

海水中元素液-固分配理论的研究

——海水中微量元素在水合氧化物上的分配平衡理论

张正斌 刘莲生

(山东海洋学院海洋化学系)

本文是《海水中无机离子交换分级平衡理论》^[1]向微量元素体系的推广。

《海水中无机离子交换分级平衡理论》是研究海洋中无机离子交换过程的一个基础理论。该理论具有比较清晰而合理的物理模型,提出了为解释实验结果和解决实践问题所必需的基本函数和数学方程式,它能定量地推导出“离子交换作用-络合作用-吸着作用”三者的关系,并能解释若干重要的实验结果(例如离子交换率与pH的关系,某些离子交换剂在加浓海水中交换能力较好,但在天然海水中则不佳,等等),还可以比较可靠地从“交换率-pH关系图”的图形是“S型”或“反S型”,而推断过程属阳离子交换抑或阴离子交换,在它和电解质溶液弥散晶格模型两者的基础上,我们提出了《海水中化学过程的 $\Phi\left(\frac{z}{l}, x\right)$ 规律及其应用^[4],目前正尝试将它应用于海水提铀机理的研究。

但是,在更加深入地考虑将上述理论应用于海洋化学时,必须考虑到海洋的下述特征:海洋中已经鉴测的元素有八十多种^[3],其中“常量元素”和“营养元素”占十几种,余者可通称为“微量元素”,例如海水中铀的浓度仅 10^{-8} 克分子/升数量级,这时候离子交换产物 $RA_n, n > 1$ 的可能性极小。那末,对海水中微量元素的离子交换过程是否还存在着分级平衡?如果存在,则微量元素的无机离子交换分级平衡理论有什么特征?它与“常量元素”的此种理论有何根本性的概念区别?在对此研究之后,我们提出了两类分级平衡的新理论,即在一般浓度的溶液体系中的“整数型”分级平衡,并以海水中铀(VI)与水合氧化钛的无机离子交换作用为例作了实验证实;在微量元素体系中的“分数型”分级平衡,这是本文讨论的主要内容。

一、两类分级平衡——“整数型”分级平衡和“分数型”分级平衡

(一)“整数型”分级平衡的实例——海水中铀(VI)和水合氧化钛无机离子交换作用的分级平衡研究

关于海水中铀和水合氧化钛的作用,我们提出过一个分五步进行的机理^[3],并确定其中化学反应这一步是阳离子交换。但这一阳离子交换反应是分级平衡或是单级平衡的简单反应?迄今所见报道均认为是单级平衡^[3],然而未见到严格的定量论证。在文献[1]中

我们曾论及,在天然海水低铈浓度条件下,上述作用为单级平衡是可以理解的。但我们反应机理的研究^[3]是在加浓(100 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$)的天然海水,两种人工海水和蒸馏水四种条件下进行的。在高铈浓度条件下,上述反应是否还是单级平衡?就值得进一步探讨了,为此,我们设计了实验进行研究。

表 1 加浓海水条件下铈(VI)与水合氧化钛作用的平衡数据
(25 $^{\circ}\text{C}$, 100 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$, 平衡 2 小时,)

编号	含铈量 ($\mu\text{g}/100\text{ml}$)	钛提取剂量 (g)	pH (平衡后值)	水合氧化 钛上铈量 \bar{n} ($\mu\text{g}/0.2\text{g}$)	平衡液中 铈量(A) ($\mu\text{g}/100\text{ml}$)	$f_1 = \frac{\bar{n}}{(A)} \times 10^{-2}$	$f_2 = \frac{f_1 - a}{(A)} \times 10^{-11}$
1	10	0.1989	4.84	7.6	3	12.7	0.90
2	30	0.2010	4.75	21	7	15.5	0.80
3	60	0.2007	4.66	45	15	15.5	0.40
4	100	0.1995	4.50	70	23	15.3	0.20
5	200	0.2021	4.52	172	30	24.8	0.61
6	400	0.1990	4.50	328	45	36.5	0.80
7	600	0.1991	4.44	493	45	54.5	1.00
8	800	0.2000	4.50	600	50	60.0	1.00
9	1000	0.2006	4.54	780	73	53.5	0.60
10	1200	0.1999	4.52	1055	72	73.0	0.90
11	1500	0.1995	4.51	1350	82.5	82.0	0.88
12	2000	0.1997	4.49	1480	100	74.0	0.64
13	2500	0.2005	4.51	2260	112	100.3	0.80
14	3000	0.1992	4.50	2490	125	99.7	0.72
15	3500	0.2003	4.50	3100	126	123.0	0.90
16	4000	0.2011	4.46	4133	140	147.3	0.98
17	4500	0.2003	4.44	4436	152	146.0	0.90
18	5000	0.2006	4.40	4800	159	150.2	0.89
19	5500	0.1995	4.37	5333	188	141.7	0.70
20	6000	0.2001	4.35	6000	188	159.5	0.79
21	6500	0.2001	4.32	6571	189	173.5	0.86
22	7000	0.2005	3.60	6533	198	164.5	0.78
23	7500	0.2004	3.54	7200	200	180.0	0.85
24	8000	0.1995	3.50	7100	200	178.0	0.84
25	8500	0.1995	3.48	8400	200	210.0	1.00
26	9000	0.1997	3.48	8800	210	210.0	0.95
27	9500	0.2018	3.60	9100	210	216.0	0.98
28	10000	0.1997	3.60	10000	215	232.5	1.03
29	15000	0.1995	3.39	10130	220	232.5	0.91
30	20000	0.2000	3.30	10800	225	240.0	1.02
						$\lim_{(A) \rightarrow 0} f_1 = a_1 = K_1$ $= 1 \times 10^3 (\text{g/g})$	$\lim_{(A) \rightarrow 0} f_2 = a_2 = 2K_2 - K_1^2$ $K_1^2 = 9 \times 10^{10}$ $K_2 = 4.5 \times 10^{10} (\text{g/g})$

我们在实验中所用的试剂、仪器和装置,平衡试验的方法和分析方法均同《海水中铈(VI)与水合氧化钛作用的 pH 研究》¹⁾一文。具体操作粗述如下:在清净烘乾的 150ml 的

1) 见山东海洋学院海洋化学系张仕勤 1975 年毕业论文。

烧瓶中(带塞子,磨口),加入 0.2 克水合氧化钛,再按表 1 所列那样,定量地注入一系列或浓度不同或体积不等的浓铀溶液和海水,以观测铀浓度对交换铀量的影响。平衡振荡二小时,分析平衡后水合氧化钛上和平衡液中的铀量。实验结果见图 1—2 和表 1。

