

水环境重金属的化学稳定性 及其吸附模式

薛含斌

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

本文认为重金属形态分布和化学稳定性是重金属水环境容量研究的基础。计算机处理的化学平衡计算可以得到重金属在水体中的形态分布及其与环境条件变化的关系,确立化学稳定性的定量模式并与环境容量计算联系起来。文中大略介绍了目前计算机处理的水化学平衡模式发展概况、一般原则和方法以及环境应用实例。着重讨论了重金属在固/液界面吸附的定量模式。其中对水化学平衡模式 REDEDEQL 2 中应用的“James-Healy”模式和简单的表面络合“Swiss”模式作了较为详细的介绍。讨论了较为适用的经验模式和条件吸附常数的测定方法。

排入水体的重金属污染物是保守性的,它们不象有机污染物那样能降解成为无毒的形态。因此就不能套用评价有机物水环境容量的方法和模式来研究重金属的水环境容量。在我国目前条件下,从经济效益和技术条件出发,还不可能也不宜于做到零排放。因此有必要研究一种适于评价局部水体最大允许排放量和允许排放浓度的模式。对于这个问题目前还没有明确统一的概念和方法。我们认为,所谓最大允许量和允许浓度是以该局部水体不致受到水生生态危害为基准的。研究确定了这个基准以后,最重要的因素就是重金属污染物在该水环境条件下的化学稳定性。本文将论述重金属水环境容量研究中化学稳定性的定量模式,着重论及其中重要而困难的问题——界面吸附定量模式。

一、化学形态的重要性及研究方法

有机污染物在其降解的不同阶段具有不同的毒性效应,重金属污染物虽然不能降解,但它与水体中的各种液态、固态物质经物理的和化学的作用形成各种不同的形态。不同的形态,其生物可给性和毒性效应、最终归宿以及重新反应的化学稳定性都是不同的^[1]。例如,某些重金属溶解的游离离子是对水生生物可给的有毒形态(如 Cu^{2+}),有些金属的有机络合态是具毒性的形态(如 HgCH_3^+)。因此,我们就不能以总的重金属浓度作为评价其毒性效应和允许浓度的标准,而要以对生物可给的有毒形态为其评价的标准。为此必须考察重金属在水体中的形态分布,必须研究形态分布随环境条件的变化关系,这种变化关系的问题就是水环境重金属的化学稳定性问题。环境条件变化影响

到形态分布的变化,允许的总排放量和总排放浓度也应随之变化。定量研究这些变化关系的方法就是化学稳定性的平衡模式,这项研究也是重金属环境容量研究的基础环节之一。

形态研究的方法主要有两大方向:一是按照一定的形态分类进行分离和分析测定;另一个是计算机处理的化学平衡模式,前者可以得到实测的直观结果,但在分类方法、分离和分析技术上还存在一些困难,而且也只限于特定的环境条件研究,没有预见性。为要研究形态随环境条件的变化关系以及与环境容量的关系必须采用计算机处理的方法。平衡计算的方法也存在一些问题,还不能完全真实地表征环境中的形态,但做为一种近似定量预测方法,正在发展中。

二、水化学平衡模式

1. 水化学平衡模式的适应性和原则

天然水体是一个连续流动的开放体系,在动力学上也未完全达到平衡,但是用局部平衡的概念或连续流动完全混合体系稳态接近平衡的方法考虑,就可对局部水体用封闭体系化学平衡模式近似处理^[2]。根据Hoffmann^[3]最近引证的数据,在重金属污染水体中若主要考虑水解、络合、沉淀和吸附反应,大都可以满足稳态平衡条件。

目前几乎所有的计算机处理水化学模式都是以离子缔合理论为依据的。形态分布问题的计算可按两种不同的方法形成,这两种方法在热力学上是相关的,一是平衡常数法,另一是Gibbs自由能法。这两种方法都必须服从两个条件:质量守恒和化学平衡。质量守恒要求每种元素的游离态及其各种衍生(络合)态之总和等于给定的总浓度;化学平衡要求找出给定体系的最稳定分布,即使每个独立反应的自由能最小的分布状态,符合质量作用定律。

用平衡常数法时,质量作用(即化学平衡)表达式为:

$$K_n = \prod_i \{M_i\}^{\nu_{i,n}} \quad (1)$$

式中 K_n 为反应 n 的热力学平衡常数, $\{M_i\}$ 为第 i 种反应组分的活度, $\nu_{i,n}$ 为化学计量系数,产物为正,反应物为负。若用浓度平衡常数 $C_{i,n}$,则需进行非理想校正:

$$C_{i,n} = K_n Q_{r,n}$$

式中 $Q_{r,n}$ 为活度系数商。

若用自由能法,对于服从质量平衡要求的一套给定形态和它们的摩尔数,总Gibbs能函数最小,且体系的总自由能 ΔG 与反应的标准自由能和热力学平衡常数相关,变换式为:

$$\Delta G = \Delta G_n^0 + RT \ln K_n \quad (3)$$

应用最广泛的是平衡常数法,因为平衡常数的数据比自由能数据容易得到而且可靠性更大。应用该法时,把质量作用表达式代入质量守恒条件中形成一套联立的非线性方程组。因此求得热力学平衡组成的问题,在数学上就是找出非线性方程组的数值解。对多组分多相体系而言,严格地联解这些方程是很困难的,因而多用渐近法和迭代法求解。

