

离子强度对恒电荷土壤胶体吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响

杨亚提 张 平¹⁾

(西北农林科技大学生命科学院, 杨凌, 712100)

摘 要

采用平衡法研究了离子强度、表面电位对恒电荷土壤胶体吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响。结果表明, 离子强度越小, 表面电位越高, 土壤胶体对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量越大。在离子强度小于 $1.0\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内, 土壤胶体对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附包括静电吸附和专性吸附; 离子强度大于 $1.0\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以后, 土壤胶体对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附受专性吸附控制。

关键词: 恒电荷土壤胶体, 离子强度, 吸附, Cu^{2+} , Pb^{2+} 。

土壤溶液中含有多种电解质离子, 带电离子之间发生相互作用, 在其周围形成一定强度的静电场, 影响着土壤表面特性及其与金属离子的相互作用, 离子强度对可变电荷土壤胶体吸附重金属离子及阴离子的影响已有所报道^[1-5]。另外, 在恒电荷土壤中, 胶体的表面电位随电解质的浓度而变, 因此, 土壤胶体对重金属离子的吸附也应随表面电位而变, 李成保等^[6]报道了阳离子吸附与土壤胶体动电性质的关系。

本文研究了在一定重金属离子浓度条件下, 溶液的离子强度、土壤胶体表面电位对陕西土壤胶体-溶液界面 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附机制的影响。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤样品为陕西省黄绵土(米脂)、黑垆土(洛川)、壤土(杨凌)和黄褐土(汉中)。取样深度为 0—20cm, 风干粉碎后提取 $< 2\mu\text{m}$ 的粘粒, 电析成 H-Al 质, 烘干后磨碎过 60 目筛备用。供试土壤胶体的基本理化性质见表 1。

表面电荷密度 (σ_0) 用 Mehlich 法^[7]测定。

1.2 实验方法

称取 0.1g 土壤胶体若干份于一系列 50ml 塑料离心管中, 分别加入 10ml 不同浓度的 ($0.02\text{—}2.0\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) NaNO_3 溶液作为支持电解质, 再分别加入 10ml 重金属离子浓度为 $2 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。298K 下恒温平衡 24h, 期间在 HY-4 型震

1) 西北农林科技大学资源与环境学院。

荡机上慢速振摇 4 次，每次 30min。用 Beckman- ϕ_6 -pH 计测定平衡液的 pH 值。以 4000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 5—10min。用日立-岛津原子吸收分光光度计测定清液中的重金属离子浓度。根据平衡前后重金属离子浓度的变化计算土壤胶体对重金属离子的吸附量。

表 1 供试氢铝质土壤胶体的理化性质

Table 1 Some physical chemical properties of soil colloids tested

土壤	pH(H_2O)	有机质 ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	游离 Fe_2O_3 ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	比表面 ($\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$)	$\sigma_0/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	矿物组成
黄褐土	4.52	18.4	98.2	3.70×10^5	3.96	伊利石为主，蒙脱次之，少量高岭石、蛭石
墙土	4.77	36.0	59.1	2.91×10^5	8.13	伊利石为主、少量蛭石
黑垆土	4.61	28.8	42.6	2.46×10^5	7.21	伊利石为主，绿泥石，少量蒙脱
黄绵土	4.73	28.3	33.0	2.51×10^5	8.05	伊利石、绿泥石为主，一定量的云母

注：pH 用 Beckman- ϕ_6 -pH 计测定；比表面用乙二醇乙醚吸附法；有机质用重铬酸钾氧化法（外加加热法）；游离 Fe_2O_3 用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠法。

2 结果与讨论

2.1 离子强度对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附的影响

图 1 表明，随着离子强度（ I ）的增加，不同土壤胶体对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量降低。曲线变化具有共性，离子强度达到一定值后，吸附量趋于稳定的规律性变化。墙土、黄绵土和黑垆土在离子强度为 0— $0.7\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 间对 Pb^{2+} 的吸附量近似呈直线下降，随后变化趋于平缓；黄褐土在离子强度大于 $0.5\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时，吸附量变化即趋于平缓。对 Cu^{2+} 吸附而言，各土壤胶体当离子强度大于 $0.5\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时，吸附量趋于平缓。 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附量降低较快阶段，显然是由于随离子强度的增加， Na^+ 大量占据土壤胶体表面的负电荷点位，从而降低电性吸附作用所致；曲线平缓阶段，则显示电性吸附点位吸附离子已趋饱和， Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 已达专性吸附控制阶段。另外，离子强度的增加也导致离子间相互作用力增加，离子活度系数减小，有效浓度降低，吸附量降低。根据离子缔合理论，离子对的形成也导致离子的有效浓度降低，吸附量减小。