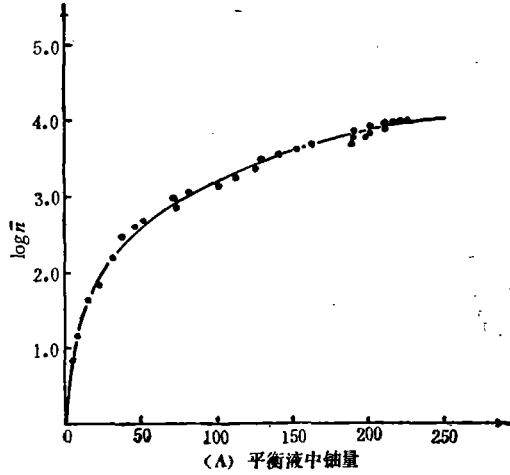


图 1 铀(VI)-水合氧化钛体系的 $\log \bar{n}$ 对 (A) 关系图

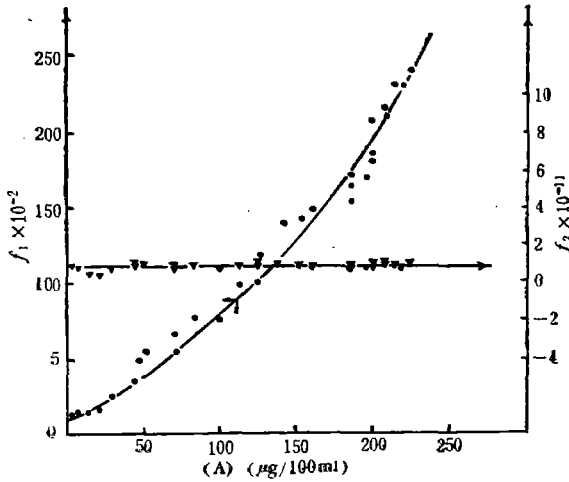


图 2 铀(VI)-水合氧化钛体系的 f_n 对 (A) 关系图

数据处理方法按文献[1]中“方法一”,即:

$$\bar{n} = \frac{T_A - (A)}{T_R} = \frac{\sum_{n=1}^N nK_n(A)^n}{1 + \sum_{n=1}^N K_n(A)^n}, \quad (1)$$

令

$$f_n = \frac{\bar{n}}{(A)} = \frac{K_1 + 2K_2(A) + 3K_3(A)^2 + \dots + nK_n(A)^{n-1}}{1 + K_1(A) + K_2(A)^2 + \dots + K_n(A)^n} \quad (2)$$

$$\lim_{(A) \rightarrow 0} f_1 = a_1 = K_1 \quad (3)$$

依图解外推法^[1,5]由图 2 可得: $K_1 = 1.0 \times 10^3$ (克/克)。

进一步令:

$$f_2 = \frac{f_1 - K_1}{(A)} \\ = \frac{(2K_2 - K_1^2) + (3K_3 - K_1K_2)(A) + \cdots + (nK_n - K_1K_{n-1})(A)^{n-2} - K_1K_n(A)^{n-1}}{1 + K_1(A) + K_2(A)^2 + \cdots + K_n(A)^n} \quad (4)$$

$$\lim_{(A) \rightarrow 0} f_2 = a_2 = 2K_2 - K_1^2 \quad (5)$$

依图解外推法由图 2 得: $a_2 = 9 \times 10^{10} = 2K_2 - K_1^2$, $K_2 = 4.5 \times 10^{10}$ (克/克)。

因“ $f_2(A)$ 图”为一水平直线,故按图解外推法 n 的最大值与图形变化的关系^[5]推断 n 最大为 2。

由上述结果可得如下结论:

1. 在加浓海水条件下,铀与水合氧化钛作用机理中阳离子交换反应是分二级进行的,即 RA_n , $n = 1$ 和 2。确证无机离子交换分级平衡理论的客观存在。

2. 通过下述公式:

$$\% (A) = 100 / \left[1 + \sum_{n=1}^2 K_n (A)^n \right] \quad (6)$$

$$\% (RA_n) = \frac{100 K_n (A)^n}{1 + \sum_{n=1}^2 K_n (A)^n} \quad (7)$$

的计算表明,在天然海水条件下, RA_2 的生成可被忽略,这与文献[1]的结论一致。

3. 随着 (A) 浓度增大和 $K_2 \gg K_1$, 在较高铀浓度时 RA_2 的生成就不可忽略了。

总之,在加浓海水和一般水溶液体系中,通常存在着“整数型”的分级平衡,即 RA_n 中 $n = 1, 2, \cdots, N$ 。自无机离子交换“整数型”分级平衡理论可推导出与吸着理论的定量关系^[1], 此种关系的推导方法与徐光宪等是类似的^[8]。它存在着两个明显的缺陷: (i) 推导得的 Freundlich 公式其形式是:

$$\left. \begin{aligned} \bar{n} &= a (A)^b \\ b &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

所以分级平衡理论只对 Freundlich 表达式中 b 值较大(接近 1)的体系的计算结果较为满意;对 b 值小的体系有时用 Freundlich 经验表达式效果较好^[1], 这一情况与徐光宪等在讨论络合作用与吸附作用的关系时^[8]发现的相类似。追本穷源、盖因 $b = 1$ 之故;如若推导得类似式(8)的公式而又 $b \leq 1$, 则这一“缺陷”也就不复存在了。但迄今未见文献上有此类研究的报道。本文中,下节推导得的公式(15)即既具公式(8)的形式,又满足 $b \leq 1$ 的要求,克服了这一难关。(ii)对微量元素体系的吸着规律,迄今尚无普遍的吸着方程式。我们虽曾从实践中找到了一个较为满意的方程式^[2], 但并未依据可靠的理论基础进行严格的推证。为克服上述“缺陷”,我们引入“分数型”分级平衡的新概念,获得了良好的结果。