应当指出,水化学平衡模式预测的主要困难和结果偏离实际的主要原因并不在于数

值求解法的差别,任何一种能够可靠执行的计算方法都是可行的。问题的关键在于模式设计时所考虑的化学反应的真实性以及各个反应所取的热力学数据基础的可靠性^[4]。

2. 天然水化学模式的主要学派

根据不同的应用目的和设计程序,发展起来了几种不同类型的天然水化学模式。发展比较成熟的通用模式有两大学派,一为WATEQ学派,一为REDEQL 学派。表 1 列出了两大学派的发展概况。

表 1 通用的水化学模式

水 化 学 模 式	→WATEQ→WATEQF→WATEQ 2 (SOLMNEQ, EQ3)
	→REDEQL→REDEQL 2 (MINEQL, GEOCHEM)

WATEQ 天然水平衡的渐近程序是以美国地质调查所为中心发展起来的。目前已广泛应用其第三代程序WATEQ 2 计算痕量元素在天然有机和无机物之间的形态分布,并评价矿物的溶解和沉淀^[5,6]。该程序采用了Vant Hoff方程将平衡常数表达为温度的函数,因而可用于0℃到100℃(甚至可到350℃)的范围。该程序包括多种金属的许多形态。WATEQ 2 对于天然水的有机配体已选定富里酸(FA)和腐殖酸。这对有机配体的应用是很大的发展。这种类型的模式特别适用于水文地质和地球化学的矿物平衡。

另一类水化学模式即REDEQL学派发展的程序,该学派以加利福尼亚理工学院的柯克实验室为中心。最初由Morel 和Morgan^[8]提出,其第二代程序已广泛应用于环境工程方面。如REDEQL 2^[9]和GEOCHEM^[10]。该程序的数据基础都是25℃的恒温数据,因此不宜用于温度变化范围较大的体系。该程序考虑了溶解-沉淀平衡,能够判断相互作用强度,可以模拟吸附行为。这些特点使它适用于研究局部污染水体的形态分布及形态随环境条件的变化。

REDEQL 程序能够灵活而方便地计算各变量之间的相互关系和相互作用强度^[11-13]。引入了一个度量相互作用强度的变量 $\delta_{x,y}$,

$$\delta_{x,y} = \partial p[X] / \partial p[TOTY] \quad (4)$$

式中 $p[X]$ 为组分X的游离态浓度的负对数, $[TOTY]$ 代表组分Y的总浓度。可以附加一个简单输出程序计算得到 $\delta_{x,y}$ 。图1为镉与其它组分相互作用强度随pH变化的一例。

还可以把所要考虑的一种组成形态作为另一些组成形态和环境条件变化的函数,进行模式计算,得到它们之间的相互关系,如游离态金属浓度随总金属浓度和配体浓度的变化关系(图2和图3)。

图2第(1)部分表明,金属主要以络合物存在,而络合配体又大大超量时 $[M]$ 随 $[TOTM]$ 正比增长;第(2)部分表明,金属以强络合物ML存在时 $[M]$ 随 $[TOTM]$ 迅速增长;第(3)部分是金属主要以游离态存在时的关系;第(4)部分表明金属与过量配体形成固体时的关系,此时固体对 $[M]$ 形成很好的缓冲作用。

图3的第(1)部分表明自由配体浓度很低时(高PL),金属游离态与配体浓度无关,PM恒定;第(2)部分是ML为金属的主要形态时 $[M]$ 随配体浓度 $[L]$ 线性下降的变

