

海水中微量元素与固体粒子液-固界面 离子/配位子交换的研究

XII. 混合交换剂体系加和性研究*

张正斌 刘莲生 孟晓光

(青岛海洋大学)

提要 为探讨金属离子在混合交换剂上的交换特性是否从个别交换剂的交换特性预示和对哪些体系交换加和性是成立的,本文对微量元素在各种不同的水合金属氧化物、粘土矿物和新鲜铁胶的二元混合物上的交换加和性作了研究。主要结果是:(1)交换率 $E(\%)$ 和混合交换剂组成的关系、交换率 $E(\%)$ 和 pH 的关系以及离子/配位子交换等温线三者的交换加和性规律及其定量方程式已经得到。(2)非加和规律的条件是(i)在无限稀溶液条件下或分级交换不发生时;(ii)假定两交换剂的混合不是“简单的理想混合”。

目前关于海水中微量元素与固体粒子液-固界面交换作用的热力学研究,绝大多数是单一交换剂体系,但天然水体系中的沉积物、悬浮物等都是由多种多样的粘土矿物、水合氧化物和有机物等所组成的复杂混合物。因此近年来,随着对单一交换剂体系研究的逐步深入和液-固界面作用各种理想模型不断发展,人们已开始重视对混合交换剂体系的研究并尝试建立混合交换剂体系的理论^[1]。

迄今为止,有关混合交换剂体系加和性研究的论文虽有数篇^[2,5-7,11],但它们的工作多半是零星的和经验性的,未就加和性作系统的研究,更未在加和性理论模式上定量探索,本文所得的成果将填补这一方面的空白。

一、混合交换剂体系的加和性模式

混合交换剂体系的加和性模式可在单一交换剂体系的基础上发展而成,即基本假设如下:

* 国家自然科学基金资助课题。

本文曾在1986年12月在杭州召开的“中日联合召开三热(化学热力学,量热化学,热分析)学术讨论会”上报告。

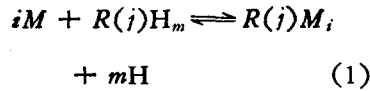
收稿日期:1987年5月25日。

1) Honeyman, B. D., J. O. Lickie, Cation and anion adsorption in multiple adsorbent systems I. The framework for testing the adsorption additivity, hypothesis——与作者私人通讯交流的资料。

1. 海水中金属与无机配位体和有机配位体发生的络合反应, 以及与单一交换剂发生的离子/配位子交换反应如文献[2], [11]中所描述的。然而, 在混合体系中, 交换剂有 $R(1)(OH)_i$, $R(2)(OH)_i$, $\dots R(j)(OH)_i$ ($j = 1, 2, \dots, J$) 组成混合交换剂体系。

2. $R(j)(OH)_i$ ($j = 1, 2, \dots, J; i = 1, 2, \dots, I$) 与溶液中离子/配位子交换图如图 1 所示, 图中 $L = Cl^-, OH^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}$ 等无机配位体, $A =$ 各种氨基酸和 HA, FA 等有机配位体。

3. 混合交换剂体系的 $E(\%)$ 与体系 pH 的普遍关系式的推导方法与文献[2]中的单离子交换体系类似, 于是得:



$$\mathcal{K}_{(j)i} = \frac{[R(j)M_i]a_H^m}{a_M^i[R(j)H_m]}, \quad \begin{matrix} i = 1, 2, \dots, I; \\ j = 1, 2, \dots, J. \end{matrix} \quad (2)$$

式中 $R(j)$ 实际上是图 1 中 $R(j)(OH)_i$ 中的 $R(j)O_i$, 不用后者表示以示简洁, 勿与他处之 R 混淆。最后得 $E(\%)$ 是文献[2]中公式 (1-199b) 的推广式:

$$E(\%) = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \frac{ca_M^{i-1}}{(a_H^m + K'_i)}}{S_i + \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \frac{ca_M^{i-1}}{(a_H^m + K'_i)}} + D_i \quad (3)$$

式中 S_i, K'_i 的意义与文献[6]的公式 (1-199b) 相同。

$$c = \mathcal{K}_{(j)i} T_{R(j)} \quad (4)$$

按 $E(\%)$ 与分配系数 D 的关系式得:

$$D = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \frac{ca_M^{i-1}}{(a_H^m + K'_i)}}{S_i} \quad (5)$$

4. 假设界面分级离子/配位子交换等温式^[11]亦可推广应用于混合交换剂体系, 故有:

$$\varepsilon_{\text{混合}} = \sum_i \varepsilon_i = \sum_{j=1}^J f_j \varepsilon_{j(\max)} \frac{\sum_{i=1}^I i \mathcal{K}_{(j)i} a_M^i}{1 + \sum_{i=1}^I \mathcal{K}_{(j)i} a_M^i} \quad (6)$$

