

酸雨和有机配体 EDTA 对稀土在土壤中 吸附和解吸的影响

张宇峰¹, 戴乐美², 王晓蓉¹, 陈逸君²

(1. 污染控制与资源化研究国家重点实验室 南京大学环境学院, 江苏 南京 210093, E – mail: ekxr@nju.edu.cn;
2. 南京大学分析中心, 江苏 南京 210093)

摘 要:研究了在模拟酸雨和有机配体 EDTA 的影响下,红壤对稀土元素 Ce、La、Nd、Pr 的吸附和解吸。结果表明,稀土元素在红壤中的吸附等温线符合 Langmuir 等温吸附式。采用酸雨 – EDTA 溶液作解吸剂时,解吸量随着吸附量的上升而升高。在低吸附量区域,EDTA 的络合效应明显;在高吸附量区域,解吸溶液中 H⁺的解吸作用明显。稀土的解吸曲线特征方程随着稀土与 EDTA 络合条件稳定常数的下降和解吸溶液的 pH 降低,由二次项函数式向幂函数式转化。

关键词:稀土元素; 酸雨; 吸附与解吸; 乙二胺四乙酸(EDTA)

中图分类号:X132 **文献标识码:**A **文章编号:**1000 – 0267(2002)04 – 0293 – 04

Effects of Acid Rain on Adsorption and Desorption of REEs in Red Soil

ZHANG Yu-feng¹, DAI Le-mei², WANG Xiao-rong¹, CHEN Yi-jun²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of Environmental, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Center of Material Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Effects of acid rain and EDTA on adsorption and desorption of Rare Earth Elements (REEs) in red soil were investigated. The results showed that the characteristics of adsorption isotherms corresponded well with the Langmuir equations. When the acid rain and EDTA were used as desorption agents, desorption of REEs increased with adsorption of REEs increased. When the formation conditional constants of REEs – EDTA decreased and the pH of desorption agent decreased. The characteristics equation of REEs desorption isotherms was from quadratic function to exponent function.

Keywords: rare earth element; acid rain; adsorption and desorption; EDTA

农用稀土由于能增加产量,改善品质,已在我国农牧业中大量推广应用。如此大面积的使用农用稀土,必然造成其在环境中迁移、转化和归趋问题,是否会造成土壤 – 植物体系的污染,一直为学者所争论^[1]。随着我国工业化的发展,酸雨在我国全土广泛存在^[2]。已有研究表明,酸雨可引起土壤 pH 和盐基饱和度的降低以及金属阳离子淋溶强度增大,造成养分损失和污染水源。植物和地下水中的稀土含量在很大程度上取决于土壤中的稀土浓度。而土壤中稀土的浓度是由土壤对稀土吸附和解吸行为决定。土壤对稀土的吸附和解吸行为受土壤中有有机质和 pH 值的影响。目前关于稀土在土壤中的吸附与解吸研究主要侧

重于化学可逆性和生物有效性^[3、4],而有关酸雨 – EDTA(乙二胺四乙酸)对土壤吸附与解吸稀土元素影响的文章鲜见报道。因此,本文着重研究在有机配体 EDTA 存在时,不同 pH 的酸雨作为解吸剂对土壤吸附稀土元素的解吸影响,为探明稀土在土壤中的行为机理提供理论依据。

1 实验方法

1.1 样品的采集

红壤采自江西进贤地区。风干,除去草根、石块等杂物,过 20 目筛备用。土壤特性列于表 1。

表 1 土壤的基本性质

Table1 Characteristics of red soil

土壤	pH 值	有机质	粘粒(<0.002 mm)	CEC	总铁	总锰
		/%	/%	/cmol · kg ⁻¹ /g	kg ⁻¹ /g	kg ⁻¹
红壤	5.45	0.63	32.3	5.07	35.3	0.22

收稿日期: 2001 – 11 – 26
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29890280 – 1)
作者简介: 张宇峰(1970—),男,在读博士,现主要从事污染防治研究。
通讯联系人: 王晓蓉

