硫酸铁氧化物的表征及其对重金属 吸附作用的研究

栾兆坤 汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心,北京 100085)

摘要

根据酸性矿山改水污染河流的特征,着重研究了硫酸铁溶液中和沉淀生成的无定 形 氧 化 铁颗粒的表面特性及其对重金属离子的吸附作用。并以硝酸铁溶液中和沉淀生成的无定形氧 化铁颗粒作对比,同时应用表面络合反应关系式求取了该颗粒的表面络合反应的基本特 征 参 数,最后采用简化的表面络合模式计算了该氧化铁颗粒表面与重金属离子,如 Cu²⁺、Cd²⁺ 和 Pb³⁺结合的表面络合形成条件稳定常数。

关键词:氧化铁;表面络合;重金属;吸附;模式。

1 前言

天然水体中的铁、锰、铝水合金属氧化物对微量金属污染物的吸附作用,对于控制水体中微量金属污染物的迁移转化及归宿起到了十分重要的作用^[1,2].金属水合氧化物对微量金属污染物的吸附作用往往取决于颗粒表面特征及吸附溶液的 pH 值,被看作为一种表面络合反应^[3].因此,表面络合模式常被用来估算氧化物颗粒表面吸附作用^[3—5].然而,以往大多数研究均采用硝酸铁或氯化铁溶液中和沉淀生成的无定形氧化铁颗粒^[4,5].

已知酸性矿山废水富含铁、铜、镉等重金属阳离子和硫酸根阴离子^[6].因此,在酸性 矿山废水污染的河流中,硫酸铁氧化物颗粒是酸性矿山废水与河水混合沉淀的必然产物, 并对其污染河流中的重金属吸附起到重要的作用^[7].然而,对于酸性矿山废水污染河流 中的硫酸铁氧化物颗粒表面特征及其对重金属吸附作用的研究还不多,为了评估酸性矿 山废水污染河流、湖泊的环境生态效应,我们采用硫酸铁溶液中和沉淀生成的无定形氧化 铁颗粒作吸附剂,并以硝酸铁溶液中和沉淀生成的无定形氧化铁颗粒作对比,对它们的表 面特征及对重金属离子 Cu²⁺、Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附作用进行了研究.

2 实验材科与方法

两种无定形氧化铁颗粒的制备均采用 Davis 等提出的方法^[5].

2.1 颗粒表征

两种氧化铁的浓悬浊液首先经 48h 的冷冻干燥后,用 Y-2 型 X-衍射光谱仪和 FTS-20 型傅立叶红外光谱仪分别对两种冷冻干燥样品进行化学结构组成的 测 定.采用 BET 氮吸附法测定该氧化物颗粒的比表面积.采用 665-Dosimat 微量电位滴定仪对定量的氧

第一作者简介: 男, 42岁, 副研究员

化铁颗粒悬浊液进行酸、碱滴定.氧化铁颗粒表面总吸附位(N_s)是将定量的氧化铁悬浊 液离心分离后(3000r/min),加入过量的标准 NaOH 溶液,过夜后用标准酸(0.1mol/L HNO₃)进行中和滴定并计算获得的.根据上述所得实验数据,应用表面络合反应计量式 求取相应的表面络合反应的基本特征参数.

2.2 吸附实验

吸附剂直接采用这两种的氧化铁悬浊液,吸附质溶液是将分析纯重金属硝酸盐试剂,溶解于无 CO₂的去离子水中,配制成含 Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 各为 1.000g/L 的浓溶 液待用.

吸附实验是在 100mL 聚乙烯塑料瓶中进行的. 先称取一定量的吸附剂(1—10mL), 5mL (1mol/L) NaNO₃ 溶液和 30mL 去离子水于塑料瓶中,然后用 0.02mol/L NaOH 或 HNO₃ 溶液调节 pH 到预定范围,再定量加入吸附质溶液,最后加少量去离子水使吸附 溶 液最终体积为 50.0mL. 所加吸附剂的铁含量为 10^{-4} — 10^{-2} mol/L Fe (T),相当于 Fe₂O₃ 为 1.8×10^{-5} — 10^{-1} g/L. 所加吸附质最终浓度范围为 0.2—20mg/L. 吸附溶液的离子强 度均为 0.1mol/L NaNO₃.

