

海水中 Cu, Zn, Cd 与 γ -Al₂O₃ 作用的 分级交换等温线*

张正斌 刘莲生 孟晓光 马炬珂 郭俊杰

(山东海洋学院, 青岛)

摘要 实验得到海水中 Cu, Zn, Cd 与 γ -Al₂O₃ 体系的一种具有两个台阶的新型等温线。根据分级离子/配位子交换理论导出了相应的等温式。应用作图法求出了液-固界面络合物的稳定常数 K_1 和 K_2 。由交换的 pH 范围曲线知: Cu, Zn, Cd 分别以 CuCl⁺ 或 CuOH⁺, ZnCl⁺, CdCl⁺ 化学存在形式在 γ -Al₂O₃ 表面上进行阳离子/配位子交换。

天然水中氧化铝的固-液界面作用, 在调节土壤-水, 沉积物-水和其他自然水体系的组成方面起着重要的作用^[7]。本文研究海水中 Cu, Zn, Cd 与 γ -Al₂O₃ 相互作用的交换率(%)—pH 关系和离子/配位子交换等温线。类似的研究工作, 文献上虽曾有过“交换率(%)—pH 关系曲线”的报道^[5,7], 但工作不够精细。至于等温线, 一般皆属 Langmuir-Freundlich 型的。在本实验室以往工作中, 发现海水中微量元素和水合金属氧化物离子/配位子交换等温线是台阶型的曲线^[2,6,10]。那末, 对海水中 Cu, Zn, Cd- γ -Al₂O₃ 体系, 其等温线是否也是台阶型的? 抑或属 Langmuir-Freundlich 型的? 这是本文的主要研究目的。

绘制一条等温线, 文献上一般不足 10 个实验点, 本实验中测定实验点超过 25 个, 保证了等温线的准确可靠。结果得到了具有两个台阶的新型等温线, 再次证实了我们提出的界面分级离子/配位子交换理论^[10], 并与文献 [7] 中报道 γ -Al₂O₃ 具有多种羟基是一致的, 即可把台阶型等温线解释为 γ -Al₂O₃ 表面多羟基结构的反映。

一、实验部分

1. γ -Al₂O₃ 的制备

把 40g 条状的纯铝剪成小段, 用新滤的丙酮除去油脂并用水洗净。在 0.1mol/L HgCl₂ 溶液中浸片刻, 使其汞齐化。用蒸馏水淋洗后, 再用二次蒸馏水洗净。然后把净铝放入一装有直立空气冷凝管的磨口烧瓶之中, 加入二次蒸馏水, 在沸腾的温度下热处理, 直至铝完全变成氧化铝。把制得的氧化铝抽滤、水洗、滤干。先在 CaCl₂ 上后在 P₂O₅ 上干燥。研磨, 过筛后取大于 100 目者备用。

