

胡敏酸吸附重金属 Cu^{2+} Pb^{2+} Cd^{2+} 的特征及影响因素

朱丽珺¹, 张金池², 俞元春², 宰德欣¹, 池杏微¹, 孙慧宇², 胡书燕²

(1.南京林业大学理学院, 江苏 南京 210037; 2.南京林业大学森林资源与环境学院, 江苏 南京 210037)

摘要:采用碱溶酸沉淀法提取腐殖质中的胡敏酸,研究了胡敏酸对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附特征及作用机理。结果表明,在相同初始浓度下,胡敏酸对 Cu^{2+} 的吸附强度要大于对 Pb^{2+} 和对 Cd^{2+} 的吸附。吸附强度顺序为 $\text{Cu}^{2+}>\text{Pb}^{2+}>\text{Cd}^{2+}$ 。Langmuir、Freundlich 和 Temkin 方程对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附呈显著关系,但其中 Freundlich 方程为最佳拟合方程;对 Cu^{2+} 的吸附,Langmuir 等温式拟合程度最高, Freundlich 方程其次, Temkin 方程则不适合。pH 是影响胡敏酸对 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 吸附的主要因素,而对 Pb^{2+} 吸附的影响较小。总体上低 pH 值均不利于吸附剂对重金属离子的吸附,随着 pH 值的增加(pH=2~8),不论吸附量还是吸附率都呈上升趋势。通过红外光谱表征反应物,结果表明,胡敏酸与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的结合点主要发生在羧基和酚羟基之间,而 Cu^{2+} 与胡敏酸的结合除了在羧基和酚羟基之间外,更多地发生在羧基和羧基之间。

关键词:胡敏酸; Cu^{2+} ; Pb^{2+} ; Cd^{2+} ; 吸附; 影响因素; 红外光谱

中图分类号:X131.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)06-2240-06

Characteristics and Affecting Factors of Humic Acid Adsorbing Heavy Metals Cu^{2+} Pb^{2+} Cd^{2+}

ZHU Li-jun¹, ZHANG Jin-chi², YU Yuan-chun², ZAI De-xin¹, CHI Xing-wei¹, SUN Hui-yu², HU Shu-yan²

(1.Science College, Nanjing Forest University, Nanjing 210037, China; 2.Forest Resources and Environment College, Nanjing Forest University, Nanjing 210037, China)

Abstract: The adsorptive behavior of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} onto humic acid which extracted by alkali dissolution-acid deposition was investigated. Adsorption capacity of Cu^{2+} by humic acid was higher than Pb^{2+} and Cd^{2+} at the same initial concentration. The order of adsorption capacity was as follows: $\text{Cu}^{2+}>\text{Pb}^{2+}>\text{Cd}^{2+}$. Equilibrium data of Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms showed significant relationship to the adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} , and the Freundlich isotherm fitted best (Pb^{2+} : $R^2=0.994\ 9$, Cd^{2+} : $R^2=0.973\ 6$). Langmuir isotherm was best for Cu^{2+} ($R^2=0.998\ 4$), then Freundlich isotherm, but Temkin isotherm did not fit very well. pH value was the main factor affecting adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} , but less effect of Pb^{2+} . As a whole, at low pH value humic acid went against the adsorption of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} . Along with the increase in pH (pH=2~8), both adsorption and adsorption rate were all rise. Characterization through the infrared spectrum of responses, the results showed that the link point of humic acid and Pb^{2+} , Cd^{2+} mainly in between phenolic hydroxyl group and carboxyl of aromatic ring. Humic acid and Cu^{2+} in addition to combination between phenolic hydroxyl group and carboxyl, more link between carboxyl and carboxyl of aromatic ring.

