

# 支持电解质对水钠锰矿表面 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附 - 解吸的影响\*

谭文峰 王远鹏 刘凡 冯雄汉

(华中农业大学资源与环境学院, 农业部亚热带农业资源与环境重点实验室, 武汉 430070)

## EFFECT OF ELECTROLYTE ON ADSORPTION/DESORPTION OF $\text{Cu}^{2+}$ ON BIRNESSITE

Tan Wenfeng Wang Yuanpeng Liu Fan Feng Xionghan

(Faculty of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

关键词 锰矿物;水钠锰矿;吸附/解吸;重金属; $\text{Cu}^{2+}$   
中图分类号 S153.1; S153.3 文献标识码 A

氧化锰矿物是土壤和沉积物中的重要组分,在土壤中的含量一般不超过  $10 \text{ g kg}^{-1}$ 。但其颗粒细小,常以膜状赋存于土壤颗粒表面,并在土壤界面的化学反应中起着重要作用;其电荷零点(PZC)低、比表面积大、负电荷量多,对某些重金属元素有吸附固定作用,影响并决定着它们在土壤和沉积物中的浓度、形态、化学行为及生物毒性<sup>[1~10]</sup>。

氧化锰矿物对重金属离子的吸附特性一直是许多土壤与环境科学工作者研究的重点,其吸附顺序一般为:  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Ca} > \text{Mg}$ ,并普遍认为专性吸附<sup>[3~5]</sup>。其专性吸附机理常有配位、内层交换、水解—吸附、表面络合和同晶替代等理论<sup>[3]</sup>。在土壤 pH 通常范围内,表面带正电荷的铁、铝氧化物,对重金属吸附随支持电解质浓度的升高而升高,但其解吸率随支持电解质浓度的升高而下降<sup>[11~13]</sup>。锰矿物在通常土壤 pH 范围内带负电荷,其对重金属离子吸附特性是否与铁、铝氧化物相同? 这些问题并不明确。因此,通过对上述问题的探讨,将有助于了解锰矿物对重金属离子吸附—解吸的影响因素,为正确评价锰矿物在环境中的作用提供科学依据,还可丰富土壤可变电荷表面化学理论。

水钠锰矿是土壤与沉积物中最常见的一类锰矿物,在我国土壤中广泛存在<sup>[14]</sup>。它由一层  $\text{MnO}_6$  八面体与一层水分子交互堆叠而成层状锰矿物<sup>[1]</sup>。本文以合成的水钠锰矿为材料,研究支持电解质种类、

浓度对水钠锰矿表面  $\text{Cu}^{2+}$  吸附与解吸的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 锰矿物的合成及处理

水钠锰矿的合成<sup>[15]</sup>:将 200 ml 的  $5 \text{ mol L}^{-1}$  HCl 逐滴加入煮沸的 1.25 L 的  $0.4 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{KMnO}_4$  溶液中,不断搅拌,待反应完成后继续加热 10 min。合成的沉淀物经去离子水洗涤数次,离心后,用电渗析至电导率为  $2 \sim 4 \mu\text{S cm}^{-1}$ ,60 °C 下烘干,过 0.25 mm 筛于干燥器中备用。X-射线衍射鉴定确认为水钠锰矿。在水溶液中的 pH 为 4.5(样液质量比 1:5),其电荷零点为 2.5(快速电位滴定法),比表面积为  $75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BET 法)。

### 1.2 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附与解吸

1.2.1  $\text{Cu}^{2+}$  的等温吸附曲线 称取 0.05 g 水钠锰矿 10 份于离心管中,分别加入 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.4、0.8、1.6、2.4、3  $\text{mmol L}^{-1}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  的系列溶液 10 ml,用  $\text{KNO}_3$  控制离子强度为 0.01,调节 pH 4.5,25(±1) °C 下振荡 2 h,静置 22 h,离心,测定上清液中的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$ ,计算吸附量。上述实验重复 2 次取平均值。

1.2.2 支持电解质对水钠锰矿吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响 在含有 0.05 g 水钠锰矿的系列离心管中,分别加入 pH 4.5 支持电解质浓度为 0、0.001、0.01、0.1、0.5、1  $\text{mol L}^{-1}$   $\text{KNO}_3$  或  $\text{KCl}$  的含 1  $\text{mmol L}^{-1}$