化关系；第 3 部分表明 ML₂ 络合物是金属的主要形态时 $[M]$ 随 $[L]^2$ 线性下降的关系。

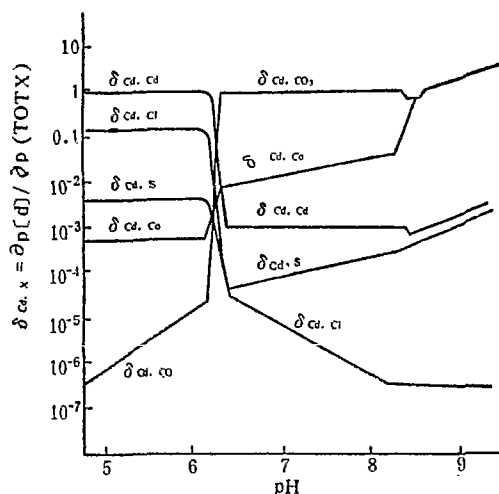


图 1 金属与其它组分相互作用强度随 pH 的变化

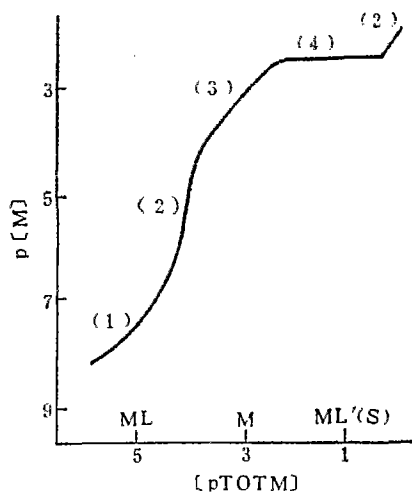


图 2 金属游离态对总金属浓度的函数关系示意

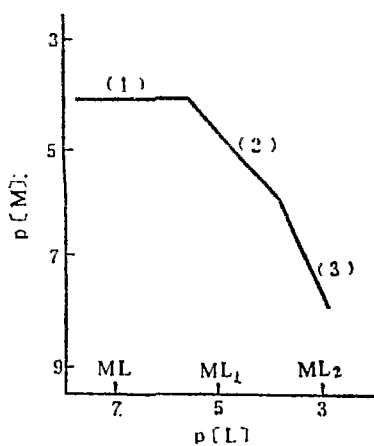


图 3 金属游离态对配体浓度的关系示意

水体其它条件的变化也会改变金属的形态分布。如重金属形态分布随 pH 的变化，金属形态分布随水体悬浮固体含量的变化都可以用模式计算得到。图 4 和图 5 是用 REDEQL 2 程序计算得到的两例。

正是这些形态变化的相互关系研究说明了重金属在水体中的化学稳定性。REDEQL 学派的这种研究方法有可能使我们把形态分布的化学平衡模式研究直接和重金属的水环境容量研究联系起来。

三、平衡计算中的吸附模式

天然水中的颗粒物对水中大多数易反应元素的浓度和形态分布起着控制作用，淡水

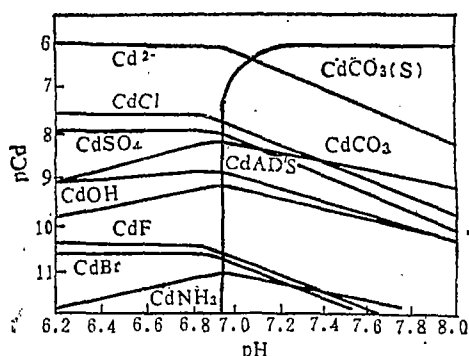


图 4 天然水中Cd(Ⅱ)的形态随pH的变化
(悬浮固体SiO₂代表, 含量 1.55×10^{-4} ha/1)

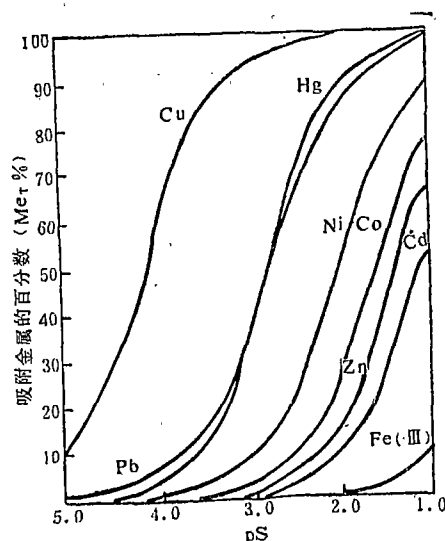


图 5 淡水中痕量金属吸附随SiO₂(S)表面积的变化的变化

体中这种作用尤为突出。因此,水化学的一个主要问题就是定量解决固/液界面的化学过程,天然水的平衡计算也必须包括吸附模式。

从热力学和数学模式的观点来讲,吸附模式可以不考虑吸附反应机理,吸附过程同样可以用自由能和化学计量来表征,因而有效的吸附平衡模式大都是配位模式。把吸附表面作为一种络合剂组分,而把不同形态的吸附质作为另一种配体来处理,就可以加入有关的一套质量作用定律和摩尔平衡方程到模式中。

从天然水化学的角度出发,吸附的颗粒物中粘土和金属水合氧化物等无机固体起着重要的作用。因此,讨论就集中于含氧原子或羟基的固体表面在固/水界面处的吸附模式。

对于吸附过程的完全的热力学描述^[4]应该是:

$$K = *K_{int} f_{soH}^a / f_{soc} \quad (5)$$

式中 K 是吸附反应总的条件平衡常数,可以由一定条件下的吸附等温线实验测得, $*K_{int}$ 是吸附反应的本征平衡常数, f_{soH}^a 和 f_{soc} 是吸附剂表面和吸附产物的比活度系数。对于吸附反应的这些数据也有从热力学理论进行计算的^[4]。但是固/液界面的完全热力学计算仅仅开始发展,距离应用尚远。因此发展了各种模式,用一些可调参数与实验数据进行弥合。

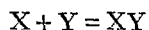
REDEQL 2 程序中所用的吸附模式主要有James-Healy 离子-溶剂作用模式^[15]和Stumm-Schindler 的简单络合模式^[16-18]。这部分将着重介绍这两种模式。同时还简单说明在简单络合模式基础上发展起来的 多层络合模式^[19,20]。最后还要讨论一些经验的模式和方法。

1. James-Healy模式

该模式用Langmuir吸附等温式求取吸附反应的微观可逆平衡常数。举例如下^[21];

吸附等温式为:
$$\Gamma_x = \frac{\Gamma_x^{max}[X]}{K_x + [X]} \quad (6)$$

式中 Γ_x 是形态X的吸附密度(mole/cm²), Γ_x^{max} 是最大吸附值, $[X]$ 是溶质X的活度, K_x 是形态X的吸附常数。若吸附反应为:



则这个langmuir吸附等温式就是对于溶质X和未被占据的吸附表面活性位Y之间可逆反应的质量作用表达式。则有

$$[TOTY] = [Y] + \beta[XY] \quad (7)$$

和
$$[XY] = k[X][Y] \quad (8)$$

上两式中 $[TOTY]$ 是总表面积, $[Y]$ 是已占据的表面, β 是吸附一摩尔X所覆盖的表面(cm²/mole), $[XY]$ 是已吸附溶质的摩尔数, k 是吸附反应的微观可逆平衡常数(L/cm²)。将(7)式代入(8)式得到:

$$[XY] = k([TOTY] - \beta[XY])[X] \quad (9)$$

所以

$$\frac{[XY]}{[TOTY]} = \frac{\frac{1}{\beta} [X]}{\frac{1}{\beta k} + [X]} \quad (10)$$

将(10)式与(6)式比较则有

$$[XY]/[TOTY] = \Gamma_x \quad (\text{mole/cm}^2) \quad (11)$$

$$\frac{1}{\beta} = \Gamma_x^{max} \quad (\text{mole/cm}^2) \quad (12)$$

$$\frac{1}{\beta k} = K_x \quad (\text{mole/L}) \quad (13)$$

即吸附常数与反应的平衡常数成反比, 比例系数就是最大吸附值。

对于第*i*种组分吸附常数为:

$$K_i = \exp(-\Delta G_{ads,i}^0/RT) \quad (14)$$

吸附反应的总自由能变 $\Delta G_{ads,i}^0$ 可以利用James-Healy方程求得。他们认为吸附的自由能变是有利于吸附的化学能变 $\Delta G_{chem,i}^0$ 和库仑能变 $\Delta G_{coul,i}^0$ 与不利于吸附的溶剂化作用能变 $\Delta G_{olv,i}^0$ 竞争的结果。他们建立了库仑能变以及溶剂化作用能变的公式, 以此来预测吸附随pH和其它条件变化的关系式。即

$$\Delta G_{ads,i}^0 = \Delta G_{chem,i}^0 + \Delta G_{coul,i}^0 + \Delta G_{olv,i}^0 \quad (15)$$

$$\Delta G_{coul,i}^0 = Z_i F \Delta \psi_x \quad (\text{joule/mole}) \quad (16)$$

$$\Delta \psi_x = \frac{2RT}{ZF} \ln \frac{(e^{ZF\psi_0/2RT} + 1) + (e^{ZF\psi_0/2RT} - 1)e^{-KX}}{(e^{ZF\psi_0/2RT} + 1)(e^{ZF\psi_0/2RT} - 1)e^{-KX}} \quad (17)$$

其中
$$\psi_0 = 2.3RT/ZF(\text{pH}_{zpc} - \text{pH}) \quad (\text{volt}) \quad (18)$$

$$K = 0.328 \times 10^{10} (I)^{1/2} \quad (\text{m}^{-1}) \quad (19)$$

$$\chi = (r_{ion} + 2r_w) \quad (\text{m}) \quad (20)$$

Z_i = 吸附离子的电荷符号和数量

$Z = 1$ (对1:1的背景电解质)

r_{ion} 和 r_w 分别为吸附离子和水分子半径

pH_{zpc} 是等电点的pH

$$\Delta G_{solv,i}^0 = \left(\frac{Z_i^2 e^2 N}{16\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{1}{r_{ion} + 2r_w} - \frac{r_{ion}}{2(r_{ion} + 2r_w)^2} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{int}} - \frac{1}{\epsilon_{bulk}} \right) + \left(\frac{Z_i^2 e^2 N}{32\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{1}{r_{ion} + 2r_w} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{solid}} - \frac{1}{\epsilon_{int}} \right) \quad (\text{joule/mole}) \quad (21)$$

其中

$$\epsilon_{int} = \left(\frac{\epsilon_{bulk} - 6}{1 + (1.2 \times 10^{-17})(d\phi/dx)^2_x} \right) + 6$$

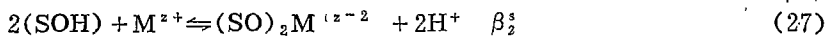
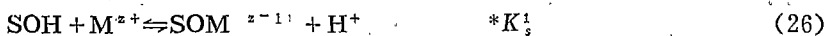
$$\frac{d\phi}{dx} = -2K \frac{RT}{ZF} \sinh \left(\frac{ZF\Delta\psi_x}{2RT} \right) \quad (\text{volt} \cdot \text{m}^{-1}) \quad (23)$$

以上各式中 ϵ_{int} 、 ϵ_{solid} 、 ϵ_{bulk} 分别是界面、固体和本体溶液的介电常数。其余 e 是电子电荷数, N 和 F 等为通用常数(阿佛伽德罗常数和法拉第常数)。

上述方程即在水化学平衡模式REDEQL 2 中用的一条James-Healy 吸附模式。其中把溶剂作用能和库仑作用能当作对吸附常数起修正作用的部分。利用这些修正部分来弥合理论曲线和实验数据。修正部分的参数包括: 吸附固体表面电荷、等电点pH、固体介电常数、溶液pH、溶液离子强度、被吸附离子半径、金属离子水解性质等等。

2. Stumm-Schindler 简单表面络合模式

(1) 一般概念 这种简单络合模式认为吸附过程是金属与脱质子的氧化物表面直接络合, 因此吸附剂表面的酸碱性质直接与吸附有关。吸附过程包括下列四个反应:



上述(24—27)式中的微观可逆平衡常数为:

$$K_{a1} = \{ \text{SOH} \} \{ \text{H}^+ \} / \{ \text{SOH}_2^+ \} \quad (28)$$

$$K_{a2} = \{ \text{SO}^- \} \{ \text{H}^+ \} / \{ \text{SOH} \} \quad (29)$$

$$*K_1^{\ddagger} = \{ \text{SOM}^{(z-1)+} \} \{ \text{H}^+ \} / \{ \text{SOH} \} \{ \text{M}^{z+} \} \quad (30)$$

$$*\beta_2^{\ddagger} = \{ (\text{SO})_2\text{M}^{(z-2)+} \} \{ \text{H}^+ \}^2 / \{ \text{SOH} \}^2 \{ \text{M}^{z+} \} \quad (31)$$

各个反应的条件平衡常数与无电荷时表面的本征常数 K_{int} 和库仑常数 K_{coul} 有关:

$$*K = *K_{int} \cdot K_{coul} \quad (32)$$

其中库仑常数即是对吸附常数起修正作用的因子:

$$\ln K_{coul} = - \frac{1}{RT} \Delta G_{coul} = \Delta Z \frac{-F}{RT} \psi \quad (33)$$

该式中有些符号的意义与James-Healy库仑能变项中意义不完全相同, 因而在表达上也与(16)式有异。其中 ΔZ 是吸附反应引起的表面形态电荷数的净变量, ψ 是表面电位。后者可以用两种方法进行推算, 其一是简化假定只有氢离子是决定电位的离子, 表面氢离

子活度恒定, 则可用Nerst公式计算:

$$\psi = 2.3 \frac{RT}{F} (\text{pH}_{zpc} - \text{pH}) \quad (34)$$

有的REDEQL 2 程序中采用了这种模式^[22], 并称之为“Swiss”模式:

$$K_{a1}^i = K_{a1, int}^i \cdot 10^{\alpha(\text{pH}_{zpc} - \text{pH})} \quad (35)$$

$$*K_1^i = *K_{1, int}^i \cdot 10^{(z-1)\alpha(\text{pH} - \text{pH}_{zpc})} \quad (36)$$

$$*\beta_2^i = *\beta_{2, int}^i \cdot 10^{(z-2)\alpha(\text{pH} - \text{pH}_{zpc})} \quad (37)$$

另一种应用普遍的方法是把库仑项作为经验公式来处理。由表面电荷求取表面电位, 二者关系如下:

$$\psi = \frac{1}{C} \cdot \sigma \quad (38)$$

简单络合模式中认为氢离子和羟基离子以及吸附的金属离子同处于内表面, 内表面具有恒定的电容, 可以用实验方法求得, 因此又称为恒容模式。

该模式用以求取吸附反应微观可逆平衡常数的吸附等温式是直线型。这也是与James-Healy 模式的不同之处。下面对常数的测定和求取方法略加讨论。

(2) 常数的测定和求取 利用酸-碱滴定可以测得固体表面的表观酸度常数及其与表面电荷的关系。外推到零电荷点, 就可获得本征酸度常数, 也就得到了电位对电荷的函数关系, 然后根据吸附等温线的研究(直线型)和表面酸解离度可以算得吸附反应的平衡常数。

酸-碱滴定固体的水悬浮液, 其时电荷平衡如下:

$$(C_B - C_A) + [H^+] - [OH^-]/a = -q \quad (39)$$

$$\sigma_0 = qFS^{-1} \quad (40)$$

上式中 q 和 σ_0 都是电荷量, 分别以 mole/kg 和 coul/cm^2 为单位; C_B 和 C_A 是滴定用的强碱和强酸的浓度; a 和 S 分别为吸附剂的量(kg/l)和比表面积(cm^2/kg); F 仍为法拉第常数。

在 $\text{pH} < \text{pH}_{zpc}$ 时, 因为 (SOH_2^+) 和 $(\text{SOH}^0) \gg (\text{SO}^-)$, 故

$$q^+ = (\text{SOH}_2^+) \quad (41)$$

若 S_T 为总表面容量:

$$S_T \approx (\text{SOH}_2^+) + (\text{SOH}^0) \quad (42)$$

则

$$K_{a1} \approx \frac{(S_T - q^+)[H^+]}{q^+} \equiv Q^+ \quad (43)$$

在 $\text{pH} > \text{pH}_{zpc}$ 时

$$q^- \approx (\text{SO}^-) \quad (44)$$

则有:

$$K_{a2} \approx \frac{q^- [H^+]}{(S_T - q^-)} \equiv Q^- \quad (45)$$

Q^+ 和 Q^- 称为表观酸度商, 将其对表面电荷作图, 外推到零电荷的条件就得到了本征酸度常数。图6为氧化铝表面基团的酸度常数随表面电荷的变化。

根据上列数据可以得到表面电位对表面电荷的关系 $\psi(\sigma_0)$, 这个函数线的斜率就得到了表面电容。有了这些关系就可以把库仑作用决定的吸附反应平衡常数部分与表面电荷

