



滩涂沉积物中腐殖酸对铬(VI)的吸附特性分析

李英, 孙佐辉

(天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 滩涂环境系统在沿海近岸水体环境中占有重要地位, 其沉积物中的腐殖物质具有很高的反应活性和较强的吸附性能, 对排入其中的重金属的迁移转化过程有重要的影响. 本文以渤海北塘河口的滩涂沉积物为研究对象, 提取其中的腐殖酸, 对水溶液中铬(VI)离子进行了吸附平衡曲线、吸附等温线以及pH对吸附特性影响的分析研究. 结果表明: 0.1g的腐殖酸在室温条件下, 当水中Cr(VI)离子的浓度为1000mg/L时可达吸附饱和, 吸附量为34.88mg/g; 腐殖酸对Cr(VI)离子的吸附符合L型等温吸附方程. pH对腐殖酸吸附Cr(VI)离子的能力有显著的影响作用: 当pH<5时, 腐殖酸对Cr(VI)的吸附保持相对较高水平; 当pH 5~8时, 腐殖酸对Cr(VI)的吸附能力则随着pH的上升而急剧下降; 当pH>8, 腐殖酸对Cr(VI)的吸附能力接近为零.

关键词: 滩涂沉积物; 腐殖酸; 铬(VI); 吸附

中图分类号: P579 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-6510(2007)02-0020-04

Adsorption Characteristic Test on Humic Acid of Tidal Flats Sediments for Chromium

LI Ying, SUN Zuo-hui

(College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The tidal flats holds the important status in the coastal water body environment. The Humus in its sediments have high activity and the better adsorption performance, which bring on the significant influences on the transference and transform processes of the heavy metals. Tidal flats sediments was gathered from Beitang estuary in Bohai bay, and humic acid were extracted. Its adsorption characteristic for Cr(VI) was studied. The experimental results show that 0.1g humic acid can reach saturated adsorption under the condition of room temperature and Cr(VI) concentration achieves 1000mg/L, the adsorptive capacity is 34.88mg/g; The adsorption of Cr(VI) onto humic acid conforms to the Langmuir isotherm equation. Acidity would obviously affect the adsorptive capacity. The adsorptive capacity keep the correspondingly upper level when pH<5; But the capacity being downtrend while the pH value rising when pH 5~8 and it would be close to zero when pH > 8.

Keywords: tidal flats sediment; humic acid; Cr(VI); adsorption

近岸及河口区集中反映了人类活动对该地区的影响程度. 自20世纪70年代以来, 我国先后对珠江口、长江口、黄河口等地区开展了河口及近海沉积物地球化学调查和研究, 其中特别注重了对重金属等元素地球化学的研究. 此外, 对局部地区如渤海湾^[1]、胶州湾^[2]、厦门近海^[3]及大连湾等沉积物重金属的含量、来源及分布变化特征等也进行了取样研究. 沉积物作为这一区域的重要组成部分及环境信息的最主要载体, 许多污染物质如重金属及有机化合物等都趋

向于积累在沉积物中. 它们在沉积物中的浓度约为水体中浓度的数百倍乃至数万倍, 而且沉积物中污染物的浓度在时间和空间上的变化比其在水中的变化相应要小. 因此, 研究沉积物中污染物的行为是水域环境保护性研究的重要方向^[4]. 而广泛存在于各类沉积物体系中的腐殖质, 是生物化学稳定性很高的天然高分子有机物, 是动物和植物躯体长期腐烂或有机物分解或合成过程中形成的特殊物质; 腐殖物质由于其分子中各个结构单元上有一个或多个活性基团, 如

收稿日期: 2006-08-10; 修回日期: 2006-12-29

基金项目: 天津科技大学自然科学基金资助项目(20050211)

作者简介: 李英(1975—), 女, 山西汾阳人, 讲师, 硕士.