将吸附量与离子强度进行拟合，结果见表 2。

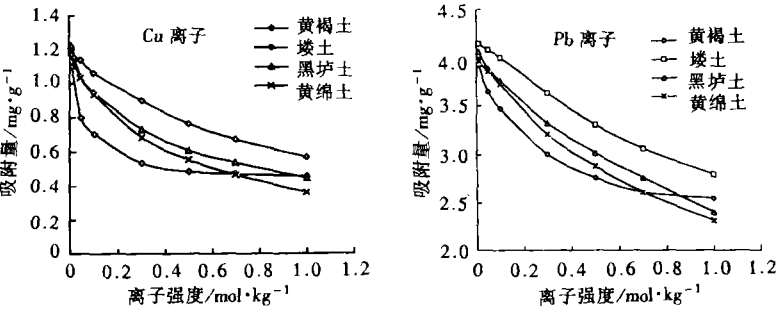


图 1 离子强度对土壤胶体吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响

Fig. 1 Effect of ionic strength on adsorption Cu^{2+} and Pb^{2+} in soil colloids

表 2 供试土壤胶体对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附量与离子强度的关系Table 2 Relation between Cu^{2+} and Pb^{2+} adsorbed amount and ionic strength in soil colloids tested

土样	Cu^{2+}			Pb^{2+}		
	Γ 与 I 的关系	r	$\Gamma_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Γ 与 I 的关系	r	$\Gamma_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
黄褐土	$\Gamma = 0.83e^{-1.28I}$	-0.9446*	0.83	$\Gamma = 3.65e^{-0.60I}$	-0.9414*	3.65
墙土	$\Gamma = 1.16e^{-0.75I}$	-0.9973*	1.16	$\Gamma = 4.17e^{-0.26I}$	-0.9970*	4.17
黑垆土	$\Gamma = 1.08e^{-0.99I}$	-0.9739*	1.08	$\Gamma = 3.98e^{-0.54I}$	-0.9970*	3.98
黄绵土	$\Gamma = 1.09e^{-1.14I}$	-0.9953*	1.09	$\Gamma = 3.96e^{-0.52I}$	-0.9994*	3.96

表 2 表明, 供试土壤胶体对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附量随 I 的增加指数下降, 设 $\Gamma = ae^{-bI}$, 曲线拟合的相关系数 r 经检验均达显著水平, 指数中常数项的大小显示吸附量开始降低的幅度, 其值越大, 离子强度对土壤胶体吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响越显著. 由表 2 可见, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 降低幅度的大小为黄褐土 > 黑垆土 > 黄绵土 > 墙土, 与各土壤胶体表面电荷密度大小次序相反, 即电荷密度愈大, 离子强度影响愈小. 离子强度对土壤胶体吸附 Cu^{2+} 的影响大于 Pb^{2+} . 当 $I = 0$ 时, 即无支持电解质的条件下, 供试土壤胶体所有点位对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 都会产生吸附, 吸附量达到最大, 用 Γ_m 表示. 土壤胶体对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附量 (Γ_m) 的大小次序为: 墙土 > 黑垆土、黄绵土 > 黄褐土, 墙土较特殊, 在各离子强度下, 其吸附量高于其它土壤胶体, 曲线的斜率小, 吸附量随 I 的变化小, 不仅佐证了墙土胶体表面电荷密度大, 而且也证实墙土专性吸附作用较强, 这可能与墙土胶体的有机质含量、游离 Fe_2O_3 及矿物组成有关.

2.2 土壤胶体表面电位对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附的影响

2.2.1 离子强度对土壤胶体表面电位的影响

对于恒电荷表面胶体, 其表面电荷密度仅受同晶置换控制, 而表面电位 Ψ_0 受离子强度 (电解质浓度) 的影响, 根据双电层结构理论, 表面电荷密度与表面电位及电解质浓度等的关系为^[8]:

$$\sigma_0 = (2kT\epsilon n_0/\pi)^{1/2} \sin(z e \Psi_0 / 2kT) \quad (1)$$

式中, n_0 为每毫升电解质溶液中离子的数目, k 为 Boltzman 常数, ϵ 为介电常数, z 为电解质阳离子的价数.

