

# pH值和外加汞浓度对汞在棕土中的吸附-解吸动力学特征的影响

李英华<sup>1,2</sup>, 孙丽娜<sup>1</sup>

(1.沈阳大学 沈阳环境工程重点实验室, 辽宁 沈阳 110044; 2.东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110004)

**摘要:**用平衡液吸附和  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液的解吸法,对棕土在 pH 3~6.5,汞浓度  $0.2\sim 8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  的吸附-解吸动力学进行了研究,以阐明 pH 和初始浓度对汞有效性的影响。结果表明,pH 6.5,浓度  $8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  条件下,60 min 即可达到汞最大吸附量的 93%;10 000 min 达最大解吸量的 78.8%。解吸汞占吸附汞的比例随 pH 升高而升高,在浓度  $2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,pH 3~6.5 下,棕土解吸汞占吸附汞的比例为 11%~37.4%。Freundlich 方程为描述汞吸附-解吸动力学特征的最优模型,其次为 Elovich 方程。模拟的最大吸附量达  $84.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,在此以下,汞的吸附容量随外加汞浓度、时间的递增而升高。解吸速率随初始浓度增加而增加,随解吸时间的延长不断降低。这些结果表明,pH 和外加汞浓度影响汞在棕土中的吸附-解吸动力学特征,从而在土壤介质中的迁移。

**关键词:**汞;吸附-解吸;棕土;动力学

**中图分类号:**S153.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)02-0579-04

## Impact of pH and Mercury Concentration on Adsorption-desorption Kinetic Characteristics of Mercury in Umber

LI Ying-hua<sup>1,2</sup>, SUN Li-na<sup>1</sup>

(1. Shenyang Key Laboratory of Environmental Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China; 2. Collage of Resource and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** Soils are a major sink for mercury (Hg), which can be absorbed and bioaccumulated by plants and animals and eventually consumed by humans. The study is to examine the sorption-desorption processes of mercury from umber at various experimental conditions, using isothermal equilibrium adsorption method and continuing desorption method of dilute  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution. The results showed that at pH 6.5,  $8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$   $\text{Hg}^{2+}$  concentration, Hg was adsorbed-desorbed fast, which obtained 93% of the maximum adsorption amount within 60 min, 78.8% of the maximum desorption amount within 10 000 min. The proportion of mercury desorption to adsorption increased with pH. At pH 3~6.5, the ratio of desorption to sorption of mercury in umber was 11%~37.4% with average 21%. Compared with Elovich, Freundlich equation was the best model for mercury sorption and desorption. The maximum adsorption capacity was over  $84.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Before saturation,  $\text{Hg}^{2+}$  adsorption capacity showed a linear response to the concentration of spiked  $\text{Hg}^{2+}$  and reaction time, specific adsorption predominated. The desorption rate of  $\text{Hg}^{2+}$  increased with the higher initial concentration of  $\text{Hg}^{2+}$ , and decreased with the increasing desorption time. The results suggested that mercury movement may be affected by pH and  $\text{Hg}^{2+}$  concentration.

**Keywords:** mercury; adsorption-desorption; umber; kinetics

大气汞可以通过干湿沉降进入土壤。土壤中的汞经复杂的物理、化学反应,大部分以各种形态滞留于土壤中,部分被植物吸收,一小部分在一定条件下以

气态汞的形式释放到大气中,可见土壤既是汞的汇又是汞的源,它在汞的生物地球化学循环中起重要作用。因此,土壤汞污染研究近些年来备受关注,在许多方面取得进展。

土壤对汞吸附特性的研究,不仅有助于阐明汞在土壤中的移动及其植物有效性,而且可对制定汞的环境容量,防治汞污染的控制措施等提供一定的理论依据。前人对汞的吸附条件研究较多<sup>[1-3]</sup>,但就 pH、浓度

收稿日期:2007-06-25

基金项目:沈阳市细河流域生态地球化学评价项目;国家自然科学基金项目(20477029)