\*国家自然科学基金项目(40471071, 40471070)和教育部科学技术研究重点项目(No. 104131)资助

作者简介:谭文峰(1971~),男,博士,教授,从事土壤与环境化学的研究工作。E-mail: tanwf@mail.hzau.edu.cn

收稿日期:2006-08-30;收到修改稿日期:2006-12-02

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  系列溶液 10 ml,  $25(\pm 1)$  下振荡 2 h, 静置 22 h, 离心, 测定上清液中的 pH 值和  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  浓度。上述实验重复 2 次取平均值。

**1.2.3 水钠锰矿表面  $\text{Cu}^{2+}$  的解吸** 根据等温吸附曲线, 选取  $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 加入 10 ml 于含有 0.05 g 水钠锰矿系列离心管中,  $25(\pm 1)$  下振荡 2 h, 静置 22 h, 离心, 测定上清液中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  浓度, 计算其吸附量并称出离心管、残留样品和残留液质量; 离心管中的残留物分别用 pH 4.5 的 0、0.001、0.01、0.1、0.5、1  $\text{mol L}^{-1}$   $\text{KNO}_3$  或  $\text{KCl}$  系列浓度溶液 10 ml 连续解吸 2 次, 测定 2 次上清液中的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的浓度, 同时称出离心管、残留样品和残留液质量。根据吸附平衡后残留液的重量进行体积校正和扣除  $\text{Cu}^{2+}$  残留量, 2 次解吸结果之和为  $\text{Cu}^{2+}$  的解吸量。上述实验重复 2 次取平均值。

上述实验中, pH 用奥立龙 pH 计 (model 410) 测定, 电极为玻璃 - 甘汞电极 (model 9165BN);  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  用原子吸附分光光度计 (Shimadzu) 测定。

## 2 结果分析

### 2.1 等温吸附曲线

由图 1 可见, 当平衡液  $\text{Cu}^{2+}$  浓度小于  $0.4 \text{ mmol L}^{-1}$  时, 水钠锰矿对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量急剧上升, 等温曲线几乎呈直线; 当平衡液  $\text{Cu}^{2+}$  浓度大于  $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量增幅明显减缓, 等温曲线变得较为平缓。根据 Langmuir 方程式  $1/X = 1/X_m + 1/(KX_m) \cdot 1/C$  [3], 式中  $X$  为  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量,  $X_m$  为  $\text{Cu}^{2+}$  的最大吸附量,  $K$  为吸附强度常数,  $C$  为平衡溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度。根据拟合, 水钠锰矿对  $\text{Cu}^{2+}$  的最大吸附量为  $208 \text{ mmol kg}^{-1}$ , 其相关系数为 0.997

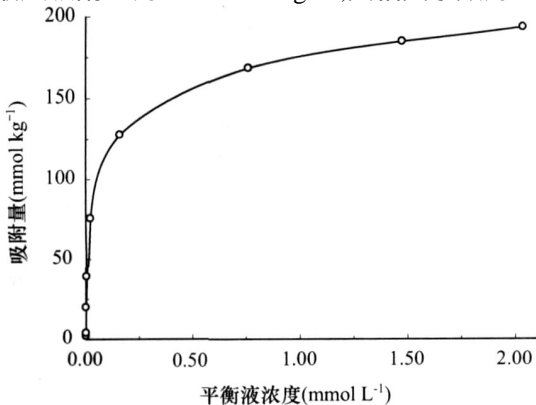


图 1 水钠锰矿对  $\text{Cu}^{2+}$  的等温吸附

( $n=8$ ,  $\sigma=0.01$ ,  $r=0.798$ ), 达到极显著相关, 表明水钠锰矿对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附符合 Langmuir 等温吸附。

### 2.2 不同浓度 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{KCl}$ 溶液对 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附的影响

由图 2 可以看出, 随着体系  $\text{KNO}_3$  浓度的升高, 水钠锰矿对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量从  $166 \text{ mmol kg}^{-1}$  减少至  $119 \text{ mmol kg}^{-1}$ ; 而随着体系  $\text{KCl}$  浓度的升高, 重金属的吸附量则从  $166 \text{ mmol kg}^{-1}$  减少至  $104 \text{ mmol kg}^{-1}$ 。可见随着离子强度的增加, 锰矿物对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量减少。同时, 对相同浓度的  $\text{KNO}_3$  和  $\text{KCl}$  而言, 支持电解质为  $\text{KNO}_3$  的吸附量大于  $\text{KCl}$  的吸附量; 但不同浓度的影响不尽相同, 当浓度为  $0.001 \text{ mol L}^{-1}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量仅相差  $2 \text{ mmol kg}^{-1}$ ; 当浓度为  $1 \text{ mol L}^{-1}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量相差  $15 \text{ mmol kg}^{-1}$ ; 即随着支持电解质浓度的增加,  $\text{KNO}_3$  和  $\text{KCl}$  对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的影响差距增大。