Keywords: humic acid; Cu^{2+} ; Pb^{2+} ; Cd^{2+} ; adsorption; affecting factors; infra red spectra

腐殖质是广泛存在于土壤介质中的高分子有机物,根据酸碱溶解性可分离出胡敏酸和富里酸^[1-2]。腐殖质能与金属离子、氧化物、氢氧化物、矿物质和包括

毒性污染物在内的各种有机物发生作用^[3-8],形成溶于水和不溶于水的化合物,从而影响它们在土壤环境中的迁移、转化和生物可得性及毒性。胡敏酸作为腐殖质的主要成分之一,具有较高的活性,与重金属有较强的吸附作用^[9-11]。本文即从腐殖质中提取胡敏酸,研究胡敏酸对重金属 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附特征以及 pH 对吸附的影响,并用红外进行表征^[12-13],探讨胡敏酸对重金属的吸附机理及它们之间的相互作用,为研究重金属在土壤环境中的化学行为提供依据。

收稿日期:2008-05-02

基金项目:江苏省重点自然科学基金(BK2001208);江苏省高校自然科学基金(04KJD610093);南京市科技发展资助项目(20012117);江苏省社会发展项目(BS2007064)

作者简介:朱丽珺(1960—),上海市人,博士,副教授,从事环境化学方面的研究。E-mail:nfuzlj@sina.com

1 材料与方法

1.1 胡敏酸的提取与纯化

取山西灵石县两渡灵峰化工厂提供的腐殖质 1.00 g 于离心瓶中,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 提取腐植酸后,再用 1:1 的 HCl 调节 pH 为 1.0 左右分离出 FA (富里酸,橙色上清液)和 HA (胡敏酸,沉淀),将沉淀参照文启孝的方法^[1]反复溶解离心后得到胡敏酸并纯化,真空干燥。提纯后 HA 的总酸度 $5.18 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,羧基酸度 $3.11 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,酚羟基酸度 $2.08 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, E_4/E_6 为 3.27^[14]。

1.2 胡敏酸与重金属离子等温吸附

1.2.1 胡敏酸与 Pb^{2+} 的等温吸附作用

称取 0.5 g HA 样品 12 份于 50 mL 离心瓶中,以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 作支持电解质,向其中加入一定量的 PbCl_2 标准溶液,使 Pb^{2+} 浓度分别为 50、150、250、350、450、500、550、600、700、800、900、1 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,并控制溶液最终体积为 30 mL。试样在恒温(25°C)下振荡 24 h,离心($3\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)分离并过滤,沉淀在真空干燥箱中干燥,将固体样品用溴化钾压片法进行红外分析,上清液用 Agilent3510 原子吸收分光光度计测定 Pb^{2+} 平衡浓度。

1.2.2 胡敏酸与 Cd^{2+} 的等温吸附作用

称取 0.1 g HA 样品 8 份于 50 mL 离心瓶中, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 作支持电解质,加入一定量的 CdCl_2 标准溶液,使 Cd^{2+} 浓度分别为 20、40、60、80、100、120、140、160 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,控制溶液最终体积为 30 mL。其余操作同 1.2.1。

1.2.3 胡敏酸与 Cu^{2+} 的等温吸附作用

称取 0.5 g HA 样品 10 份于 50 mL 离心瓶中, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 作支持电解质,加入一定量的 CuCl_2 标准溶液,使 Cu^{2+} 浓度分别为 50、350、400、450、500、600、700、800、900、1 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,控制溶液最终体积为 30 mL。其余操作同 1.2.1。

1.3 pH 对胡敏酸吸附重金属离子的影响

称取一定量 HA 样品于 50 mL 塑料离心管中,以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 作支持电解质,加入一定量 PbCl_2 、 CdCl_2 、 CuCl_2 标准溶液,控制 Pb^{2+} 溶液 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cd^{2+} 溶液 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu^{2+} 溶液 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 PbCl_2 、 CdCl_2 、 CuCl_2 标准溶液的 pH 值分别为 6、5 和 3.5,出现氢氧化物沉淀的 pH 值分别为 8、10 和 10.5,因此本实验用 KOH 或 HCl 调节各溶液的 pH 值于 2~8 均匀分布。试样在恒温(25°C)下振荡 24 h,离心($3\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)分离并过滤,取上清液用 Agilent3510 原子吸收