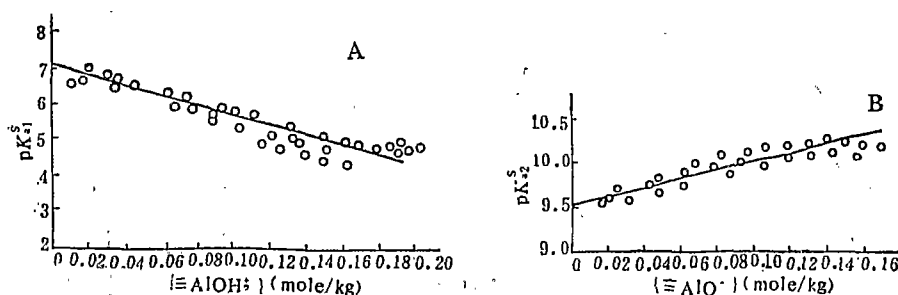


图 6 氧化铝表面酸度常数随表面电荷的变化

A: 酸性区

氧化铝浓度 (3.16—17.40g/dm³), $pK_{a1}^s = 7.2 - 14.5 \times \{\equiv AlOH_2^+\}$; $pK_{a1}^s (\text{intr}) = 7.2$

B: 碱性区

氧化铝浓度 (3.16—3.75g/dm³), $pK_{a2}^s = 9.5 + 5 \times \{\equiv AlO^-\}$; $pK_{a2}^s (\text{intr}) = 9.5$

联系起来。应用于模式之中。

吸附反应平衡常数可以由吸附等温线研究得到。以两价金属离子吸附为例, 吸附的金属总浓度为:

$$\begin{aligned} \{M_{ad}\}_T &= \{SOM^+\} + \{(SO)_2M\} \\ &= [M^{2+}] \left(*K_1^s \frac{\{SOH\}}{\{H^+\}} + *\beta_2^s \frac{\{SOH\}^2}{\{H^+\}^2} \right) \end{aligned} \quad (46)$$

重排 (46) 式得到:

$$\frac{\{M_{ad}\}_T}{[M^{2+}]} \frac{\{H^+\}}{\{SOH\}} = *K_1^s + *\beta_2^s \frac{\{SOH\}}{\{H^+\}} \quad (47)$$

用 (47) 式左侧的量对 $\{SOH\}/\{H^+\}$ 作图。其直线截距和斜率就得到 $*K_1^s$ 和 β_2^s 。

式中 $\{M_{ad}\}_T$ 、 $\{H^+\}$ 、 $[M^{2+}]$ 可以直接测定。其中 $\{SOH\}$ 用滴定曲线位移的方法结合表面酸解离度求得。应用求酸度常数类似的方法, 也可以求出吸附反应的本征平衡常数。

3. 多层络合模式

简单络合模式中认为专属吸附的金属离子是与表面 H^+ 和 OH^- 同时处于内表面层, 而且也未考虑主要电解质离子的吸附。多层吸附模式把表面络合反应和双电层结构模型结合起来, 认为 H 和 OH 是在固体表面内层反应, 而专属吸附的金属离子, 包括主要电解质离子是在与表面邻接的外紧密层中反应, Stern 层在两者之间, 即吸附生成的表面络合物都是外轨型的。其吸附层结构如图 7 所示。

应用该模式对有关的反应除 (24) — (27) 式而外还需加入主要电解质离子的吸附反应, 同时也要求得其平衡常数。

该模式认为吸附区的内层和外层表面具有不同的电位和电容。故称非恒容模式。因此, 库仑作用项的表达就复杂一些。对于每个反应的库仑常数表达式仍与 (33) 式类似。但是表面电位和电容关系为:

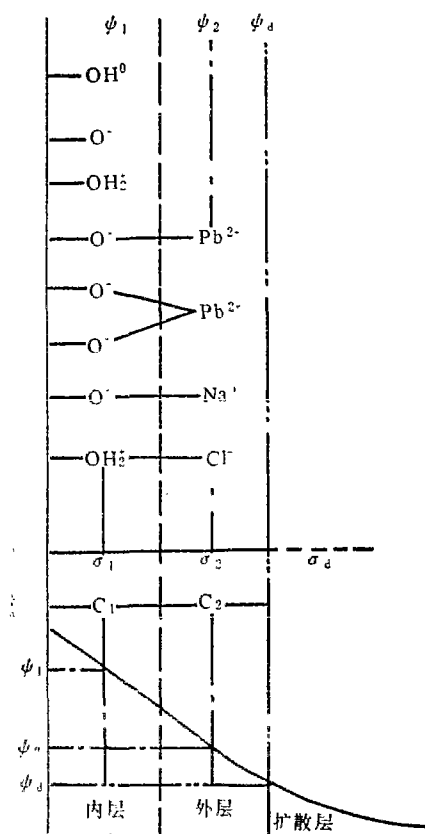


图 7 多层吸附模式的界面区结构示意图

$$\psi_2 = \psi_d + \frac{\sigma_2}{2C_2} \quad (48)$$

$$\psi_1 = \psi_d + \frac{\sigma_2}{C_2} + \frac{\sigma_1}{2C_1} \quad (49)$$

$$\sigma_d = -(\sigma_1 + \sigma_2) = \frac{\varepsilon K}{4\pi} \psi_d \quad (50)$$

4. 经验模式及条件吸附常数法

前述几种已在平衡形态计算中使用的吸附模式都有一定的理论基础,因此也只有一定的普遍意义,但是由于理论表达的意义不很确切,实验测定常数也有困难,应用受到很大的限制。另有一种比较实用的方法,就是直接用条件吸附常数计算固定条件或类似条件时的形态分布,同时考虑条件常数与实验条件(如pH、离子强度、无机或有机配体及其它竞争表面等等)的关系,因而也就可以得到形态分布随这些条件的变化关系。

