

海水中磷酸盐在固体粒子上 阴离子交换作用

海水中磷酸盐—固体粒子相互 作用的台阶型等温线*

赵宏宾

刘莲生 张正斌

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023) (青岛海洋大学海洋化学研究所, 青岛 266003)

提要 通过研究氯化钠溶液中磷酸盐在4种固体粒子(针铁矿、 δ -氧化锰、伊利石和高岭石)上的交换等温线及钙对上述交换等温线的影响,发现磷酸盐液—固界面作用的台阶型等温线(2个台阶),可用分级离子/配位了交换等温式定量描述。钙能够促进磷酸盐在针铁矿和 δ -氧化锰上的交换作用,其机理是交换在固体粒子上的钙再结合溶液中的磷酸盐,形成表面无机三元络合物。

关键词 磷酸盐交换作用 液—固界面作用 台阶型等温线 表面三元络合物

磷酸盐是一种生物营养盐,磷酸盐的液—固界面作用决定性地影响着水体中磷酸盐的生物获得性(Carritt, 1954)。近年来,灾害性海洋环境事件赤潮频繁发生,磷酸盐在赤潮形成中起着重要的作用。因此,开展海洋中磷酸盐的液—固界面作用研究对海洋环境科学具有重要意义。有关土壤中磷酸盐液—固界面作用的研究较多(Anderson, 1981),磷酸盐的液—固界面作用等温线可概括为3类(Langmuir型、Freundlich型及它们的复合型),可用它们对应的等温式描述(Kuo, 1988; Goldberg, 1984)。海水体系与土壤体系中磷酸盐含量、固体粒子性质和水溶液组成明显不同,因此,海水中磷酸盐的液—固界面作用等温线会有一些新特点。本工作系统地研究了海水中磷酸盐的液—固界面作用,它包括“海水中磷酸盐液—固界面作用的台阶型等温线”、“海水中磷酸盐液—固界面作用的V型交换率—pH曲线”和“长江口磷酸盐缓冲现象及其生物获得性”。

1 基本原理

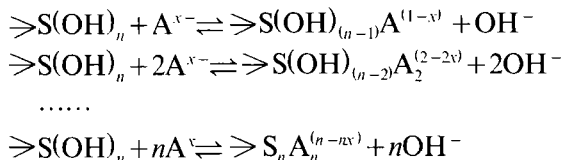
水溶液中氧化物、粘土矿物表面上的羟基具有不均匀的性质。当这些氧化物、粘土矿物与水溶液中组分发生相互作用时,这种相互作用表现为分级交换反应。一般的液—固界面作用既有静电作用,也有化学性质的作用,用“离子”表述静电作用,“配位子”表述化学性质作用,总之用“分级离子/配位子交换反应描述一般的液—固界面作用(张

* 国家自然科学基金资助项目, 49376269号。国家教委博士点基金资助项目。赵宏宾,男,出生于1963年5月,博士。

收稿日期: 1994年1月3日, 接受日期: 1996年1月15日。

正斌, 1989)。

若阴离子 A^{x-} 在平均交换单位为 $\geq S(OH)_n$ 的氧化物或粘土矿物上发生如下的分级离子 / 配位子交换反应:



上述交换反应有如下的交换平衡常数:

$$\begin{aligned} z_1 &= \frac{[\geq S(OH)_{n-1}A^{(1-x)}][OH^-]}{[\geq S(OH)_n][A^{x-}]} \exp[(1-x)F\psi / RT] \\ z_2 &= \frac{[\geq S(OH)_{(n-2)}A_2^{(2-2x)}][OH^-]^2}{[\geq S(OH)_n][A^{x-}]^2} \exp[2(1-x)F\psi / RT] \\ &\dots \\ z_n &= \frac{[SA_n^{(n-nx)}][OH^-]^n}{[\geq S(OH)_n][A^{x-}]^n} \exp[n(1-x)F\psi / RT] \end{aligned}$$