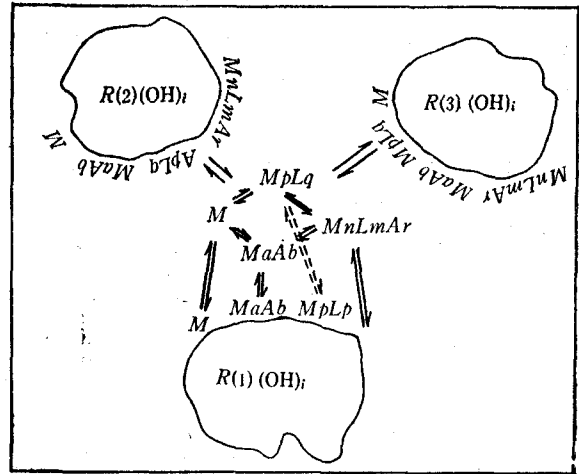


图 1 具有 $R(j)(OH)_i$, ($j = 1, 2, \dots, J$) 种混合交换剂体系的离子/配位子交换示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ion/coordination particle exchange for the $R(j)(OH)_i$, ($j = 1, 2, \dots, J$) mixture systems

式中 $e_{i(\max)}$ 是对 i 种交换剂的最大一级交换量。

二、实验部分

1. 试剂及仪器

试剂: 实验所用试剂是作者自己制备和纯化的。 $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-AlOOH}$, $\delta\text{-MnO}_2$ 制备方法分别参阅文献[11],[1],[8]。高岭石、伊利石和蒙脱石分别取自苏州阳山、浙江肖山和辽宁黑山, 纯化方法参阅文献[11]中有关论文。所得以上样品均经 x -射线分析, 差热分析, 红外光谱鉴定和电镜观测等证明无误, 并在整个实验过程中确保使用同一特性的试剂。海水取自青岛近海, 过滤使用, 比重 1.025, $S(\text{‰}) = 31.80$ 。其他试剂均为分析纯以上。

仪器: P-E 3030 型原子吸收分光光度计。pHS-2 型酸度计, 自制大型恒温振荡水浴, 万分之一光电天平。

2. 实验方法

(1) 交换百分率(%)—pH 实验: 在一系列带塞锥形瓶中, 先后加入 0.1000 g 按一定比例混合的二组份混合交换剂, 一定量海水和一定量 Zn(II) 达某一浓度。用稀盐酸或氢氧化钠溶液调各锥形瓶中溶液的 pH, 使 pH 值按一定间隔由低到高分布。在恒温水浴中($25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$)振荡 4 小时。然后进行过滤, 用 1:9 盐酸淋洗交换剂, 用原子吸收分光光度法测定测洗液中 Zn 量^[11]。同时测定滤液的 pH, 再用原子吸收分光光度法测 Zn。

(2) 液-固分配系数与交换剂混合比关系实验: 步骤大致同上, 不同点在于 0.1000 g 交换剂是由一系列不同重量混合比组成的混合交换剂。

(3) 等温线: 等温线的测定方法与文献[11]中记载的类似, 但 0.1000g 交换剂为按一定比例的二组份混合交换剂, 其他实验步骤同上。

三、加和性规律

1. Zn 交换率(%)—交换剂组成的关系

混合交换剂体系的交换率(%)—交换剂组成的关系一般通过分配系数 D 来讨论^[10]。由公式(5)在下述条件下: (1) 对海水中微量元素, 当交换量很小时则有: (a) $T_{R(i)} \simeq [R(i)H_m]$; (b) $i = 1$; (2) $m = 1$, (3) $K'_i \ll a_H^m$, 得:

$$D = \sum_{i=1}^J \mathcal{K}_{(i)} T_{R(i)} / S_i a_H \quad (7)$$

在恒定 pH 条件下, 并已知溶液相中诸络合物的稳定常数后, $\mathcal{K}_{(i)} / S_i a_H$ 亦为一常数 $\mathcal{K}'_{(i)}$ 。再设总交换量为 T_R 的体系中 i 种交换剂量的百分数 f_i 为:

$$f_i = \frac{T_{R(i)}}{T_R} \quad (8)$$

则得:

$$D = \sum_{i=1}^J \mathcal{K}'_{(i)} f_i T_R \quad (9)$$

由式(2)可知, 应有:

$$D = \sum_{j=1}^J f_j D_{(j)} \quad (10)$$

此即是 Palmer^[3] 所得的公式。对二组份体系：

$$D = D_1 + (D_2 - D_1)f_2 \quad (11)$$

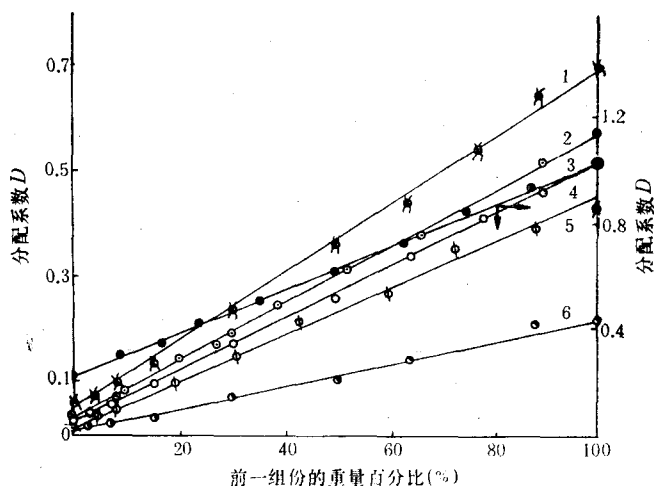


图 2 分配系数 D 与组分比的直线加和性

Fig. 2 Linear additivity of the distribution coefficient D and the weight fraction of the component

1. Zn 浓度 0.20 ppm, pH = 7.00 ± 0.03, am-FeOOH-蒙脱石; 2. Zn 浓度 0.20 ppm, pH = 6.81, γ -AlOOH-蒙脱石; 3. Zn 浓度 0.20 ppm, pH = 7.31, γ -MnO₂-高岭石; 4. Zn 浓度 0.70 ppm, pH = 6.85, am-FeOOH-蒙脱石; 5. Zn 浓度 0.20 ppm, pH = 6.82, am-FeOOH-伊利石; 6. Zn 浓度 0.10 ppm, pH = 7.00, am-FeOOH-蒙脱石。

式中 D 为二组份交换剂体系中金属的分配系数。图 2 是四个体系六种条件下的分配系数 D 与 f_2 的关系, 可见 D 与 f_2 间均呈较好的直线关系。

2. 混合交换剂交换率(%)与 pH 的关系

公式(3)在 $K'_1 \ll a_H^m$; $m = i = 1$, 即海水中微量元素条件下则简化成:

$$\begin{aligned} E(\%) &= \frac{c/a_H}{S_i + c/a_H} \\ &= \frac{\sum_{j=1}^J f_j \mathcal{K}_{(j)} T_{R(j)} / a_H}{S_i + \sum_{j=1}^J f_j \mathcal{K}_{(j)} T_{R(j)} / a_H} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\text{令} \quad \mathcal{K}_{\text{mix}} T_{R(\text{mix})} = \sum_{j=1}^J f_j \mathcal{K}_{(j)} T_{R(j)} \quad (13)$$

$$\text{则} \quad E(\%) = \frac{\mathcal{K}_{\text{mix}} T_{R(\text{mix})} / a_H}{S_i + \mathcal{K}_{\text{mix}} T_{R(\text{mix})} / a_H} \quad (14)$$

上式中分子分母皆除以 S_i , 并令 $\mathcal{K}_{\text{mix}} = \mathcal{K}_{\text{mix}} / S_i$, 则:

$$E(\%) = \frac{\mathcal{K}'_{\text{mix}} T_{R(\text{mix})} / a_{\text{H}}}{1 + \mathcal{K}'_{\text{mix}} T_{R(\text{mix})} / a_{\text{H}}} \quad (15)$$

令 $E(\%) = 50\%$ 时 pH 为 $\text{pH}_{1/2}$, 则上式亦为:

$$\text{pH}_{1/2} = -\log \mathcal{K}'_{\text{mix}} T_{R(\text{mix})} \quad (16)$$

故由实验曲线的 $\text{pH}_{1/2}$ 值即可求得 $\mathcal{K}'_{\text{mix}} T_{R(\text{mix})}$ 值。

著者对海水中 Zn(II) 在 $\text{am} \cdot \text{FeOOH}$, $\gamma\text{-AlOOH}$, $\delta\text{-MnO}_2$, 蒙脱石, 伊利石, 高岭石等组成的五个混合交换剂体系的交换率($\%$)- pH 关系进行了较系统的研究。图 3a 和图 3b 为其中之两例。图中之点为实测值, 曲线是按公式(15)计算而得。计算所需的 $\mathcal{K}_{(j),1} T_{R(j)}$ 值可由公式(15)在 $j = 1$ 时和图 3a、图 3b 中单一交换剂的实验数据而得, 结果见表 1。