(二) “分数型”分级平衡新概念的引入

我们在研究海水中微量元素在水合氧化物上吸着行为和规律时^[2]，发现目前主要的两类理论公式：1. 吸着理论¹⁾的 Freundlich 表达式和 Langmuir 表达式^[3]；2. 无机离子交换分级平衡理论表达式^[1]，对一些体系的实验数据进行处理，结果均不甚满意。但用兼具 Freundlich 和 Langmuir 两表达式特征 Sips 表达式处理，则可得到满意的结果。这些体系主要是：若用 Freundlich 公式描述时，为 b 值小的体系。这时因 $1 \gg a(M)^b$ 的条件不能满足，故若用 Freundlich 表达式勉强表达时，作得的 $\log \frac{x}{m} - \log(M)$ 图往往不能得到好的直线关系，在 (M) 较大时发生偏差^[2]。对这些体系，又因 $b = 1$ 的条件显然不满足，故 Langmuir 表达式的失败是理所当然的。此外，前面已经指出， b 值较小的体系用无机离子交换分级平衡理论来描述亦不满意，这是因为文献[1]中 RA_n 中的 n 规定为 $n = 0, 1, 2, \dots, N$ 等等整数，并不包括 $n < 1$ ，也就不能解释 $n < 1$ 的情况。但当 b 值较小时， $R-A$ 结合较弱，再加上元素为微量时，结果 R 不一定能平均地摊上与一个以上的微量元素 A 相结合，故 $n < 1$ 的状况是完全可能发生的。因此，海水中无机离子交换分级平衡理论的“缺陷”并非是该理论的本质所致；只要把文献[1]的“整数型”分级平衡理论推广到包括“分数型”分级平衡理论，即可推导得兼具 Freundlich 表达式，Langmuir 表达式和分级平衡理论表达式三者特征的普遍的吸着方程式。把分级平衡分成“整数型”和“分数型”两类，即打破了络合物化学中的分级平衡理论和无机离子交换的分级平衡理论中的经典假设—— $RA_n, n = 0, 1, 2, \dots, N$ 等整数，而提出 n 可以是分数即 $n < 1$ 的新概念，这在化学上引入了新的分级平衡概念和物理模型，在海洋学上代表了微量元素海洋化学的特征的。

从“分数型”分级平衡理论出发，探求海水中微量元素液-固分配平衡的新理论和推导出能符合实验结果的海水中微量元素的普遍的吸着方程式，这是以下各节要讨论的内容，也是本文的主题。

二、海水中微量元素普遍的吸着方程式的理论推导

我们以无机离子交换分级平衡理论^[1]为基础进行推证，即假设：1. 文献[1]中分级平衡理论的四个要点、基本函数和关系方程式，对本文讨论的各个体系仍然是正确的；2. 把 RA_n 中规定的 $n = 0, 1, 2, \dots, N$ 推广到 $RA_{n'}$ （为了不跟文献[1]中的符号混淆，文中以后用 n' 替代 n ）， $0 \leq n' < 1$ ，即 $n' \equiv \frac{n}{p} = \frac{1}{p}, \frac{2}{p}, \dots, \frac{N}{p}$ ($p \geq N$)。这一假定的物理意义或物理模型是：如果生成的交换产物 $RA_{n'}$ ，当 $R-A$ 结合较弱，且元素 A 为海水中微量元素时， R 只能平均地摊上与 $n' = \frac{n}{p}$ ($p \geq n$) 个 A ，即不到 1 个 A 的分级结合。即：

1) 以往文献中多称“吸附理论”。

$$\left. \begin{aligned}
 R + \frac{1}{p} A &= R A_{1/p} & k_{1/p} &= \frac{(R A_{1/p})}{(R)(A)^{1/p}} \\
 R A_{1/p} + \frac{1}{p} A &= R A_{2/p} & k_{2/p} &= \frac{(R A_{2/p})}{(R A_{1/p})(A)^{1/p}} \\
 \dots\dots\dots & & \dots\dots\dots & \\
 R A_{(n-1)/p} + \frac{1}{p} A &= R A_{n/p} & k_{n/p} &= \frac{(R A_{n/p})}{(R A_{(n-1)/p})(A)^{1/p}}
 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

和

$$R + \frac{n}{p} A = R A_{n/p} \quad K_{n/p} = \frac{(R A_{n/p})}{(R)(A)^{n/p}} \quad (10)$$

据上, Bjerrum 的统计效应^[18,20] 仍可适用,故文献[1]中的公式(6')和(12)相应变成:

$$K_{n/p} = \prod_{n'=1/p}^{N/p} k_{n'/p} \quad (11)$$

和

$$k_{n/p} = \frac{N - \frac{n}{p} + 1}{\frac{n}{p} N} k_{1/p} = \frac{N - n + 1}{n N} k_{1/p} \quad (12)$$

把式(11)和(12)代入下式^[1]:

$$\begin{aligned}
 Y &= \sum_{n'=0}^{N/p} K_{n'/p} (A)^{n'/p} = \sum_{n'=0}^{N/p} \frac{N(N-1)\cdots(N-n'+1)}{n'!} \left[\frac{k_{1/p}(A)^{1/p}}{N} \right]^{n'} \\
 &= \left[1 + \frac{k_{1/p}(A)^{1/p}}{N} \right]^N \quad (13)
 \end{aligned}$$

或

$$\left. \begin{aligned}
 \sqrt[N]{Y} &= 1 + a(A)^b \\
 a &= \frac{k_{1/p}}{N} \\
 b &= \frac{1}{p}
 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

根据文献[1]中公式(14)可得:

$$\begin{aligned}
 \bar{n} &= \frac{d \ln Y}{d \ln(A)} = \frac{d \ln Y}{d(A)} \cdot \frac{1}{\frac{d \ln(A)}{d(A)}} = \frac{d \ln[1 + a(A)^b]^N}{d(A)} \cdot \frac{1}{\frac{1}{(A)}} \\
 &= \frac{(A) d [N \ln(1 + a(A)^b)]}{d(A)} = (A) N \frac{1}{1 + a(A)^b} \cdot a b (A)^{b-1} \\
 &= \frac{N b a (A)^b}{1 + a(A)^b} = \frac{N' a (A)^b}{1 + a(A)^b} \quad (15)
 \end{aligned}$$

式中 $N' = Nb$ 。式(15)即是我们推得的海水中微量元素的一般吸着等温方程式。由此式可见:

(1) 如 $b = 1$, 式(15)与 Langmuir 表达式类同, 亦即是文献[1]中推导得出的公式(35)。

(2) 将式(13)取自然对数, 得:

$$\begin{aligned} \ln Y &= N \ln \left[1 + \frac{k_1(A)^{1/p}}{N} \right] = k_1(A)^b - \frac{k_1^2(A)^{2b}}{2N} + \frac{k_1^3(A)^{3b}}{3N^2} - \dots \\ &= k_1(A)^b \left[1 - \frac{1}{2}f + \frac{1}{3}f^2 - \frac{1}{4}f^3 + \dots \right] \end{aligned} \quad (16)$$

式中

$$f = \frac{k_1(A)^b}{N} \quad (16')$$

显然, 当 $f < 1$ 或 $(A) < \frac{N}{k_1}$ 时, 级数是收敛的。对海水中微量元素来说, 则 (A) 很小和 k_1 不大时得:

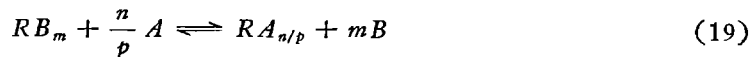
$$\ln Y = k_1(A)^b \quad (17)$$

故由文献[1]中式(14)得:

$$\bar{n} = \frac{d \ln Y}{d \ln(A)} = a'(A)^b \quad (18)$$

式中 $a' = kb$, 此即是 Freundlich 表达式, 可见它只是式(15)的一种特例。在资料[1]和徐光宪等的类似报告^[8]中, 均规定 $b = 1$ 。而由上述推导可见式(18)则不必作这种规定, 从而在理论上有了新的提高。

(3) 据文献[1], 离子交换平衡的普遍表达式应是:



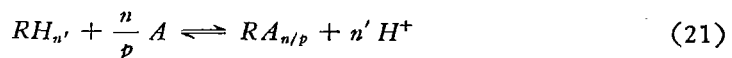
当 $p = 1$ 时, 即为文献[1]讨论的情况; $p \neq 1$, 而 $p \geq n$ ($n = 0, 1, 2, \dots, N$) 时, 无机离子交换的计算公式即为式(15)。故本文推广了文献[1]的分级平衡理论。

(4) 从吸附理论的观点来考虑, Sips 公式^[21]:

$$\theta = \frac{Ap^b}{1 + Ap^b} \quad (20)$$

兼具 Freundlich 公式和 Langmuir 公式特征的更为普遍形式的公式。Sips 公式与我们推证得的式(15)完全类同, 说明无机离子交换分级平衡理论不仅与 Freundlich 公式和 Langmuir 公式存在着定量关系, 而且也与 Sips 公式存在着定量关系。

上述一般等温吸着式推证的基础如式(19)所示是假定 $(RA_{n'}, 0 \leq n' < 1)$ 。故需更深入地讨论这一假定的实验根据。为易于阐明, 在此以阳离子交换和 $m = n'$ 的简单情况为例讨论之。这时:



其中 n' 又等于 $\frac{n}{p}$, 即 $n' \leq 1$ 。这在海水中微量元素的无机离子交换平衡的研究中是不乏其例的。例如加藤俊作等^[22]的“铀(VI)-铝-活性炭复合离子交换剂体系”, 得 $n' = 0.4$ 。我们也可由资料[12]图4的离子交换 pH 范围约为 10 和计算公式^[1]:

$$\text{pH}_{\text{阳离子交换范围}} = -\log \sqrt[n']{K(RH_{n'})} \mp \frac{2}{n'} \quad (22)$$

亦可得 $n' = 0.4$, 与加藤俊作等一致。

又如 O'Connor 和 Kester^[19] 的“铜-伊利石体系”和“钴-伊利石体系”, 即:



由该文图 2 和图 4 可见, $\text{pH}_{\text{阳离子交换范围}} > 4$, 故虽该文认为 $n' \cong 1$, 但实质上应是 $n' < 1$ 的体系。此外, 下节具体处理的几个体系显然亦是这一假定的很好实验依据。我们认为, 本文引入的这一新假设, 在某种意义上是代表了微量元素海洋化学的特征的。

为了使文献[1]和本文的符号与其他文献上一般使用的相一致, 我们把式(15)中的 \bar{n} 和 (A) 分别用 e 和 (M) 来代替, 则:

$$e = \frac{N' a (M)^b}{1 + a (M)^b} \quad (24)$$

式中 $e = \frac{x}{m}$ 为单位离子交换剂(或吸着理论中的吸着剂, 下同)上离子交换(或吸着理论中的吸着, 下同)的微量元素的量; (M) 为海水中微量成分的平衡浓度; N' 为最大离子交换量(或吸着理论中的最大吸着量); a 和 b 为两常数。

三、方程式(24)中 N', a 和 b 的求法

方程式(24)中常数 N', a 和 b 的求法, 可仿照黎乐民和徐光宪在研究溶液中络合物平衡理论时使用的曲线符合法^[8(iii), 2]。即令 $a(M)^b = x^b$, $\theta = \frac{e}{N'}$, 则式(24)变成:

$$\theta = \frac{x^b}{1 + x^b} \quad (25)$$

以 b 为参数 ($b = 0.2, 0.4, \dots, 1.4$ 等) 按式(25)求出不同的 x 值时的 θ 值, θ 与 x 的函数关系之部分数据如表 2 所示。据此, 在半透明对数-对数坐标纸上绘出的以 b 为参数的 $\theta = f(x)$ 的部分标准曲线图如图 3 所示。另一方面, 根据实验数据 $e = \frac{x}{m}$, 在与标准曲线有相同比例的对数-对数坐标纸上作 $e = f(M)$ 的实验曲线。把半透明的标准曲线图置叠在实验曲线上, 坐标轴互相平行, 移动标准曲线的坐标原点 ($\theta = x = 1$, $\log \theta = \log x = 0$), 使某一条参数为 b_1 的标准曲线与实验曲线重合, 则得与实验曲线相应的式(24)的 $b = b_1$, 或根据实验曲线, 在选择出的参数为 b_2 和 b_3 的标准曲线之间的位置而求得 $b = b_1$ 。然而由标准曲线的原点在实验曲线图上的坐标值 e_1 及 (M_1) , 用下式求得 N' 和 a :

$$\left. \begin{aligned} x^{b_1} &= a (M_1)^{b_1} = 1 \\ \therefore a &= (M_1)^{-b_1} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

$$\left. \begin{aligned} \theta &= \frac{e}{N'} = 1 \\ \therefore N' &= e_1 \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

表 2 θ 与 x 的函数关系

x	$b = 0.2$			$b = 0.4$			$b = 0.6$			$b = 0.8$		
	x^b	$1 + x^b$	θ	x^b	$1 + x^b$	θ	x^b	$1 + x^b$	θ	x^b	$1 + x^b$	θ
	10^{-2}	0.39811	1.39811	0.28475	0.15849	1.15849	0.13680	0.06310	1.06310	0.05936	0.02512	1.02512
10^{-1}	0.63095	1.63095	0.38685	0.39811	1.39811	0.28475	0.25119	1.25119	0.20075	0.15849	1.15849	0.13681
1	1.0000	2.0000	0.50000	1.0000	2.0000	0.50000	1.0000	2.0000	0.50000	1.0000	2.0000	0.50000
10	1.5849	2.5849	0.61315	2.5119	3.5119	0.71525	3.9811	4.9811	0.79924	6.3096	7.3096	0.86318
10^2	2.5119	3.5119	0.71525	6.3095	7.3095	0.86320	15.849	16.849	0.94065	39.811	40.811	0.97548
10^3	3.9811	4.9811	0.79921	15.849	16.849	0.94065	63.096	64.096	0.98440	251.19	252.19	0.99605

x	$b = 1.0$			$b = 1.2$			$b = 1.4$			备 注
	x^b	$1 + x^b$	θ	x^b	$1 + x^b$	θ	x^b	$1 + x^b$	θ	
	10^{-2}	0.01000	1.01000	0.009016	0.003981	1.003981	0.003965	0.001585	1.001585	
10^{-1}	0.10000	1.10000	0.09091	0.06310	1.06310	0.05935	0.03981	1.03981	0.03929	
1	1.0000	2.0000	0.50000	1.0000	2.0000	0.50000	1.0000	2.0000	0.50000	
10	10.000	11.000	0.90910	15.849	16.849	0.94064	25.119	26.119	0.96540	
10^2	100.00	101.00	0.99010	251.19	252.19	0.99603	630.95	631.95	0.99842	
10^3	1000.0	1001.0	0.99900	3981.1	3982.1	0.99975	15849	15850	0.99992	