Nelson^[2,3,24]等用条件吸附常数计算了活性污泥中重金属的形态分布,而且得到几种不同条件变化时形态分布的变化规律。他们只考虑一种总的表面络合反应,对于吸附后的表面形态不加区别。



根据吸附等温线实验求得吸附反应的平衡常数。吸附符合Langmuir吸附等温式。

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m [M]}{K_i + [M]} \quad (52)$$

根据前述方程(7)~(13)同样的方法得到:

$$\Gamma_m = K_A K_L$$

也即反应平衡常数与Langmuir吸附常数 K_L 成反比,比例系数即最大吸附值。若吸附值与金属离子浓度呈线性关系,则线性等温线的斜率就是反应平衡常数,因为吸附等温线的线性部分斜率是 $\Gamma/[M]$ 或 Γ_m/K_L 。通常天然水体条件下的吸附大多处于直线范围,因此只需测定固/液相的分配系数就可以了。

这里所求得的吸附常数和表面络合常数都是条件常数,它们的使用范围只限于和测定条件类似的情况。因而有必要考察其它条件的影响,图8和图9分别示出了吸附等温线随pH变化的例子。

为考察形态分布随条件变化的关系,有两种可供选用的方法。其一是固定条件,用条件吸附平衡常数计算得到该条件下的形态分布。然后改变条件,输入新条件下的条件

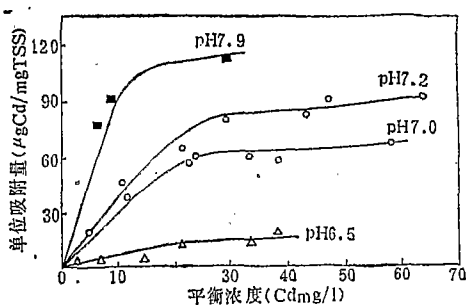


图 8 不同pH值时Cd(Ⅱ)在活性污泥上的吸附等温线

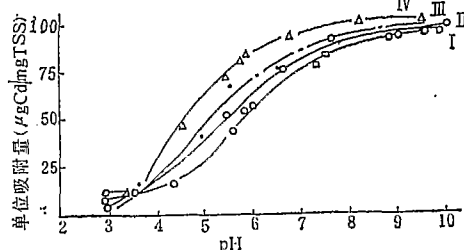


图 9 不同固体含量时吸附镉量随pH的变化

I. 10.40mg/l(Cd)0.45g/l(泥); II. 5.16mg/l(Cd)0.45g/l(泥); III. 9.92mg/l(Cd)0.83g/l(泥); IV. 6.00mg/l(Cd)0.83g/l(泥)

平衡常数, 获得新的形态分布关系。将这些不连续条件点的形态分布用作图的方法连续起来。图10为其一例。另外一种方法就是考察条件吸附常数随条件的变化关系, 通过实验得出一些经验公式, 把这些经验公式包括在计算机模式中, 直接得到形态分布随条件的变化关系。Anderson^[26]提出了一个经验方法, 他假定表面只有一种反应, 其简单的Langmuir等温式为:

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{[M]K_{in}K_{coul}}{1 + [M]K_{in}K_{coul}} \quad (54)$$

库仑常数根据扩展的吸附等温线和电泳数据, 从两组经验曲线中得到, 即 K_{coul} 对 $(pH_{i.e.} - pH)$ 曲线和 $pH_{i.e.}$ 对 $\Gamma_{i.e.}$ 的曲线。还有许多人研究固/液界面吸附时考察了吸附等温线随pH的变化关系, 这些方法和结果都可用于计算形态随pH的变化。如 Pickering^[28]得到Cu(Ⅱ)在高岭土上的吸附与氢离子浓度的关系:

$$x/m = 2C[H^+]^{-0.4} \quad (55)$$

其中 x/m 是单位吸附剂的吸附量, C 是 Cu^{2+} 的平衡浓度。我们曾得到蒙脱土吸附Cd(Ⅱ)随pH变化的关系^[27], 结果类似(55)式。可以把这些经验函数关系输入计算机直接得到形态分布的变化关系。

以上大略介绍了几种可以在形态分布计算中应用的较简单的吸附模式。化学稳定性及形态分布的平衡模式欲能反映天然水体的真实情况必须包括吸附模式。近年来有些通用的计算机处理水化学模式中已包括有这部分, 但是吸附模式的研究还很不成熟, 可用的数据也很有限。因此一些实用模式中就必须测定各种常数, 甚至需要用实验考察条件与常数之间的关系, 以便将形态分布与环境条件联系起来。

在化学稳定性的定量模式研究中, 除了解决可以可靠执行计算求解的方法而外, 化学的设计和参数的求取是极其重要的。吸附模式的选择, 吸附反应常数的求取和校正是很重要的一个方面, 这个问题上面已经讨论过了。沉淀反应可以根据络合反应同样的方法处理, 结果与溶度积比较做出判断, 在液相络合反应中, 金属与无机配体的反应可以从现有文献中得到大量可选用的数据。但是, 与有机配体反应的资料还很缺乏。因此, 关于水体有机配体与金属络合模式的选择和常数的测定就成为另一个重要而困难的问题。

