

砷在贵州地区红土表面吸附和解吸的动力学研究

陈 静¹, 王学军¹, 朱立军²

(1. 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京大学城市与环境学系, 北京 100871;

2. 贵州工业大学, 贵州 贵阳 550003)

摘要:采用室内试验方法,对贵州遵义地区红土吸附和解吸砷的动力学特征进行了研究。从动力学的角度上,氧化铁对砷的吸附、解吸是一个快速反应过程。试验结果表明,60%的砷的吸附和解吸是在15 min内完成的,80%是在2 h内完成的,24 h被认为是反应的平衡时间。扩散系数 D_i 反映了土壤表面吸附趋势。吸附反应开始时扩散系数 D_i 较大,随着时间延长, D_i 逐渐减小,吸附量趋于平稳。用 Elovic 方程拟合吸附数据与实验数据吻合较好。

关键词: 红土; 砷; 动力学; 吸附; 解吸

中图分类号:X131 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2003)06-0697-03

Kinetics of Adsorption and Desorption of Arsenic in Red Soil in Guizhou Area

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, China; 2. Guizhou University of Technology, Guiyang 550003, China)

Abstract: The kinetics of adsorption and desorption of arsenic in red soil in Zunyi Area, Guizhou Province was studied. From kinetic point of view, both adsorption and desorption of arsenic were a fast process. We found in the present study that more than 60% of the adsorption and desorption of arsenic took place within 15 min. and equilibrium was reached in 24 h. The changes of diffuse coefficient could be used to explain adsorption trend in red soil surface. At beginning of the reaction, diffuse coefficient D_i was large, thus it decreased with the going of reaction, and reached equilibrium gradually. The adsorption processes could be simulated by the Elovic equation.

Keywords: red soil; arsenic dynamic; adsorptions; desorption

土壤中砷的污染早已为人们关注。砷作为环境中有害的类金属元素,具有生物积蓄作用。土壤中的砷(可给态部分)进入陆生生态系统可造成严重的污染,地表水中的砷进入水生生态系统可以积累在水生动、植物体内^[1]。砷对土壤的污染已经成为重要的环境问题。植物和地下水中的砷含量在一定程度上受土壤固-液界面间吸附-解吸平衡的控制。因此研究土壤中砷的吸附-解吸特征等化学行为,在环境污染研究方面具有重要意义。已有大量文献报道土壤、沉积物和矿物对金属离子吸附动力学研究^[1-3]。贵州遵义地区发育南方特有的碳酸岩盐红土,红土中含有大量的氧化铁,这些物质对砷都有很强的吸附性能。本文通过

对贵州红土对砷吸附、解吸动力学的研究,探讨了砷被吸附、解吸的动力学因素。

1 材料与方法

1.1 土样处理

本研究采用了贵州遵义地区灰岩风化而成的红土。将野外采取的土壤样品,挑除根系、砾石(很少),放在室内自然风干,风干的土样用木棒捣碎,陶瓷研钵研细。过100目分样筛,将筛下土样混合均匀,装袋编号,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。PZC用滴定法测得,土壤矿物成分用X-ray测得,土壤含砷背景值为 $3.37 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1.2 试验方法

第I组:吸附动力学实验

分别称取遵义土样各1g,放于25 mL的量筒中,

收稿日期:2003-01-09

基金项目:国家自然科学基金重点项目(498330002);攀登-95-预-39;贵州省科学技术基金项目

作者简介:陈 静(1975—),女,北京大学城市与环境学系在读博士。

E-mail: cj2988@sina.com

表 1 遵义地区红土的 pH 值以及部分矿物成分 (%)

Table 1 pH value and minerals in the soils from Zun Yi Areas (%)

地区	pH(H ₂ O)	ZPCpH	针铁矿	伊利石	石英	叶腊石	铁、铝榴石
遵义	6.99	8.50	48.62	4.58	12.98	25.71	8.01

用 NaOH 或 HCl 调节 pH = 4.5, 分别加入 20 mL、150 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ NaH₂AsO₄ 溶液, 充分摇匀, 置于水浴恒温振荡器中, 温度 20 $^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, 分别振荡 0.25、0.5、0.75、1、1.5、2、2.5、3、5、10、15、20、22、24 h, 温度 20 $^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, 测定反应后溶液的 pH 值, 离心、过滤, 用等离子发射光谱法测定滤液中 As 强度。

第 II 组: 解吸动力学试验

分别称取遵义土样各 1 g 于试管中, 称其质量 m_1 , 用 NaOH 或 HCl 调节 pH = 4.5, 加入浓度为 150 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 NaH₂AsO₄ 溶液 20 mL, 于 20 $^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 下振荡 2 h, 再静置 24 h, 过滤, 用等离子发射光谱法测定滤液中砷浓度。称去清液的试管的质量(管 + 湿土) m_2 , 加入 0.5 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCO₃ 溶液 20 mL, 于 20 $^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 下分别振荡 0.25、0.5、1、2、5、9、15、18、22、24 h, 离心、沉淀, 用等离子发射光谱法测定滤液中 As 强度。