表 1 若干体系的 $\mathcal{K}_{(j),1} T_{R(j)}$ 值

Tab. 1 The $\mathcal{K}_{(j),1} T_{R(j)}$ values of simple systems

交换剂	$\text{am} \cdot \text{FeOOH}$	$\gamma\text{-AlOOH}$	$\delta\text{-MnO}_2$	蒙脱石	高岭石	伊利石
$\mathcal{K}_{(j),1} T_{R(j)}$	6.2×10^{-7}	9.0×10^{-7}	2.9×10^{-4}	4.3×10^{-8}	1.3×10^{-8}	3.8×10^{-9}

应用公式(13)由即可求得 $\mathcal{K}'_{\text{mix}} T_{R(\text{mix})}$ 值, 称为 $\mathcal{K}'_{\text{mix}} T_{R(\text{mix})}$ (计算值)。另一方面, 直接由实验图(例图 3)之 $\text{pH}_{1/2}$ 值和公式(16)亦可得 $\mathcal{K}'_{\text{mix}} T_{R(\text{mix})}$ (实验值)。结果如表 2 所示。

表 2 一些混合交换剂体系的 $\mathcal{K}'_{\text{mix}} T_{R(\text{mix})}$ 值

Tab. 2 The $\mathcal{K}'_{\text{mix}} T_{R(\text{mix})}$ values of mixture systems

$\mathcal{K}'_{\text{mix}} T_{R(\text{mix})}$	混合交换剂体系				
	50% $\text{am} \cdot \text{FeOOH}$ 50% 蒙脱石	25% $\text{am} \cdot \text{FeOOH}$ 75% 蒙脱石	5% $\text{am} \cdot \text{FeOOH}$ 95% 蒙脱石	30% $\gamma\text{-AlOOH}$ 70% 蒙脱石	10% $\gamma\text{-AlOOH}$ 90% 蒙脱石
实验值	3.5×10^{-7}	1.9×10^{-7}	6.9×10^{-7}	2.8×10^{-7}	1.3×10^{-7}
计算值	3.3×10^{-7}	1.7×10^{-7}	6.3×10^{-7}	3.1×10^{-7}	1.3×10^{-7}

$\mathcal{K}'_{\text{mix}} T_{R(\text{mix})}$	混合交换剂体系				
	50% 蒙脱石 50% 高岭石	10% $\text{am} \cdot \text{FeOOH}$ 90% 伊利石	10% $\delta\text{-MnO}_2$ 90% 蒙脱石	5% $\delta\text{-MnO}_2$ 95% 蒙脱石	1% $\delta\text{-MnO}_2$ 99% 蒙脱石
实验值	3.1×10^{-8}	5.0×10^{-8}	1.4×10^{-5}	2.5×10^{-6}	1.0×10^{-7}
计算值	2.8×10^{-8}	6.4×10^{-8}	2.9×10^{-5}	1.4×10^{-5}	3.0×10^{-8}

可见除 $\delta\text{-MnO}_2$ -蒙脱石体系外(理由见下节), 计算值与实验值一致。证明在上述条件下混合交换剂体系的 $E(\%)$ 与 pH 关系遵循加和性规律。

3. 等温线的加和性

我们曾对海水中 Zn(II) 在蒙脱石-高岭石体系、 $\text{am} \cdot \text{FeOOH}$ -蒙脱石体系、 $\gamma\text{-AlOOH}$ -蒙脱石体系等混合交换剂体系的等温线作了较系统的研究, 图 4 是最后一体系之例。可见: (1)混合交换剂体系的等温线亦可用公式(6)的“分级离子/配位子交换等温线”表达, 图中的计算线与实验点较好一致。计算所需的 $\mathcal{K}_{(j),i}$ 可用文献[11]中三种方

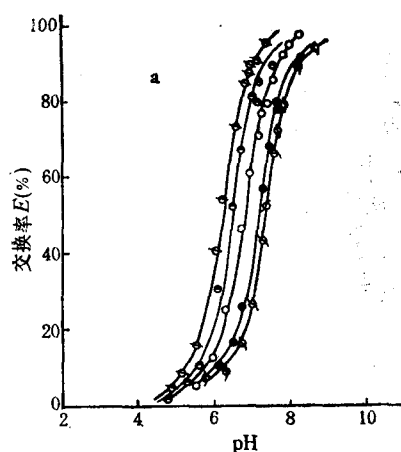


图 3a am-FeOOH-蒙脱石体系的 $E(\%)$ -pH 关系
Fig. 3a Percentage of ion exchange $E(\%)$ vs pH for am-FeOOH-montmorillonite system
□ am-FeOOH; ● 50% am-FeOOH, 50% 蒙脱石; ○ 25% am-FeOOH, 75% 蒙脱石; ● 5% am-FeOOH, 95% 蒙脱石; ◆ 蒙脱石。

