

两种土壤中邻苯二胺对铜离子 吸附-解吸平衡影响的研究

王慎强, 周东美, 王玉军, 陈怀满

(中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008)

摘要: 采用室内测试方法, 研究了低浓度的外源铜离子在两种不同性质土壤中的吸附、解吸过程及其受邻苯二胺的影响。结果发现, 外源铜离子在红壤中的吸附随 pH 的变化明显变化, 而在黑土中的吸附则随 pH 变化改变较小, 吸附在红壤中的铜较吸附在黑土中的铜更易于解吸。有机物邻苯二胺对铜在两种土壤中的吸附和解吸过程产生了明显影响, 酸性条件下邻苯二胺的存在增加了红壤对铜的吸附量, 但同时也增加了铜的解吸百分数。而邻苯二胺基本不改变铜在黑土中的表观吸附量, 但显著影响铜的解吸百分数。

关键词: 邻苯二胺; 铜; 红壤; 黑土

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0267(2002)05-0421-03

Adsorption and Desorption Processes of External Source Copper Ions Using Two Soils in the Absence and Presence of o-Phenylenediamine

WANG Shen-qiang, ZHOU Dong-mei, WANG Yu-jun, CHEN Huai-man

(Institute of Soil Science, the Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Adsorption and desorption processes of copper ions in two soils were studied. The results showed that pH influenced Cu adsorption behavior more significantly in red soil than that in black soil. Effect of o-phenylenediamine on Cu behavior in two soils was investigated. It has been indicated that the percentage adsorption and desorption of Cu in red soil increased in the presence of o-phenylenediamine. Although o-phenylenediamine did not change the adsorption quantity of Cu in black soil, it affected Cu adsorption process strongly, raveling from the different Cu desorption percentage in black soil in the presence of o-phenylenediamine.

Keywords: o-phenylenediamine; Cu; red soil; black soil

在自然界中, 单个污染物质构成的环境污染虽时有发生, 但绝对意义上的简单污染是不存在的, 污染多具伴生性和综合性, 即多种污染物形成的复合污染。单个污染物在土壤-水-植物系统中的行为必然在某种程度上受制于其它共存的污染物。近些年来国内外已开展了土壤复合污染方面的研究工作^[1-8], 可是, 对于有机污染物与重金属复合污染的研究, 开展得相对较少^[9]。

邻苯二胺作为一种重要的化工原料, 已广泛应用于农药及染料生产工业。可是, 每生产 1 t 邻苯二胺大约产生 4—5 t 高浓度的邻苯二胺废水, 其结果是我国

每年排放高浓度邻苯二胺废水约 50 万 t 左右^[10]。可见, 当前邻苯二胺的污染不容忽视, 同时邻苯二胺废水排放必然导致其对土壤的污染。当邻苯二胺存在于土壤中时, 由于邻苯二胺和一些有机酸或土壤有机质一样, 具有配位基团, 能与重金属离子发生反应, 从而影响重金属离子的环境行为。本文以邻苯二胺为典型有机污染物, 来研究有机污染对重金属在土壤中环境行为的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土壤为红壤和黑土, 其基本理化性质如表 1。

1.2 研究方法

1.2.1 吸附等温线

收稿日期: 2001-12-19

基金项目: 中科院重大创新项目; 中国科学院南京土壤研究所所长基金资助

作者简介: 王慎强(1965—), 男, 在职博士生, 副研究员, 现主要从事土壤环境化学工作。

表 1 供试红壤和黑土的基本理化性质
Table 1 Characteristics of red soil and black soil

项目	pH(1:2.5)	O. M. /g · kg ⁻¹	CEC/mmol · kg ⁻¹	Fe ₂ O ₃ /%	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	MnO/%	Cu/mg · kg ⁻¹
红壤	4.95	7.60	140.6	6.57	64.22	17.37	0.52	27.4
黑土	6.85	50.4	295.7	4.19	63.06	13.09	0.1	25.8

称取 1.000 ± 0.002 g 土壤于塑料离心管中,先加入 5 mL 0.05 mol · L⁻¹ CaCl₂ 溶液作为支持电解质,再加不同体积的 0.012 5 mol · L⁻¹ CuCl₂ 储备溶液,构成铜离子的浓度系列。然后补充去离子水,使其总体积为 25 mL,铜离子的最终浓度分别为 0、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、40.0、100.0、200.0、400.0、800.0、1 000.0 mg · L⁻¹,于 20 ℃ 下连续振荡 2 h,4 000 r · min⁻¹ 离心 10 min,过滤,测定离心液中铜离子的浓度,得到铜的吸附等温线。

1.2.2 酸度对铜离子吸附和脱附的影响

实验过程同 1.2.1,其中铜离子的浓度均为 5.0 mg · L⁻¹,另向溶液中分别加入适量 0.1 mol · L⁻¹ 的 NaOH 或 HCl 溶液调节 pH 值,使溶液的最后 pH 呈梯度分异(在 3.0—8.0 之间)。测定离心后上清液中的 Cu²⁺ 浓度,同时用 pH 计测定溶液的 pH,得到铜吸附量-pH 的关系图。加入 1 mol · L⁻¹ MgCl₂ 提取剂 25 mL 于上述离心过的土壤中,连续振荡 2 h,然后离心 10 min,过滤测定离心液中的铜离子含量,得到铜解吸百分比-pH 的关系图。