将已配制好的吸附溶液在 25±1℃恒温箱中,用康氏振荡器连续振荡 3.0h 后,静置平衡 20h,然后用 0.45µm 滤膜对平衡吸附溶液进行固液分离.开始 20mL 滤液用来测定平衡后溶液的 pH. pH 测定采用 orion-901 型离子活度计.后 10mL 滤液加稀 HNO₃调 pH 至 2.0 左右,用日立 180-80型原子吸收分光光度计测定该滤液中的铜、铅、镉含量,最后根据所加入的重金属离子浓度与反应平衡后滤液中的重金属离子浓度差求取吸附量.

吸附实验所用器皿均预先在 2mol/L HNO₃ 溶液中浸泡 48h 后,用去离子水反复洗涤、烘干后使用.滤膜则预先用 0.02mol/L HNO₃ 溶液浸泡 24h 后用去离子水洗涤再用,以减少器壁和滤膜吸附的损失.

3 结果与讨论

3.1 氧化铁颗粒的表面特性

实验观察到,两种铁盐溶液中和沉淀析出的固体沉淀物都是极微细的胶体颗粒. Murphy等^[0]采用电子显微镜与密度梯度超离心法研究铁(Ⅲ)的水解沉淀物结构表明, 新生成的氧化铁颗粒主要是由铁的水解羟基聚合阳离子聚集组成的球形颗粒,粒径大致 为1.5--3.0nm. Davis等指出^[5],在吸附实验所用的浓度范围(Fe(T)=10⁻²--10⁻⁴mol/L), 新生成的氧化铁颗粒粒径大致为 2.0nm. X-衍射光谱分析结果表明,这两种氧化铁颗粒 均为无定形胶体颗粒. 红外光谱的分析结果表明,在这两种氧化铁的化学结构组成中,呈 现十分强的羟基和水分子的结构特征峰,此外有 NO₃⁻和 SO₄²⁻的特征峰. 说明在氧化铁 的化学结构中,除了羟基和水分子基团键外,NO₃⁻和 SO₄²⁻也参与了氧化铁的化学组成^[8]. 用 BET 氮吸附法测定硫酸铁氧化物的颗粒比表面积为 122m²/g. Davis等用 Na⁺负吸附 测定硝酸铁氧化物颗粒比表面积为 270-337m²/g^[5]. 然而,他们指出在氧化铁悬浊液冷 冻干燥期间,由于化学吸附的水分子的蒸发而使颗粒表面结构发生变化,导致实测值偏 低.根据新生成氧化铁颗粒的粒径和密度,估算颗粒比表面积大致为 600m²/g^[5].

图 1 是硫酸铁氧化物颗粒的表面电荷密度与 pH 的关系曲线.这是根据对在不同 离子强度(NaNO₃ 溶液)中的定量硫酸铁氧化物进行酸、碱滴定,然后应用下式计算获得的,

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{\mathrm{H}} - \Gamma_{\mathrm{OH}}) = F(C_A - C_B + [\mathrm{OH}^-] - [\mathrm{H}^+])/A$$
(1)

式中, σ_0 为表面电荷密度, μ C/cm²; *A* 为悬浊液中颗粒总比表面积, m^2/g ; *C*_A和 *C*_B 分别为 所加酸、碱浓度, mol/L; [OH⁻] 和[H⁺]分别为悬浊液中的 OH⁻ 和 H⁺ 离子 浓度; *F* 为 Faraday 常数.如图 1 所示,三条曲线相交于表面电荷(σ_0)为零时的 pH,即为表面电荷为