作者简介:李英华(1979—),女,博士研究生,助教,主要从事环境化学修复的研究工作。E-mail: graceli\_2003@163.com

通讯作者:孙丽娜

与汞在土壤介质中的吸附与解吸动力学关系研究甚少。本文研究了棕土在 pH 3~6.5 和外加汞浓度 0.2~8 mg·L<sup>-1</sup> 条件下汞的吸附与解吸动力学,以揭示 pH 和浓度对汞在棕土中的吸附与解吸的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

供试土壤为棕土,采自辽宁省沈阳市细河流域,采样深度为 0~20 cm(表层土壤)。土壤风干后磨细,混合均匀过 20 目尼龙筛,再用玛瑙研钵磨细并通过 100 目尼龙筛,备用。供试土壤的理化性质见表 1。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested soil

样品	有机质/%	pH	Hg 含量 / mg·kg <sup>-1</sup>	粘粒含量/%
1	1.12	6.2	0.18	15.9

注:粘粒<0.002 mm。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 Hg 吸附动力学

采用批实验法,Hg<sup>2+</sup>的外加浓度分别为 0.2、0.4、2、4、8 mg·L<sup>-1</sup>[以 0.01 mol·L<sup>-1</sup> Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (作为支持电解质)配制],pH 分别为 3.0、5.5 和 6.5,进行 Hg<sup>2+</sup>的吸附-解吸动力学实验。称土样 1.000 0 g 置在 100 mL 离心管中,加入不同浓度、不同 pH 的 Hg<sup>2+</sup>溶液,体积为 50 mL,各重复一次。试样保持 25 °C 恒温,用水浴振荡器振荡,分别于 5、10、20、40、60、120、240、480 min……迅速取出,离心 20 min (转速为 4 000 r·min<sup>-1</sup>)后,每次取上清液 5.00 mL,用原子荧光光度计(AFS-2202E)测 Hg<sup>2+</sup>含量。

#### 1.2.2 Hg 解吸动力学

在完成上述吸附动力学实验后的土壤中添加 pH 分别为 3.0、5.5 和 6.5 的 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 的 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液 25 mL 进行解吸动力学实验。用水浴振荡器保持 25 °C 恒温振荡,分别于 5、10、20、40、60、120、240、480、960、1 440 min……迅速取出离心 20 min (转速为 4 000 r·min<sup>-1</sup>),每次离心后,取上清液测 Hg<sup>2+</sup>含量。

#### 1.2.3 分析方法与数据处理

土壤基本理化性质的测定方法按土壤农化常规分析法测定<sup>[4]</sup>。

Hg<sup>2+</sup>浓度采用原子荧光光度计进行测定(GB/T 17136—1997)。

采用 Microsoft Excel、SPSS 等进行有关数据模型的计算与处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浓度对汞吸附-解吸动力学的影响

由图 1 可知,Hg 在低初始浓度时的吸附特征与在高浓度时的吸附特征不一样。初始浓度越高,吸附量越大。这可能是当重金属离子浓度增大时,他们与土壤表面碰撞的机会也在增多,因而有较大的吸附机会,造成土壤对重金属的吸附量增大。反应开始阶段,土壤中汞含量迅速升高,且初始浓度愈高,升高幅度越大,此后土壤中汞金属离子浓度增加幅度变小,因此可以把土壤吸附金属的过程划分为两个阶段,即吸附开始的快速吸附阶段和 60 min 后的慢速吸附阶段。Hg<sup>2+</sup>的吸附在 60 min 左右便可达到平衡后吸附量的 64%~93%。

