

pH 对砷在贵州红壤中的吸附的影响

陈 静¹ 王学军¹ 朱立军²

(1 北京大学城市与环境学系, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室 北京 100871; 2 贵州工业大学 贵阳 550003)

摘 要 本文研究了贵州遵义红壤中 pH 对砷 (As) 的吸附和形态的影响。结果表明, 当溶液中 As 的浓度增大时, 土壤对 As 的吸附量增大, 吸附率逐渐降低, As 从红壤的低能位点逐渐进入到高能位吸附点位, 吸附反应速率减慢。Langmuir 方程拟合等温吸附效果较好, 可决系数达到 0.969 ($P < 0.001$)。体系 pH 是影响红壤对 As 吸附、解吸的重要因素, As 的吸附量随着体系 pH 的升高而降低, 吸附态 As 的解吸量随着体系 pH 的升高而增大。酸性环境 ($pH = 4 \sim 6.5$) 有利于 As 的吸附, 碱性环境 ($pH = 7 \sim 8.5$) 有利于 As 的解吸。

关键词 pH; 砷; 红壤; 等温吸附; Langmuir 方程; 解吸

中图分类号 S153.2

土壤中 As 的污染早已引起了人类的关注, As 具有生物积蓄作用, 土壤中可给态 As 能够进入陆生生态系统造成污染, 而吸附在土壤组分上的 As 也会因环境的变化而通过解吸释放到土壤溶液中, 变成活性更强的水溶性 As, 引起环境污染^[1]。贵州地区广泛发育碳酸岩盐红壤, 红壤含 As 背景值远远高于全国土壤含 As 背景值^[2], 红壤对 As 的吸附行为是限制 As 在环境中迁移的重要机制之一。因此研究 As 在红壤的分布和形态影响具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 土壤

本研究采用遵义红壤, 所选的采样区污染较轻, 土壤含 As 本底值低, 为 $3.37 \text{ } \mu\text{g/g}$ 。将野外采集的土壤样品自然风干, 研磨过 100 目筛, 存放时尽量避免光照、高温和酸碱性能气体的影响。土壤的基本性质见表 1。等电点 (ZPC) 用滴定法测定, 土壤矿物成分用 X-ray 测定。

表 1 遵义地区红壤的 pH 值以及部分矿物成分 (g/kg)

Table 1 pH value and minerals in soils in Zunyi

地区	pH (H ₂ O)	ZPC pH	针铁矿	伊利石	石英	叶腊石	铁、铝榴石
遵义	6.99	8.50	486.2	45.8	129.8	257.1	80.1

1.2 实验

1.2.1 污染标准溶液的配制 1000 $\mu\text{g/ml}$ NaH_2AsO_4 标准溶液的配制: 准确称取 1.5339 g As_2O_5 (预先经 $100 \sim 110^\circ\text{C}$ 烘干 2 h, 干燥器中冷却), 溶于 20 ml 含 100 g/kg 的 NaOH 溶液中, 稍加热并用玻璃棒搅拌, 溶解后移入 1000 ml 容量瓶中, 稀释至 200 ml, 加酚酞 (1 g/kg 浓度) 2 滴, 以 HCl (1:1) 中和至中性, 并过量 2 滴, 用去离子水稀释至标线 (1000 ml), 摇匀。根据实验要求, 用这些标准溶液配制成不同浓度的污染液。

1.2.2 等温吸附实验 称取土样 1g 放于 25ml 的量筒中, 用 NaOH 或 HCl 调节 $pH = 4.5$, 分别加

入 20ml 浓度为 100、150、200、250、300 $\mu\text{g/ml}$ NaH_2AsO_4 溶液, 充分摇匀, 置于水浴恒温振荡器 (SHA-B) 中, 温度 $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 振荡 2 h, 静置 22 h, 离心、过滤, 等离子发射光谱仪 (ZCP-AES) 测定 As 的浓度。

1.2.3 体系 pH 对 As 吸附的影响 称取土样 1g 放于 25 ml 的量筒中, 分别加入 20 ml 含 150 $\mu\text{g/ml}$ 的 NaH_2AsO_4 溶液, 用 NaOH 或 HNO_3 调节 pH 值, 充分摇匀后, 置于水浴恒温振荡器中, 温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$, 振荡 2 h, 静置 22 h 足以达到平衡, 离心、过滤, 测定 As 的浓度。