分光光度计测定相应离子平衡浓度。

2 结果讨论

2.1 胡敏酸与重金属离子等温吸附线

胡敏酸与重金属离子的等温吸附线见图 1。由图可见,胡敏酸对铅的吸附与 Pb^{2+} 浓度有良好的相关性, Pb^{2+} 浓度较低时,等温吸附曲线的斜率较大,曲线上升速度快,表明吸附量随 Pb^{2+} 浓度增加较快。当 Pb^{2+} 的平衡浓度在 0~200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间时,胡敏酸对 Pb^{2+} 的吸附量急剧增加; Pb^{2+} 平衡浓度为 200~600 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间时,吸附量增加速度缓慢;而在平衡浓度为 600~800 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,0.5 g 的胡敏酸对 Pb^{2+} 的吸附量基本接近饱和,单位吸附量在 $19.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。另外,从吸附率也反应了这点,在 Pb^{2+} 的平衡浓度较低时,胡敏酸对 Pb^{2+} 的吸附率几乎达到 100%,随着平衡浓度的增大,吸附率逐渐降低,直至在实验浓度范围内保持在 30% 左右。

胡敏酸对镉的吸附与 Cd^{2+} 浓度的相关性则较弱,胡敏酸对镉的吸附量随 Cd^{2+} 浓度的增加略有增加,且曲线的变化较为平缓。在 Cd^{2+} 平衡浓度约为 80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,0.1 g 的胡敏酸对 Cd^{2+} 的吸附量基本接近饱和,平衡浓度再增加,单位吸附量基本维持在 $7.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。胡敏酸对 Cd^{2+} 的吸附率也是一个平缓下降的过程,在 Cd^{2+} 平衡浓度较低($20\sim60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时,吸附率下降稍快,从 83.8% 下降到 36.4%,但以后随着 Cd^{2+} 平衡浓度的增加,吸附率下降速度缓慢, Cd^{2+} 平衡浓度为 160 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附率为 15.5%。

胡敏酸对铜的吸附与 Cu^{2+} 浓度也有良好的相关性。胡敏酸对铜的吸附量随 Cu^{2+} 浓度的增加而增加。 Cu^{2+} 浓度较低时,吸附等温线的斜率较大,曲线急剧上升,表明吸附量随浓度的升高增加较快,而随着 Cu^{2+} 平衡浓度的增大,曲线逐渐变得平缓,吸附接近饱和。这与胡敏酸对铅的吸附有点相似。在吸附量先快速后缓慢增加的同时,吸附率一直在持续逐渐降低,从最初的 75% 一直降到 30% (Cu^{2+} 初始浓度为 1 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。在 Cu^{2+} 初始浓度 700 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平衡浓度为 383.7 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,胡敏酸对 Cu^{2+} 的吸附率达到 45.2%,此时的吸附量达到 $18.98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,已接近饱和值。从这个角度讲,胡敏酸对铜的吸附是相当强且稳定的。

实验数据采用 Freundlich 吸附模型 ($\lg G = n \lg C + \lg k$)、Langmuir 吸附模型 ($1/G = 1/G_0 + (A/G_0) \times (1/C)$) 和 Temkin 吸附模型 ($G = \alpha + K \lg C$) 拟合,结果见表 1。

