.4\text{ppm}$, $C_{\text{Cr(VI)}} = 100\text{ppb}$ 。

曲线: I. $\text{pH} = 7.3$, II. $\text{pH} = 5.0$, III. $\text{pH} = 8.1$

渍水的稻田土中水溶性 Fe^{2+} 含量较高,而北方的水稻田土 Fe^{2+} 含量虽较低,但仍易将 Cr(VI) 还原为 Cr(III),特别是华北地区土壤偏碱,只要在厌氧条件下更易促进 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 被粘土矿物吸附,共沉积于土壤中。北方旱作土壤,表层几乎不存在 Fe^{2+} ,此时 Cr(VI) 受 Fe^{2+} 的还原机会就很少了。

2. 硫化物对 Cr(VI) 的还原作用。

(1) 不同浓度的硫化物对 Cr(VI) 的还原作用。

实验结果(图 3)表明,硫化物浓度愈高,对 Cr(VI) 的还原速度愈快。硫化物浓度为 $2 \times 10^{-3}\text{M}$ 时,在开始的 5 分钟内将 Cr(VI) 还原了 50%。

测定溶液的 Eh 值(表 3)可以看出,在同一 pH 条件下,硫化物含量愈高,使溶液的 Eh 值愈低,在中性溶液中, S^{2-} 浓度为 1×10^{-4}

M 时 Eh 即降至零左右。

表 3 溶液的 Eh 值与硫化物浓度的关系

$T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7.3$, $C_{\text{Cr(VI)}} = 100\text{ppb}$.

硫化物浓度 (M)	2×10^{-3}	1×10^{-4}	1×10^{-5}
溶液 Eh 值 (mv)	-94—-141	+3—-3	+71—+78

(2) 不同 pH 条件下硫化物对 Cr(VI) 的还原作用。

实验结果 (图 4) 表明, 在反应进行 10 分钟时, 三种 pH 条件下的反应速度相似, Cr(VI) 还原量均在 50% 左右。而在 10 分钟以后, 中性及碱性溶液中的反应速度大大减缓, 这可能是在中性及碱性条件下 S^{2-} 易被溶解氧氧化的缘故。而在酸性溶液中反应速度未见明显减缓。因此, 总的来说, 在酸性溶液中比在中性、碱性溶液中更易被硫化物还原。

研究硫化物对 Cr(VI) 的还原作用, 在于掌握 Cr(VI) 在某些还原性土壤中的化学行

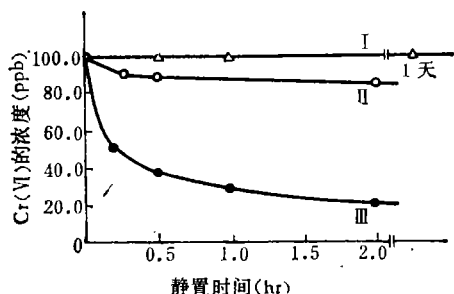


图 3 不同浓度硫化物对 Cr(VI) 的还原作用

$T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7.3$, $C_{\text{Cr(VI)}} = 100\text{ppb}$.

曲线: I. $C_S = 1 \times 10^{-3}M$, II. $C_S = 1 \times 10^{-4}M$, III. $C_S = 2 \times 10^{-3}M$.

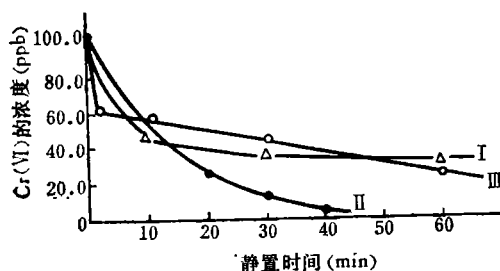


图 4 不同 pH 条件下硫化物对 Cr(VI) 的还原作用

$T = 21^\circ\text{C}$, $C_S = 2 \times 10^{-3}M$, $C_{\text{Cr(VI)}} = 100\text{ppb}$.