目前大多数水化学平衡模式中只考虑了无机配体, 或者加入了几个模式化合物,

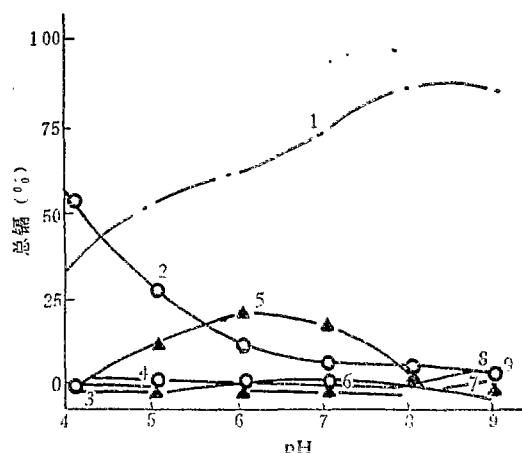


图 10 活性污泥中Ca(II)的形态分布
1. CaCl^+ ; 2. Cd -细菌; 3. CaSO_4 ; 4. CaCl^+ ;
5. Ca -有机配位体; 6. CaHCO_3^+ ; 7. CaNH_2^+ ;
8. CaOH^+ ; 9. $\text{CaCO}_3(\text{aq})$.

如ED-TA和NTA等。REDEQL 2 模式中用了
几种模式化合物,WATEQ2模式选用腐殖酸为
水体有机物的代表。有人认为有机配体对于金
属形态分布的影响很小,这对于未污染的自然
水体也许是合理的。但是对于局部污染水体的
研究,有机配体的问题就成为不可忽视的因素。
污染水体中有机物的分离和分析都存在着许多
困难。因此,作为一种简化,从数学模式的概念
出发,可以把混合的有机配体看作一种单一的
复合配体,求取平均的稳定性常数,这些数据
没有广泛的适应性。但是这种测定和求取常
数以及模式计算的方法具有一般的实用意义。

参 考 文 献

- [1] Stumm, W., International Conference, Heavy Metal in Environment Vol. I, Heildberg, Sept., 1983.
- [2] Stumm, W., Morgan, J. J., "Aquatic Chemistry", Wiley Interscience, New York, 2nd ed., 1981.
- [3] Hoffmann, M. R., *Environ. Sci. Tech.*, 15, 345 (1981).
- [4] Nordstrom et al., In Chemical Modeling in Aqueous System, Amer. Chem. Soc., 875, 1981.
- [5] Truesdell, A. H., Jones, B. F., *J. Res. U. S. Geol. Survey*, 2, 333 (1976).
- [6] Ball, J. W., et al., In Chemical Modeling in Aqueous System, Amer. Chem. Soc., 815, 1978.
- [7] Helgeson, H. C. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 569 (1970).
- [8] Morel, F. and Morgan, J. J., *Environ. Sci. Tech.*, 6, 58 (1972).
- [9] McDuff, R. E., Morel, F. M., Technical Report EQ-73-02, Keck, W. M. Lab., California Institute of Technology, Pasadena, 1973.
- [10] Mattigod, S. V. et al., In Chemical Modeling in Aqueous System, Amer. Chem. Soc., 837, 1978.
- [11] Morel, F., McDuff, R. E., Morgan, J. J., In Singer, P. C., ed., Trace Metals and Metal-Organic Interactions in Natural Waters, 1157, Ann Arbor Science Publishers, 1973.
- [12] Morel, F. et al., *Mar. Chem.*, 4, 1001 (1976).
- [13] Vucela, J. and Morgan, J. J., *Environ. Sci. Tech.*, 12, 1302 (1978).
- [14] Garrison Sposito, *J. Colloid Inter. Sci.*, 91, 329 (1983).
- [15] James, R. O., Healy, J. W., *J. Colloid Inter. Sci.*, 40, 65 (1972).
- [16] Hohl, H. and Stumm, W., *J. Colloid Inter. Sci.*, 55, 281 (1976).
- [17] Schindler, P. W. et al., *J. Colloid Inter. Sci.*, 55, 469 (1976).
- [18] Stumm, W. et al., *Croat. Chem. Acta*, 48, 491 (1977).
- [19] Morel, F. M. M. et al., In Anderson, M. A., Rubin, A. J., ed., Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces, p263, Ann Arbor Science, 1981.
- [20] Davis, J. A., Ph. Thesis, Stanford University, 1977.
- [21] McDuff, R. E., Technical Report EQ-73-02, Scripps Institution of Oceanography, LaJolla, California, 1975.
- [22] McDuff, R. E. and Morgan, J. J., Technical Report EQ-75-01, Keck Lab., California Institute of Technology, Pasadena, 1976.
- [23] Nelson, P. O. et al., *J. WPCF*, 53, 1323 (1981).
- [24] Fristoe, B. R. and Nelson, P. O., *Water Res.*, 17, 771 (1983).
- [25] Anderson, M. A., Ferguson, J. F., Gavis, J., *J. Colloid Inter. Sci.*, 54, 391 (1976).
- [26] Farrar, H. and Pickering, W. F., *Aust. J. Chem.*, 29, 1167 (1976).
- [27] 汤鸿霄, 薛含斌等, 环境科学学报, 1, 140 (1981).

1984年3月14日收稿