实验中所用铜粉, 锌粒和镉粒纯度均大于 99.5%。盐酸为优级纯。海水取自青岛鲁迅公园涨潮时, 盐度为 35.21‰。

2. 仪器和装置

PE-3030 原子吸收分光光度计(美国 PE 公司), pHS-2 型酸度计(上海第二分析仪

* 中国科学院科学基金资助课题。
收稿日期: 1985年7月26日。

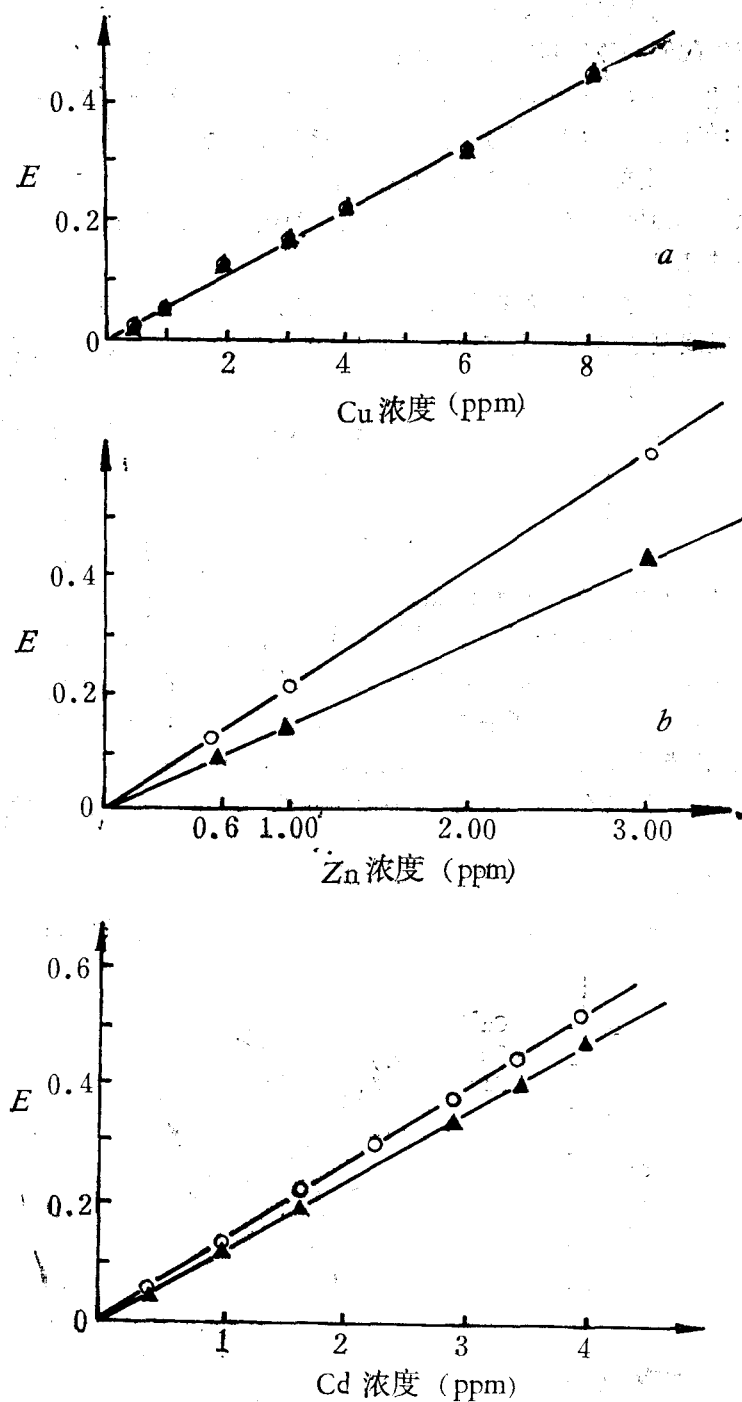


图 1 原子吸收工作曲线

○ 1:9 海水体系; ▲ 1:9HCl 体系。

a 图中 1:9HCl 体系与 1:9 海水体系为同一直线。

器厂),自制恒温振荡水槽装置。

3. 标准液的配制和原子吸收工作曲线

(1) 称取 0.5000g Cu 粉,用浓 HCl 和少量 HNO₃ 溶解,稀释至 1000ml(500ppm)。然后分别用 1:9HCl 和 1:9 海水介质配制标准系列。

(2) 同上,再分别配制 Zn, Cd 标准系列。

(3) 用上述三种标准液测定的原子吸收工作曲线如图 1 所示。

4. 实验条件选择

平衡时间为 2 小时。“交换率 (%)—pH 关系”测定时,过滤后用 25ml 1:9 的 HCl 作洗脱液。等温线测定中滤纸上沉淀用 30ml 1:5HCl 作洗脱液。用原子吸收分光光度法测定时,具体条件为:

	灯电流 (mA)	波长 (Å)	狭缝宽 (mm)
Cu	15	3248	0.7
Zn	15	2139	0.7
Cd	5	2288	0.7

5. 交换率 (%)—pH 关系曲线的测定

称取 0.1000 ± 0.0005 g γ -Al₂O₃, 置于锥形瓶中,加入含 Zn (Cu 或 Cd) 0.200ppm 的海水,使总体积为 100ml。在 pH 2—9 之间调不同 pH 值。在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的恒温水槽中振荡 2 小时,过滤,取滤液测平衡后 pH 值。然后,用 1:9HCl 液 25ml 分三次洗脱滤纸上的交换剂,洗脱液置于 25ml 容量瓶中,用 1:9HCl 稀释至刻度。用原子吸收分光光度法测定其中 Cu (Zn 或 Cd)。以平衡后测的 pH 值为准,作交换率 (%)—pH 关系曲线。