由表可见,Langmuir、Freundlich 和 Temkin 方程

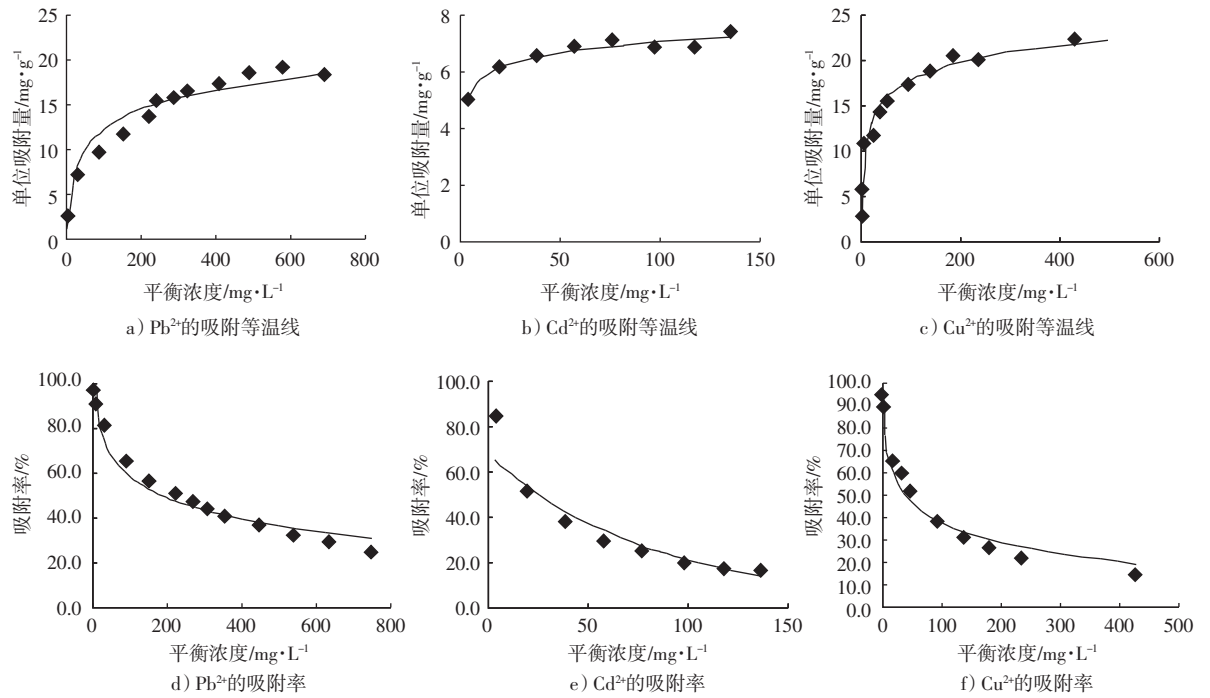


图 1 胡敏酸与重金属离子等温吸附线和吸附率

Figure 1 Adsorption isothermal and adsorption rate of heavy metal by humic acid

表 1 重金属离子吸附等温式与相关系数

Table 1 Isotherm equation and related coefficient for adsorption of heavy metal

	Freundlich 吸附模型		Langmuir 吸附模型		Temkin 吸附模型	
	回归方程	相关系数	回归方程	相关系数	回归方程	相关系数
Pb	$y=0.355\ 3x+0.309\ 3$	$R^2=0.994\ 9$	$y=0.843\ 5x+0.071\ 4$	$R^2=0.978\ 2$	$y=7.334\ 1x-2.376\ 3$	$R^2=0.940\ 5$
Cd	$y=0.095\ 8x+0.659\ 4$	$R^2=0.973\ 6$	$y=0.187\ 8x+0.142\ 9$	$R^2=0.956\ 7$	$y=1.317\ 3x+4.408\ 8$	$R^2=0.952\ 6$
Cu	$y=0.508\ 7x+0.105\ 9$	$R^2=0.923\ 7$	$y=5.106\ 9x+0.040\ 7$	$R^2=0.998\ 4$	$y=5.885\ 3x+2.073\ 4$	$R^2=0.792\ 3$

对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附呈显著关系,但其中 Freundlich 方程为最佳拟合方程。胡敏酸对 Cu^{2+} 的吸附用 Langmuir 模型拟合效果更佳。这与相关文献报道相似^[6,8]。

2.2 pH 对胡敏酸吸附重金属离子的影响

不同 pH 条件下胡敏酸对重金属离子的吸附率

见图 2。由图可见,pH 对胡敏酸与 Pb^{2+} 吸附的影响较小。可以说,胡敏酸对 Pb^{2+} 的吸附与 pH 值的大小几乎没有关系。在本实验的研究范围内,吸附率都在 97% 以上,且变化不大,说明胡敏酸对 Pb^{2+} 的吸附相当强烈,并接近饱和。