当 $b = 1$ 时, 式(24)就是 Langmuir 公式, 所以符合 Langmuir 公式的体系, 显然也可以按这一方法求出两常数来。下面具体对海水体系(或加浓海水、或与海水类同, 或与海水有关的体系)选择三类较典型的情况为例说明如何求 N' , a 和 b 的。

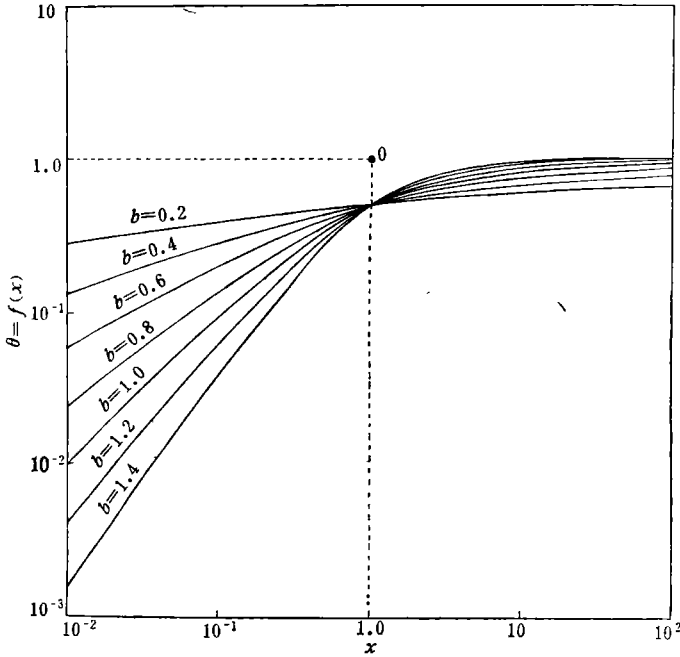


图 3 标准曲线

(一) 微量元素-水合氧化铁体系

1. 钨-水合氧化铁体系^[10]: 结果如图 4 所示。图中的点是按文献 [5] 的实验数据而作, 并进而画出 ϵ 对 (M) 的关系图。图 4 中两曲线, 其中(1)与 $b = 0.8$ 的标准曲线符合最好, O 是标准曲线图上的原点, 在实验曲线图 2 上的座标为 $\epsilon_1 = 3.2 \times 10^2 (\mu\text{g}/\text{mg})$, $(M_1) = 5.0 \times 10 (\mu\text{g}/50 \text{ ml})$, 所以据式(26)和(27)得:

$$\begin{aligned}
 b &= 0.8 \\
 N' &= 3.2 \times 10^2 (\mu\text{g}/\text{mg}) \\
 a &= (M_1)^{-b} = (20 \times 5.0 \times 10^{-5})^{-0.8} = 251 (\text{g}/\text{l})^{-1} \\
 \epsilon &= \frac{3.2 \times 10^2 \times 251 (M_1)^{0.80}}{1 + 251 (M_1)^{0.80}} (\mu\text{g}/\text{mg})
 \end{aligned}$$

文献[10]用 Freundlich 公式 $\frac{x}{m} = a(C)^{1/1.21}$ 表达, 可见两者 b 值相近。并由上述计算可见, 必须注意 a 值和 (M) 的单位有关。

其中曲线(2), 在 b 值为 0.80 和 1.00 两曲线之间, 故 $b_1 = 0.90$, 原点座标 $\epsilon'_1 = 4.6 \times 10^2 (\mu\text{g}/\text{mg})$, $(M_1) = 6.2 \times 10^2 (\mu\text{g}/50\text{ml})$, 故得:

$$b = 0.90$$

$$N' = 4.6 \times 10^2 (\mu\text{g}/\text{mg})$$

$$a = (M_1)^{-b_1} = (20 \times 6.2 \times 10^{-4})^{-0.90} = 52 (\text{g}/\text{l})^{-1}$$

$$\epsilon = \frac{4.6 \times 10^2 \times 52.0 (M_1)^{0.90}}{1 + 52.0 (M_1)^{0.90}}$$

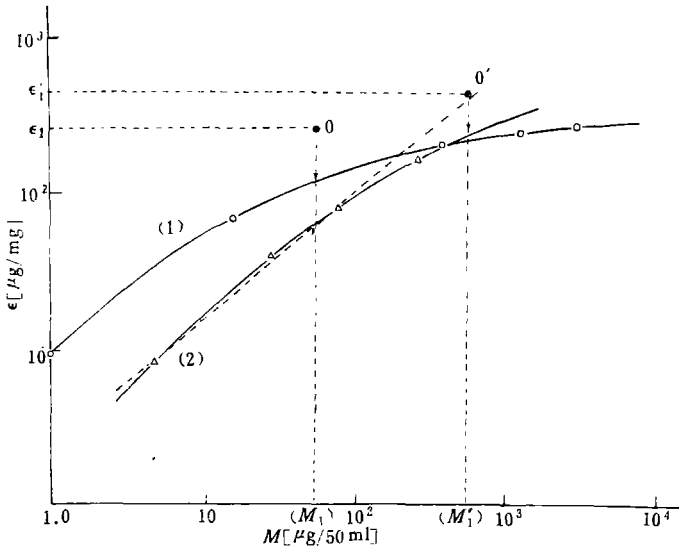


图 4 “钨-水合氧化铁体系”

(1) 2.34% NaCl Solution (2) sea water.