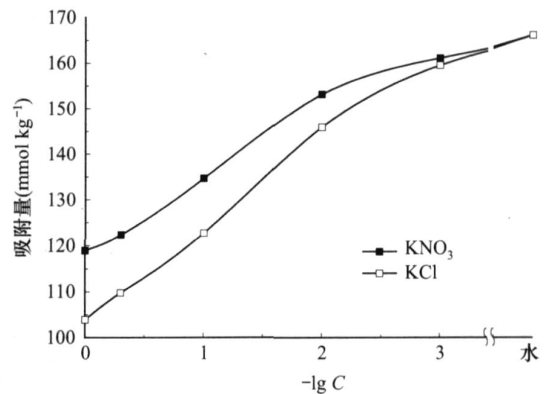


图 2 水钠锰矿表面  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量与支持电解质浓度负对数关系

由图 3 可见, 水钠锰矿在吸附  $\text{Cu}^{2+}$  过程中, 体系 pH 值随着支持电解质浓度的增加而升高, 升高的 pH 值约为 0.82。同时, 在相同电解质浓度下, 加入  $\text{Cu}^{2+}$  后的体系 pH 值 (3.34 ~ 4.11) 均低于仅有

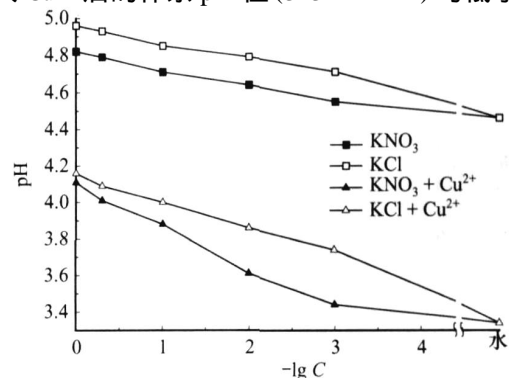


图 3 体系 pH 与支持电解质浓度负对数关系

支持电解质体系的 pH 值(4.46~4.96),表明水钠锰矿在吸附  $\text{Cu}^{2+}$  过程中释放了  $\text{H}^+$ ,这与相关文献报道相一致<sup>[8, 10]</sup>。

随着支持电解质浓度增加,体系 pH 升高,水钠锰矿表面的负电荷量增加,应有利于样品对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附,使吸附量增加。同时 KCl 介质体系 pH 升高的幅度大于  $\text{KNO}_3$  的 pH 升高幅度,随着支持电解质浓度的增加, KCl 介质体系中  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量应大于  $\text{KNO}_3$  的  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量。但上述吸附实验结果并非如此,说明在支持电解质的参与下,水钠锰矿对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附不仅仅是以电性吸附为主,其吸附量还受其他因素影响。可能的影响因素有:(1)支持电解质中  $\text{K}^+$  的竞争作用,随着支持电解质浓度的增加,  $\text{K}^+$  的竞争能力增强,占据水钠锰矿表面活性位点,减少了  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量。(2)水钠锰矿是恒电位表面, pH 一定时,锰矿物表面的电位( $\phi_0$ )不受离子强度的影响<sup>[4]</sup>。由胶体表面双电层的结构<sup>[16]</sup>可知,在通常 pH 范围内,表面带负电荷的氧化锰矿物随着体系介质浓度的增加,双电层将被压缩,此时扩散层的电位增大,  $\psi$  值降低,  $\text{Cu}^{2+}$  相对较难进入水钠锰矿扩散层,使其对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量降低。(3)此外,支持电解质中  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Cu}^{2+}$  易发生配位反应:  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}^+$ ,减少了  $\text{Cu}^{2+}$  所带的正电荷,不利于  $\text{Cu}^{2+}$  在带负电荷的水钠锰矿表面的吸附;而  $\text{KNO}_3$  不与  $\text{Cu}^{2+}$  发生配位反应,无此效应。同时, KCl 介质体系 pH 升高的幅度大于  $\text{KNO}_3$  的 pH 升高幅度,使得 KCl 介质体系中  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  比例较  $\text{KNO}_3$  介质体系的高,同样减少了  $\text{Cu}^{2+}$  所带的正电荷。故在相应条件下  $\text{KNO}_3$  介质中的  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量要明显高于 KCl 介质中的  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量。(4)随着离子强度的升高,  $\text{Mn}^{2+}$  的释放量逐渐增加(图 4),不利于锰矿物对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸