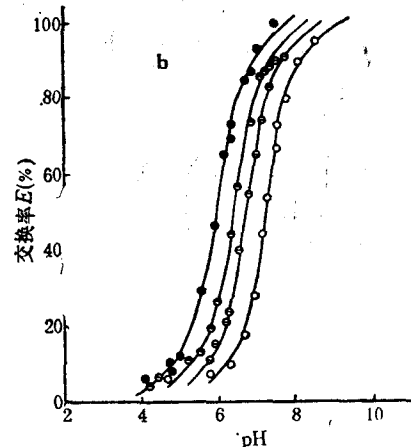


图 3b γ -AlOOH-蒙脱石体系的 $E(\%)$ -pH 关系
Fig. 3b Percentage of ion exchange $E(\%)$ vs pH for γ -AlOOH-montmorillonite system
● γ -AlOOH; ● 30% γ -AlOOH, 70% 蒙脱石; ⊖ 10% γ -AlOOH, 90% 蒙脱石; ○ 蒙脱石。

法作图求得;(2)如果只考虑低浓度部分,则 $i = 1$ 。又上述诸体系 $i = 1, 2$, 故式(6)简化成二组份混合交换剂体系的 Langmuir 式。由此求得混合交换剂的交换常数 $\mathcal{K}_{\text{mix}}$ 与单一交换剂的交换常数 $\mathcal{K}_{(j),1}$ 之间成立下述关系式:

$$\mathcal{K}_{\text{mix}} = \sum_{j=1}^J f_j \mathcal{K}_{(j),1} \quad (17)$$

与文献[3]结果一致。式中 f_j 是交换剂 (j) 的饱和交换量分数。图 4 结果和上述结论说明在上述实验条件下,混合交换剂体系的等温线具有加和性。

四、非加和性规律

迄今对非加和性的条件和规律的实验结果未见有文献报道。经过比较系统的实验测定发现在下述情况下是非加和性的。

1. Zn(II) 在 δ -MnO₂-蒙脱石混合交换剂上的交换率 $E(\%)$ -pH 关系如图 5 所示呈非直线加和性。主要结果如下:

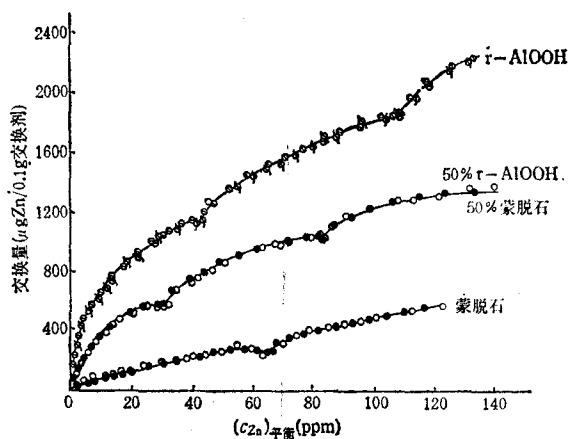


图 4 γ -AlOOH-蒙脱石体系等温线 ($\text{pH} = 6.80 \pm 0.05$)

Fig. 4 Isotherms of the γ -AlOOH-Montmorillonite system ($\text{pH} = 6.80 \pm 0.05$)

(1)图 5 中曲线 1,2,3 是按公式(12)和 $T_{R(i)} = [R_{(i)}H_m]$ 的条件下计算而得,与实验所得的曲线(1),(2),(3)不吻合,即在此实验条件下加和性公式不成立。因为加和性成立的条件是 $T_{R(i)} = [R_{(i)}H_m]$, 这只在被交换的离子/配位子量很小或 $T_{R(i)} \gg (M)$ 时才成立,这与假设只存在一级交换即 $i = 1$ 相当。当 $T_{R(i)} = [R_{(i)}H_m]$ 或 $T_{R(i)} \gg (M)$ 的条件不满足时,界面上发生分级或多级交换, $i = 1, 2, \dots$, 即 i 不只为 1。故计算结果与实验数据不吻合。

(2)分级或多数交换一般分成两类: (a) I 类分级或多级交换是发生在同一物质的性质不同的交换基团上。在上例实验条件下,图 5 中曲线(1),(2)分别与 (5% δ - MnO_2 + 95% 蒙脱石)、(10% δ - MnO_2 + 90% 蒙脱石)对应,又分别与 (0.0050g δ - MnO_2 /100ml 海水)、(0.0100g δ - MnO_2 /100ml 海水)的实验点重合,但与曲线 1,2 差异很大,此乃 I 类分级交换之故。在这种场合下,应用下述公式:

$$E(\%) = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J f_{ij} X_{(j)i} T_{R(i)} a_M^{i-1} / a_H^i}{S_i + \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J f_{ij} X_{(j)i} T_{R(i)} a_M^{i-1} / a_H^i} \quad (18)$$