零时的 pH_{zpc} . 硫酸铁氧化物颗粒的 pH_{zpc} 大致为 7.6±0.2. 根据硝酸铁氧化物的电位滴 定数据,计算所得的颗粒表面电荷密度 (σ_0)与 pH 相关曲线,推测 pH_{zpc} 为 8.1±0.2,这 与 Davis 等^[5]的结果基本是一致的. 硝酸铁氧化物颗粒的 pH_{zpc} 高于硫酸铁氧化物,是由 于 SO₄⁻参与了硫酸铁的水解沉淀反应,生成羟基硫酸铁沉淀物的缘故^[8]. 因而,导致 颗 粒表面电荷密度(σ_0)和 pH_{zpc} 的降低.

图 2 是应用协和式 ζ 电位仪对两种氧化铁颗粒的电泳迁移率 EM 观测的结果.由图 2 可见,无论是冷冻干燥的氧化铁颗粒,还是原沉淀的悬浊液中的氧化铁颗粒,硝酸铁氧 化物 EM 值均明显大于硫酸铁氧化物,其等电点(EM = 0)时的 pH_{ipe}分别为 8.4 和 7.8.这 与根据电位滴定结果计算表面电荷密度为零时的 pH_{2Pe}是一致的.然而,在原沉淀 悬浊 液中,由于溶液中存在大量阴离子,如 NO₅或 SO²能与氧化铁颗粒表面发生吸附作用^[10]或压缩颗粒表面双电层,因而导致所测颗粒 EM 值明显低于冷冻干燥处理的氧化铁颗粒 的 EM 值,如在新生成的硫酸铁氧化物悬浊液中,颗粒 EM 值在 pH4.0-7.8 之间呈弱负 电值.

3.2 表面络合固有常数

2 期

根据表面络合模式^[5,6],在氧化物/水界面处产生的表面电荷是由于颗粒表面羟基基 团吸收或释放电位决定离子(即 H⁺或 OH⁻)所致:

$$SOH_{2}^{+} \rightleftharpoons SOH + H_{1}^{+} \qquad (K_{a1}^{int}) \qquad (2)$$
$$SOH \rightleftharpoons SO^{-} + H_{1}^{+} \qquad (K_{a2}^{int}) \qquad (3)$$

式中,SOH;和SO⁻为表面质子化形态,H;为表面质子活度。在发生金属吸附作用时,如在 NaNO₃体系中,氧化铁表面羟基基团与 Na⁺和 NO₅发生表面络合反应:

$$SOH + Na^{+} \rightleftharpoons SO^{-} - Na^{+} + H_{*}^{+} \qquad (K_{Na^{+}}^{int})$$

$$SOH + H_{*}^{+} - NO_{*}^{-} \rightleftharpoons SOH_{*}^{+} - NO_{*}^{-} + H_{*}^{+} \qquad (K_{No^{+}}^{int})$$

$$(5)$$

在表面络合三层模式中,只有已知 $K_{int}^{int}, K_{int}^{int}, K_{int}^{int}, K_{int}^{int}, m \times K_{int}^{int}, m \times K_{int}^{int}, K_{int}^{int}, m \times K_{int}^{int}, K_{int}^{int}, m \times K_{int}^{int}, K_$

图 3 PQ₁和 PQ_{NO3}曲线外推至零时获得的固有常数 pK_{NO3}^{int} 和 pK_{NO3}^{int}

Fig.3 Intrinsic surface complexation constants as a function of fractional ionization for amorphous iron oxyhydroxide (from Fe₂(SO₄)₃) 表 1 概括了两种铁盐溶液中和沉淀生成的氧化铁颗粒的表面络合反应的基本特征参数. 由表 1 可见,以颗粒比表面积为 600m²/g 计算,实验所得的有关表面络合反应的特征 参数值与 Davis 等人研究结果大致接近,尤其是硝酸铁氧化物的表面络合特征参数.