1.2.3 邻苯二胺对铜离子吸附和脱附的影响

实验过程同 1.2.1,其中铜离子的浓度均为 5.0 mg · L⁻¹,另分别加入不同体积的邻苯二胺储备溶液(500 mg · kg⁻¹),使溶液中邻苯二胺的浓度分别为 0、20.0、80.0 mg · L⁻¹。平衡、离心、测定离心后上清液的 Cu 浓度,同时用 pH 计测定溶液的 pH,得到邻苯二胺存在条件下铜吸附量-pH 的关系图。加入 1 mol · L⁻¹ MgCl₂ 提取剂 25 mL 于上述离心过的土壤中,连续振荡 2 h,然后离心 10 min,过滤测定离心液中的铜离子含量,得到邻苯二胺存在条件下铜解吸百分比-pH 关系图。

1.3 分析方法

铜含量的测定使用 Hitachi 180-80 原子吸收光谱法进行。

2 结果与讨论

2.1 外源铜离子在两种土壤中的吸附等温线

图 1 显示了外源铜离子在红壤和黑土中的吸附等温线。由图 1 可知,铜离子在两种土壤中的吸附量

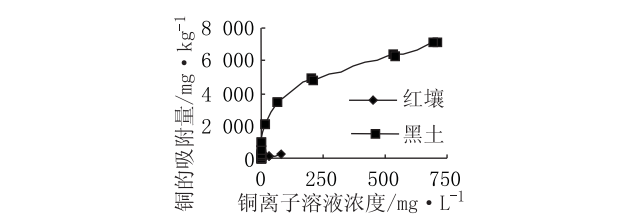


图 1 外源铜离子分别在红壤和黑土上的吸附等温线
Figure 1 Adsorption isotherms of external source Cu ions in red soil and black soil

均随着添加外源铜离子浓度的增加而增加,而且铜离子在黑土上的吸附量明显高于红壤。铜在土壤中的吸附通常受多种因素的制约,如土壤种类、水土比例、介质酸度以及土壤有机质含量等的影响。石灰性土壤、富有机质土壤、高 pH 介质等都将增加铜在土壤中的吸附量^[1]。本实验中黑土 pH(> 6.5) 明显高于红壤(<5.0),同时,黑土也具有较高的阳离子交换容量,这正是实验结果中观察到黑土较红壤对铜有较大吸附量的原因。

应用 Freundlich 方程分别对图 1 中的两条吸附等温线进行拟合,其拟合结果可用下式来表示:

黑土: $Q = 745.14 C^{0.3457}$ $r^2 = 0.9957$
红壤: $Q = 15.41 C^{0.671}$ $r^2 = 0.9972$

可见,铜在红壤和黑土中的吸附均满足 Freundlich 吸附方程,而且显示出很好的相关性。

2.2 吸附介质酸度对铜在两种土壤中吸附和解吸的影响

图 2(A) 显示了外源铜离子在红壤和黑土中的吸附百分比与溶液酸度之间的关系。统计结果表明,红壤对铜离子的吸附受溶液酸度的影响非常明显。随着溶液 pH 的增加,红壤对铜离子的吸附百分比明显增加;而黑土对铜离子的吸附受酸度的影响并不显著,黑土对铜的吸附百分比在宽的 pH 范围内均达到 90% 以上。这是由于红壤是可变电荷土壤,它的表面电荷随酸度的改变变化明显,从而 pH 对铜离子在红壤中的吸附也影响较大;而黑土是恒电荷土壤,酸度对其表面电荷影响较小,同时黑土具有比较大的阳离子交换容量,所以黑土对铜离子就表现出较强的吸附能力,同时其吸附的 pH 范围也比较宽。

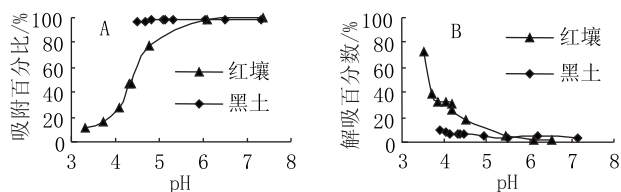


图 2 (A) 铜离子 ($C_0 = 5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 在红壤和黑土中的吸附百分比与 pH 的关系;

(B) 吸附在红壤和黑土上的铜离子解吸百分比与 pH 的关系

Figure 2 Dependence of percentage adsorption (A) and desorption (B), respectively, of $5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cu in red soil and black soil on pH, respectively