上式中 $[OH^-]$ 是溶液中羟基浓度, $[A^{x-}]$ 是溶液中阴离子浓度, $[SA_n^{(n-nx)}]$ 是固体粒子表面交换产物 $SA_n^{(n-nx)}$ 的浓度, ψ 是液-固界面双电层电势, F 是法拉第常数, R 是气体常数, T 是绝对温度。

定义平均交换数 θ 如下式:

$$\theta = \frac{T_A - [A^{x-}]}{T_s}$$

T_A 是液-固界面体系中阴离子 A^{x-} 的总量, T_s 是固体粒子表面总的交换点位数。

根据质量守恒定律, 有如下的公式:

$$T_s = \geq S(OH)_n + \sum_{i=1}^n [\geq S(OH)_{(n-i)}A_i^{(i-x)}] = [\geq S(OH)_n] \left\{ 1 + \sum_{i=1}^n z_i \frac{[A^{x-}]^i}{[OH^-]^i} \exp[(x-1)iF\psi / RT] \right\}$$

同理, 又有如下的质量守恒:

$$T_A = [A^{x-}] + \sum_{i=1}^n i [\geq S(OH)_{(n-i)}A_i^{(i-x)}] = [A^{x-}] + \sum_{i=1}^n i z_i \frac{[\geq S(OH)_n][A^{x-}]^i}{[OH^-]^i} \exp[(x-1)iF\psi / RT]$$

将两个质量守恒式代入到平均交换数的定义式中, 那么有如下的公式:

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^n i z_i \frac{[A^{x-}]^i}{[OH^-]^i} \exp[(x-1)iF\psi / RT]}{1 + \sum_{i=1}^n z_i \frac{[A^{x-}]^i}{[OH^-]^i} \exp[(x-1)iF\psi / RT]}$$

在一定的 pH 值下, $[OH^-]$ 和 ψ 均为定值, 那么有如下的条件交换常数

$$z_i = K_i \frac{\exp[(x-1)iF\psi / RT]}{[OH^-]^i}$$

最终有如下的阴离子分级离子 / 配位子交换等温式:

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^n i z_i [A^{z-}]^i}{1 + \sum_{i=1}^n z_i [A^{z-}]^i}$$

2 实验方法

2.1 主要试剂 针铁矿和 δ -氧化锰: 按照 Zhang (1985) 的工作制得, 取 100 目大小的固体粒子备用。

高岭石和伊利石: 用蒸馏水淘洗粘土矿物, 然后用 6% 的 H_2O_2 浸泡固体以除去有机物, 再用 0.5mol/L 的 HCl 淋洗固体以除去金属离子, 还需要用 0.5mol/L 的 NaOH 淋洗固体以除去磷酸盐等无机阴离子, 最后用 2% 的 Na_2CO_3 溶液浸泡固体, 最终制得钠型粘土矿物。用 100 目的固体粒子备用。

磷酸盐标准溶液: KH_2PO_4 可用作基准试剂, 于 $110^\circ C$ 下烘干, 然后直接称重配制成所需浓度的贮备液。

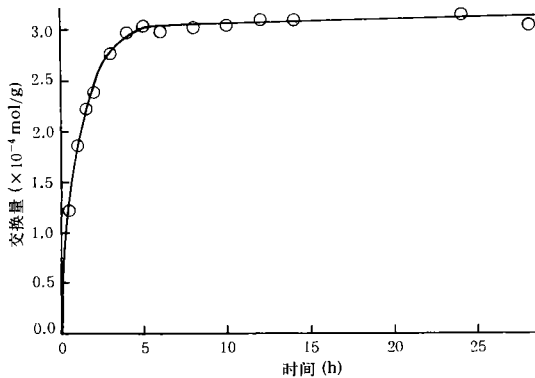


图 1 NaCl 溶液中磷酸盐在针铁矿上交换动力学曲线

Fig. 1 The Kinetics of phosphate exchange on goethite in

NaCl solution 磷酸盐: 5×10^{-4} (mol/L), pH=3.00.