1.2.4 体系 pH 对吸附态 As 释放的影响 称取

12 份土样 1 g 于 25 ml 量筒中, 加入浓度为 150 $\mu\text{g/ml}$ 的 NaH_2AsO_4 溶液 20 ml, 于 $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 下在水浴恒温振荡器中振荡 2 h, 然后静置 22 h, 离心过滤, 测定滤液中 As 的浓度。将滤纸上的土壤, 放入烘箱 80°C 烘干, 称重, 放于 25 ml 量筒中, 加入 0.5 mol 的 NaHCO_3 溶液 20 ml, 调节 pH 分别为 4、5、6、6.5、7, 保留一个未调节 pH 的样品作对照, 测其

pH 为 8.32, 于 $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 下振荡 2 h, 静置 22 h, 离心、过滤, 测定 As 的浓度, 每个样品做一个平行样。

2 结果与讨论

2.1 等温实验数据分析

图 1 是吸附反应温度为 $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 不同外加 NaH_2AsO_4 浓度下, 红壤对 As 吸附的结果。

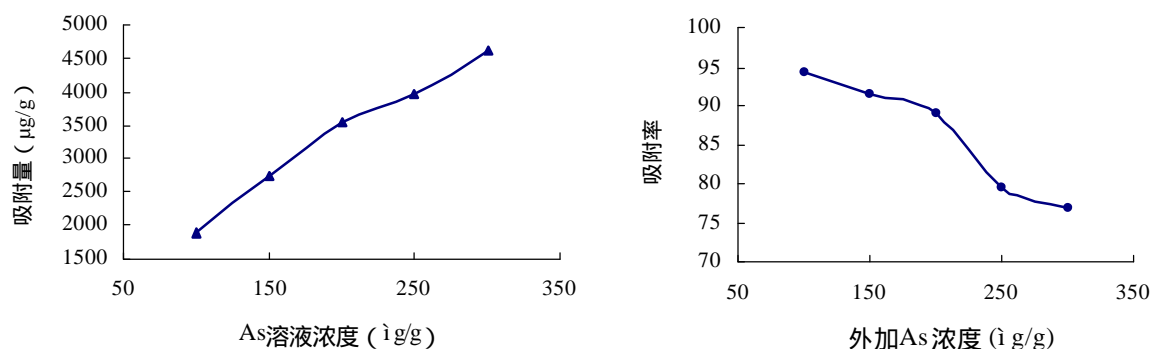


图 1 等温吸附曲线图

Fig. 1 Isothermal adsorption curves

从图 1 可以看出, 随着外加 As 浓度的增加, 红壤对 As 的吸附量逐渐增加, 吸附率逐渐减少。吸附曲线明显分为两段, 一段是较快的吸附阶段, 另一段是外加 As 溶液浓度 $>200 \mu\text{g/ml}$ 较慢的吸附阶段。从吸附率的变化曲线可以看出红壤对砷酸根离子吸附量在刚开始阶段迅速增加, 然后增大趋势减缓。低浓度阶段, 吸附率最高能达到 94.3 %。随着外加 As 溶液浓度的增加, 吸附率逐渐降低, 吸附率的降低幅度也逐渐增大。红壤对砷酸根离子吸附量在开始阶段上升幅度较大, 然后上升幅度减弱。可能与砷酸根离子首先占据亲和力较弱的低能位吸附点位有关^[3]。吸附刚开始阶段, 红壤表面有较多的吸附点位, 低浓度的砷酸根离子很快进入土壤表面的吸

附点位上。随着外加砷酸根浓度的增加, 土壤表面低能吸附点位逐渐饱和, 砷酸根离子进入亲和力较高的高能点位上, 此时表现为吸附反应速率减慢, 吸附率降低。有研究表明^[4], 土壤对砷酸根离子的吸附分为两个过程, 一是砷酸根离子从溶液相到土壤固相表面过程, 二是砷酸根离子再由表面进入土壤固相内部的过程。前面的过程是个较迅速的反应, 后面的固相扩散过程是个缓慢的过程。

Langmuir 方程式在土壤吸附特性的研究中应用较为广泛^[5, 6]。Langmuir 等温吸附式模型本身有其坚实的理论基础, Langmuir 方程的直线形式为:

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bk} \times \frac{1}{C}$$

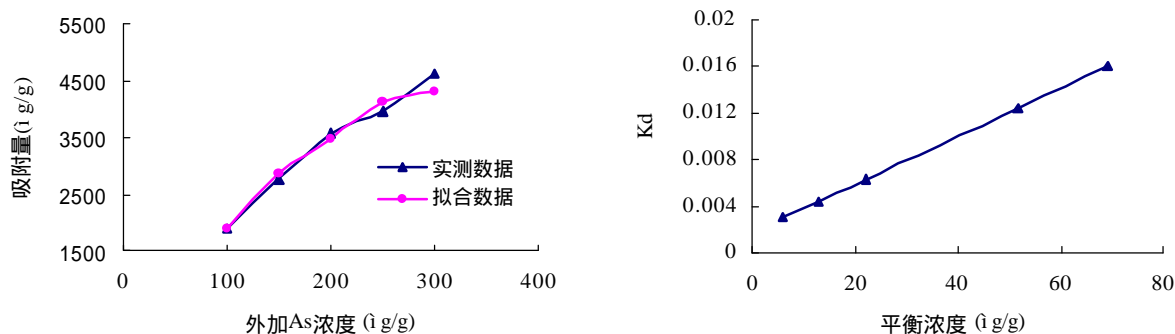


图 2 Langmuir 方程对红壤吸附 As 的拟合

Fig. 2 Adsorption isotherms of Arsenic fitted by Langmuir equation

从 Langmuir 直线方程拟合结果(图 2)可以看出, 用 Langmuir 直线方程拟合结果较好(其中 K_d = 平衡浓度/单位土壤的吸附量)。红壤吸附 As 的相关系数 $\hat{a}^2 = 0.969$, 可见在此条件下等温吸附模式能够很好地描述红壤对 As 的等温吸附过程。从图 2 中可以看出, 吸附量在低浓度的增大趋势要大于高浓度。吸附过程包括物理吸附和化学吸附两个过程。物理吸附是低能位吸附, 吸附热少, 吸附速度快, 易达平衡; 化学吸附是高能位吸附, 吸附热大, 吸附速

度缓慢, 不易达平衡。溶液中 NaH_2AsO_4 浓度低时, 吸附速度较快, 此时主要是以物理吸附为主, 随着外加 As 溶液浓度的增加, 低能位点逐渐被占据满, 砷酸根离子进入高能位吸附点, 即反应以化学吸附为主, 反应速度减缓。

2.3 体系 pH 对红壤吸附、解吸 As 的影响

pH 对遵义红壤 As 吸附、解吸的影响见图 3 和图 4。

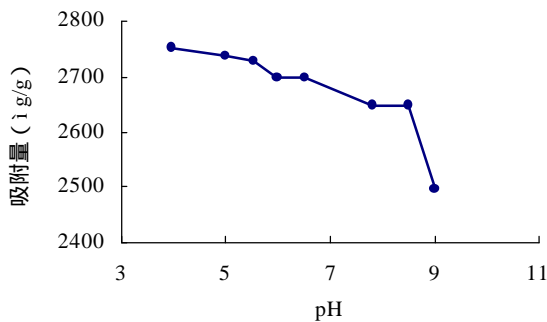


图 3 体系 pH 对红壤吸附 As 的影响

Fig. 3 Effect of pH on adsorption of Arsenic

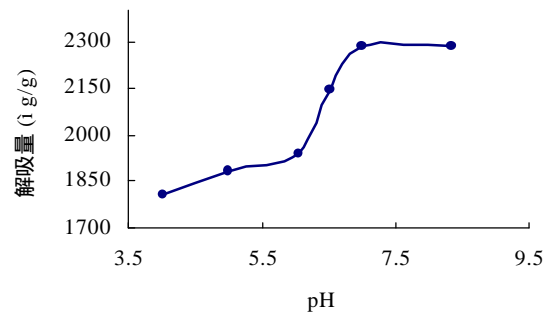


图 4 体系 pH 对红壤解吸 As 的影响

Fig. 4 Effect of pH on desorption of Arsenic

从图 3 中可以看出: 体系 pH 值对红壤吸附 As 的影响较大, As 的吸附量随着体系 pH 值的增大而减少。当体系 pH = 3.5 ~ 7.5 时, 随着 pH 的升高, 红壤对 As 的吸附量逐渐降低, 而当体系 pH > 7.5 时, 红壤对 As 的吸附量降低幅度很大。吸附曲线出现在红壤的等电点 (ZPC = 8.5) 附近。As 在土壤溶液中存在着交换机制。溶液呈酸性时, 溶液中的 OH^- 离子很少, 几乎不与砷酸盐阴离子竞争吸附点位, 砷酸根离子大量吸附到土壤颗粒表面, 此时 As 的吸附量很大; 升高体系的 pH 值时, 溶液中的 OH^- 离子逐渐增多, OH^- 会与砷酸根阴离子竞争吸附点位, 从而使 As 的吸附量减少。