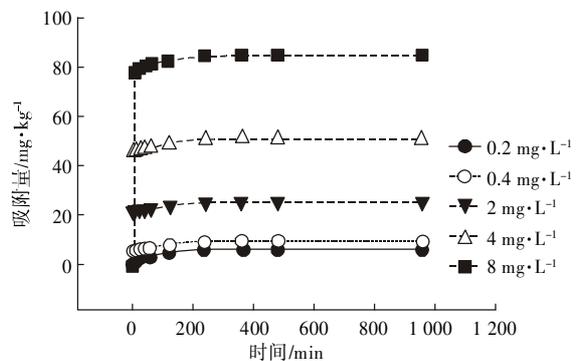


图 1 Hg 吸附动力学特征

Figure 1 Sorption kinetics characteristics of Hg

由图 2 可见,解吸反应开始阶段,溶液汞解吸量迅速升高,随振荡时间的延长而不断增加。在实验开始 10 000 min 后,土壤吸附态 Hg<sup>2+</sup>的解吸量已达到了最大解吸量的 47.4%~78.8%。此后溶液汞离子解吸量升高幅度减小,吸附态 Hg<sup>2+</sup>的解吸逐渐趋于平衡状

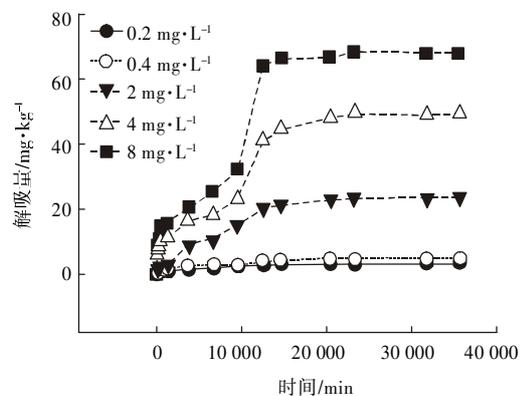


图 2 Hg 解吸动力学特征

Figure 2 Desorption kinetics characteristics of Hg

态。因此,也可以把土壤解吸的过程划分为两个阶段,0~10 000 min 可以看作解吸的快速反应阶段,10 000 min 以后是慢速反应阶段。解吸动力学曲线的快速阶段对应于静电吸附态  $\text{Hg}^{2+}$  的解吸,慢速阶段主要对应于专性吸附态  $\text{Hg}^{2+}$  的解吸<sup>[5,6]</sup>。初始浓度越高,其解吸量越大。导致不同初始浓度下  $\text{Hg}^{2+}$  不同解吸特征的主要原因可能是:吸附表面存在着两类不同的吸附点位,即结合能高的点位与结合能低的点位。初始浓度较大的,金属离子之间的竞争作用就越大,金属离子就越容易从低结合能点位上解吸出来。

棕土对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附和解吸动力学特征可通过几种常见动力学方程拟合来进一步描述(表 2),模型拟合度常用相关系数( $r$ )和标准误差( $Se$ )来衡量, $r$  越大, $Se$  越小,该模型越优。由表 2 可知,描述土壤对  $\text{Hg}^{2+}$  吸附、解吸动力学的最优方程为 Freundlich 方程,其次为 Elovich 方程。根据文献报道<sup>[7]</sup>,如果解吸过程的数据与 Elovich 方程具有较好的拟合性,即具有相对较高的拟合相关系数值,说明解吸过程是非均相扩散过程。在本实验中, $\text{Hg}^{2+}$  在较低浓度( $<2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )时,解吸过程与 Elovich 方程拟合的  $r$  值较高,且模型的

拟合度也较好,说明低浓度条件下  $\text{Hg}^{2+}$  在棕土中的解吸过程为非均相扩散过程。

Elovich 方程中  $A$  的值和 Freundlich 方程中  $e^A$  的值大小都能反映了吸附-解吸速率的快慢<sup>[1]</sup>。由此可见, $\text{Hg}^{2+}$  的初始浓度越高,吸附速率越大,解吸速率也越大。