计算的数据比公式(12)要低,是比较正确的。由式(18)可见,随 i 增加,计算结果与公式(12)相差愈大。加和性规律是指用公式(12)及相应图 5 中单一交换剂的曲线而言的,它不包括 I 类交换。

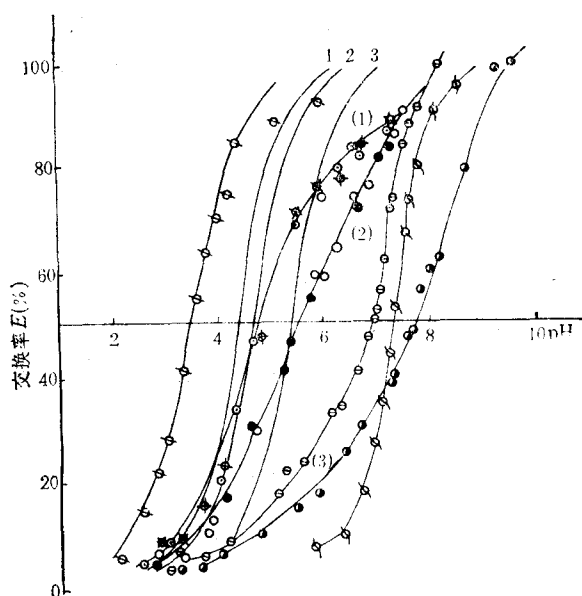


图 5 $Zn(II)$ 在 δ - MnO_2 -蒙脱石混合交换剂体系的交换率 $E(\%)$ -pH 关系的非加和性

Fig. 5 non-additivity of the percentage of ion exchange $E(\%)$ vs pH for $Zn(II)$ - δ - MnO_2 system
 $\circ$ δ - MnO_2 ; $\bullet$ 0.0010g δ - MnO_2 /100ml 海水; $\oplus$ 蒙脱石; $\circ$ 5% δ - MnO_2 , 95% 蒙脱石(2);
 $\ominus$ 1% δ - MnO_2 , $\bullet$ 0.0050g δ - MnO_2 /100ml 海水; 99% 蒙脱石; $\oplus$ 10% δ - MnO_2 , 90% 蒙脱石(3);
 $\oplus$ 0.0100g δ - MnO_2 /海水。

要发生 I 类交换, 只在 $\delta\text{-MnO}_2$ 与蒙脱石两者 $E(\%)$ -pH 曲线位置相隔较远, 和 $\delta\text{-MnO}_2$ 相对含量较高(但 $\delta\text{-MnO}_2$ 也不能太多, 这时只发生一种交换基的反应即可将微量金属反应掉)条件下, $\text{Zn}(\text{II})$ 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 上分级离子/配位子交换才充分显示出来。表现出明确的非加和性。

(b)图 5 中曲线(3)与 3 明显不符合。同时(3)与 $(0.0010\text{g } \delta\text{-MnO}_2/100\text{ml 海水})$ 的实验点也明显不吻合。这是发生 II 类分级交换之故。

2. 锌在 $\text{am} \cdot \text{FeOOH}$ -蒙脱石混合交换剂上的分配系数 D -混合交换剂组成关系的非加和性。其实验结果如图 6 所示, 预平衡少于 1 个月时, 所得的 D - $\text{am} \cdot \text{FeOOH}(\%)$ 关系呈直线加和性。但大于一个月后, 开始呈非直线关系, 实验点下弯。预平衡时间越长, 实验点下弯(即偏离直线)亦越大。这可能是 $\text{am} \cdot \text{FeOOH}$ 与蒙脱石之间已非简单的理想混合, 两者间已有新的较强化学作用发生, 结果表现为非直线加和性。

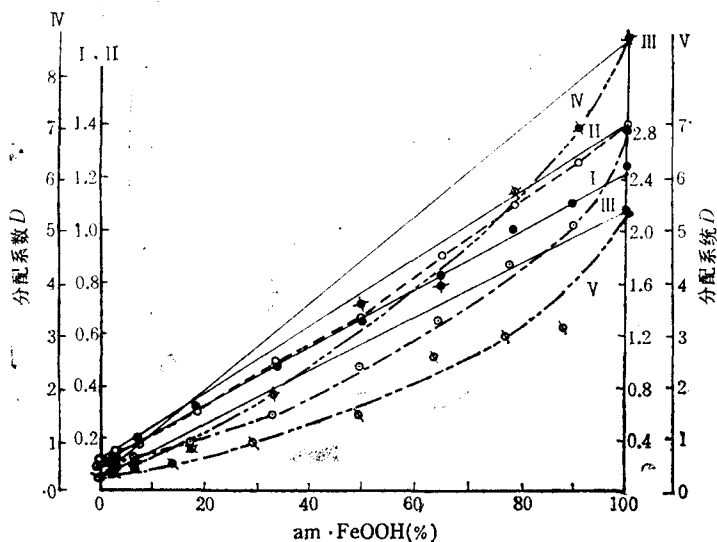
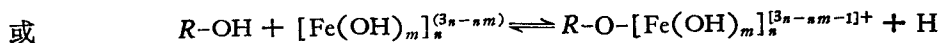