曲线: I. $\text{pH} = 7.3$, II. $\text{pH} = 5.0$ III. $\text{pH} = 9.0$.

为。耕作土壤由于渍水或增加有机肥料, 在嫌气的条件下会使土壤中的硫酸盐转化为硫化物的数量大大增加。如在沭田中, 硫化物可高达 $390\text{ppm}^{[13]}$, 会使 Cr(VI) 迅速被还原, 由此可判断 Cr(VI) 进入这种土壤后不可能长期存在, Cr(III) 应是主要的存在形态。

3. Mn^{2+} 与 Cr(VI) 的作用。

实验结果 (图 5) 表明, 在中性溶液中 Mn^{2+} 对 Cr(VI) 没有还原作用, 在酸性溶液中一天后稍见还原, 但比 Fe^{2+} 及硫化物的还原能力小得多。

4. 某些有机化合物对 Cr(VI) 的还原作用。

(1) 腐殖酸对 Cr(VI) 的还原作用。

实验结果 (图 6) 表明, 在中性溶液中腐殖酸对 Cr(VI) 未显示还原作用, 而在酸性条件下腐殖酸对 Cr(VI) 有还原作用, 但速度较为缓慢。

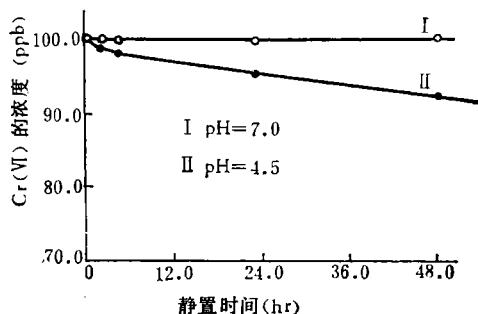


图 5 不同 pH 条件下 Mn^{2+} 对 Cr(VI) 的还原作用

$T = 20^\circ\text{C}$, $C_{\text{Mn}^{2+}} = 2.0\text{ppm}$, $C_{\text{Cr(VI)}} = 100\text{ppb}$.

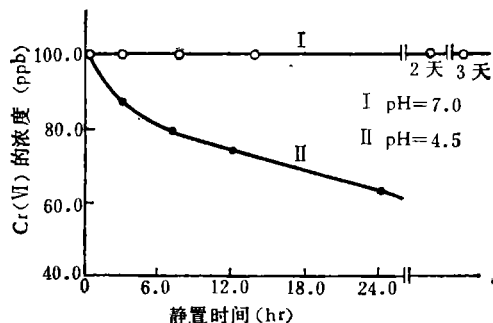


图 6 不同 pH 条件下腐殖酸对 Cr(VI) 的还原作用

$T = 21^\circ\text{C}$, $C_{\text{腐殖酸}} = 2.0\text{ppm}$, $C_{\text{Cr(VI)}} = 100\text{ppb}$.

(2) L-半胱氨酸盐酸盐对 Cr(VI) 的还原作用。

实验结果(图 7 中的曲线 I、II) 表明, 在酸性及中性条件下, L-半胱氨酸对 Cr(VI) 均有较强的还原作用, 在半小时内可将 Cr(VI) 还原 60% 左右。而且在酸性溶液中反应进行得更快些。由此可以推测, 土壤中含巯基的有机化合物对 Cr(VI) 有较强的还原作用。实验中还发现, 这类化合物能使溶液的 E_h 值显著下降, 此特性与硫化物相近。

(3) 丙氨酸、丁二酸对 Cr(VI) 的还原作用。

实验结果(图 7 中曲线 III、IV) 表明, 在中性条件下丙氨酸及丁二酸对 Cr(VI) 均未显示还原作用。

上述几种有机化合物中, 含巯基的氨基酸类对 Cr(VI) 还原能力最强, 但土壤中含量一般不会很高。而腐殖酸是造成土壤还原环境的强大因素, 不可因它直接还原 Cr(VI) 的能力较弱而被忽视, 在土壤含腐殖酸较多的旱田及水田中对 Cr(VI) 都可能起一定作用。