羧基、酚羟基、醌基等,它们可与金属离子进行离子交换、表面吸附、螯合作用等反应,具有很高的反应活性和较强的吸附性能。

近年来国内外许多环境化学工作者开展了河、湖、煤炭中腐殖质及其对重金属相互作用的研究^[5-10],诸多相关研究集中在不同类型土壤、矿物中腐殖质的性能方面,而对近海滩涂这一特定环境要素中其沉积物中的腐殖质对排入的化学污染物迁移规律的研究报道很少^[11]。本文针对近岸及河口区环境系统,选取渤海湾北塘河口滩涂沉积物为研究对象,探讨该类型沉积物中所含腐殖酸对Cr(VI)的吸附特性,为近岸及河口区这一特定环境系统中铬的迁移特征的分析提供必要的基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料

样品采集于塘沽北塘河口处近岸滩涂沉积物。

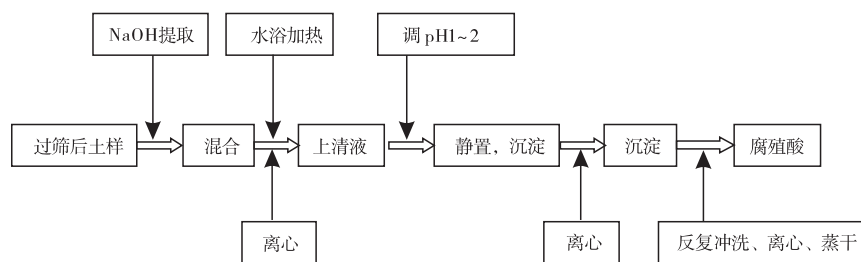


图1 滩涂沉积物中腐殖酸的提取步骤

Fig.1 Extraction procedure of humic acid in tidal flats sediment

此实验利用腐殖酸溶于碱而不溶于酸的特性设计。土壤及沉积物中腐殖质由难溶于水的钙离子、镁离子、铁离子、铝离子等络合的腐殖质,易溶于水的钾、钠等离子结合的腐殖质,以及极少量游离态存在的腐殖质等组成。采用氢氧化钠溶液提取腐殖质,在强碱性的介质中,能将土壤中的难溶于水和易溶于水的结合态的腐殖质,一次性络合成易溶于水的腐殖质钠盐,从而比较完全地将腐殖质提取出来。

提取腐殖质混合物后,再利用腐殖质物质中富里酸溶于酸,而腐殖酸不溶于酸的特性进行分离。使用非氧化性酸调节pH使溶有腐殖酸的溶液呈酸性,从而使腐殖酸沉淀分离^[12,13]。

1.3.2 沉积物中腐殖酸对Cr(VI)的吸附实验

(1) 吸附平衡实验

分别取不同浓度的Cr(VI)溶液40 mL和准确称取的0.1g腐殖酸(提前研磨并过100目筛)放入

标准Cr(VI)溶液由A.R.重铬酸钾准确配制。

溶液体系中的Cr(VI)采用二苯碳酰二肼比色法测定,即在酸性溶液中六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色产物,可用723分光光度计在540 nm波长处测定对应吸光度,运用标准曲线方程求出对应值。

1.2 主要仪器

WT2型调速振荡器,哈尔滨东阳电子技术公司; HH.S型精密恒温水浴锅,江苏金坛市医疗器材公司; DL-6000B型离心机,上海安亭科学仪器厂; VIS-723型分光光度计,上海精密仪器有限公司; pHs-3C型酸度计,天津市盛邦科技有限公司; PL303型电子天平,梅特勒·托利多仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 腐殖酸的提取

将取回的沉积物样品经自然风干、研磨、过100目筛等预处理过程。采用稀碱法提取,步骤如图1所示。

250 mL锥形瓶中摇匀,于WT2调速振荡器上振荡14 h至吸附平衡,再经离心机3 600 r/min离心30 min,取上清液测定水中的Cr(VI),进行吸附反应前后总铬变化量的分析,进而确定腐殖酸对Cr(VI)的吸附量随初始溶液浓度变化而呈现的吸附特征。