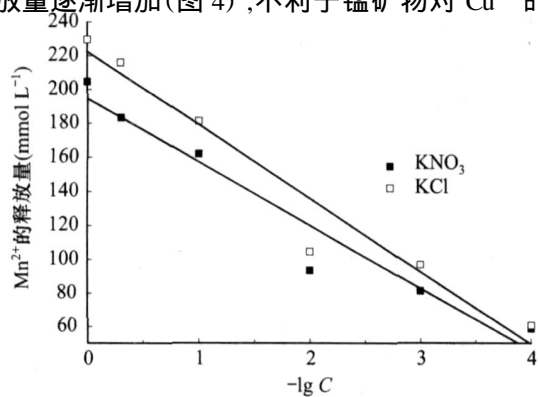


图 4  $\text{Cu}^{2+}$  吸附过程中  $\text{Mn}^{2+}$  的释放量与支持电解质浓度负对数关系

附;其中  $\text{Cl}^-$  通过配位络合作用促进  $\text{Mn}^{2+}$  的释放<sup>[17]</sup>, KCl 所诱导释放的  $\text{Mn}^{2+}$  较  $\text{KNO}_3$  的多,也导致了 KCl 介质体系中水钠锰矿对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量较  $\text{KNO}_3$  的小。

### 2.3 不同支持电解质浓度对 $\text{Cu}^{2+}$ 解吸的影响

由图 5 可知,在  $\text{KNO}_3$  和 KCl 浓度为  $0.001 \text{ mol L}^{-1}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  的解吸率仅为 1%,当浓度增加至  $1 \text{ mol L}^{-1}$  时,其解吸量分别增至 9%、13%。可见,  $\text{Cu}^{2+}$  的解吸率随支持电解质浓度的升高而增加,但它们的解吸率都较低。说明水钠锰矿表面所吸附的  $\text{Cu}^{2+}$  绝大部分不能被  $\text{KNO}_3$  和 KCl 解吸。从图 5 还可见,支持电解质 KCl 对  $\text{Cu}^{2+}$  解吸率较  $\text{KNO}_3$  的高,这与  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  产生配位和诱导  $\text{Mn}^{2+}$  的释放有关。由前述的配位反应方程生成的  $\text{CuCl}^+$ ,减少了  $\text{Cu}^{2+}$  所带的正电荷,不利于  $\text{Cu}^{2+}$  在水钠锰矿表面的吸附,反而促进  $\text{Cu}^{2+}$  的解吸。

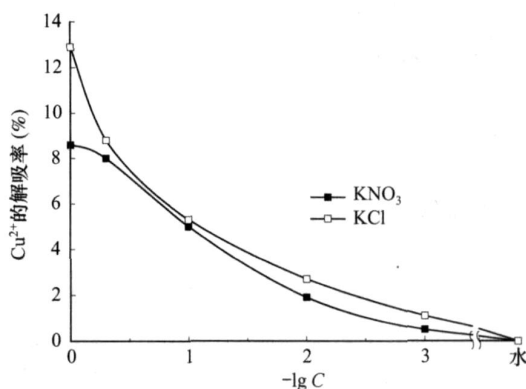


图 5 水钠锰矿表面  $\text{Cu}^{2+}$  的解吸率与支持电解质浓度的负对数关系

## 3 结论

氧化锰矿物表面吸附解吸  $\text{Cu}^{2+}$  的特性受支持电解质的类型和浓度影响较大。水钠锰矿对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量随支持电解质浓度的升高而降低,对  $\text{Cu}^{2+}$  的解吸率却逐渐增加。与  $\text{KNO}_3$  相比, KCl 对锰矿物表面吸附、解吸重金属离子的影响更大些,支持电解质  $\text{KNO}_3$  对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量较 KCl 的高些,而解吸量刚好相反,其差异与  $\text{Cl}^-$  的配位交换和络合能力有关。

