

研究简报

黄河水体无机固体粒子与镉、铜相互作用的 离子交换等温线

杨玉英

(内蒙古民族师范学院化学系, 通辽 028000)

焦小宝 郭博书*

(内蒙古师范大学化学系, 呼和浩特 010022)

报道了本实验室测得的河流等温线是“台阶型”多级离子交换等温线, 具体讨论了形成这类新型等温线的原因。

关键词:

液-固界面作用

等温线

离子交换法

黄河

镉 铜
固体粒子

天然水中元素的迁移和变化规律与天然水中固体粒子与元素的交换作用密切相关。本文中的无机固体粒子是黄河表层沉积物, 是以石英和粘土矿物为主的复合交换剂。镉、铅是两种污染元素, 其液-固交换作用决定了水体中这两种元素的浓度和无机固体粒子对它们的掩蔽能力。

1 实验

1.1 容器洗涤

微量阳离子溶液反应容器, 由于器壁的吸附, 阳离子浓度会显著降低。本实验用洗液、1:3 盐酸、去离子水浸泡容器数日并不断振荡, 后对容器进行双硫脲氯仿溶液检查并测定吸光度, 器壁无铅污染后, 再用待无铅黄河水样浸泡一周, 使容器壁达吸附平衡, 方可进行实验。

1.2 交换剂制备

黄河表层沉积物用6% H_2O_2 浸泡一周, 不断搅拌和更新 H_2O_2 以除去有机质。再用0.5 mol·L⁻¹ 的盐酸浸泡一周, 搅拌和更新盐酸以除去重金属碳酸盐态。之后用2% Na_2CO_3 浸泡一周, 搅拌并更新一次 Na_2CO_3 溶液。过滤, 用蒸馏水洗沉积物至 pH=8。室温下真空干燥过筛, 取100-120目, 置于密闭容器内待用。

1.3 测定步骤

根据文献[1]的方法, 用原子吸收测定镉和铅的浓度。其中1:9浓盐酸与蒸馏水体系的工作

收稿日期: 1997-08-04。 收修改稿日期: 1998-04-23。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 杨玉英, 女, 58岁, 副教授; 研究方向: 溶液配位化学。

曲线用作洗液中镉、铅浓度测定,1:9黄河水与蒸馏水体系的工作曲线用作平衡液中镉铅浓度测定。原子吸收工作条件及离子交换率($E\%$)-pH 曲线参见^[2]。镉吸着等温线体系选择 pH 为 7.95,铅选择 pH 为 4.50(离子交换 pH 范围均为 4,无机固体粒子交换剂均为 0.10000 g,选择的 pH 值均为 $E\% = 50\%$ 时的 pH 值)。平衡时间 2.5 h,温度 25℃。

2 结果与讨论

2.1 黄河水和表层沉积物特性

黄河水 pH 值 8.5。DOC(可溶性有机碳)为 $2.54 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。表 1 是表层沉积物全分析数据。表 2 为 X-射线分析结果。表 3 列出黄河水主要离子分析。DOC 用三氧化铬偏钒酸铵氧化法测定。

表 1 黄河表层沉积物全分析数据

Table 1 All Analyzing Date of Suspended Sediments in Huanghe(%)

	H ₂ O ⁻ (105℃)	H ₂ O ⁺ (1000℃)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO
purification	0.13	0.44	80.00	7.09	0.28	0.89	0.88	0.03	2.40
unpurification	0.17	0.94	80.87	8.74	0.30	0.88	1.05	0.02	0.50
	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₂	F ⁻	Cl ⁻	CO ₂	total
purification	0.80	1.89	1.95	0.21	0.00	0.02	0.00	2.03	99.04
unpurification	0.88	1.97	2.12	0.23	0.05	0.02	0.12	0.25	99.11

表 2 X-射线粉末晶体分析结果

Table 2 Results of X-ray Diffraction Powder Analysis

samples (mesh)	composition and content(%)								
	chlorite	illite	quartz	orthoclase	plagioclase	calcite	dolomite	hornblende	other
100-120	8	15	35	15	15	5	4	1	2
120-140	10	20	34	13	13	4	2	1	3
>140	10	15	35	10	20	5	4	1	0