2 结果与讨论

2.1 红土对砷的吸附和解吸

遵义红土对砷在不同时间的吸附结果见图 1。从图 1 中可以看出, 红土对砷的吸附反应, 开始是一种快速反应, 60% 左右的砷是在 15 min 内被吸附的, 80% 左右的砷是在 2 h 内完成吸附反应的。随着反应时间的延长, 吸附量的变化趋于平缓, 2 h 后砷的吸附反应速率明显降低, 24 h 可以看作吸附反应的平衡终点。

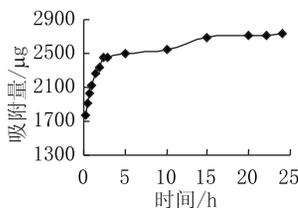


图 1 吸附量曲线图

Figure 1 Adsorption curve of arsenic in the studied soil

大量文献报道了铁的氧化物和氢氧化物对金属有良好的吸附性能^[4-5], 遵义红土中针铁矿含量约占 50%, 粘土矿物含量低。红土对砷的吸附主要是针铁矿在起作用。遵义红土含砷背景值较低(远低于我国土壤平均含砷水平, 10 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), 土壤本底值对试验

结果影响可以忽略。

吸附态砷的解吸具有重要的生态意义, 因为解吸量的多少, 在一定条件下意味着对土壤和地下水污染水平的高低, 以及土壤生物吸收砷的潜在影响。在参考前人工作的基础上, 本研究选用了 3 种解吸剂: 0.5 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO₃, 0.01 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ NaCl、NaNO₃、Na₂SO₄ 和 0.02 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ NaCl、NaNO₃、Na₂SO₄, 试验表明, 0.5 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO₃ 是提取效果较好的土壤有效态砷的提取剂, 能反映不同土壤条件下砷的生态效应。本研究选用 0.5 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO₃ 为解吸剂来探讨吸附态砷的解吸速率。

图 2 是吸附态砷在不同时间的解吸结果。由图 2 可见, 反应开始时, 土壤对吸附态砷的解吸进行得很快, 随着反应时间的延长, 解吸量趋于平缓, 约 67% 的解吸砷是在 1 h 内完成的, 2 h 后, 解吸速率变化缓慢, 24 h 达到平衡状态, 因此, 可把 24 h 作为解吸终点。从试验结果得出: 吸附态砷的解吸量约占总吸附量的 77%。

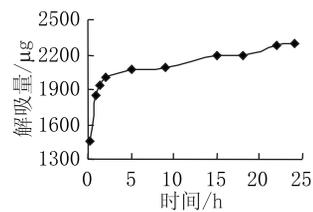


图 2 解吸量曲线图

Figure 2 Desorption curve of arsenic in the studied soil

2.2 扩散系数方程的建立

扩散系数 D_i 是一种反映溶质在液相和固相分配状况的重要参数, 它在很大程度上反映了土壤表面的吸附趋向。

扩散系数 D_i ($\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$) 由 Boyd 公式求得^[6], 即:

$$\sqrt{D_i} = \frac{R}{6} \frac{\sqrt{\pi}}{A_0 - A_\infty} \times \frac{A_0 - A_t}{\sqrt{t}}$$

从图 3 可见, 随着吸附反应时间的进行, D_i 值逐渐减小, 反应开始时, 由于土壤表面砷饱和度小, 其表面有很多吸附点位可以吸附溶液中的砷酸根离子, 吸附速率快, D_i 值大。例如, $D_{i0.25} = 5.70 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, 吸附量也就迅速增加。随着吸附反应时间的不断延长, 土壤表面的吸附点位逐渐被砷酸根离子饱和, 粒子扩散系数 D_i 减少, 例如, $D_{i2} = 2.69 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, 减少幅度达到 53.1%。扩散系数 D_i 减小的原因是由于已被吸附在非交换性点位上的砷酸根离子阻碍了溶液中砷酸根被吸附到交换性点位上^[7], 从而使

砷酸根在土壤颗粒表面的扩散速率受到抑制。从土壤胶体双电层理论而言,本研究所用的红土 $ZPC = 8.5$,在通常的土壤环境中,其表面以正电荷为主,带负电荷砷酸根离子与胶体表面的电荷符号相反,砷酸根离子通过双电层很快到达胶体表面,减少了电位离子层与扩散层间电势差,当这两层电势差方向发生逆转时,就形成一个反离子层,阻止砷酸根离子进一步向胶体表面扩散。因此,吸附反应开始时扩散系数 D_i 和吸附速率 dq/dt 大,随着时间延长,扩散系数 D_i 和吸附速率 dq/dt 逐渐减小,吸附量趋于平稳。