## 2.2 pH 对汞吸附-解吸动力学的影响

pH 值是影响汞有效性的最重要因子,因为它不仅影响汞在土壤溶液中的形态,而且通过影响土壤颗粒表面交换性能而影响其有效性<sup>[1]</sup>。在酸性条件下土壤对  $\text{Hg}^{2+}$  吸附量较大,在 pH 3~5 时,随 pH 的升高, $\text{Hg}$  的氢氧化物形式的浓度呈指数提高,由于  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  形式比  $\text{HgCl}_2$  形式更易被吸附,因此,土壤中吸附的  $\text{Hg}^{2+}$  含量提高。但在 pH 继续升高(超过 5)时, $\text{Hg}^{2+}$  吸附量却会降低。这是由于当达到一定的 pH 以后,随着 pH 的升高, $\text{OH}^-$  浓度增加,使得  $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$  的活性比  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  的活性高<sup>[8]</sup>,因此土壤中  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附量也随之降低。由图 4 可知,解吸  $\text{Hg}^{2+}$  的数量随 pH 的变化呈先上升后下降的趋势,pH 5.5 时达最大量。

## 2.3 pH 和汞吸附对汞解吸的影响

表 2 汞吸附-解吸动力学方程的相关系数和标准误差

Table 2 Correlation coefficient and standard error of Hg sorption-desorption kinetics equations

元素	浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	参数	Elovich $S=A+B \ln t$		Freundlich $\ln S=A+B \ln t$	
			吸附	解吸	吸附	解吸
Hg	0.2	A	1 505.8	-470.6	1 513	12.9
		B	37.03	37.03	0.022	0.39
		$r$	0.95	0.95	0.95	0.98
		$Se$	0.46	2.42	0.22	0.072
	0.4	A	1 869.1	1 869.1	1875	17.9
		B	40.6	40.6	0.02	0.37
		$r$	0.97	0.97	0.97	0.98
		$Se$	0.58	2.38	0.28	0.094
	2	A	1 971.8	-633.5	1 977	24.5
		B	35.2	144.5	0.016	0.35
		$r$	0.96	0.93	0.96	0.98
		$Se$	0.52	4.82	0.43	0.11
	4	A	2426	-1 189.2	2 433	34.9
		B	50	256	0.019	0.37
		$r$	0.99	0.89	0.99	0.96
		$Se$	0.48	11.6	0.43	0.28
	8	A	2 438	-1 269	2 443	58.6
		B	37	291	0.014	0.33
		$r$	0.95	0.89	0.95	0.96
		$Se$	0.49	14.5	0.45	0.40

注: $S$  为任一时刻的吸附量; $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $A, B$  为模型参数;  $t$  为时间; min。