表1 氧化铁颗粒表面络合反应特征参数

Table 1 Characteristic parameters of surface complexation of amorphous iron oxyhydroxide

种类	$A, m^2/g$	N_{σ} , mol/m ²	pHspc	pHicp	pKint	pK ^{int}	pK_{Na+}^{int}	$p_{NO_{1}}^{Kint}$
 硝酸铁	600	1.49×10-5	8.1	8.5	5.4	10.7	9.6	6.5
硫酸铁	600	1.37 × 10 ⁻⁵	7.6	7.8	4.4	10.8	9.4	5.1
硝酸铁(1)	600	1.64×10-	7.9	-	5.1	10.7	9.0	6.9

注: 表内所有数据均为在0.1mol/L NaNO,体系中获得, [1]引自为 Davis 等的研究结果。

3.3 表面络合反应的计量关系

根据表面络合模式的理论计算,在重金属离子与氧化物颗粒表面结合反应中,每结合 一个重金属离子可释放二个质子.这种现象已被解释为表面双位结合(式 6)或吸附与水 解同时进行(式 7)^[12]:

$$2SOH + M^{2^+} \rightleftharpoons S_2O_2M + 2H^+$$
 (6)

$$SOH + M^{2^+} + H_2O \rightleftharpoons SOMOH + 2H^+$$
 (7)

式中,SOH 表示为氧化铁颗粒表面质子化的活性吸附位,SO2M 和 SOMOH 均表示为已

结合重金属离子的表面吸附位,M²⁺ 表示重金属离子.然而,在实际的吸附反应中,由于 氧化铁颗粒表面可能存在不同类型和强度的活性吸附位,因而所释放的 H⁺ 质子数 并不 能严格地服从上述理论反应计量学关系^[11,12].为了更确切地了解氧化铁的表面络 合 特 性,我们采用电位滴定方法对该反应过程中释放的 H⁺ 质子数进行了测定^[12].

结果表明,在氧化铁颗粒表面吸附重金属离子的表面络合反应过程中,实际释放的 质子数并不是整数值,每结合一个重金属离子大致释放 1.5-1.6 个 H*质子.这也表明,在

氧化物表面络合反应中,存在双位结合或吸附与 水解反应同时进行的反应现象.

3.4 硫酸铁氧化物的吸附作用

2 期

图 4 为硫酸铁氧化 物 对 Cu²⁺、Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 三种重金属离子的吸附作用与pH 的 关系.

由图 4 可见,在不同pH和吸附质浓度的条件 下,三种重金属离子在硫酸铁氧化物颗粒表面的吸 附百分数随 pH增加而明显增大,并随吸附质浓度 的增加而向高 pH 方向移动,吸附突变的 pH范围 大致为 1 — 2 个 pH 单位.这些结果表明,新生 成 的硫酸铁氧化物对重金属离子具有较强的吸附作 用,并且这种吸附作用明显地依赖于溶液 pH值.

在吸附突变 pH 范围内,具有十分显著的吸附效果,表明这种吸附作用是专属化学吸附作用. 同时,这种专属化学吸附作用主要是来自氧化 铁颗粒表面质子化的正电形态,如≡FeOH₂ 与重金属离子的表面络合作用.因为在吸附突变的 pH 范围内,氧化铁颗粒表面呈正电性.

图 5 是两种氧化铁颗粒对三种重金属离子的 吸附作用的对比.实验结果表 时,在 相同 pH 范 围,硫酸铁氧化物对三种重金属离子的吸附 均大 于硝酸铁氧化物,尤其低 pH 范围更明显.这可

能是由于 SO¹-在氧化物颗粒表面的专性吸附导致颗粒表面正电荷 密 度降低,从而使重 金属离子与颗粒表面结合的静电推斥力降低^[11].实验结果还表明,吸附剂的浓度以及吸 附质的类型和浓度对无定形氧化铁的吸附作用均有明显的影响.