1.2 试剂

试验用稀土溶液为农用稀土原液(由全国稀土农用中心提供)稀释至含稀土总量为 $1\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; NH_4Cl 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SO_4 、 MgCl_2 、 KCl 、 CaCO_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 FeSO_4 、 NH_4Ac 、 Na_2O_2 、 NaOH 、 HCl 均为分析纯。模拟酸雨以盐酸调节 pH 值(5.6、4.0、3.0),其成分模拟自然雨水的主要化学成分(Ca^{2+} 1.5、 Na^{+} 6.80、 NH_4^{+} 2.62、 Mg^{2+} 1.00、 SO_4^{2-} 10.00、 CO_3^{2-} 2.61、 Cl^{-} 11.17、 K^{+} 1.78,单位均为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。按照外源稀土与 EDTA 的比例为 1:1 和 1:2 在上述不同 pH 值的酸雨溶液中加入 EDTA。稀土微肥的主要成分如表 2。

表 2 稀土微肥的成分

Table 2 The constitution of micro-REEs fertilizer					
稀土元素成分	La/%	Ce/%	Nd/%	Pr/%	Sm/%
含量	26.9	46.4	18.5	7.32	0.86

1.3 仪器与试剂

J. A1100 63 通道真空等离子光谱仪(美 Jarrell-Ash 公司); FA1004 电子天平(上海精密科学仪器有限公司); pH-3c 精密 pH/mV 计(上海雷磁公司); LG10-2.4A 型高速离心机(北京医用离心机厂); THZ-82 型恒温振荡器(江苏太仓医疗器械厂)。

1.4 红壤对稀土的吸附与解吸实验

用振荡平衡法测定稀土吸附量^[5]。土壤样品称取 8 份,重复 3 次,每份土样约 1 g,放入 50 mL 离心管中,分别加入一定浓度系列的稀土微肥 20 mL,全程调节所有的溶液 $\text{pH} = 6.0 \pm 0.1$,在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下振荡 10 h,静置 6 h,离心取上层清液,用 ICP-AES 测定稀土含量。为扣除从土壤中解吸下的稀土,实验设置了土壤空白,只加入去离子水 20 mL。吸附实验后的土样,用 95% 的乙醇洗涤 3 次。再分别加入不同 pH 的酸雨-EDTA 溶液作为解吸剂,在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下振荡 10 h,静置 6 h,离心取上层清液,用 ICP-AES 测定稀土含量。

2 结果与讨论

2.1 土壤中稀土元素含量对吸附量的影响

研究了红壤对稀土微肥中的稀土元素的吸附,其吸附等温线如图 1 所示。由图 1 可知红壤对稀土的

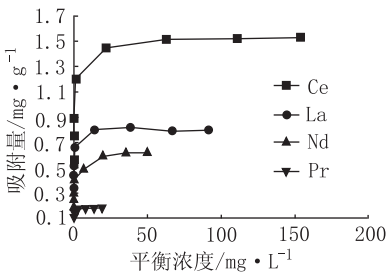


图 1 稀土元素在土壤中的吸附等温线

Figure 1 The REEs adsorption isotherms in red soil

吸附量随着平衡浓度的增加而增大。在溶液稀土浓度较低时,稀土吸附量增加很快,与溶液中稀土浓度的增加几乎呈正相关,斜率陡峭。在溶液稀土浓度较高时,稀土元素吸附量的增加逐渐变缓,渐趋恒定,曲线走平。常用以下公式来描述吸附等温线:

Langmuir 吸附等温式:

$$1/Y = 1/(K \cdot Q) \cdot 1/C + 1/Q \tag{1}$$

Freundlich 吸附等温式:

$$\log Y = \log K + 1/m \cdot \log C \tag{2}$$

Temkin

$$Y = a + K \cdot \log C \tag{3}$$

(1)式中: Y 为土壤稀土吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C 为平衡时溶液中稀土的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q 为最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K 为与结合能有关的常数。(2)式中: $\log K$ 是与吸附容量和吸附强度有关的常数; m 为常数。(3)式中: a 为常数; K 为吸附平衡常数;其余参数同(1)式。

回归分析表明(见表 3),三个吸附等温式的相关系数都很好,但以 Langmuir 吸附等温式的拟合最好,相关系数 R^2 均在 0.99 以上。由表 3 可以看出红壤对