腐殖酸对Cr(VI)的吸附量^[5,14]及吸附率分别由以下公式计算得出:

$$Q = (C_0 - C_e) \times V / m$$

$$q = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\%$$

式中: C_0 ——六价铬初始浓度, mg/L;

C_e ——平衡铬浓度, mg/L;

Q ——吸附量, mg/g;

q ——吸附率, %;

V ——Cr(VI)溶液体积, L;

m ——腐殖酸质量, g。

(2) pH对吸附平衡的影响

于9个250 mL锥形瓶中各取40 mL相同初始浓度(100 mg/L)的Cr(VI)溶液,用0.1 mol/L的NaOH和0.1 mol/L的HCl进行酸碱度调整,使各溶液pH分别为2、3、4、5、6、7、8、9和10。然后在每个锥形瓶中分别加入准确称取的0.1 g腐殖酸(提前研磨并过100目筛),振荡3 h后,静置过夜;离心分离30 min,分别取其上清液;各取出其中20 mL清液,进行溶液中Cr(VI)的测定。另外20 mL清液则用于吸附平衡后溶液中总铬的分析测定。

1.3.3 Cr(VI)的分析测定

吸附实验过程中,作为吸附剂的腐殖酸可以将Cr(VI)还原为Cr(III)^[14]。因此,为了准确分析吸附过程中腐殖酸对Cr(VI)的真实吸附量,特针对吸附实验后溶液体系中的总铬量进行了化学分析,即在比色前通过加入4%的KMnO₄实现对其中被腐殖酸有机质还原成的Cr(III)全部氧化,进而通过比色法测定吸附后溶液体系中全部Cr(VI)的量。这样,通过吸附平衡前后总铬量的差值分析,即得出腐殖酸对Cr(VI)的实际吸附量。

2 结果与讨论

2.1 Cr(VI)初始浓度对吸附量的影响

为了寻求沉积物中腐殖酸对Cr(VI)的吸附机理,在实验操作中选取了较大跨度的初始浓度系列进行分析,分别对Cr(VI)初始浓度与吸附量、吸附率做两者间相关性变化曲线,见图2。

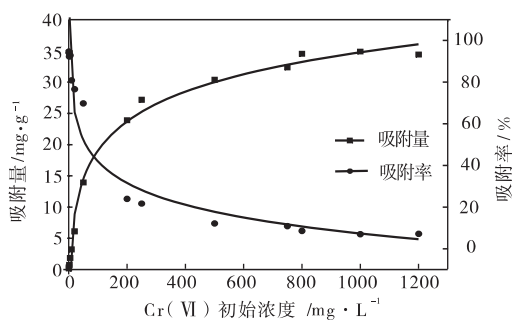


图2 腐殖酸对Cr(VI)的吸附平衡曲线

Fig.2 Adsorption saturation curve for the Cr(VI) onto humic acid

由图2表明:随着Cr(VI)初始浓度的增大,腐殖酸对Cr(VI)的吸附量增大,吸附率则减小。当Cr(VI)初始浓度<200 mg/L,腐殖酸对Cr(VI)的吸附量随初始浓度的增加表现出显著的增长趋势,从0.189 mg/g突增至23.89 mg/g,增长幅度为23.7 mg/200 mg,而其吸附率的变化表现为随着Cr(VI)初始浓度的增加急剧下降的趋势,但其总体效率水

平表现为曲线上较高水平,最高可达94.6%。

当Cr(VI)初始浓度>200 mg/L时,腐殖酸对Cr(VI)的吸附量随初始浓度值的增加,其增长趋缓,吸附量从23.89 mg/g增至34.88 mg/g,其增长幅度只有2.20 mg/200 mg,增长速度显著低于Cr(VI)的较低初始浓度范围;同时,吸附率的下降趋势也趋于平缓,其总体处于较低水平,低于20%。