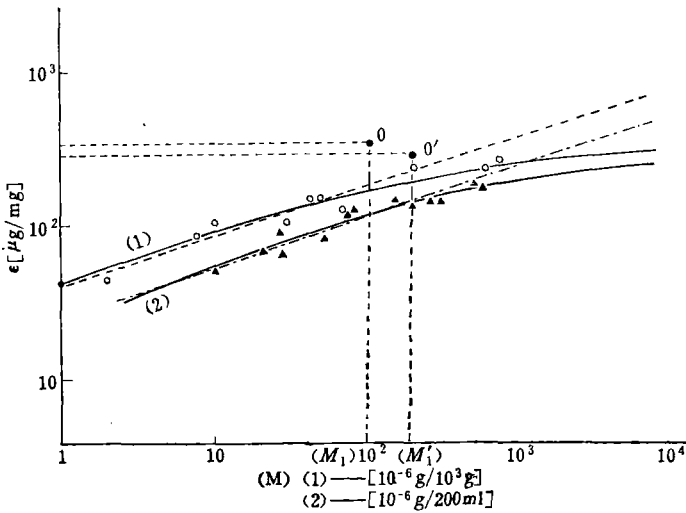


图 5 “钒-水合氧化铁体系”

以下各例计算方法相同,不再赘述。

2. 钒-水合氧化铁体系^[9,16]: 如图 5 所示,用上述方法计算结果见表 3。

3. 钼-水合氧化铁体系^[11]: 如图 6 之(1)所示,计算结果见表 3。

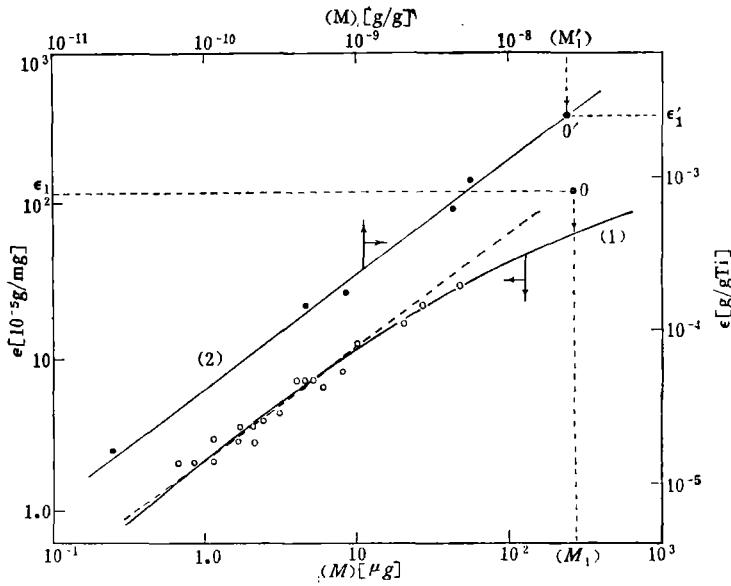


图 6 (1) 铝-水合氧化铁体系; (2) 钛-水合氧化铁体系

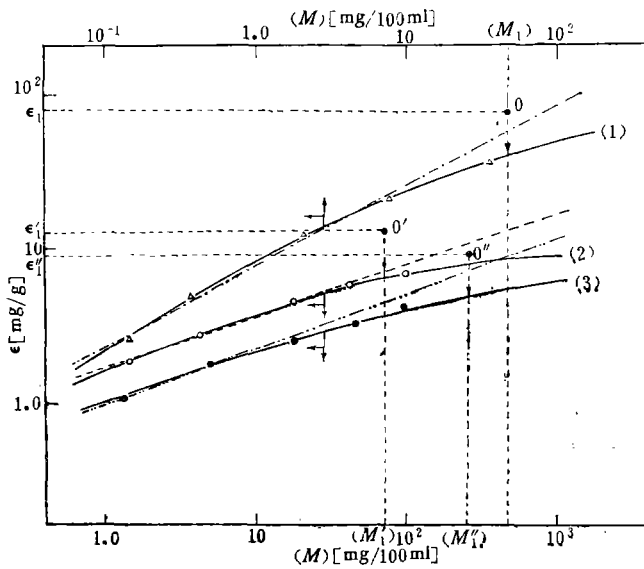


图 7 硼-水合氧化镁体系

(二) 微量元素-水合氧化镁体系

1. 硼-水合氧化镁体系^[17]: 如图 7 所示, 计算结果见表 3。
2. 硼酸-水合氧化镁体系^[13]: 如图 8 所示, 计算结果见表 3。

表3 海水中(或与之有关的)一些微量元素在水合金属氧化物上的无机离子交换(或吸着)方程式及其中的常数 a 、 b 和 N' 值

研 究 体 系	本文结果(用公式(2)表达的) a 、 b 、 N' 值	文献结果(用 Freundlich 公式表达的) a 、 b 值	参考文献
水合氧化 铁体系	对 2.34% NaCl 溶液: $e = \frac{3.2 \times 10^2 \times 251 (M)^{0.3}}{1 + 251 (M)^{0.3}}$	$e = \frac{x}{m} = a (M)^{1/2.1}$ [注: 无 N' , a 值]	[10]
	对海水: $e = \frac{4.6 \times 10^2 \times 52.0 (M)^{0.9}}{1 + 52.0 (M)^{0.9}}$	没列出公式	[10]
水合氧化 钛体系	对 (1): $e = \frac{3.30 \times 10^2 \times 47.9 (M)^{0.42}}{1 + 47.9 (M)^{0.42}}$	$e = a (M)^{1/2.7}$ [无 N' , a 值]	[16]
	对 (2): $e = \frac{3.00 \times 10^2 \times 27.6 (M)^{0.48}}{1 + 27.6 (M)^{0.48}}$	$e = 31 (M)^{1/2.3}$ [无 N' 值]	[9]
钛-水合氧化铁体系 [参考图6之(1)]	$e = \frac{1.30 \times 10^2 \times 307 (M)^{0.7}}{1 + 307 (M)^{0.7}}$	$e = a (M)^{1/1.48}$ [无 N' , a 值]	[11]
水合氧化 镁体系	对 (1): $e = \frac{78.0 \times 1.56 (M)^{0.57}}{1 + 1.56 (M)^{0.57}}$	$e = 9.17 (M)^{0.37}$	[17]
	对 (2): $e = \frac{13.0 \times 1.15 (M)^{0.42}}{1 + 1.15 (M)^{0.42}}$	$e = 1.82 (M)^{0.291}$ [若无 N' 值]	[17]
水合氧化 钛体系	对 (3): $e = \frac{8.80 \times 0.68 (M)^{0.40}}{1 + 0.68 (M)^{0.40}}$	$e = 1.05 (M)^{0.301}$	[17]
	对 (1): $e = \frac{1.70 \times 10^2 \times 0.65 (M)^{0.55}}{1 + 0.65 (M)^{0.55}}$	没列出公式, 亦无 a , b , N' 值	[13]
硼酸-水合氧化钛体系 (参考图8)	对 (2): $e = \frac{1.20 \times 10^2 \times 0.63 (M)^{0.50}}{1 + 0.63 (M)^{0.50}}$		[13]
水合氧化 钛体系	$e = \frac{1240 \times 10^{-6} \times 2 \times 10^5 (M)^{0.70}}{1 + 2 \times 10^5 (M)^{0.70}}$ (g/g)	$e = 2.0 \times 10^5 (M)^{0.7}; N' \approx 1000 \times 10^{-6} (g)$	[15]