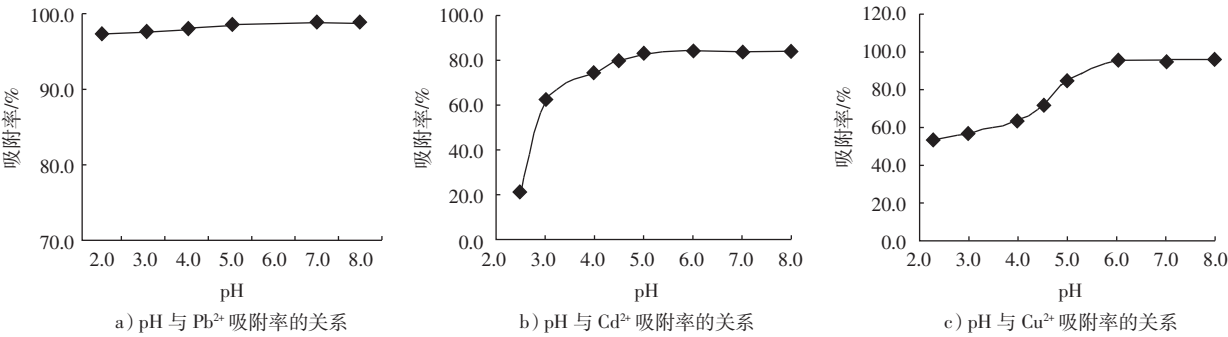


图 2 不同 pH 条件下胡敏酸对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附率

Figure 2 Adsorption rate on Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} by humic acid at different pH values

胡敏酸与 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附随 pH 值的增大都显增大趋势,并且胡敏酸对 Cu^{2+} 的吸附受 pH 的影响更大些。pH 值对 Cd^{2+} 的影响以 $\text{pH}=4.0$ 为分界点,在 $\text{pH}=2.0\sim 4.0$ 的酸性溶液中,由于 H^{+} 的竞争作用,胡敏酸对 Cd^{2+} 的吸附量较小,起始吸附率只有 20.5%,但随 pH 值增加上升较快;在 $\text{pH}>4$ 阶段,胡敏酸对 Cd^{2+} 的吸附率已有 74.0% 以上,但随 pH 值的变化较小,在 $\text{pH}=5$ 左右,吸附率达到 82.5%,并趋于稳定。

胡敏酸对 Cu^{2+} 的吸附趋势以 $\text{pH}=6$ 为分界点。当 pH 值等于 2.3~6 时,胡敏酸对 Cu^{2+} 吸附率随 pH 值的增加急剧上升,当 pH 值为 6~8 时,吸附率达到 96% 左右且维持稳定。起始 pH 值是影响胡敏酸对 Cu^{2+} 吸附的主要因素,快速增长的 pH 值范围大致位于 4.0~6.0 之间,此阶段胡敏酸对 Cu^{2+} 的吸附率从 63.2% 上升到 95.5%; $\text{pH}<4.0$ 时,胡敏酸对 Cu^{2+} 的吸附率增长缓慢(53.2%~63.2%);当 pH 值 >6.0 时, Cu^{2+} 的吸附量又略有增加,但已经接近饱和值。因此,pH 值对胡敏酸吸附 Cu^{2+} 的影响曲线呈 S 型。

溶液中 H^{+} 的浓度对胡敏酸吸附 Pb^{2+} 的影响很弱,这可能是由于胡敏酸与 Pb^{2+} 发生了配位和螯合反应。胡敏酸对 Pb^{2+} 吸附的红外谱图也表明 Pb^{2+} 主要是与胡敏酸中的羟基结合,这说明即使在 pH 很低的情况下,胡敏酸中的羟基仍能与 Pb^{2+} 进行络合,胡敏酸与 Pb^{2+} 的吸附主要以专属吸附为主。

pH 值是影响胡敏酸对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附的主要因素。原因可能是,在较低的 pH 值下,胡敏酸颗粒表面更多地吸附了 H^{+} ,占据了 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附位,表面负电荷减少,大大降低了胡敏酸与 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的结合能力。胡敏酸对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附红外光谱图也从另一角度证实了上述规律。从红外图可知,胡敏酸吸附 Cd^{2+} 主要是胡敏酸中含有的羧基与 Cd^{2+} 发生络合反应,胡敏酸与 Cu^{2+} 的作用主要发生在胡敏酸含有的羧基和羟基上。在低 pH 值时,胡敏酸中含有的羧基已被 H^{+} 占据,因而使得胡敏酸吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的能力降低,随着 pH 的增加,胡敏酸颗粒表面吸附的 H^{+} 被释放,更有羧基和酚羟基上的 H^{+} 被解离,使胡敏酸上的负电荷增加,吸附点位增多,因此吸附率大幅度上升。对 Cu^{2+} 而言,在 $\text{pH}>6.0$ 的弱酸性到弱碱性条件下,胡敏酸对 Cu^{2+} 的吸附量又略有增加,这也可能是 Cu^{2+} 在弱酸性特别是弱碱性介质中易发生水解而形成 $\text{Cu}(\text{OH})^{+}$,水解产物的亲和力比 Cu^{2+} 更大,导致了吸附量增大。