3.5 简化表面络合条件稳定常数

或

根据表面络合反应,氧化铁颗粒的吸附反应过程为:

$$SOH_x + M^{2+} \rightleftharpoons SOM + xH^+$$

$$SOH_x + M^{2+} + H_2 O \Longrightarrow SOMOH^- + (x+1)H^+$$
 (9)

为了便于求取氧化铁颗粒的表面络合稳定常数,我们应用简化的表面络合反应来概括总的吸附反应:

$$SOH_x + nM \rightleftharpoons SOMn + xH^+$$
 (10)

(8)

图5 两种氧化铁颗粒对三种重金属离子吸附的对比(Fe(T)=1.0×10⁻⁴mol/L) Cd(T)1.78×10⁻⁴mol/L; Cu(T)3.15×10⁻⁴mol/L; Pb(T)9.65×10⁻⁴mol/L Fig. 5 Comparison of adsorption of metal ions on two types of amorphous iron oxyhydroxide (from FeNO₃ and Fe₂(SO₄)₃) as a function of pH

$$K_{ad} = -\frac{[SOM_n][H^+]^x}{[SOH_x][M]^n}E$$
(11)

14卷

式中,[SOH_x]和[SOM_n]分别表示没被结合的颗粒表面浓度和已结合的表面浓度; [M]ⁿ 为溶液相平衡浓度, K_{ad} 为表面络合稳定常数,x则表示反应过程中每结合一个重金属离 子所释放的质子, E则代表氧化铁颗粒表面静电项,取决于计算模式所选择的双电层结 构. 在吸附实验中,E项的影响很小,可被隐含到常数项中^[12],即 $K_{ad} = K/'_{ad}E$. 另外,由 于溶液中吸附质浓度比吸附剂浓度低得多,因而可用氧化铁总表面吸附位替代来结合的 表面吸附位,即 [SOH_r] = [SOH_x],则;

$$K'_{ad} = \frac{[FeOM_n][H^+]^{x}}{[FeOH_T][M]^n}$$
(12)

整理式(12):

$$\log \frac{[SOM_n]}{[SOH_T][M]^n} = \log K'_{ad} + xpH$$
(13)

式中, K[']_{ad} 为表面络合条件稳定常数,这是因为该反应式没有考虑到双电层结构中的静电项. 从式(13)中可见,单位颗粒表面结合的金属离子浓度与平衡溶液中的金属离子浓度和总吸附剂浓度的对数比与 pH 之间成线性关系,其截距即为表面络合条件稳定常数 K[']_{ad}, x 则表示反应释放的质子数.

上述氧化铁的吸附反应已表明,三种重金属离子在氧化铁颗粒表面吸附作用可用 Freundlich 型吸附等温式进行处理,质量方程可写为:

$$SOH_{T} + nM \rightleftharpoons SOM_{n}$$
 (14)

$$K_{\rm f} = \frac{[\rm SOM_n]}{[\rm OH_{\rm T}][\rm M]^n}$$
(15)

这里, K_f 为 Freundlich 吸附常数. 硫酸铁氧化物对 Cu²⁺ 的吸附等温式如图 6 所示. 由

135

(16)

图中曲线可见,该吸附等温线具有良好的线性关系,斜率均为 0.7 左右,截距K_t取决于 pH 值. 将式(15)代入式(13)中:

	表 2	两种氧化铁颗粒表面与不同重金属的表面络合条件稳定常数
--	-----	----------------------------

Table	2	Conditional	binding	Constants	for	surface	complexation
	of	metal ions	on amor	phous iron	ox	yhydroxi	de

吸附质	吸附质浓度(logC)	₽H₅₀	log K' ad	x
*FS-Cu ²⁺	-3.505.50	4.80-5.30	4.89	1,36
**FNCu ²⁺	- 3.50 5.50	5.20-5.70	6.34	1.43
FS-Cd ²⁺	-4.055.74	5,90-7,20	5.37	1.34
FN-Cd ²⁺	- 4.05 5.74	6.30-7.45	5.60	1.48
FS-Pb'+	-4.336.02	4.30-4.90	6.37	1.44
FN-Pb ²⁺	-4.336.02	4,40-5,12	7.14	1.33