(二) 三价铬的氧化

1. 溶解氧对 Cr(III) 的氧化作用。

取 pH7.3, 含 Cr(III) 均为 286ppb 的 5 份溶液暴露于空气中, 使其被溶解氧自然氧化, 间隔一定时间取一份溶液测其 Cr(III)、Cr(VI) 浓度及器壁吸附量。实验结果(图 8 中的曲线 I) 表明, 在两天内有 24.4ppb 的 Cr(III) 转化为 Cr(VI), 转化率为 8.5%。此后, 随着放置时间的增长, 转化为 Cr(VI) 的浓度又逐渐减少, 这可能是由于随时间增长, 器壁对 Cr(III) 吸附量不断增加(见表 4), 使溶液中 Cr(III) 浓度不断下降(图 8 中曲线 II), 引起了与之平衡的 Cr(VI) 浓度也下降。但可以肯定, 溶解氧能将 Cr(III) 部分地氧化为 Cr(VI)。进而推之, 土壤表层水溶性 Cr(III) 在与空气充分接触时有可能部分地氧化为 Cr(VI)。

2. MnO_2 对 Cr(III) 的氧化作用。

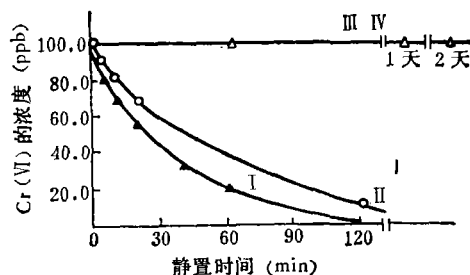


图 7 几种有机化合物对 Cr(VI) 的还原作用

$T = 21^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Cr(VI)}} = 100\text{ppb}$ 。

曲线: I. 半胱氨酸盐酸盐浓度为 2ppm, pH = 4.5,
II. 半胱氨酸盐酸盐浓度为 2ppm, pH = 7.0,
III. 丁二酸浓度为 $1 \times 10^{-3}\text{M}$, pH = 7.0,
IV. 丙氨酸浓度为 $1 \times 10^{-3}\text{M}$, pH = 7.0。

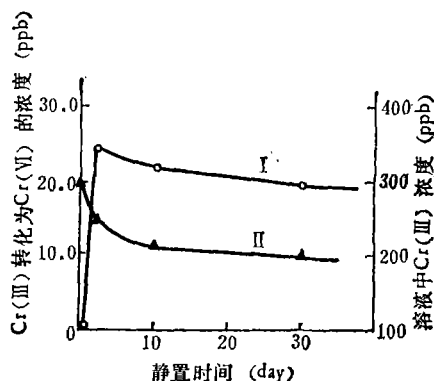


图 8 溶解氧对 Cr(III) 的氧化作用

$T = 20^{\circ}\text{C}$, pH = 7.3, DO = 4.6mg/l,
 $C_{\text{Cr(III)}} = 286\text{ppb}$ 。

曲线: I. Cr(III) 转化为 Cr(VI) 的浓度-时间曲线。
II. 溶液中 Cr(III) 浓度-时间曲线。

表 4 Cr(III) 在玻璃器皿上的吸附作用

$T = 20^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Cr(III)}} = 286\text{ppb}$, 溶液体积 150ml

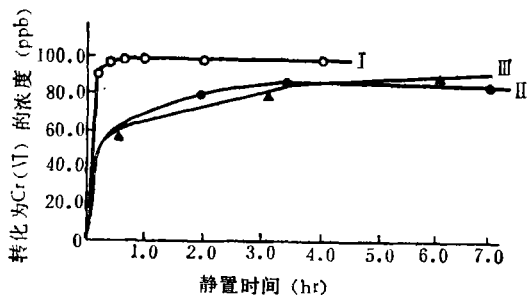
放置时间(天)	2	10	30
Cr(III) 在器皿上的吸附量(微克)	2.96	7.40	8.80