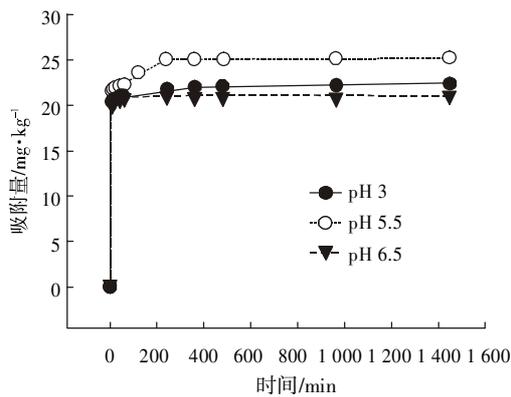


图3 汞在不同 pH 下的吸附动力学特征

Figure 3 Sorption kinetic characteristics of Hg at different pHs

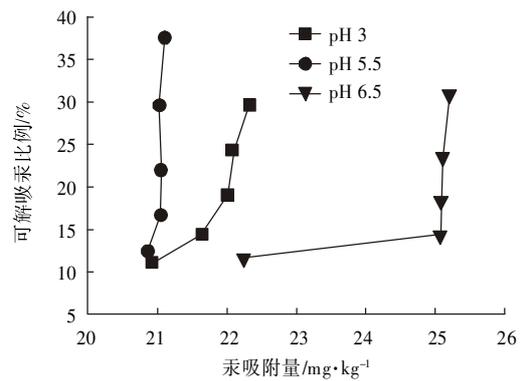


图5 不同 pH 下棕土解吸汞占吸附汞的比例

Figure 5 The proportion of Hg desorption to sorption in amber at different pHs

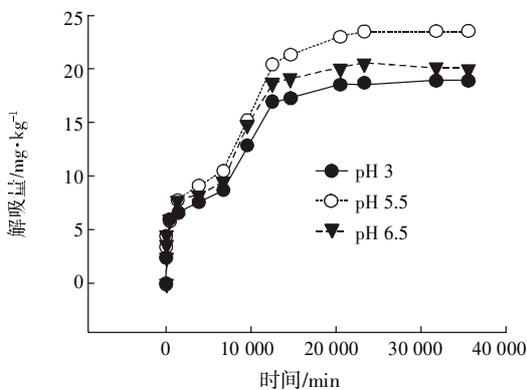


图4 汞在不同 pH 下的解吸动力学特征

Figure 4 Desorption kinetic characteristics of Hg at different pHs

不同 pH 下解吸汞占吸附汞的比例不同 (图 5)。在 pH 3~6.5 范围内,解吸汞占吸附汞的比例随 pH 升高而升高,pH 3、5.5 和 6.5 下解吸汞占吸附汞的比例平均分别为 19.68%、19.76%和 23.58%。解吸汞占吸附汞的比例随吸附量增加而增加,如 pH 5.5 下汞吸附量 22.23、25.07、25.1、25.2  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  时的解吸汞比例分别为 11.7%、18.3%、23.5%和 30.9%。在实验条件下,解吸汞占吸附汞的比例为 11%~37.4%,平均为 21%。也就是说,吸附汞中专性吸附的比例较多,因此,吸附汞不容易解吸。

### 3 结论

(1)浓度  $0.2\sim 8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Hg}^{2+}$  在棕土中的吸附-解吸平衡时间、最大吸附、解吸量不同。180~240 min 达吸附平衡,20 000~30 000 min 达解吸平衡;最大吸附量为  $6.1\sim 84.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,最大解吸量为  $3.3\sim 68.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,且汞的初始浓度越高,吸附速率越大,解吸速率

也越大。

(2)pH 3~5.5 时, $\text{Hg}^{2+}$  在棕土中的平衡吸附量呈上升趋势,继续升高到 6.5,则最大吸附量降低。 $\text{Hg}^{2+}$  解吸的变化趋势随 pH 的变化呈先上升后下降的特征,在 pH 为 5.5 时最高。描述  $\text{Hg}^{2+}$  吸附、解吸动力学行为的最优模型为 Freundlich 方程,其次为 Elovich 方程。

(3)不同 pH 下解吸汞占吸附汞的比例不同。在 pH 3~6.5 范围内,解吸汞占吸附汞的比例随 pH 升高而升高,随吸附量增加而增加。吸附汞中专性吸附的比例较多,因此,棕土中吸附汞不容易解吸。

### 参考文献:

- [1] 王亚平,潘小菲,岑况,等.汞和镉在土壤中的吸附和运移研究进展[J].岩矿测试,2003,22(4):277-279.
- [2] 丁疆华,温琰茂,舒强.土壤汞吸附和甲基化探讨[J].农业环境与发展,2001,67(1):34-36.
- [3] 罗志刚,游植麟.红壤对汞的吸附特征研究[J].农业环境保护,1996,15(5):228-230.
- [4] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业出版社,2000.
- [5] 于颖,周启星.重金属铜在黑土和棕壤中解吸行为的比较[J].环境科学,2004,25(1):128-132.
- [6] 杨亚提,张一平,张卫华.铜在土壤-溶液界面吸附-解吸特性的研究[J].西北农业学报,1998,7(4):82-85.
- [7] Aharoni C, Sparks D I, Levinson S. Kinetics of soil chemical reactions relationships between empirical equations and diffusion models [J]. SSS Am J, 1991, 55: 1307-1313.
- [8] Kinniburgh D G, Jackson M L, Syers J K. Sorption of alkaline earth, transition and heavy metals cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum[J]. Soil Sci, 1976, 40: 796-799.