6. 交换等温线

根据交换率 (%)—pH 曲线,取突跃中部的一个 pH 值(例如 Cu 为 5.10 左右)作

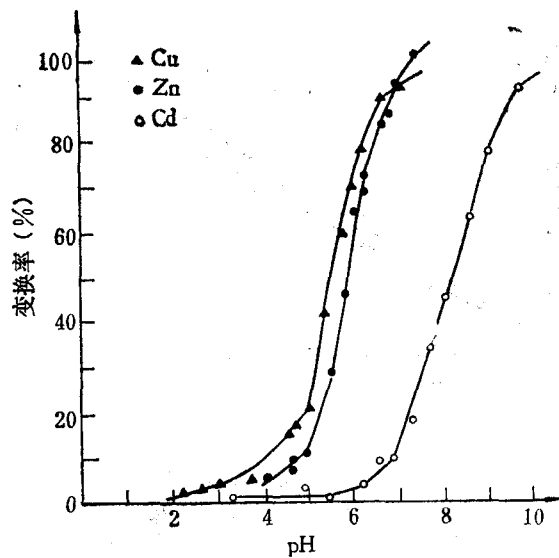


图 2 Cu, Zn, Cd 与 γ -Al₂O₃ 交换作用的交换率 (%)—pH 关系曲线

为测定交换等温线的 pH 值。称取 0.1000 ± 0.0005 g 交换剂 22—28 份, 加入已调好 pH 的不同 Cu (Zn 或 Cd) 标准液和海水至 100ml, 在 $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 下振荡平衡 2 小时, 过滤, 取滤液测平衡 pH 值。然后用 1:5HCl 30ml 分 3 次淋洗滤纸上的交换剂, 淋洗液贮于 50ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度。最后用原子吸收分光光度法测量其中 Cu (Zn 或 Cd)。

二、结果讨论

1. 实验结果

- (1) Cu, Zn, Cd 的工作曲线分别见图 1(a—c)。
- (2) Cu, Zn, Cd 的交换率 (%)—pH 关系线见图 2。
- (3) Cu, Zn, Cd 的等温线见图 3。