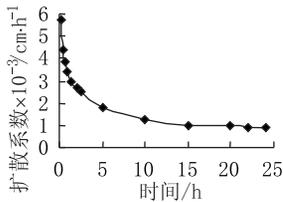


图 3 吸附扩散系数曲线

Figure 3 Adsorption diffuse coefficient curve of arsenic in the studied soil

2.3 动力学方程的选取和拟合

常用来描述动力学曲线的方程有一级反应动力学方程、Elovic 方程、抛物线扩散方程和双常数速率方程等。

Elovic 方程最早用来描述气体在固体表面的化学吸附过程,但它具有潜在优点,即它可以用于拟合土壤和海底沉积物的吸附。Huang 指出 Elovic 方程适合用于土壤这样的复杂吸附表面上的吸附行为的研究^[8, 9]。所以,在本项试验研究中,选用 Elovic 方程。Elovic 方程通常表示为:

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

由 Elovic 方程拟合吸附反应的结果见图 4,吸附反应可以分为两段:吸附反应开始 0~2.5 h 为一段, $\alpha = 2.79 \times 10^5$, $\beta = 3.19 \times 10^{-3}$, 可决系数 $\gamma^2 = 0.983$, 2.5 h 以后为一段, $\alpha = 1.84 \times 10^{10}$, $\beta = 8.04 \times 10^{-3}$, 可决系数 $\gamma^2 = 0.965$ 。拟合的 2 个阶段与扩散系数 D_i 变化的 2 种阶段一致,反映了吸附反应快慢的 2 个阶段。拟合方程的数据与实测数据拟合性较好,可决系数均在 0.95 以上,说明 Elovic 方程可以应用于土壤吸附动力学特征的模拟。

3 小结

(1) 从动力学的角度看,土壤对砷的吸附和解吸

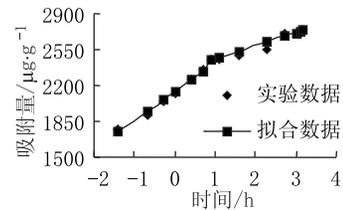


图 4 Elovic 拟合曲线图

Figure 4 Elovic fitting curve of arsenic in the studied soil

是一快速反应过程,60%左右的砷是在 15 min 内被吸附的,80%左右的砷是在 2 h 内完成吸附反应的,而 50%左右的吸附态砷是在 15 min 内解吸的,77%左右的吸附态砷是在 2 h 内完成解吸反应的。24 h 后,吸附和解吸反应达到平衡。

(2) 扩散系数 D_i 反映了土壤表面吸附趋势。吸附反应开始时扩散系数 D_i 和吸附速率 dq/dt 大,随着时间延长,扩散系数 D_i 和吸附速率 dq/dt 逐渐减小,吸附量趋于平稳。

(3) Elovic 方程拟合吸附数据与试验数据吻合较好。

参考文献:

- [1] 龙怀玉,蒋以超,李韵珠. 褐土和潮土 K^+ 吸附动力学研究[J]. 土壤学报,2000,37(4):563-568.
- [2] 陈松,骆炳坤,许爱玉. 厦门表层沉积物对海水中 Pb 的吸附动力学[J]. 台湾海峡,1998,17(4):364-369.
- [3] 王月平,杨中民,王光灿. 氧化铝自水溶液中对 Eu(III) 离子的吸附和解吸[J]. 云南大学学报(自然科学版),2000,22(3):209-212.
- [4] 朱立军,傅平秋. 碳酸盐岩红土中氧化铁矿物表面化学特征及吸附机理[J]. 环境科学学报,1997,17(2):174-178.
- [5] 陆雅海,朱祖祥,袁可能. 针铁矿对重金属离子的竞争吸附研究[J]. 土壤学报,1996,33(1):78-84.
- [6] Low M J D. Kinetics of chemisorption of gases on solids[J]. *Chem Reviews*, 1960, 60: 267-312.
- [7] Chen S H and Clayton W R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils[J]. *Soil Sci soil Am J*, 1980, 44: 265-268.
- [8] Schwarzenbach G. Koodinationsselektivitat und Thermodynamik der Komplexbidung in Losung[J]. *Chimia*, 1973, 27: 1-15.
- [9] Ahrlund S I Greuthe and B Noren. The Ion Exchange Properties of Silica Gel I, The Sorption of Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , UO_2^{2+} , Gd^{3+} , $Zr(IV)$ + Nb, U (IV) and Pu(IV)[J]. *Acta Chem Scand*, 1960, 14: 1059-1076.