当Cr(VI)初始浓度为1000 mg/L时,腐殖酸对Cr(VI)的吸附量为34.88 mg/g,只增长了不到0.33 mg/g,增长速度相比曲线前部其量值很小,曲线变化趋势也表现为吸附量趋于平衡。因此可以认为此时达到饱和吸附,吸附量为34.88 mg/g。这一饱和吸附量一定程度地反映了该类沉积物中腐殖酸对Cr(VI)的吸纳水平。

腐殖酸的提取实验表明,此类沉积物中腐殖酸含量水平较低,其提取效率保持在0.2%~0.7%,从沉积物中所含腐殖酸的角度分析,单位质量沉积物对Cr(VI)的饱和吸附量为0.244 mg/g。

2.2 腐殖酸对Cr(VI)吸附等温线的拟合分析

平衡浓度表明一定质量的腐殖酸对各初始浓度的Cr(VI)溶液经过14 h的吸附平衡实验后溶液中剩余的总Cr浓度,即未被腐殖酸吸附的Cr浓度值。以此平衡浓度为X轴,吸附量为Y轴作图,得到腐殖酸对Cr(VI)的吸附等温线,见图3。

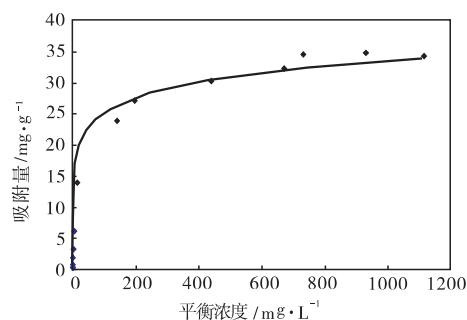


图3 腐殖酸对Cr(VI)的吸附等温线

Fig.3 Adsorption isotherms for the tested Cr(VI) onto humic acid

由图3可以看出,腐殖酸对Cr(VI)吸附等温线不符合直线型,即H型等温吸附特征。因此将平衡浓度 C_e 、吸附量 Q 分别按F型和L型两种方式进行回归分析,经过线性拟合^[6,15],本实验所取滩涂沉积物中腐殖酸在室温下吸附Cr(VI)符合L型吸附等温线,拟合方程为

$$C_e/Q = 0.0287C_e + 0.7061$$

该拟合方程的相关系数为0.9964,说明该腐殖酸对Cr(VI)的吸附在室温时为单分子层吸附。按方程拟合的L型吸附等温曲线见图4。

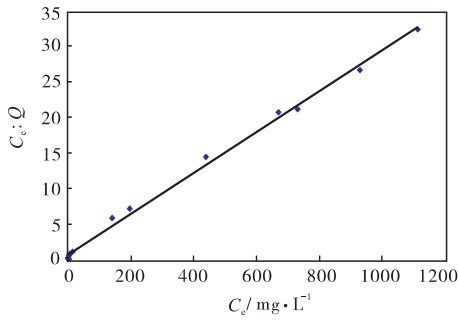


图4 腐殖酸对Cr(VI)的Langmuir型吸附等温线拟合曲线
Fig.4 Nonlinear imitating curve of Langmuir for adsorption of Cr(VI) onto humic acid

2.3 pH对腐殖酸吸附Cr(VI)的影响

通过分析吸附反应前后六价铬和总铬浓度的变化值,从而分析不同的pH条件对吸附量的影响特征.实验结果见表1. pH与吸附量之间的关系变化见图5.

表1中吸附量Q、吸附率q分别由以下公式计算得出:

$$Q = (C_0 - C_t) \times V / m$$

$$q = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

表1 不同酸度下腐殖酸对Cr(VI)的吸附量
Tab.1 Adsorption of Cr(VI) on the sediment humic acid under the different pH

pH	$C_t / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$Q / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$q / \%$
2	55.4	17.84	44.60
3	53.5	18.60	46.50
4	59.1	16.36	40.90
5	61.0	15.60	39.00
6	76.7	9.32	23.30
7	94.1	2.36	5.90
8	97.8	0.88	2.20
9	99.7	0.12	0.30
10	99.7	0.12	0.30

注: C_t 为吸附反应后总铬浓度; Q 为吸附量; q 为吸附率.