* FS为硫酸铁氧化物, * * FN为硝酸铁氧化物

式(16)表明,只要求取不同 pH条件下的 K_f ,即可得到表面络合条件稳定常数 K'_{ad} .表2 中的数据是根据吸附实验数据求取 K_f 值后进一步计算得到的 K'_{ad} .在采用 Freundlich 吸附等温式计算吸附常数 K_f 时,三种重金属离子的吸附反应配比数n均为0.6-0.7, 与文献报道的结果是一致的^[12]. K_f 随 pH 增大而增大,所得相关系数为0.58-0.99.

由表 2 可见,三种重金属离子与氧化铁颗粒结合的表面络合条件稳定常数的次序为 Pb>Cu>Cd. 硫酸铁氧化物的表面络合条件稳定常数均略高于硝酸铁氧化物的.由吸附 实验所得的质子数 x 与电位滴定所得值十分接近.另外,值得指出的是,表 2 中的logK'_{ad} 主要反映式(8)中的表面络合反应,即[SOM²⁺].而式(9)的 logK'_{ad} 很小(10⁻⁸—10⁻⁹),简 化模式不能求得此常数.

4 结语

根据电位滴定数据,应用表面络合反应关系式计算了有关氧化铁颗粒表面络合反应的特征参数,这些参数与文献报道结果基本相吻合^[5].吸附实验结果表明,硫酸铁氧化物

对三种重金属离子具有较强的吸附作用,这种吸附作用强烈地依赖于溶液 pH,属于专属 化学吸附作用.应用一种简化表面络合模式求取了两种氧化铁颗粒与三种重金属离子结 合的表面络合条件稳定常数.这些实验结果为酸性矿山废水污染河流的化学平衡及动力 学模式计算提供了必要的数据,同时也为深入研究表面络合模式提供了基本参数.

参考文献

- 1 汤鸿贯等。环境科学学报, 1981, 1(1); 140
- 2 Florence T M et al. Crit Rev Anal Chem, 1980, 9: 219
- 3 Hohl H et al. J Colloid and Interface Sci, 1976, 55, 281
- 4 Sposito G J. J Colloid and Interface Sci, 1983, 91: 323
- 5 Davis J A et al. J Colloid and Interface Sci, 1978, 67: 90
- 6 Tang Hongxiao et al. Journal of Environmental Sciences (China), 1992, 4(3): 150
- 7 Luan Zhaokun et al. Journal of Environmental Sciences (China), 1992, 4(3): 160
- 8 Schindler P W et al. J Colloid and Interface Sci, 1976, 55: 467
- 9 Murphy P J et al. J Colloid and Interface Sci, 1978, 63: 270
- 10 Davis J A et al. J Colloid and Interface Sci, 1976, 56: 270
- 11 Davis J A et al. J Colloid and Interface Sci, 1978, 63, 480
- 12 Deniamin M M. J Colloid and Interface Sci, 1981, 79: 209

1990-09 03 收到

SURFACE CHARACTERS AND ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS ON AMORPHOUS IRON OXYHYDROXIDE

Luan Zhaokun, Tang Hongxiao

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

ABSTRACT

Surface characters of amorphous iron oxyhydroxide (from $Fe_2(SO_4)_3$), such as its surface charge density, pH_{zpc} , pH_{iep} and intrinsic ionization constants, were investigated and calculated by potentiometric titration, electrophoretic mobility measurement and the stoichiometry of surface reactions. adsorption character of heavy metal ions on the amorphous iron oxyhydroxide were also studied as a function of pH and concentrations. A simplified surface complexation model was used to calculate the conditional binding constants for surface complexation of metal ions on amorphous iron oxyhydroxide

Keywords: amorphous iron oxyhydroxide; surface characters; adsorption; metals; surface complexation model.

136