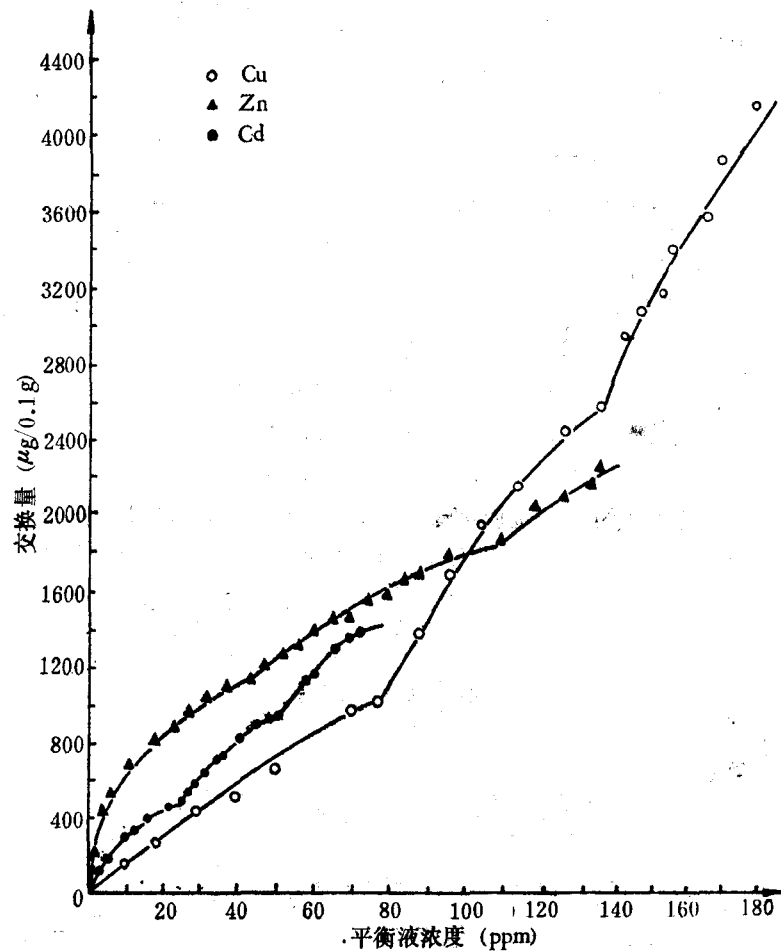


图3 Cu, Zn, Cd 与 Al_2O_3 交换作用的等温线

2. 分级离子/配位子交换等温式中 $\%_i$ 的计算

据文献 [1, 2, 6, 10] 报道, 若金属阳离子在水合氧化物颗粒上进行分级离子/配位

子交换,则所得的等温线是“台阶型”的。本文图3再次证实了这一点,说明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为无机交换剂时也不例外地与海水中微量元素在界面上发生分级离子/配位子交换,这在文献上尚未见有报道。因此,图3的“台阶型”等温线亦可用分级离子/配位子交换理论等温式^[10]描述:

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^N i \mathcal{K}_i a_M^i}{1 + \sum_{i=1}^N \mathcal{K}_i a_M^i} \quad (1)$$

或改写成:

$$\theta + \theta \mathcal{K}_1 a_M + \theta \mathcal{K}_2 a_M^2 + \dots = \mathcal{K}_1 a_M + 2 \mathcal{K}_2 a_M^2 + \dots \quad (2)$$

或

$$\frac{\theta}{(1-\theta)a_M} = \mathcal{K}_1 + \frac{\mathcal{K}_2(2-\theta)a_M}{1-\theta} + \frac{\mathcal{K}_3(3-\theta)a_M^2}{1-\theta} + \dots \quad (3)$$

假设是二级交换,即 $N=2$,则式(3)简化为:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)a_M} = \mathcal{K}_1 + \left[\frac{2-\theta}{1-\theta} a_M \right] \mathcal{K}_2 \quad (4)$$

由式(3)当 $a_M \rightarrow 0$ 时,或直接由式(4)可见, $\frac{\theta}{(1-\theta)a_M}$ 对 $\frac{(2-\theta)a_M}{(1-\theta)}$ 图应为一一直线。

进而得直线截距 $=\mathcal{K}_1$,直线斜率 $=\mathcal{K}_2$ 。对本文的三个体系的具体结果见图4。

按上述方法求得的Cu, Zn, Cd在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的 $\mathcal{K}_i(i=1, 2)$ 值如下:

	\mathcal{K}_1	\mathcal{K}_2
Cu	1.5×10^{-2}	1.0×10^{-4}
Zn	6.0×10^{-2}	2.7×10^{-4}
Cd	7.5×10^{-2}	1.7×10^{-3}

在本实验中,当溶液中平衡金属离子浓度较大时(相当于图3中第三个台阶)有沉淀产生,本文不再进而求 \mathcal{K}_3 。但是即使有沉淀产生,仍可用修正的等温式^[10]:

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^N i \mathcal{K}_i a_M^i}{1 + \sum_{i=1}^N \mathcal{K}_i a_M^i + \mathcal{K}'_i a_M^i} \quad (5)$$

或

$$\frac{\theta - \mathcal{K}_1 a_M (1-\theta)}{a_M^2 (2-\theta)} = \mathcal{K}_2 + \frac{\theta a_M^{-2}}{2-\theta} \mathcal{K}'_i \quad (6)$$

因在 $a_M \rightarrow 0$ 时,式(5)中 $\mathcal{K}'_i a_M^i$ 项可忽略不计,这时简化为式(1),应用公式(2)~(4)

和作图法即可求得 \mathcal{K}_1 和 \mathcal{K}_2 。已知 \mathcal{K}_1 后,选择适当 i 值,作 $\frac{\theta - \mathcal{K}_1 a_M (1-\theta)}{a_M^2 (2-\theta)}$ 对