2.2 主要仪器设备 pHM84 型酸度计(丹麦), 722 型分光光度仪(高密分析仪器厂), 往复式水浴恒温振荡器(自制), LXJ-64-01 型离心机(北京医疗仪器修理厂)。

2.3 等温线测定方法 在分析天平上准确称取固体样品 0.1g, 置于干燥的 250ml 磨口三角瓶中, 其样品共 30 个左右。加入调定 pH 值的离子强度为 0.7 的 NaCl 溶液, NaCl 溶液的体积与 KH_2PO_4 溶液或 $CaCl_2$ 溶液的总体积为 100ml。在 $25^\circ C$ 下振荡 24h, 使固体粒子充分水化, 并达到酸碱平衡。然后加入

KH_2PO_4 或 $CaCl_2$ 标准溶液, 使 KH_2PO_4 的浓度均匀分布在设定的浓度范围内, 每个样品的 pH 值等于等温线设定的 pH 值。于 $25^\circ C$ 下振荡 24h, 使液-固界面作用达到化学平衡。取下样品, 测定样品的 pH 值, 每个样品之间的 pH 值之差小于 ± 0.01 。用离心方法分出平衡溶液, 用磷钼蓝法或偶氮胂 III 法测定溶液中磷酸盐浓度或钙的浓度。用磷酸盐或钙的总浓度减去平衡液中测定浓度, 即为它们在固体粒子上的交换量。用交换量对平衡浓度作图, 即可得等温线。

3 结果与讨论

3.1 NaCl 溶液中磷酸盐液-固界面作用等温线 磷酸盐的液-固界面作用的平衡时间为 5—10h (图 1)。在磷酸盐的液-固界面作用等温线测定中, 所有样品振荡时间为 24h, 以确使磷酸盐的液-固界面作用达到化学平衡。

磷酸盐在针铁矿、 δ -氧化锰、高岭石和伊利石上的交换等温线表现为台阶型等温线(图 2), 即等温线上有一个拐点、两个台阶。文献中未曾报道过磷酸盐液-固界面作用的台阶型等温线。原因有两点: 其一, 等温线的实验点少; 其二, 实验体系中磷酸

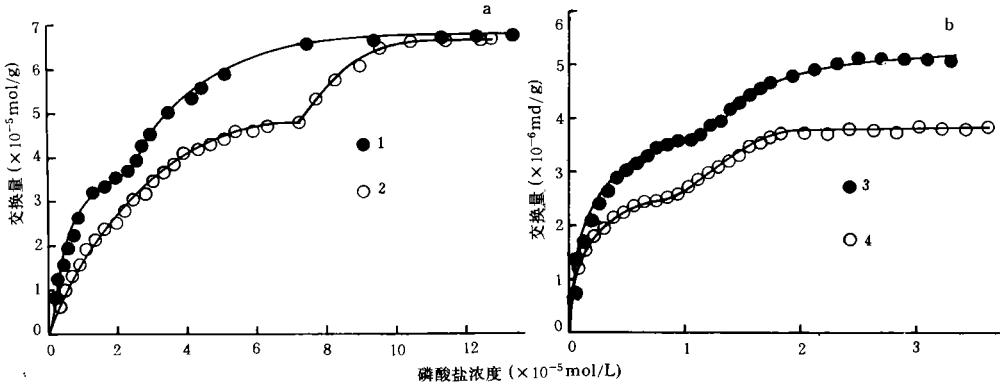


图2 NaCl 溶液中磷酸盐在针铁矿(1, pH=9.5), δ -氧化锰(2, pH=8.5), 伊利石(3, pH=5.5)和高岭石(4, pH=5.56)上的交换等温线

Fig. 2 Exchange isotherms of phosphate on goethite (1, pH=9.5), δ -MnO₂ (2, pH=8.5) illite (3, pH=5.5) and kaolinite (4, pH=5.56) in NaCl solution, respectively

盐浓度较高 (10^{-3} mol/L), 磷酸盐在固体粒子上的交换量很快达到饱和值。本文建立了阴离子分级离子/配位子交换等温式, 并用来拟合上述的新型等温线。上述等温线是两个台阶的等温线, 所以按2级形式展开上述等温式如下:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)[A^{x-}]} = \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{(2-\theta)[A^{x-}]}{(1-\theta)} \quad \theta = n_1 / n_{\max 1}$$