2.3 胡敏酸与重金属作用的红外图谱

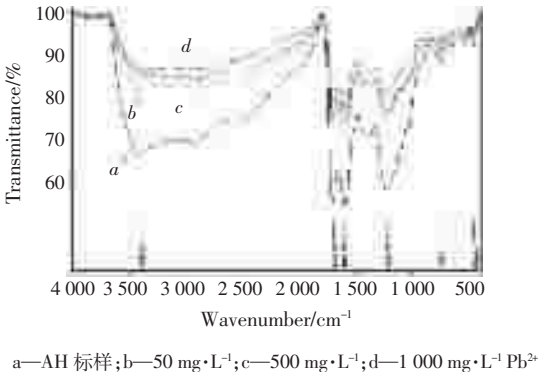
实验所得红外光谱图用 VERTEX 70 型红外光谱

仪测定,所有谱图经去 H_2O 和去 CO_2 处理。
胡敏酸标样红外图见图 3(a),主要基团的红外吸收带归属见表 2。

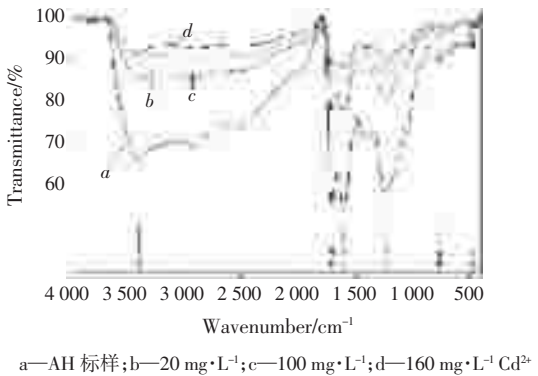
表 2 腐殖质中主要基团的红外吸收带^[11]
Table 2 Infrared absorption band of main function groups of humus

吸收带/ cm^{-1}	3 395~3 385	2 900	1 720	1 610	1 230
基 团	O-H	脂族 C-H	羧基 C=O	伸缩芳族 C=C	羧基 C-O 伸缩和 OH 变形

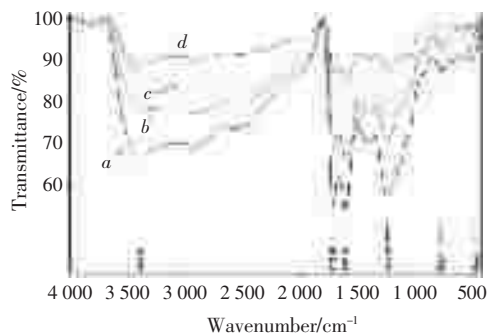
图 3、图 4、图 5 为胡敏酸与金属离子 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 作用后的红外光谱与胡敏酸标样的比较。由图可见,反应前后红外光谱图的基本形状是相同的,说明主要有机官能团没有发生质的变化,但吸收峰的强度都较标样为弱。3 395~3 385 对应胡敏酸所含各类羟基,1 720、1 610 对应羧基中的 $\text{C}=\text{O}$,胡敏酸与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 反应后相应吸收峰强度明显降低,预示胡敏酸中酚羟基、羧基均参与了配位反应。并且吸收峰强度呈现随离子浓度增加而减弱的趋势,反应强度与金属离子的加入量呈正相关关系。



a—AH 标样;b—50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;c—500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;d—1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb^{2+}
图 3 胡敏酸与不同浓度 Pb^{2+} 吸附后红外光谱图
Figure 3 FTIR spectrogram of humic acid after absorbing Pb^{2+}



a—AH 标样;b—20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;c—100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;d—160 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd^{2+}
图 4 胡敏酸与不同浓度 Cd^{2+} 吸附后红外光谱图
Figure 4 FTIR spectrogram of humic acid after absorbing Cd^{2+}



a—AH 标样;b—50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;c—800 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;d—1 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu^{2+}