$\frac{\theta a_M^{(i-2)}}{2-\theta}$ 图,应为一一直线。直线截距 $=\mathcal{K}_2$,可与式(4)的“斜率值”互为对照。直线斜率

$=\mathcal{K}'_i$ 。

3. 讨论

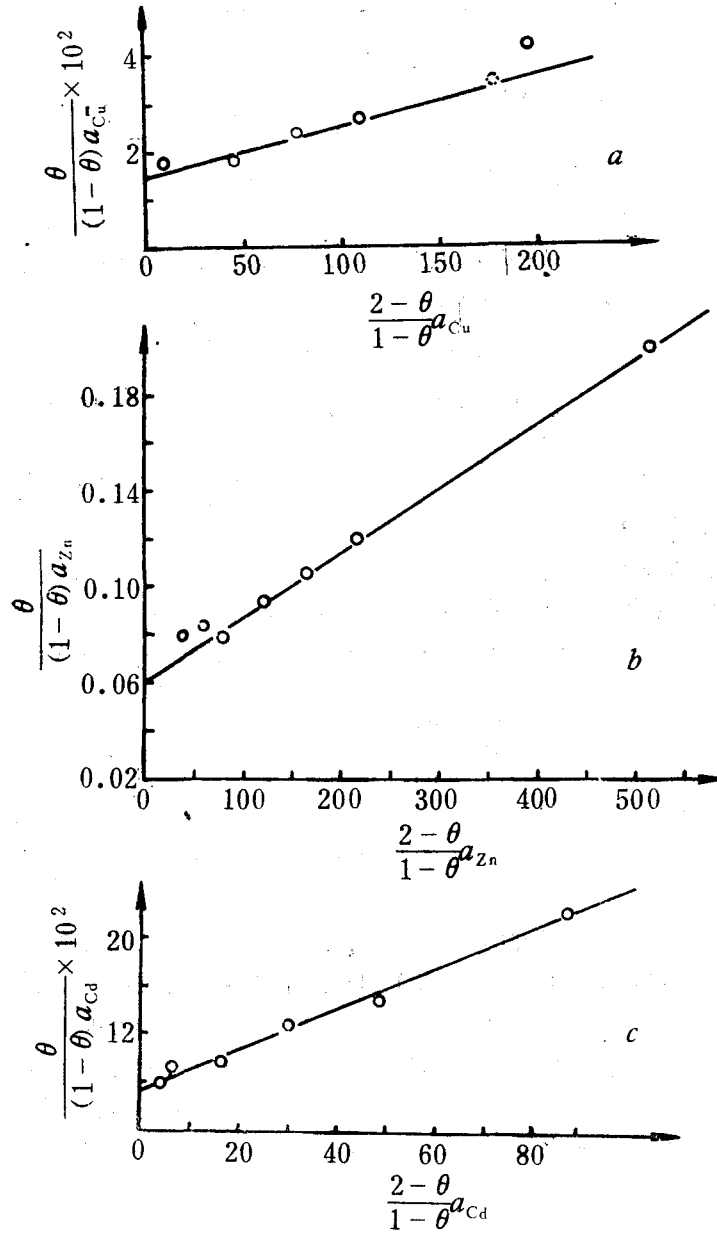
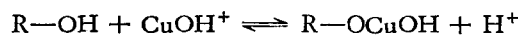


图4 作图法求 \mathcal{K}_1 和 \mathcal{K}_2

(1) 三种金属在 γ -Al₂O₃ 上均以阳离子交换方式反应, 其交换率 (%) - pH 曲线均呈正 S 形, 按文献[4]中的离子交换 pH 范围公式:

$$pH_{\text{阳离子交换范围}} = -\log \sqrt[m]{K(RB_m)} \mp \frac{2}{m} \quad (7)$$

三种金属在 γ -Al₂O₃ 上的离子交换范围均为 4, 故得 $m = 1$ 。由此推论三者均是一价阳离子交换反应, 反应机理可能是^[2,6]:

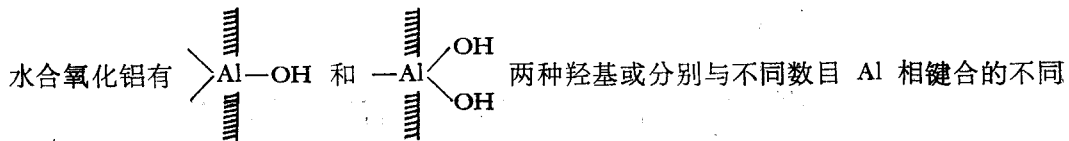




(2) 从离子交换率 (%) - pH 图可见, Cu, Zn, Cd 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附能力的序列是 $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ 。这一序列与 Cu, Zn, Cd 在水合氧化钛、赤铁矿、针铁矿、无定形水合氧化铁, $\delta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnOOH}$ 和水锰矿等交换剂上的序列一致。

(3) 由图3的等温线可得一级最大交换量 ϵ_{\max} 是: $\text{Cu} \approx 1000\mu\text{g}/0.1\text{g}$ 交换剂; $\text{Zn} \approx 1200\mu\text{g}/0.1\text{g}$ 交换剂; $\text{Cd} \approx 500\mu\text{g}/0.1\text{g}$ 交换剂。但三条等温线的平衡 pH 不同, 它们分别是: $\text{Cu} \approx 5.10$; $\text{Zn} \approx 6.75$; $\text{Cd} \approx 8.10$, 此时对应的交换率分别是: $\text{Cu} \approx 30\%$; $\text{Zn} \approx 85\%$; $\text{Cd} \approx 45\%$ 。如换算成同一交换率(例如 100%), 则其一级最大交换量 ϵ_{\max} 就分别为: $\text{Cu} \approx \frac{1000}{0.3} = 3300\mu\text{g}/0.1\text{g}$ 交换剂; $\text{Zn} \approx \frac{1200}{0.85} = 1400\mu\text{g}/0.1\text{g}$ 交换剂; $\text{Cd} \approx \frac{500}{0.45} = 1100\mu\text{g}/0.1\text{g}$ 交换剂, 即 ϵ_{\max} 值大小顺序为 $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ 。结果与“交换率 (%) - pH 关系曲线”的序列完全一致。由此可见, 在海水条件下, Cu 被 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子净化的能力最大, Zn 次之, Cd 居末。

(4) 由交换等温线的实验结果得知, Cd, Zn, Cu 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的交换等温线形状相同, 均为一个拐点两个平台, 由两条 S 型曲线连接而成的新型等温线。据文献报道^[7],



羟基。这样, 水合氧化铝与金属络离子的交换能力就表现为不只一种, 与本文的两平台等温线一致。

(5) 将 Cd 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的交换作用与在水合氧化铁^[3]上的交换作用相比较, 可以看出: Cd 浓度为 0.2ppm 的交换率 (%) - pH 关系曲线两者类似, 曲线位置和 pH 突跃范围都差不多。从两者的等温线之一级最大交换量分别为 $500\mu\text{g}/0.1\text{g}$ 交换剂和 $470\mu\text{g}/0.1\text{g}$ 交换剂可见, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 对 Cd 的交换能力相近。Cu 和 Zn 的结果与 Cd 类似。总结起来, Cu 或 Zn 或 Cd 在各种水合氧化物上的交换能力的大小顺序是^[10]:

水合氧化钛 > 水合氧化锰 > 水合氧化铁 \approx 水合氧化铝 > 粘土矿物。

附录 1 Cu 在 γ -Al₂O₃ 上交换等温线数据

编 号	交换剂重 (g)	平衡液 pH 值	平衡液中 Cu 浓度 (ppm)	交换量 ($\mu\text{g}/0.1\text{g}$)	编 号	交换剂重 (g)	平衡液 pH 值	平衡液中 Cu 浓度 (ppm)	交换量 ($\mu\text{g}/0.1\text{g}$)
1	0.1000	5.05	9.5	150	12	0.1001	5.06	121.5	2380
2	0.1000	5.02	18.7	250	13	0.0999	5.04	126.0	2420
3	0.1001	5.05	28.7	410	14	0.0998	4.97	134.5	2530
4	0.0999	5.07	38.6	510	15	0.0999	4.99	136.5	2690
5	0.1001	5.06	47.0	675	16	0.0999	5.03	141.0	2920
6	0.0999	5.02	68.3	960	17	0.0997	5.01	146.5	3050
7	0.0998	4.96	77.5	1000	18	0.0998	4.92	151.5	3140
8	0.0999	5.08	86.5	1350	19	0.1000	4.96	153.5	3390
9	0.1001	5.05	96.0	1680	20	0.1000	4.92	163.5	3550
10	0.1002	5.00	104.5	1910	21	0.1001	4.90	170.5	3840
11	0.1001	5.04	114.0	2120	22	0.0999	4.92	178.0	4140