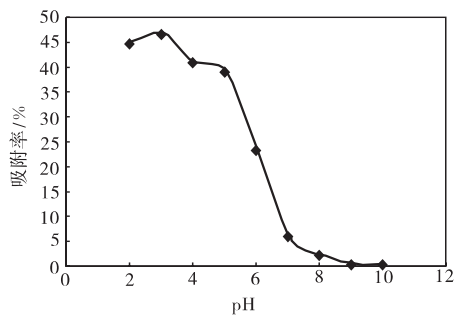


图5 pH对腐殖酸吸附Cr(VI)的影响作用
Fig.5 Effect of pH on adsorption of Cr(VI) on the sediment humic acid

从图5可以看出,体系pH条件对腐殖酸吸附Cr(VI)离子的影响作用显著,随着pH的升高,腐殖

酸吸附Cr(VI)离子的吸附率呈降低趋势.当体系pH<5时,腐殖酸对Cr(VI)离子的吸附率处于相对较高水平,基本保持在40%;当体系pH5~8时,吸附率随pH升高而急剧下降;当pH>8时,腐殖酸对Cr(VI)离子吸附率已接近于零.由此可以分析,酸性环境将有利于腐殖酸对Cr(VI)离子的吸附,而酸性环境也有利于Cr(VI)离子向Cr(III)转化,说明在吸附过程中,腐殖酸中的有机C还原成的Cr(III)将替换腐殖酸中的氢离子而被吸附^[6].

3 结论

(1) 北塘河口滩涂沉积物中腐殖酸对Cr(VI)的吸附特征表现为吸附量随Cr(VI)溶液初始浓度的增加呈对数型曲线的增长趋势,而吸附率则表现为显著的下降趋势.

(2) 研究区滩涂沉积物中腐殖酸对Cr(VI)离子吸附作用符合L型吸附等温线;当Cr(VI)离子的浓度达到1000mg/L时,滩涂沉积物中腐殖酸对其达到饱和吸附,饱和吸附量为34.88mg/g.可见,沉积物中的腐殖酸对各种来自外源的Cr(VI)具有一定的吸附净化作用.

(3) 不同的pH条件对沉积物中腐殖酸吸附Cr(VI)离子的行为有显著影响:pH<5时,腐殖酸对Cr(VI)的吸附保持相对较高水平;当pH为5~8时,腐殖酸对Cr(VI)的吸附能力则随着pH的上升而急剧下降;当pH达到8以后,腐殖酸对Cr(VI)的吸附能力接近为零,即碱性条件不利于吸附.

参 考 文 献:

- [1] 刘成,王兆印,何耘,等.环渤海湾诸河口底质现状的调查研究[J].环境科学学报,2003,23(1):58—63.
- [2] 殷效彩,杨永亮,余季金,等.胶州湾表层沉积物重金属分布研究[J].青岛大学学报,2001,14(1):76—80.
- [3] 洪丽玉,陈伟琪,洪华全,等.厦门-金门海域表层沉积物中重金属铜铅锌镉的含量分布[J].台湾海峡,2000,19(4):441—445.
- [4] 张丽洁,王贵,姚德,等.近海沉积物重金属研究及环境意义[J].海洋地质动态,2003,19(3):6—9.
- [5] 王如阳,王泓,刘晓芳,等.褐煤腐殖酸对Cr(VI)离子吸附物性试验[J].云南民族学院学报:自然科学版,1999,4(8):41—44.
- [6] 杨敏,王红斌,宁平,等.山基土中腐殖酸的提取及吸附性能研究[J].上海环境科学,2001,20(12):595—597.