由式 (1) 可计算出土壤胶体在不同离子强度的电解质溶液中的表面电位 Ψ_0 , 也可根据式 (2) 计算双电层的厚度 $1/k$, 结果见表 3.

$$1/k = \epsilon kT / 8\pi z^2 e^2 n_0 \quad (2)$$

表 3 表明, 当离子强度由 0.01 增至 $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 表面电位急剧下降, 双电层厚度也急剧减小, 即双电层被压缩的程度较大, 由此可推断土壤胶体的动电电势下降, 因此, 离子强度对土壤胶体表面电位和动电电位的影响是较大的.

由式 (1) 可见, n_0 固定时, Ψ_0 值的高低可反映 σ_0 的大小, 因此, Ψ_0 虽不是土壤胶体表面的固有特性 (受电解质浓度 n_0 影响), 但在一定 n_0 下, 可反映不同恒电荷土壤胶体的特性 (σ_0), 故 Ψ_0 可作为在一定 n_0 下土壤胶体表面的表观特性参数.

表 3 土壤胶体的表面电位 Ψ_0 (mÅ) 与双电层厚度 $1/k$ (Å)

Table 3 Surface potential and thickness of double electric layer

土样	离子强度/ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$						
	0.01	0.05	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
黄褐土	96.68	43.44	32.82	19.46	15.20	13.11	11.01
壤土	113.52	73.99	59.41	38.11	30.54	26.57	22.45
黑垆土	107.72	68.60	54.47	34.36	27.44	23.80	20.04
黄绵土	113.52	73.69	59.07	37.72	30.54	26.50	22.27
$1/k$	30.70	13.51	9.71	5.51	4.27	3.67	3.07

2.2.2 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量与表面电位的关系

图 2 表明，不同土壤胶体对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量随 Ψ_0 的变化曲线具有共同规律，即表面电位愈高，吸附量愈大。这是因为表面电位愈高，相对来说动电位愈高，土壤胶体悬液的稳定性愈大，与重金属离子接触的机会多，容易吸附重金属离子；相反，离子强度愈大，双电层的厚度变薄，表面电位降低，胶粒之间容易相互凝结，土壤胶体表面吸附点位减少，对重金属离子的吸附量降低。

将吸附量与表面电位进行曲线（设 $\Gamma = ae^{b\Psi_0}$ ）拟合，结果见表 4。

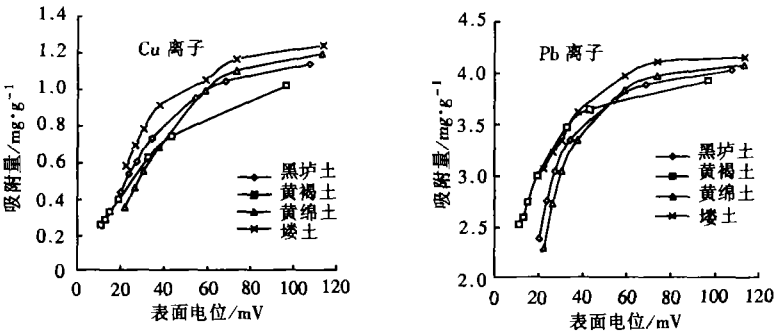


图 2 吸附量与表面电位的关系

Fig. 2 Relation between adsorbed amount and surface potential

表 4 表面电位与吸附量之间的拟合方程

Table 4 Relation between surface potential and adsorbed amount

土样	Cu			Pb		
	Γ 与 Ψ_0 的关系	r	$\Gamma_s/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Γ 与 Ψ_0 的关系	r	$\Gamma_s/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
黄褐土	$\Gamma = 0.42e^{0.0153\Psi_0}$	0.9071 *	0.42	$\Gamma = 2.56e^{0.00694\Psi_0}$	0.8562	2.56
壤土	$\Gamma = 0.60e^{0.0030\Psi_0}$	0.8501	0.60	$\Gamma = 2.84e^{0.00234\Psi_0}$	0.7954	2.84
黑垆土	$\Gamma = 0.44e^{0.0119\Psi_0}$	0.9166 *	0.44	$\Gamma = 2.54e^{0.00522\Psi_0}$	0.8509	2.54
黄绵土	$\Gamma = 0.37e^{0.0104\Psi_0}$	0.8815	0.37	$\Gamma = 2.49e^{0.00501\Psi_0}$	0.8223	2.49

表 4 表明，曲线拟合的相关系数经检验（ $n = 7$ ）基本上达到显著水平，指数中的常数表征了表面电位对吸附量的影响幅度，表面电位对各土壤胶体 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附的

影响规律与离子强度的影响规律一致. 按照式 (1), 若表面电位为零时, 对应的理论吸附量相当于专性吸附量, 用 Γ_s 表示 (表 4).