图 6 $\text{am} \cdot \text{FeOOH}$ -蒙脱石体系的 D -混合比的非加和性

Fig. 6 non-additivity of the D vs $\text{am} \cdot \text{FeOOH}(\%)$ for $\text{am} \cdot \text{FeOOH}$ -Montmorillonite system

—●— 7-26 天直线; —○— 50 天, 下弯较大;○ 35 天, 稍下弯;
—○— 40 天, 下弯; —○— 6 个月下弯大。

3. 锌在水合氧化铁胶体- $\delta\text{-MnO}_2$ 混合交换剂上等温线的非加和性。 $\text{Zn}(\text{II})$ 在水合氧化铁胶体- $\delta\text{-MnO}_2$ 混合交换剂上等温线非加和性的情况如图 7 所示。当体系中 Fe^{3+} 量从零逐渐增加到 25ppm 时, Zn 的交换量相对而言逐渐降低; 从 25ppm 增至 50ppm 或更大时, 对交换量的影响就察觉不出来了。这可能是氢氧化铁胶体与 $\delta\text{-MnO}_2$ 等水合氧化物或粘土矿物在界面上相互发生化学作用而不是简单混合之故。它们的界面反应为^[4,9]:



这些反应的结果使 $\delta\text{-MnO}_2$ 原有的交换位置减少, 水合氧化铁的界面羟基起交换作用。

但已知^[1]水合氧化铁的交换能力比水合氧化锰要小,在非简单的和非理想混合条件下,混合体系的等温线呈非加和性。并当水合氧化铁胶体占满了 δ - MnO_2 界面上原有的交换位置时,等温线就不再受加入 Fe^{3+} 量而变更了。

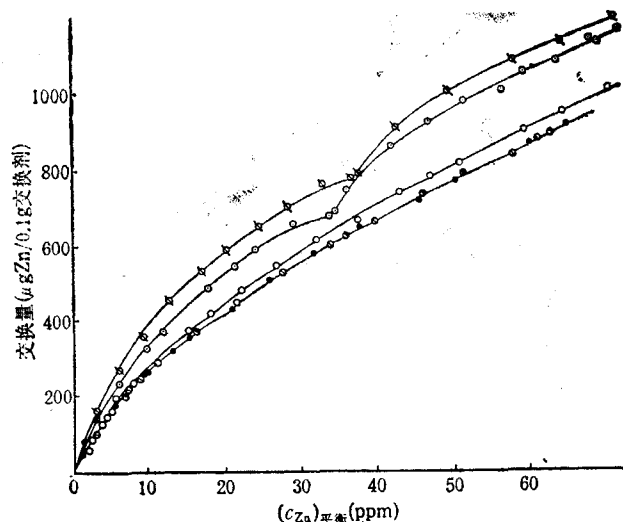


图7 水合氧化铁胶体- δ - MnO_2 混合交换剂体系的等温线的非加和性

Fig. 7 Non-additivity of the isotherms for fresh hydrous ferric oxide-gel- δ - MnO_2 mixture system

⊖ δ - MnO_2 0.1g/100ml 海水; ⊙ 0.5mg Fe^{3+} , 0.1g δ - MnO_2 ; ○ 1.5mg Fe^{3+} + 0.1g δ - MnO_2 ;
⊕ 2.5mg Fe^{3+} + 0.1g δ - MnO_2 ; ● 5.0mg Fe^{3+} + 0.1g δ - MnO_2 ; ⊗ >5.0mg Fe^{3+} + 0.1g δ - MnO_2 。

总而言之,混合交换剂体系出现非加和性条件的条件如下:(1)在非稀溶液条件下, $T_{R(i)} = [R(i)H_m]$ 的条件不满足时,或产生分级交换时,就不遵循 $i = 1$ 时的加和性公式或得不到线性加和图。(2)两交换剂的混合并非“简单的理想混合”时,两者之间已产生新的较强的化学作用时,混合交换剂体系的物理-化学性质也将呈非加和性。