表 3 黄河水样离子分析

Table 3 Ion Analysis ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) of Water Sample in Huanghe

K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ SiO ₃
3.29	77.00	54.98	26.40	0.02	88.73	117.51	187.90	2.68	6.60	8.34

黄河输沙量 10 亿吨,泥沙浓度居世界之首。高 pH 值、高碳酸盐、高铝。 $\text{SiO}_4^{4-}/\text{HCO}_3^-$ 比值高于世界河流平均值(长江相似于世界各大河流)。DOC 较低。

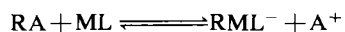
2.2 “台阶型”离子交换等温线

图 1 为镉、铅与无机固体粒子离子交换等温线图。就其等温线的“离子交换”部分而言,文献报道皆属“Freundlich—Langmuir 型”^[3]。本实验等温线有三个台阶,呈“多位交换”。黄河表层沉积物是混合交换剂,主要成分是石英,其次是伊利石、斜长石和正长石,与单一纯净交换剂不同,可能有三种不同的位置。可能是(1)界面边棱上的羟基;(2)结构内羟基;(3)夹层中可交换

的 Na^+ 或其它金属离子,故等温线产生了三个台阶。

2.3 “台阶型”等温线形成机理探究

多位离子交换的机理可用下述反应表达:



式中 A^+ 代表 H^+ , 也代表着 Na^+ 等可交换离子, ML 代表体系中实际存在的形式, 既包括金属离子, 也包括配离子。滤液 pH 小于等温线选用的 pH 值, 无论是 M^{2+} 或 ML 置换羟基上的氢、 M^{2+} 与固体表面和配体生成三元配合物取代氢都产生这个结果, 羟基上的 H^+ 应比夹层中的 Na^+ 优先发生离子交换反应。

文献上报道的 Freundlich-Langmuir 型等温线, 是因为实验所测点偏少, 浓度范围较小或重复次数不够。本实验在重复三次以上均在相似位置出现拐点, 故形成“台阶型”等温线。本文结果是对天然河水液——固界面作用这类复杂问题进行探讨的良好开端。

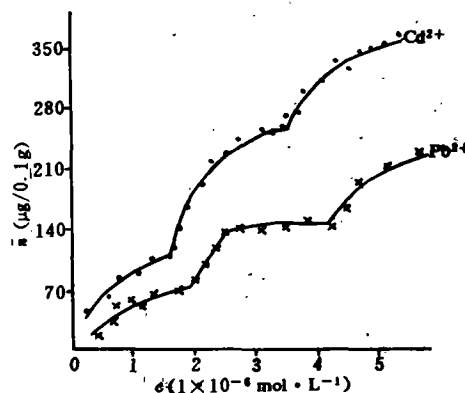


图1 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的等温线图

Fig. 1 Curves of isotherm for Pb^{2+} 、 Cd^{2+} (25°C)

参 考 文 献

- [1] Zhang Zhengbin, Liu Liansheng. *Theory of Interfacial Stepwise Ion/Coordination Particle Exchange and Its Applications*, China Ocean Press, 1985, 242.
- [2] Yang Hongwei et al. *J. Envir. Sci.*, 1998, 10(2), 252-256.
- [3] Stumm, W; Morgan, J. J. *Aquatic Chemistry*, 2Ed, John and Sons, Inc., 1981, 780.

THE ION EXCHANGE ISOTHERMS OF INTERACTION OF CADMIUM AND LEAD WITH INORGANIC SOLID PARTICLES IN HUANGHE WATER

Yang Yuying

(Department of Chemistry, Inner Mongolia Teachers College for Nationalities, Tongliao 028000)

Jiao Xiaobao Guo Boshu

(Institute of Environmental Chemistry, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022)

This article deals with the isotherms determined in our laboratories that are of the “stepwise type”, or multistep ion exchange isotherms. A concrete discussion of the mechanism of this kind of new type isotherms.

Keywords: liquid-solid interfacial action isotherm ion exchange method Huanghe