图 5 胡敏酸与不同浓度 Cu^{2+} 吸附后红外光谱图

Figure 5 FTIR spectrogram of humic acid after absorbing Cu^{2+}

有研究报道,金属离子与腐植酸的配位作用一般发生在羧基和酚羟基、羧基和羧基之间^[9,15],仔细比较图 3、图 4 和图 5,发现 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 与 HA 的结合点较多地在羧基和酚羟基之间。不同的是,图 5 显示,加入的 Cu^{2+} 浓度不同时(50、800、1 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),三者的红外图与标样相比有较大的差异,胡敏酸与 Cu^{2+} 反应之后,羟基峰、羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 基团和芳环 $\text{C}=\text{C}$ 均有较明显的改变,尤其是 1 720 对应的羧基 $\text{C}=\text{O}$,随 Cu^{2+} 浓度的增加,吸收强度减弱明显。说明 Cu^{2+} 与 HA 的螯合反应不仅发生在羧基和酚羟基之间,而且还更多地发生在芳环上的羧基与羧基之间。

3 结论

(1) 胡敏酸对重金属离子具有强烈的吸附作用,对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附量随着离子浓度的增加而增高,离子浓度较低时吸附等温线的斜率较大,曲线急剧上升,表明吸附量随浓度增加较快,随着离子浓度的增大,吸附曲线逐渐变得平缓并趋于稳定。在相同初始浓度下,胡敏酸对 Cu^{2+} 的吸附强度要大于对 Pb^{2+} 的吸附,明显大于对 Cd^{2+} 的。吸附强度顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。相应金属离子初始浓度等于 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,胡敏酸对 Cu^{2+} 的吸附量是对 Pb^{2+} 的 1.4 倍、对 Cd^{2+} 的 3.2 倍。这是因为胡敏酸提供给 Cu^{2+} 的吸附点位更多。

(2) 实验结果用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 吸附模型进行拟合,3 个模型对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附均呈显著关系,但其中 Freundlich 方程为最佳拟合方程,相关系数分别为 0.994 9、0.973 6;对 Cu^{2+} 的吸附,Langmuir 等温式拟合程度最高,相关系数 0.998 4, Freundlich 方程其次, Temkin 方程则不适合。

(3) 胡敏酸对 Pb^{2+} 的吸附与 pH 的相关性较小,而对 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附率都随 pH 值增加而增加。pH

值对 Cd^{2+} 吸附的影响分为两个区间:在 $\text{pH} < 4$ 的情况下胡敏酸对 Cd^{2+} 的吸附率随 pH 增加而显著上升,而在 $\text{pH} > 4$ 时胡敏酸对 Cd^{2+} 的吸附率逐渐稳定接近饱和,曲线呈上凸型。胡敏酸对 Cu^{2+} 的吸附, pH 值也是主要影响因素,当 pH 值范围大致位于 2.3~6.0 之间时,吸附率随 pH 值的增加上升;当 pH 值大于 6.0 时, Cu^{2+} 的吸附量接近饱和值,曲线呈 S 型。总体上低 pH 值均不利于吸附剂对重金属离子的吸附,随着 pH 值的增加,不论吸附量还是吸附率都呈上升趋势。

(4) 根据金属离子与胡敏酸反应前后的红外光谱表征,胡敏酸中酚羟基、羧基均参与了与金属离子的配位反应,吸收峰强度呈现随离子浓度增加而减弱的趋势。根据图示可推测胡敏酸与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的结合点较多发生在羧基和酚羟基之间;而胡敏酸与 Cu^{2+} 的反应则不仅发生在羧基和酚羟基之间,而且还更多地发生在芳环上的羧基与羧基之间。

参考文献:

- [1] 文启孝. 土壤有机质研究法[M]. 北京:农业出版社, 1982. 234—247.
WEN Qi-xiao. Research method of soil organic substance[M]. Beijing: Agriculture Publishing House, 1982. 234—247.
- [2] F J 斯帝文森(美)著, 夏荣基译. 腐殖质化学[M]. 北京:北京农业大学出版社, 1994. 164—172.
F J Stevenson, XIA Rong-ji, Trans. Humus chemistry: genesis, composition, reactions[M]. Beijing: Beijing Agricultural University Publishing House, 1994. 164—172.
- [3] 朱丽琚, 张金池, 宰德欣, 等. 腐殖质对重金属 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2007, 31(4): 73—76.
ZHU Li-jun, ZHANG Jin-chi, ZAI De-xin, et al. Study on the adsorption of heavy metal Cu^{2+} 、 Pb^{2+} by humus[J]. Journal of Nanjing Forestry University(Natural Sciences Edition), 2007, 31(4): 73—76.
- [4] Kodama H, Schnitzer M. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of fulvic acid[J]. Soil Sci, 1970, 109(5): 265—271.
- [5] 李光林, 魏世强, 等. 土壤胡敏酸对 Pb 的吸附特征与影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(2): 308—312.
LI Guang-lin, WEI Shi-qiang, et al. Adsorptive characteristics and influence factors of humic acid on lead in soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2004, 23(2): 308—312.
- [6] 余贵芬, 蒋新, 等. 镉铅在粘土上的吸附及受腐植酸的影响[J]. 环境科学, 2002, 23(5): 109—112.
YU Gui-fen, JIANG Xin, et al. Adsorption of Cd and Pb on clays and the influence of humic acids[J]. Environmental Science, 2002, 23(5): 109—112.
- [7] 杨亚挺, 张一平, 白锦麟, 等. 土壤胡敏酸与铜离子络合反应及吸附过程热力学特征的研究[J]. 土壤学报, 1997, 34(4): 375—380.
YANG Ya-ti, ZHANG Yi-ping, BAI Jin-lin, et al. Study on thermodynamic characteristics of complexation and adsorption of copper ion by different soil humic acids[J]. Acta Pedologica Sinica, 1997, 34(4):

375–380.

- [8] 吕福荣, 刘 艳. 腐殖酸对钴、镉作用的研究[J]. 大连大学学报, 2002, 23(4):63–67.
- LU Fu-rong, LIU Yan. Study on adsorption of Co^{2+} , Cd^{2+} on humic acid[J]. *Journal of Dalian University*, 2002, 23(4):63–67.
- [9] 王丹丽, 关子川, 王恩德. 腐殖质对重金属离子的吸附作用[J]. 黄金, 2003, 1(1):47–49.
- WANG Dan-li, GUAN Zi-chuan, WANG En-de. Adsorption of heavy metal ions onto humus[J]. *Gold*, 2003, 1(1):47–49.
- [10] 李光林, 等. 镉在胡敏酸上的吸附动力学和热力学研究[J]. 土壤学报, 2004, 41(1):74–79.
- LI Guang-lin, et al. Kinetics and thermodynamics of cadmium adsorption on humic acid[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(1):74–79.
- [11] Matis K A, Zoulis A. Sorption of as by goethite particles and study of their flocculation[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1998, 104(8):33–45.
- [12] 吴景贵, 席时权, 姜 岩. 土壤腐殖质的分析化学进展[J]. 分析化学, 1997(10):1221–1227.
- WU Jing-gui, XI Shi-quan, JIANG Yan. Research progress of soil humic substances in analytical chemistry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 1997(10):1221–1227.
- [13] Celi L, M Schnirzer, M Negre. Analysis of carboxyl groups in soil humic acids by a wet chemical method, fourier transform infrared spectrophotometry, and solution state carbon 13 nuclear magnetic resonance[J]. *Soil Sci*, 1997(162):189–197.
- [14] Chen Y, Schitzer M. Information provided on humid substances by E_a/E_s ration[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1997(41):352–358.
- [15] Miguel A S'anchez-Monedero, Juan Cegarra, Diego Garc'ia, et al. Chemical and structural evolution of humic acids during organic waste composting[J]. *Biodegradation*, 2002(13):361–371.