参 考 文 献

- [1] 何泽人, 1972. 无机制备手册(增订第二版), 上册, 燃料工业出版社, 北京, 607 页。
- [2] 张正斌, 顾宏堪, 刘莲生等, 1984. 《海洋化学》上册, 394 页; 《海洋化学》下册, 375 页。上海科技出版社, 上海。
- [3] Davies-Colley, R. J., P. O. Nelson and K. L. Williamson, 1984. Copper and Cadmium uptake by estuarine sedimentary phases. *Environ. Sci. Technol.* 18: 491—499.
- [4] Kavanagh, B. V., J. P. Quirk, 1978. The adsorption of polycation Fe(III) species on Na-illite. *Geoderma*. 21: 225—238.
- [5] Luoma, S. N., J. A. Davis, 1983. Requirement for modeling trace metal partitioning in marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 15(4): 474—480.
- [6] Oakley, S. M., P. O. Nelson, and K. J. Williamson, 1981. Model of Trace-metal partitioning in marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 15(4): 474—480.
- [7] Palmer, D. A., A. Y. Shiao, R. E. Meyer, and J. A. Washington, 1981. Adsorption of Nuclides on mixtures of minerals. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43: 3317—3322.
- [8] Parida, K. M., S. B. Kanng, and B. R. Sant, 1981. Studies on MnO_2 I. Chemical Composition Micro-structure and other modifications. *Electrochem. Acta* 26(3): 430—443.
- [9] Rengasamy, P., and J. M. Oades, 1977. Interaction of monomeric and polymemic species. *Aust. J. Soil Res.*

15: 221—235.

[10] Triolo, R., M. H. Lietzke, 1980. Adsorption on mixtures of ion exchangers. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 42: 913—917.

[11] Zhang Zhengbin (张正斌), Liu Liansheng (刘莲生), 1985. Theory of interfacial stepwise ion/coordination particle exchange and its applications, China Ocean Press, Beijing, pp.376.

A STUDY OF LIQUID-SOLID INTERFACIAL STEP-WISE ION/COORDINATION PARTICLE EXCHANGE BETWEEN MINOR ELEMENTS AND SUSPENDED PARTICLES IN SEAWATER

XII. STUDY ON THE ADDITIVITY OF MIXED EXCHANGER SYSTEM

Zhang Zhengbin, Liu Liansheng and Meng Xiaoguang
(Ocean University of Qingdao)

ABSTRACT

The exchange additivity of minor elements on the mixtures of various clay minerals, hydrous metal oxides and fresh iron gel are studied to find whether the exchange characteristics of metal ions on the mixtures could be predicted from those on the individual exchangers, and whether the exchange additivity is established for a specified system.

1. Exchange additivity rule

(1) When the mixtures of clay minerals and hydrous metal oxide particles were not preequilibrated with seawater, the relationship between exchange ratio (%) and composition of mixed exchanger system is of exchange additivity. The equation is:

$$D = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \frac{c a_M^{i-1}}{(a_M^m + K_1')}}{S_i} \quad (5)$$

For the simple conditions, Eq(5) becomes:

$$D = \sum_{j=1}^J f_j D_{(j)} \quad (10)$$

(2) The relationships between exchange ratio (%) and pH for mixed exchanger systems is also of exchange additivity by using the following equation:

$$E(\%) = \frac{\sum_{j=1}^J f_j \mathcal{K}_{(j)} T_{R(j)} / a_H}{S_i + \sum_{j=1}^J f_j \mathcal{K}_{(j)} T_{R(j)} / a_H} \quad (12)$$

(3) For the ion/coordination particle exchange isotherm, the exchange additivity is defined according to Eq. (6):

$$\varepsilon_{\text{mix}} = \sum_j \varepsilon_j = \sum_{j=1}^J f_j \varepsilon_{j(\text{mix})} \frac{\sum_{i=1}^I i \mathcal{K}_{(j)i} a_M^i}{1 + \sum_{i=1}^I \mathcal{K}_{(j)i} a_M^i} \quad (6)$$

Comparing the results of calculation curve with our experimental data for 50% am·FeOOH/50% Mont., 25% am·FeOOH/75% Mont., 5% am·FeOOH/95% mont., 30% γ -AlOOH/70% Mont., 10% γ -AlOOH/90% Mont., 50% Mont./50% Kaol., 10% am·FeOOH/90% Illite, 10% δ -MnO₂/90% Mont. etc. systems, it is obvious that the exchange additivity model and experimental results coincide well.

2. Non-additivity rule

The experimental results show that the following conditions may be taken as validation of the exchange non-additivity: (1) Under the infinite dilution, if $T_{R(j)} \approx [R_{(j)}H_m]$ or the stepwise exchange occurred, the condition of $i=1$ for the exchange additivity equation cannot be satisfied and the linear additivity graphs cannot be obtained. (2) If the mixing of two exchanger is not a "simply ideal mixing", the new strong chemical action will occur in the mixed exchange system. As a result, the physico-chemical properties of mixed exchange system will be non-additive. For example, after a long time preequilibration of am·FeOOH/Montmorillonite mixtures, the distribution coefficients for Zn(II) between the mixtures and liquid phase were lower than the predicted by exchange additivity.