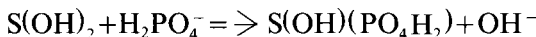
其中 n_1 是一级交换量, $n_{\max 1}$ 是一级饱和交换量。从 $\frac{\theta}{(1-\theta)[A^{x-}]} - \frac{(2-\theta)[A^{x-}]}{(1-\theta)}$ 的线性关系图的截距和斜率分别求得一级交换常数和二级交换常数。磷酸盐在针铁矿、 δ -氧化锰、伊利石和高岭石上的各交换常数列于表1。

表1 磷酸盐在固体粒子上的交换平衡常数

Tab. 1 The exchange constants of phosphate on solid particles

固体粒子	k_1	k_2
针铁矿	1.5×10^5	2.4×10^9
δ -氧化锰	8.0×10^4	2.0×10^8
伊利石	6.0×10^5	1.2×10^{10}
高岭石	1.0×10^6	1.3×10^{10}

有关水合氧化物和粘土矿物表面羟基结构的原位拉曼光谱表明, 表面羟基可以区分为表面缔合羟基和表面孤立羟基。磷酸盐在固体粒子上台阶型交换等温线与固体粒子上表面羟基的这种不均匀性有关。根据磷酸盐在固体粒子上2台阶交换等温线, 那么有如下的分级交换反应:



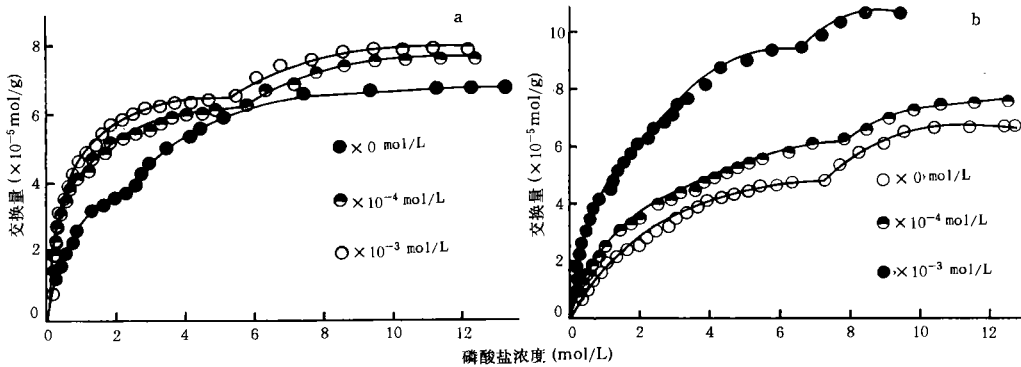
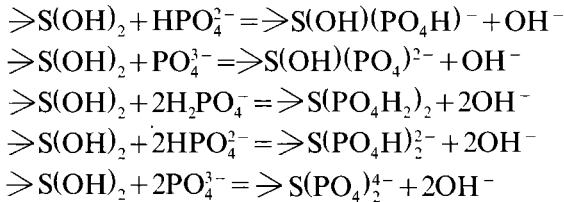


图3 NaCl 溶液中钙对磷酸盐在针铁矿(a, pH=9.5)和 δ -氧化锰(b, pH=8.5)上交换等温线的影响

Fig. 3 The effect of Ca(II) on phosphate exchange on goethite (a. pH=9.5) and δ -MnO₂ (b. pH=8.5) in NaCl solution



3.2 NaCl 溶液中钙对磷酸盐液-固界面作用的等温线影响 钙的 NaCl 溶液中磷酸

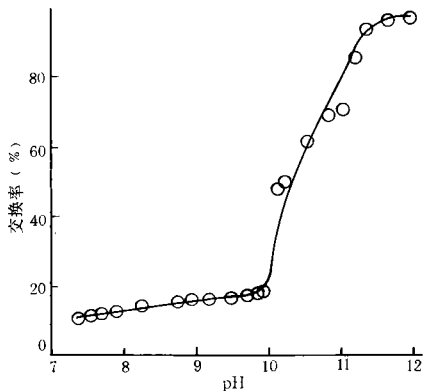
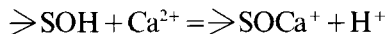