表 3 稀土元素吸附等温线特征

Table 3 The character of adsorption isotherm

稀土元素	式(1)			式(2)			式(3)		
	$Q(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K(1)$	R^2	$K(2)$	$1/m$	R^2	a	$K(3)$	R^2
Ce	1.52	3.12	0.996	1.20	-0.005	0.932	1.03	0.265	0.954
La	0.812	6.01	0.995	5.67	-0.226	0.854	0.603	0.109	0.816
Nd	0.576	8.29	0.990	1.28	-0.431	0.951	0.394	0.089	0.951
Pr	0.182	9.46	0.992	1.23	-0.848	0.857	0.139	0.033	0.842

稀土的最大吸附容量的顺序为 $Ce > La > Nd > Pr$ 。与稀土在红壤中含量大小顺序相同。表明红壤对稀土的吸附容量与稀土在红壤中的含量相关。

2.2 酸雨-EDTA 溶液对土壤中稀土元素解吸的影响

采用不同的 pH 酸雨-EDTA 溶液作为解吸剂对已吸附稀土的土壤进行解吸,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着吸附量的上升,4 种稀土的解吸量均有不同程度的增长。在吸附量较大时,即 Ce 大于 $1.4\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 La 大于 $0.74\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 Nd 大于 $0.6\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 Pr 大于 $0.17\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, pH 为 3 的溶液都有升高的趋势。这是因为红壤属于南方的酸性土,土壤中铁锰氧化物较高。稀土的专性吸附很强。在低吸附量区域,大部分三价稀土元素可能占据着高能量吸附位,且以专性吸附为主, H^+ 很难将其置换下来,而 EDTA 与稀土的络合能力强,可将其置换下来,所以随着吸附量的升高,解吸量也升高;当达到一定的吸附量以后专性吸附点逐渐被饱和,则以交换吸附为主, H^+ 较容易将其置换下来,因此 pH 为 3.0 溶液的解吸量增长迅速。结果与文献 [5] 吻合,与其结果对比,可发现在低吸附量区域,用酸雨-EDTA 作解吸剂在吸附量较低时解吸量要远远高于比用酸雨作解吸剂,说明在低吸附量区域,解吸反应以 EDTA 的络合效应为主。

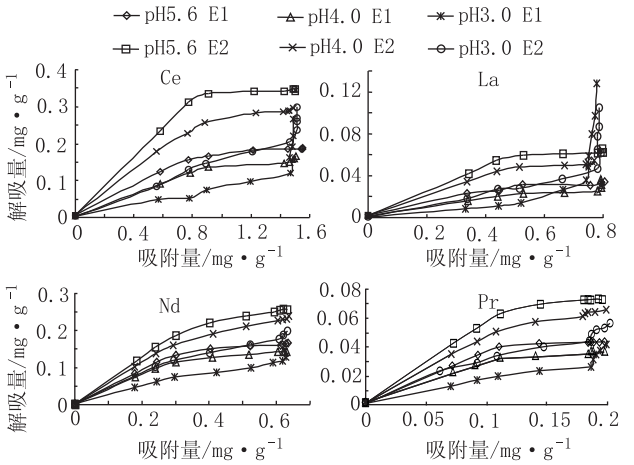


图 2 酸雨-EDTA 对稀土解吸的影响
Figure 2 The effect of acid rain-EDTA on REEs desorption

由图 2 可知,当 Nd 吸附量小于 $0.54\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,解吸量大小顺序为: $pH5.6-E2 > pH4.0-E2 > pH5.6-E1 > pH3.0-E2 > pH4.0-E1 > pH3.0-E1$; Nd 吸附量大于 $0.54\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,解吸量大小顺序为: $pH5.6-E2 > pH4.0-E2 > pH3.0-E2 >$