图 2(B) 显示了铜离子在土壤中解吸百分比与酸度之间的关系。由图可知,红壤中铜的解吸百分比均随溶液 pH 的增加而减少。在低 pH 时虽然铜的吸附量比较小,但它主要是以离子形式被吸附在土壤表面,而在高 pH 条件下,铜则主要以与土壤表面配位基团发生作用而被吸附,相对来说,这一部分则不容易被 MgCl_2 解吸出来^[9]。另外,铜在黑土要较红壤上的解吸百分比小。

2.3 有机污染物邻苯二胺对铜吸附与解吸过程的影响

包含胺基、羧基和酚基的有机物通常可以与重金属发生配位化学反应,改变重金属在溶液中的形态,从而影响其吸附解吸过程。另外,有机物还可以通过土壤表面的吸附并作为桥键来络合金属离子而改变金属在土壤-溶液界面的分配行为。

图 3(A) 显示了于不同浓度邻苯二胺存在条件下,铜在红壤和黑土中吸附百分比与溶液酸度之间的关系。由图可知,酸性条件下邻苯二胺的存在增加了

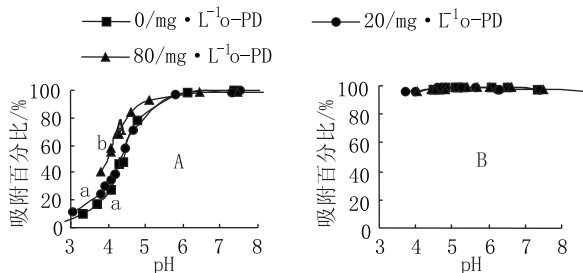


图 3 (A) 不同浓度邻苯二胺存在条件下,红壤对 Cu 的吸附百分比 - pH 曲线;

(B) 不同浓度邻苯二胺存在条件下,黑土对 Cu 的吸附百分比 - pH 曲线

(注:利用 SPSS 统计分析软件,结果中具有相同字母的曲线之间在 5% 水平上不显著。)

Figure 3 Dependence of percentage adsorption of Cu in red soil (A) and black soil (B) on pH in the presence of o-phenylenediamine

红壤对铜的吸附,且随邻苯二胺浓度的增加而呈现增加的趋势。这与邻苯二胺与铜的相互作用有关。邻苯二胺含有胺基,可以和重金属铜离子发生配位作用形成金属配合物^[9]。在酸性条件下,溶液中邻苯二胺的存在导致带正电荷的铜-邻苯二胺配合物的形成,该配合物阳离子能够与土壤发生交换反应从而增加铜在土壤中的吸附,而且随着邻苯二胺浓度的增加,铜在土壤中的吸附也相应增加。可是在较高 pH 条件下,由于土壤表面的负电荷增加,铜的吸附量增加。与不加邻苯二胺时土壤对铜的吸附量相比,在高 pH 条件下铜的吸附没有发生明显的变化。

铜在邻苯二胺存在条件下在黑土上的吸附百分比与溶液酸度之间的关系见图 3(B)。结果表明邻苯二胺的存在对铜在黑土上吸附量的影响并不显著,其在宽的 pH 范围内吸附百分比均达到 90% 以上。

我们采用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$ 作为解吸剂研究了吸附于土壤中的铜离子的解吸行为。图 4(A) 显示了在不同浓度邻苯二胺存在条件下吸附于红壤上铜离子的解吸百分比与 pH 之间的关系。结果发现,存在邻苯二胺的体系较不存在邻苯二胺的体系吸附在土壤上铜的解吸百分比要高,可是邻苯二胺浓度对其影响不显著。在邻苯二胺存在条件下黑土吸附铜离子的解吸情况见图 4(B)。结果表明,与铜在红壤中获得的

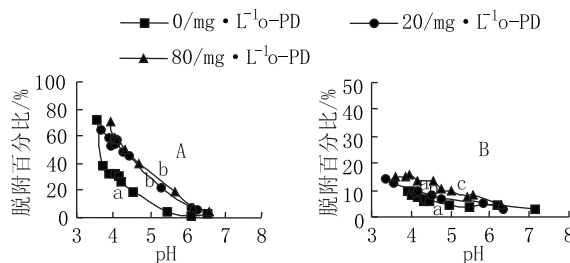


图 4 (A) 红壤对 Cu 的解吸 - pH 曲线

(B) 黑土对 Cu 的解吸 - pH 曲线

Figure 4 (A) Dependence of desorption percentage of Cu in red soil on pH; (B) Dependence of desorption percent of Cu in Black soil on pH 结果类似,存在邻苯二胺的体系比不存在邻苯二胺的体系吸附在黑土上铜的解吸百分比要高,且随着邻苯二胺浓度的升高,其解吸百分比也相应变大。所以说邻苯二胺存在时显著影响了铜的解吸百分数。可是,如前所述,邻苯二胺对黑土吸附铜量的影响并不明显。由此可以推测邻苯二胺影响了铜在黑土中的吸附过程。其中在黑土吸附铜的过程中,可能有相当一部分铜以铜有机配合物形式被吸收,同时铜有机配合物具有较高的的脱附百分比,这与我们早期研究铜和有

(下转第 427 页)