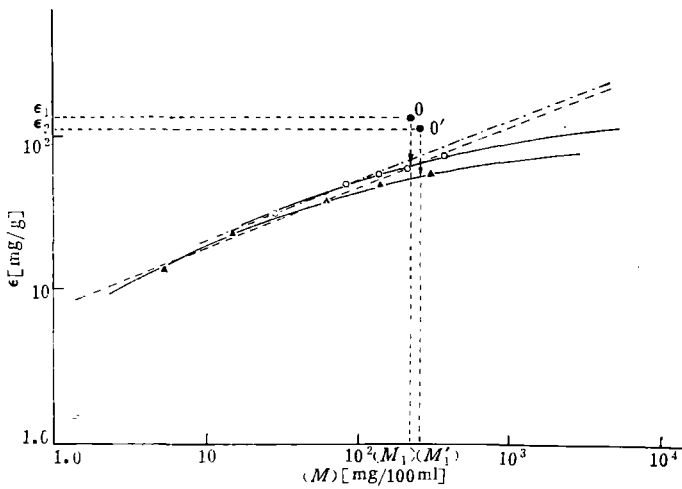


图 8 硼酸-水合氧化锰体系

(三) 铀-水合氧化钛体系^[15]

如图 6 之(2)所示。因在 (M) 很小的情况下, $\log \epsilon - \log (M)$ 呈直线关系,故不能确定全部常数 N' , a 和 b 。但由标准曲线图可知,在直线条件下实验曲线的 $b = 0.7$ 。如选用文献[15]的 $a = 2 \times 10^5$, 则得:

$$a = 2 \times 10^5 = (M_1)^{-0.70}$$

故

$$(M_1) = 2.66 \times 10^{-8}$$

已知 (M_1) 值后,由图 6 之(2)原点座标 O' 可得最大吸着量:

$$N = \epsilon'_1 = 1240 (\mu\text{g/g})$$

这一结果与文献[15]相一致。

四、结果讨论

我们从上述两节和表 3 的计算结果,以及总结了能查到的文献上发表的微量元素——水合氧化物体系资料,可以看出:

1. 关于普遍方程式 (15) 或 (24) 中的常数 a 和 b , 其中 a 由式(14)规定为 $a = \frac{k_{1/p}}{N}$ 。根据分级平衡理论即文献[1]中公式(30), $k_{1/p}$ 与离子交换过程中的 ΔH_n 和 ΔS_n 有关,且与络合物体系相似,在此两者中应以前者为主^[6]。另一方面,根据吸附理论 a 与吸附热有关^[7]:

$$a = \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}(kT)^{3/2}} \times \frac{f_a(T)}{f_g(T)} e^{\epsilon/kT} \quad (28)$$

(式中 ϵ 为吸附热,其他符号意义见文献[7]),可见两者相当。这与文献[1]中讨论的离子交换分级平衡理论与吸附理论的关系完全一致。而 $b = \frac{1}{p}$ 且由表 3 可见一般地 $p \gg n$

(或 $p \ll 1$)，这是 $R-M$ 结合较弱和 $(R) \gg (M)$ (因属海水中痕量元素)所致。

2. 用同样的实验数据，按式(15)或(24)表达能在整个实验浓度范围内理论曲线与实验点互相吻合；但 Freundlich 公式则不能。这一点用式(17)可以很好解释：因这些微量元素在海水条件下虽然 (M) 值很小，但 a 值较大，而 b 值又较小，故 $1 \gg a(M)^b$ 条件则常常不能满足，特别是在 (M) 较大时，偏差就更大了。这就是图 4—8 中，在 (M) 较大时实验点偏离 Freundlich 直线(图中虚直线)的原因。

3. 由同样的实验数据，用本文方法可直接自作图法获得式(15)或(24)的全部常数 N' ， a 和 b 。但用 Freundlich 公式或 Langmuir 公式，自作图法或只得 a 和 b ，或只得 N 和 a ，或更少。特别是这后两种方法求常数时皆用图解外推法，因实验的 (M) 较小，浓度范围也小，外推范围往往比实验范围大若干倍。不同作者作图时，所作直线只要稍有不同，结果就会有数量级之差。例如文献 [15] 的铀-水合氧化钛体系就有这种情况。但本文提出的方法却没有这种严重缺点。

4. 由表 3 可见，本文所得 a 值比文献上由 Freundlich 公式所得的 a 值，两者基本相近，但又都要小些。这决非以统计性为特点的“误差论”所能说明的，而是因为 Freundlich 公式的直线在 (M) 较大时往往比实验数据要偏高，从这个向上偏高的方向上进行图解外推，结果当然偏高。显然，这是不准确的。

5. 由表 3 可见，本文所得 b 值与文献结果基本一致。因 b 值一般较小，故文献上很少用 Langmuir 公式表达，这由式(24)分析是当然的结果。

6. 像文献 [15] 所给的实验数值，浓度 (M) 的范围不大，故 $\log e$ 与 $\log(M)$ 呈直线关系。用本文建议的方法，结合文献 [15] 的 a 值而计算得的最大离子交换量 N' 的值，与文献 [15] 基本上一致，考虑到图解外推法的误差，两者结果是比较满意的。实际上，只要 (M) 的范围足够大(例如文献 [15] 中只有 5 个实验点，在浓度大的方向上再补几个点即足够了)，由标准曲线图借曲线符合法求得 N' ， a 和 b 是更为简便和可靠。又如上所述，文献 [8] 的 a 值实际上是偏大的，由公式 (24) 可见实际上该体系的 N' 值似应更大些。表 3 所列结果与上述分析一致。

7. 本文在无机离子交换分级平衡理论基础上，引入假设： $0 \leq n' < 1$ 的新概念，从而推得一般的等温吸着方程式，理论与实验结果很好吻合，证明本文提出的新概念是符合实践的。反过来也说明，对海水中微量元素，虽因“微量”而不可能形成 $RA_n (n > 1)$ 的产物[但在加浓海水条件下则可，例如对“铀(VI)-水合氧化钛体系”，则我们已求得 RA_n ， $n = 1, 2$ ； $K_1 = 1.0 \times 10^3$ (g/g) 和 $K_2 = 4.5 \times 10^{10}$ (g/g)，确证分级平衡存在。然而，此处系指在天然海水条件下]，但因有 $RA_{n'}$ ， $n' = \frac{n}{p} = \frac{1}{p}, \frac{2}{p}, \dots, \frac{N}{p}$ ，($p \geq N$) 亦证实无机离子交换分级平衡理论是正确的。只要对海水中某一痕量元素的测定足够灵敏，可达比海水本底浓度还要低 1—2 个数量级，则即可进行定量计算而求出相应的 $k_{n/p}$ 。