$pH5.6-E1 > pH4.0-E1 > pH3.0-E1$ 。
当 Pr 吸附量小于 $0.18\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,解吸量大小顺序为: $pH5.6-E2 > pH4.0-E2 > pH5.6-E1 > pH3.0-E2 > pH4.0-E1 > pH3.0-E1$; Pr 吸附量大于 $0.17\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,解吸量大小顺序为: $pH5.6-E2 > pH4.0-E2 > pH3.0-E2 > pH5.6-E1 > pH3.0-E1 > pH4.0-E1$ 。
当 Ce 吸附量小于 $1.45\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,解吸量大小顺序为: $pH5.6-E2 > pH4.0-E2 > pH5.6-E1 > pH3.0-E2 > pH4.0-E1 > pH3.0-E1$; Ce 吸附量大于 $1.45\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,解吸量大小顺序为: $pH5.6-E2 > pH3.0-E2 > pH4.0-E2 > pH3.0-E1 > pH5.6-E1 > pH4.0-E1$ 。
当 La 吸附量小于 $0.58\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,解吸大小顺序为: $pH5.6-E2 > pH4.0-E2 > pH5.6-E1 > pH3.0-E2 > pH4.0-E1 > pH3.0-E1$;当 La 吸附量大于 $0.76\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,解吸量大小顺序为: $pH3.0-E1 > pH3.0-E2 > pH5.6-E2 > pH4.0-E2 > pH4.0-E1 > pH5.6-E1$ 。

这是因为在用酸雨-EDTA 溶液作为解吸剂时,主要有 EDTA 与稀土的络合作用与酸雨的 pH 对解吸的影响。EDTA 与稀土的络合效应:稀土与 4 种稀土的络合常数 ($\log K$) 为 $NdEDTA\ 16.6$, $PrEDTA\ 16.4$, $CeEDTA\ 15.9$, $LaEDTA\ 15.5$,因此络合物的稳定顺序为 $NdEDTA > PrEDTA > CeEDTA > LaEDTA$ 。由于溶液的 pH 不同,因此存在酸副反应 $\alpha_{Y(H)}$,当 pH 为 5.6、4.0、3.0, $\log \alpha_{Y(H)}$ 分别为 5.3、8.4、10.6。因此在实际的络合反应时,应采用条件稳定常数:

$$K' = K / \alpha_{Y(H)}$$

式中: K' 为条件稳定常数; K 为络合常数。表 4 显示了在不同 pH 时 4 种稀土与 EDTA 的条件稳定常数。在低吸附量区域,稀土以专性吸附为主,主要由 EDTA 解吸稀土,所以解吸量的大小由条件稳定常数与 EDTA 的浓度决定。而在高吸附量区域,专性吸附点已被饱和,主要以交换吸附为主,EDTA 与稀土络合效应与 H^+ 的解吸作用并存,同时由于 4 种稀土及土壤中重金属与 EDTA 络合时存在竞争反应,条件稳定常数

表 4 不同 pH 的稀土与 EDTA 的条件稳定常数												
Table 4 The conditional constants of EDTA and REE												
in the different pH												
	pH3.0				pH4.0				pH5.0			
	Ce	La	Nd	Pr	Ce	La	Nd	Pr	Ce	La	Nd	Pr
log K'	5.3	4.9	6.0	5.8	7.5	7.1	8.2	8.0	10.6	10.2	11.3	11.1

的稀土元素优先与 EDTA 络合, 由于 Nd、Pr 的条件稳定常数较大, 因此在解吸中 EDTA 的络合效应占主要地位, H^+ 的解吸作用占次要地位, 因此 H^+ 的解吸作用不明显; 而 Ce、La 的条件稳定常数较小, 在解吸中 EDTA 的络合效应占次要地位, H^+ 的解吸作用占主要地位, H^+ 的解吸作用较为明显。

用 SAS 软件对图 2 进行拟合, 结果见表 5, 其相关系数 R^2 均大于 0.90 (Ce: pH3.0 - E1 除外), 说明其具有较好的相关性。根据文献[5], 用酸雨作为解吸剂时, 稀土元素解吸曲线的特征方程为幂函数式。由表 5 可知在解吸溶液的 pH 为 5.6 时, 稀土元素解吸曲线的特征方程均为二次项函数式, 随着解吸溶液的 pH 降低, 在解吸时与 EDTA 络合常数低的稀土元素 Ce、La, H^+ 的解吸作用越来越明显, 稀土元素解吸曲线的特征方程也逐渐变为幂函数式。