氧化物是热带、亚热带地区土壤重要组成成分。这类物质是一类恒电位表面,其表面电荷的种类和数量随 pH 的变化而发生改变。铁、铝氧化物在通常土壤 pH 范围内带正电荷,由于受到配位离子的

影响,它们对重金属离子的吸附量随着电解质浓度的增加而增加,而解吸量随着电解质浓度的增加而减少,其中以去离子水的解吸率最大<sup>[11~13]</sup>;氧化锰矿物在通常土壤 pH 范围内带负电荷,在上述实验中,出现了与铁、铝氧化物吸附-解吸重金属离子截然不同的现象。因此,在利用不同类型氧化物调控重金属离子的形态、化学行为及生物有效性,特别要注意它们表面电荷种类不同所造成的差异。

## 参考文献

- [ 1 ] McKenzie R M. Manganese oxides and hydroxides. In: Dixon J B, Weed S B. eds. Minerals in Soil Environments. Madison, WI: SSSA, 1989. 439 ~ 465
- [ 2 ] Dixon J B, Skinner H C W. Manganese minerals in surface environments. In: Skinner H C W, Fitzpatrick R W. eds. Biomineralization Processes of Iron and Manganese—Modern and Ancient Environments. Cremlingen: CATENA Verlag, 1992. 31 ~ 50
- [ 3 ] 熊毅,陈家坊,等编. 土壤胶体(第三册). 北京:科学出版社, 1990
- [ 4 ] 冉勇,刘铮. 土壤和氧化物对稀土元素的专性吸附及其机理. 科学通报, 1992, 18: 1 705 ~ 1 709
- [ 5 ] 冉勇,傅家谟, Gilkes R J. 氧化锰对  $\text{Au}(\text{I})$  和  $\text{Au}(\text{III})$  络合物的吸附. 中国科学, 1998, 28(6): 523 ~ 531
- [ 6 ] Tan W F, Liu F, Feng X H, *et al.* Adsorption and redox reactions of heavy metals on Fe-Mn nodules from Chinese soils. J. Colloid Interface Sci., 2005, 284: 600 ~ 605
- [ 7 ] 谭文峰,刘凡,李学垣,等. 几种土壤铁锰结核对  $\text{Cr}(\text{VI})$  的氧化特性: 氧化锰矿物类型与吸附态离子的影响. 环境科学学报, 2001, 21(5): 592 ~ 596
- [ 8 ] Loganathan P, Burau R G. Sorption of heavy metals by a hydrous manganese oxide. Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, 37: 1 277 ~ 1 293
- [ 9 ] Kanungo S B, Tripathy S S, Mishra S K, *et al.* Adsorption of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  onto amorphous hydrous manganese dioxide from simple (1-1) electrolyte solutions. J. Colloid Interface Sci., 2004, 269: 11 ~ 21
- [ 10 ] Fu G, Allen H E, Cowan C E. Adsorption of cadmium and copper by manganese dioxide. Soil Sci. Soc. Am., 1991, 151: 72 ~ 81
- [ 11 ] 周代华,李学垣,徐凤琳. 电解质浓度对铁、铝氧化物表面吸附解吸重金属离子的影响及原因. 科学通报, 1995, 40: 2 088 ~ 2 090
- [ 12 ] 周代华,徐凤琳,董元彦,等. 氧化物表面重金属专性吸附实验区分的有关问题:兼论陪补离子效应. 科学通报, 1996, 41: 1 523 ~ 1 526
- [ 13 ] 周代华,李学垣,徐凤琳. 重金属在氧化物表面的吸附形态. 土壤学报, 1997, 34(3): 348 ~ 351
- [ 14 ] Tan W F, Liu F, Li Y H, *et al.* Mineralogy of manganese oxides in iron-manganese nodules of several main types of soils in China. Pedosphere, 2000, 10: 265 ~ 274
- [ 15 ] McKenzie R M. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. Mineral. Mag., 1971, 28: 493 ~ 503
- [ 16 ] 李学垣主编. 土壤化学. 北京:高等教育出版社, 2001. 100 ~ 138
- [ 17 ] Krishnamurti G S R, Huang P M. Dynamics of potassium chloride induces manganese release in different soil orders. Soil Sci. Soc. Am., 1998, 146: 326 ~ 334