(1) 不同量的 MnO_2 对 Cr(III) 的氧化作用。

实验结果(图 9)表明, 溶液中悬浮的 MnO_2 含量愈高, Cr(III) 的氧化速度愈快, 这与 Schroeder 的结论^[14]是一致的。

(2) 不同 pH 条件下 MnO_2 对 Cr(III) 的氧化作用。

从实验结果图 9 的曲线 II、III 得出, MnO_2

图9 MnO_2 对 Cr(III) 的氧化作用 $T = 20^\circ\text{C}$, $C_{\text{Cr(III)}} = 100\text{ppb}$.曲线: I. MnO_2 加入量为 100 mg/l , $\text{pH} = 7.0$,II. MnO_2 加入量为 20 mg/l , $\text{pH} = 7.0$,III. MnO_2 加入量为 20 mg/l , $\text{pH} = 4.5$,

在酸性及中性溶液中对 Cr(III) 的氧化速度相近。

三、结 语

研究表明,土壤水介质中的铬形态在一定的氧化还原条件下是可以相互转化的。水中溶解氧对 Cr(III) 有一定的氧化作用, MnO_2 对 Cr(III) 有较强的氧化作用。而土壤水介质中的几种主要还原物质如 Fe^{2+} 、 S^{2-} 等在厌氧的条件下对 Cr(VI) 都有较强的还原作用。 Fe^{2+} 的还原能力随 pH 升高而增强。腐殖酸及 Mn^{2+} 在酸性溶液中对 Cr(VI) 有还原作用。含巯基的氨基酸对 Cr(VI) 有较强的还原作用,而不含巯基的氨基酸对 Cr(VI) 未显示出还原作用。

本工作以单因子方法模拟研究了环境中常见的各种氧化还原物质对土壤溶液中铬存在形态的影响及造成价态转化的规律。在此基础上,为进一步研究土壤和水体氧化还原复杂体系中铬的存在形态及转化机制,制定铬的环境标准和防治铬污染提供科学依据。

参 考 文 献

- [1] G. R. M. Wageningen, Comparative Studies of Food and Environmental Contamination p. 315, (1974).
- [2] Turner, M. A., *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 35, 755, (1971).
- [3] R. J. Bartlett and J. M. Kimble, *J. Environmental Quality*, 5(4), 379, (1976).
- [4] Kiehmnd Bartlett and Bruce James, *J. Environmental Quality*, 8(1), 31, (1979).
- [5] R. A. Griffin, Anna K. Au and Frost, *J. Environmental Science and Health*, A12(8), 431, (1977).
- [6] 杨国治, 环境质量 1, 46, (1980).
- [7] A. D. Shendrikar and P. W. West, *Anal. Chim. Acta*, 72(1), 91, (1974).
- [8] 王立军、章申, 环境科学 1, 15 (1981).
- [9] 王立军、章申, 环境科学 2, 4 (1981).
- [10] 王献科, 化学通报 3, 37 (1979).
- [11] 保学明、于天仁, 土壤学报 15 (1) 13 (1978).
- [12] 保学明、刘志光、于天仁, 土壤学报 15 (2) 174 (1978).
- [13] 中国科学院南京土壤所主编, 中国土壤 346, 第一版, 科学出版社, 1978.
- [14] Dorid, C. Schroeder and G. Fredlee, *Water Air and Soil Pollution*, 4(3/4), 355, (1975).

用 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究巯基棉对于水溶液中 CH_3Hg^+ 和 Hg^{2+} 的吸附机理

王当憨 刘世宏 赵良仲

冯福建

(中国科学院化学研究所)

(中国科学院地理研究所)

巯基棉作为一种富集环境水样中微量 CH_3Hg^+ 和 Hg^{2+} 的吸附剂,首先由 Nishi 等^[1-3] 提出,随后相继在气相色谱^[4,5]和冷原子吸收

法^[5-7]中采用。但其吸附机理,在文献中通常是以理论上进行推测,本文用 XPS 对其进行专门研究。