图4 NaCl 溶液中钙在针铁矿上的交换率-pH 曲线(钙含量 10^{-3} mol/L)

Fig.4 Ca(II) exchange on goethite as a function of pH value in NaCl solution under a Ca(II) concentration of 10^{-3} mol/L

盐在针铁矿和 δ -氧化锰上的交换等温线仍是一个拐点的台阶型等温线(图3);随着钙浓度的增加,磷酸盐在两种氧化物上的交换等温线向交换量增大的方向偏移。这些结果说明钙会促进磷酸盐在氧化物上的交换作用,这与 Helyar (1976) 等报道的有关结果相一致。

为研究磷酸盐液-固界面作用中钙的促进效应,另测定了钙在针铁矿上的交换率-pH 曲线,结果如图4。根据离子交换理论(张正斌,1989),钙在针铁矿上发生了如下的阳离子交换反应:



磷酸盐在针铁矿和 δ -氧化锰上交换等温线的 pH 值分别为 9.5 和 8.5,在这样的 pH 值条件下,由图4可知,钙可以在针铁矿和 δ -氧化锰上发生阳离子交换反应。被交换在固体粒子上的钙仍可以结合溶液中的磷酸盐,形成如下构型的表面无机三元络合物: $\geq\text{SO}-\text{Ca}^{2+}-\text{PO}_4^{3-}$ 。可以这样

认为交换了钙的氧化物表面对磷酸盐的作用点位要大于单纯的氧化物表面对磷酸盐的作用点位，这是因为具有较大离子半径的 PO_4^{3-} 通过较小离子半径的 Ca^{2+} 与固体表面结合，从而减小了表面上 PO_4^{3-} 之间的侧相互作用，所以钙会促进磷酸盐在氧化物上的交换作用。

4 结语

磷酸盐在四种固体粒子(针铁矿、 δ -氧化锰、伊利石和高岭石)上的交换等温线为台阶型，可以用阴离子分级离子/配位子交换等温式定量描述。钙会促进磷酸盐在氧化物上的交换作用，可以用表面无机三元络合物的机理解释上述这种促进作用。

参 考 文 献

- 张正斌等, 1989, 海洋物理化学, 科学出版社(北京), 634—690.
- Anderson, M. A. et al., 1981, Adsorption of Inorganics at Solid /Liquid Interfaces, Ann Arbor Science Publisher Inc. (London), pp. 45—79.
- Carritt, D. E. et al., 1954, *Deep-Sea Research*, 1: 224—243.
- Goldberg, S. et al., 1984, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48: 772—783.
- Helyar, K. R. et al., 1976, *J. Soil Science*, 27: 307—323.
- Kuo, S., 1988, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52: 97—102.
- Zhang, Zhengbin et al., 1985, Theory of Interfacial Stepwise Ion /coordination Particle Exchange and Its Applications, China Ocean Press (Beijing), 240—255.

THE ANION – EXCHANGE OF PHOSPHATE ON SOLID PARTICLES IN SEAWATER

THE PLATEAU ISOTHERMS OF PHOSPHATE ON SOLID PARTICLES IN SEAWATER

Zhao Hongbin

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Liu Liansheng, Zhang Zhengbin

(Institute of Marine Chemistry, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003)

Abstract Investigation of the isotherms of phosphate on goethite, δ - MnO_2 , illite and kaolinite in NaCl solution revealed plateau isotherms of phosphate on the solid particles. The isotherm equation of stepwise ion /coordination particle exchange is proposed to describe the isotherms. It is suggested that the heterogeneity of surface hydroxy of the solid particles results in a stepwise exchange of phosphate on the solid particles. In addition, the effect of Ca(II) on the interaction between phosphate and the solid particles is examined. The plateau isotherms of phosphate on the solid particles still occur in the presence of Ca(II). It is noted that the phosphate exchanged on the solid particles can increase due to Ca(II). The ternary surface complex as a conceptual model is proposed to illustrate the effect of Ca(II) on the interaction between phosphate and the solid particles.

Key words Phosphate exchange Plateau isotherm Ternary surface complex