参 考 文 献

- [1] 张正斌、刘莲生，1974。海水中无机离子交换的分级平衡理论研究。中国科学 3：270—282。
- [2] 张正斌、刘莲生，1974。海水中微量元素在水合金属氧化物上的吸着。科学通报 19(11)：514—520。
- [3] 张正斌、刘莲生，1977。海洋中的若干化学问题。科学通报 22(4—5)：179—181。

- [4] (i) 张正斌、刘莲生, 1976。海水中无机离子交换反应的 $\Phi\left(\frac{x}{I}, x\right)$ 规律及其应用 I。海水中无机离子交换的 $\Phi\left(\frac{x}{I}, x\right)$ 规律。科学通报 21(5): 231—236。
- (ii) 张正斌, 1976。海水中无机离子交换反应的 $\Phi\left(\frac{x}{I}, x\right)$ 规律及其应用 II。 $\Phi\left(\frac{x}{I}, x\right)$ 规律对 KCl 溶液-各种无机离子交换剂体系的应用。科学通报 21(7): 334—336。
- (iii) 张正斌、刘莲生, 1976。海水中无机离子交换反应的 $\Phi\left(\frac{x}{I}, x\right)$ 规律及其应用 III。 $\Phi\left(\frac{x}{I}, x\right)$ 规律在元素海洋地球化学上的应用。科学通报 21(12): 531—535。
- [5] 张正斌、刘莲生, 1964。Polarographic Study of Thallous-Thiosulphate Complexes. *Scientia Sinica* 13(8): 1334—1338。
- [6] 张正斌, 1974。溶液中络合物逐级稳定常数与配位数之间的 S 型关系和直线关系。科学通报 19(2): 76—80。
- [7] 张朝炎、顾惕人, 1973。自溶液中的吸附 III, 糖炭自水和四氯化碳溶液中吸附脂肪酸。科学通报 18(5): 223—228。
- [8] (i) 徐光宪, 1961。溶液中络合物的平衡理论。化学学报 27(2): 93—96。
- (ii) 黎乐民、白明璋、徐光宪, 1963。络合物平衡的吸附理论。科学通报 14(1): 55—56。
- (iii) 黎乐民、徐光宪, 1966。溶液中络合物的平衡理论 IV, 用 Sips 吸附等温线公式表示络合物平衡。科学通报 17(1): 20—22。
- [9] 石橋雅義、藤永太一郎、桑本融、沢本博道, 1964。バナジウム(IV)の水酸化鉄(III)沈殿による共沈。日本化学杂志 85(11): 763—766。
- [10] 石橋雅義、藤永太一郎、桑本融、小山睦夫、杉林进治, 1960。海洋に関する化学的研究(第81报)タンゲステンの水酸化第二鉄沈殿に対する共沈殿について。日本化学杂志 81(3): 392—395。
- [11] 石橋雅義、藤永太一郎、桑本融, 1958。海洋に関する化学的研究(第77报)モリブデンの水酸化第二鉄に対する共沈について。日本化学杂志 79(11): 1496—1499。
- [12] 加藤俊作、管坡和彦、藤井绫子、高木憲夫、宮井良孝, 1976。アルミニウム-活性炭系複合吸着剤にするウラン吸着。日本海水学会志 30(165): 118—123。
- [13] 永井彰一郎、河村文一、並木博, 1960。水酸化マグネシウムへの不ウ酸の吸着。日本盐学会志 14(5): 234—238。
- [14] 尾方昇, 1965。海水中的微量成份の利用に関する研究(第4报)、凝集処理法にする海水微量成份の採取における pH の影响について。日本海水学会志 19(3): 158—163。
- [15] 尾方昇, 1971。海水中的ウラン採取に関する基礎研究。日本海水学会志 24(5): 197—212。
- [16] 桑本融, 1960。海洋に関する化学的研究(第84报)バナジウム(V)の水酸化第二鉄沈殿による共同沈殿。日本化学杂志 81(11): 1669—1673。
- [17] 綾井政雄、池田順枝, 1961。海水、かん水およびがり中木ウ素に関する研究(第2报)水酸化マグネシウムに対する木ウ素の吸着についての検討。日本盐学会志 15(1): 17—22。
- [18] Bjerrum, J., 1941. Metal Ammine Formation in Aqueous Solution. P. Haase and Son., Copenhagen, 298 pp.
- [19] O'Connor, T. P. and D. R. Kester, 1975. Adsorption of copper and cobalt from fresh and marine systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39(11): 1531—1543.
- [20] Sen, B., 1962. Computation Techniques of Bjerrum's method of Determination of successive formation constants. *Anal. Chim. Acta* 27(6): 515—527.
- [21] Sips, R., 1948. On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* 16: 490—494.

**A STUDY OF THE THEORY OF THE LIQUID-SOLID
DISTRIBUTION OF ELEMENTS IN SEA WATER
—THE THEORY OF DISTRIBUTION EQUILIBRIUM OF
MINOR ELEMENTS ON HYDROUS
OXIDES IN SEA WATER**

Zhang Zhengbin (Chang Chen-ping) and Liu Liansheng (Liu Lien-sen)

(Department of Oceanological Chemistry, Shandong College of Oceanology)

ABSTRACT

This article made a study of the theory of distribution equilibrium of minor elements on hydrous metal oxide in sea water, as well as of their calculating equations. As a result we found that: (1) When using Freundlich's formula in expressing the value of b in smaller systems, at present there is still no good calculating equation for expressing the law of their liquid-solid distribution. On the basis of the theory of step-wise equilibrium of inorganic ion exchange, we extended the condition of positive integer $n = 0, 1, 2, \dots, N$ etc. in our previous article^[1] to $0 \leq n < 1$, thus obtaining calculating equation (15). The result is satisfactory, as testified by calculations using experimental data. Consequently, this article is the continuation and development of our previous article; (2) Quantitative relationship also exists between the theory of step-wise equilibrium and Sips' adsorption equation. Sips' equation and equation (15) are entirely similar in form; (3) The experimental data of several systems have been calculated by means of equation (15) and curve fitting method. The result is that theory and experiment well coincide within the whole range of concentration. Finally, availing ourselves of the theory established in this article, we discussed the reasons for the deviations occurring in literatures regarding these systems.

The theory established in this article is also applicable to the general aqueous solution systems similar to those discussed in this article.