将表 2 中的 Γ_m 和表 4 中的 Γ_s 值与离子强度为 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时 Cu^{2+} , Pb^{2+} 的吸附量 ($\Gamma_{0.01}$) 和离子强度为 $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的吸附量 (Γ_1) 比较 (表 5) 发现, 曲线拟合值 Γ_m , Γ_s 与实验值 $\Gamma_{0.01}$, Γ_1 差异不大, 证明当离子强度大于 $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 后, 土壤胶体对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附属专性吸附, 当离子强度小于 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 后, 各土壤胶体对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附基本接近其最大吸附量. 同时也显示, 应用 $\Gamma = ae^{b\Psi_0}$, $\Gamma = ae^{-bl}$ 两式计算 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的专性吸附量和吸附量的可行性.

表 5 供试土壤胶体实验吸附量与曲线拟合吸附量的比较

Table 5 Compare with experiment adsorbed amount and fitting adsorbed amount in soil colloids tested

土 样	Cu^{2+}				Pb^{2+}			
	$\Gamma_{0.01}$	Γ_m	Γ_1	Γ_s	$\Gamma_{0.01}$	Γ_m	Γ_1	Γ_s
黄褐土	0.90	0.83	0.45	0.42	3.71	3.65	2.53	2.56
壤 土	1.17	1.13	0.56	0.60	4.14	4.17	2.78	2.84
黑垆土	1.12	1.08	0.44	0.44	4.10	3.98	2.38	2.54
黄绵土	1.14	1.09	0.35	0.37	4.05	3.96	2.30	2.49

3 结论

供试土壤胶体对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量随着离子强度的增加呈指数下降, 表面电位与吸附量之间呈指数增加关系. 若表面电位为零时, 对应的理论吸附量为专性吸附量 (Γ_s). 曲线拟合值 Γ_m 和 Γ_s 与实验值 $\Gamma_{0.01}$ 和 Γ_1 差异不大, 显示了应用 $\Gamma = ae^{b\Psi_0}$, $\Gamma = ae^{-bl}$ 两式计算 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的专性吸附量和吸附量的可行性.

参 考 文 献

- [1] Su Chunming, Donald L Suarez, Selenate and Selenite Sorption on Iron Oxides: An Infrared and Electrophoretic Study. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2000, **64**:101—111
- [2] Mattigod S V, Gibali A S, Page A L, Effects of Ionic Strength and Ionic Pair Formation on the Adsorption of Nickel by Kaolinite Clays and Clay Minerals. *J. Soil Sci.*, 1979, **27**:411—416
- [3] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞等编著, 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996
- [4] Hayes K F, Leckie J O, Modeling Ionic Strength Effects on Cation Adsorption at Hydrous Oxide/Solution Interface. *Journal of Colloid and Interface*, 1987, **115**:564—572
- [5] He L M, Zelazny W, Bahigar V C et al., Ionic Strength Effects on Sulfate and Phosphate Adsorption on γ -Alumina and Kaolinite: Triple-Layer Model. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, **61**:784—793
- [6] 李成保, 季国亮, 恒电荷土壤和可变电荷土壤动电性质的研究. I. 阳离子吸附和 pH 的影响. *土壤学报*, 1999, **36** (3):354—360
- [7] 熊毅, 陈家坊, 武玫玲等, 土壤胶体. 北京: 科学出版社, 1991
- [8] 蒋一超, 张一平编著, 土壤化学过程的物理化学过程. 北京: 中国科学技术出版社, 1993

IONIC STRENGTH EFFECTS ON Cu^{2+} , Pb^{2+} ADSORPTION IN CONSTANT CHARGE SOIL COLLOIDS

Yang Yati Zhang Yiping¹⁾

(The College of Life Science, Northwest Science & Technology University of Agriculture & Forestry, Yang Ling, 712100)

ABSTRACT

Equilibrium method was applied to investigate effect of ionic strength and surface potential on Cu^{2+} , Pb^{2+} adsorption in soil colloids. Results showed that the lower ionic strength was, the higher surface potential was, the larger Cu^{2+} , Pb^{2+} adsorbed amount in soil colloids was. Adsorption included specific adsorption and electrostatic adsorption when ionic strength was low to 1.0 mol kg^{-1} , whereas, adsorption of Cu^{2+} , Pb^{2+} on soil colloids was controlled by specific adsorption.

Keywords: constant charge soil colloid, ionic strength, adsorption, copper, lead.

1) The College of Resource and Environmental Science, Northwest Science & Technology University of Agriculture & Forestry.