从体系 pH 对吸附态 As 解吸的影响结果(图 4)可见, 体系 pH 对吸附态 As 的解吸影响较大, 解吸量随体系 pH 的升高而逐渐增加。当体系 pH < 6 时, 解吸量随 pH 的升高而缓慢增加; 当体系 pH = 6 ~ 7 时, 解吸量随着 pH 的升高而锐增, 吸附态 As 的解吸对体系 pH 的变化在这一区间段异常敏感; 当体系 pH > 7 时, 解吸量随 pH 的升高变化不明显。吸附态 As 解吸的最佳 pH 范围是在 6 ~ 7 之间。探究其原因, 砷酸根离子通过配位交换而发生专性吸附反应^[7], OH^- 或 H^+ 直接或间接地参与了 As 的吸附—

解吸过程, 体系 pH 的变化可促进土壤表面配位砷酸根离子发生质子离解或缔合, 从而影响土壤表面对砷酸根离子的吸附与解吸。

3 结 论

等温实验表明, 随着溶液中 As 浓度的增大, As 从红壤的低能位吸附点位进入高能位吸附点位, 红壤对 As 的吸附量增大, 而吸附率降低。等温吸附曲线用 Langmuir 方程拟合效果较好, 拟合成一条直线。体系 pH 是影响红壤对 As 吸附、解吸的重要因素, As 的吸附量随着体系 pH 的升高而降低, 吸附态 As 的解吸量随着体系 pH 的升高而增大, 酸性环境 (pH = 4 ~ 6.5) 有利于 As 的吸附, 碱性环境 (pH = 7 ~ 8.5) 有利于 As 的解吸。

参考文献

- 1 小山雄生. 砷在土壤、作物中的动态, 地理环境污染与保护文集(第 6 集). 北京: 科学技术文献出版社, 1997
- 2 国家环保局主编. 中国土壤元素背景值. 北京: 中国环境科学出版社, 1991
- 3 金赞芳, 陈英旭, 柯强. 运河和西湖底泥砷的吸附及形态分析, 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2001, 27 (6):

- 652 ~ 656
- 4 Soner H Altundogan, Sema Altundogan, Fikret Tumen, Memnune Bildik. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. *Waste Management*. 2000, 20: 761 ~ 767
- 5 孙卫玲, 倪晋仁. 兰格缪尔等温式的适用性分析 以黄土吸持铜离子为例. *环境化学*, 2002, 21 (1): 37 ~ 44
- 6 Lin Tsair-Fuh, Wu Jun-kun. Adsorption of Arsenite and Arsenate within Activated Alumina Grains: Equilibrium and Kinetics. *Water research*. 2001, 35 (8): 2049 ~ 2057
- 7 Meng Xiaoguang, Korfiatis George P, Bang Sunbaek, Bang Ki Woong. Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides. *Toxicology Letters*, 2002, 133 (1): 103 ~ 111

EFFECT OF PH ON ADSORPTION AND TRANSFORMATION OF ARSENIC IN RED SOIL IN GUIZHOU

CHEN Jing¹ WANG Xue-jun¹ ZHU Li-jun²

(1 Key Laboratory for Surface Processes, Ministry of Education; Department of Urban and Environment sciences, Peking University, Beijing 100871; 2 Guizhou University of Technology, Guiyang 550003)

Abstract Characteristics of Arsenic adsorption in red soil, in Zunyi, Guizhou, affected by pH were studied in this research work. Results show that with increase in Arsenic concentration in the soil solution, Arsenic adsorption of the soil increased, while its adsorption rate declined, high-energy adsorption sites began to gradually replace low-energy adsorption sites in absorbing As, and the absorbing reaction rate reduced. The isotherm adsorption could be well fitted by the Langmuir equation. Soil pH was an important factor that affected adsorption and desorption of Arsenic. Acid environment(pH=4~6.5) facilitated adsorption of Arsenic while alkaline environment(pH=7~8.5) did desorption of Arsenic.

Key words pH, Arsenic, Red soil, Isotherm adsorption, Langmuir equation, Desorption

(上接第 210 页)

STUDY ON SOIL SALINITY ACCUMULATING AND ION CONSTITUTION CHANGING OF SUNLIGHT GREENHOUSE

LV Fu-tang SI Dong-xia

(Liaocheng University Agriculture College, Shandong Liaocheng 252000)

Abstract In this paper, soil salinity accumulating, pH and ion constitution changing of local sunlight greenhouse (winter-warmed plastics shed) are studied. The rule of salinity accumulating, ion constitution and pH in calcareous soil area greenhouse are opened out.

Key words Daylight greenhouse, Salinity accumulation, Ion constitution