3 结论

(1) 红壤对稀土微肥中的 Ce、La、Nd、Pr 的吸附曲线符合 Langmiur 公式。

(2) 随着吸附量上升, 解吸量也升高。

(3) 在低吸附量区域, EDTA 的络合效应明显; 在高吸附量区域, 溶液中 H^+ 的解吸作用明显。

(4) 稀土的解吸量由其与 EDTA 的络合效应和解吸溶液的 pH 决定。

(5) 稀土的解吸率曲线特征方程随着稀土与 EDTA 络合条件稳定常数的下降和解吸溶液的 pH 降低, 由二次项函数式向幂函数式转化。

参考文献:

[1] 常江, 竺伟民. 稀土在土壤中吸附和解吸的研究[J]. 土壤通

表 5 稀土元素解吸曲线的特征方程			
Table 5 The characteristics equation of REEs desorption isotherms			
	元素	特征方程	相关系数 (R^2)
pH5.6 - E2	Ce	$Y = -0.212X^2 + 0.545X + 0.0043$	0.992
	La	$Y = -0.109X^2 + 0.164X + 0.0017$	0.990
	Nd	$Y = -0.599X^2 + 0.782X + 0.0007$	0.998
	Pr	$Y = -1.96X^2 + 0.752X + 0.0008$	0.998
pH5.6 - E1	Ce	$Y = -0.0933X^2 + 0.261X + 0.0063$	0.998
	La	$Y = -0.0501X^2 + 0.0787X + 0.0022$	0.985
	Nd	$Y = -0.511X^2 + 0.577X + 0.0017$	0.996
	Pr	$Y = -1.40X^2 + 0.489X + 0.0010$	0.995
pH4.0 - E2	Ce	$Y = -0.140X^2 + 0.399X + 0.0045$	0.998
	La	$Y = -0.0883X^2 + 0.133X + 0.0016$	0.987
	Nd	$Y = -0.463X^2 + 0.655X + 0.0029$	0.997
	Pr	$Y = -1.327X^2 + 0.582X + 0.0012$	0.997
pH4.0 - E1	Ce	$Y = -0.0621X^2 + 0.195X + 0.0034$	0.987
	La	$Y = -0.0059X^2 + 0.042X + 0.0017$	0.9015
	Nd	$Y = -0.419X^2 + 0.485X + 0.0024$	0.996
	Pr	$Y = -0.967X^2 + 0.371X + 0.0012$	0.993
pH3.0 - E2	Ce	$Y = -0.022X^2 + 0.131X + 0.0065$	0.941
	La	$Y = 0.002e^{4.83x}$	0.901
	Nd	$Y = -0.250X^2 + 0.449X + 0.0042$	0.990
	Pr	$Y = -0.340X^2 + 0.316X + 0.0028$	0.979
pH3.0 - E1	Ce	$Y = 0.005e^{2.51x}$	0.881
	La	$Y = 0.0008e^{5.97x}$	0.954
	Nd	$Y = -0.0857X^2 + 0.245X + 0.0039$	0.977
	Pr	$Y = -0.205X^2 + 0.129X + 0.0022$	0.921

报, 1996, 27(2): 84 - 87.

[2] 施重涛译. 酸雨问题与中国现状[J]. 国外环境科学技术, 1994, 3: 34 - 37.

[3] 章力干, 竺伟民, 张继秦, 等. 同位素示踪法测定稀土在土壤中的吸附、解吸和扩散[J]. 中国稀土学报, 1996, 14(3): 250 - 253.

[4] 冉勇, 刘铮. 土壤和氧化物对稀土的专性吸附及其机理[J]. 科学通报, 1992, 18: 1705 - 1709.

[5] 张宇峰, 戴乐美, 武正华, 等. 酸雨对稀土在土壤中吸附和解吸的影响[J]. 农业环境保护, 21(2): 107 - 109.



本刊学术论坛栏目征稿启事

科技期刊被称为永不闭幕的学术研讨会。对于科技工作来说, 科技期刊既是龙尾, 又是龙头。为更好地发挥本刊对农业环境科学的传播、引导和推动作用, 活跃学术氛围, 本刊从 2002 年第 1 期起特开辟“学术论坛”栏目, 就农业环境科学领域的各类问题展开讨论。不论资深专家还是科技新秀, “学术论坛”都将是您畅所欲言的阵地, 来稿力求短小, 观点明确。欢迎大家踊跃投稿, 各抒己见, 并对本刊及本栏目提出宝贵意见和建议。