附录 2 Zn 在 γ -Al₂O₃ 上交换等温线数据

编 号	交换剂重 (g)	平衡液 pH 值	平衡液中 Cu 浓度 (ppm)	交换量 ($\mu\text{g}/0.1\text{g}$)	编 号	交换剂重 (g)	平衡液 pH 值	平衡液中 Cu 浓度 (ppm)	交换量 ($\mu\text{g}/0.1\text{g}$)
1	0.1000	6.80	0.2	106	15	0.1000	6.70	50.8	1250
2	0.0999	6.77	0.8	205	16	0.1001	6.72	55.4	1336
3	0.0999	6.77	3.7	425	17	0.1002	6.70	58.8	1383
4	0.1000	6.77	5.6	518	18	0.1001	6.72	64.1	1445
5	0.1000	6.75	8.6	578	19	0.0997	6.73	69.4	1464
6	0.1002	6.77	10.7	658	20	0.0998	6.75	74.1	1513
7	0.0999	6.71	13.0	690	21	0.0999	6.75	79.1	1539
8	0.0999	6.74	17.5	800	22	0.1001	6.75	84.0	1648
9	0.1000	6.75	22.0	850	23	0.1003	6.77	87.5	1664
10	0.1001	6.72	27.0	965	24	0.1001	6.74	95.0	1789
11	0.0999	6.72	31.4	1030	25	0.1002	6.77	108.5	1836
12	0.0998	6.70	35.6	1085	26	0.1001	6.75	118.0	2010
13	0.0999	6.70	41.9	1150	27	0.1002	6.72	126.0	2062
14	0.0999	6.70	46.0	1210	28	0.1001	6.74	133.0	2146

附录 3 Cd 在 γ -Al₂O₃ 上交换等温线数据

编 号	交换剂重 (g)	平衡液 pH 值	平衡液中 Cd 浓度 (ppm)	交换量 ($\mu\text{g}/0.1\text{g}$)	编 号	交换剂重 (g)	平衡液 pH 值	平衡液中 Cd 浓度 (ppm)	交换量 ($\mu\text{g}/0.1\text{g}$)
1	0.1000	8.03	2.00	70.0	12	0.1000	8.13	34.8	730
2	0.0999	8.07	3.00	110.0	13	0.0999	8.07	35.7	748
3	0.1000	8.04	6.30	187.5	14	0.0999	8.07	39.5	803
4	0.1002	8.06	9.40	277.0	15	0.0999	8.08	41.8	868
5	0.1001	8.05	12.6	330	16	0.0998	8.12	46.0	870
6	0.1000	8.04	15.8	390	17	0.1000	8.06	49.6	925
7	0.0998	8.13	21.1	455	18	0.1000	8.07	59.6	1100
8	0.0997	8.07	21.7	470	19	0.1000	8.11	60.8	1175
9	0.0999	8.07	26.1	540	20	0.1001	8.07	66.4	1315
10	0.1001	8.12	28.1	588	21	0.1002	8.11	67.8	1360
11	0.1002	8.11	31.3	665	22	0.1002	8.12	72.0	1380

参 考 文 献

- [1] 刘莲生,张正斌,孙承璇等,1981。海水中铜与水合氧化钛无机离子交换反应的研究。山东海洋学院学报 11(4): 22—31。
- [2] 刘莲生,张正斌,郑士准等,1983。海水中铜与赤铁矿、针铁矿、无定形水合氧化铁相互作用的研究。山东海洋学院学报 13(4): 21—38。
- [3] 刘莲生,张正斌,郑士准等,1984。海水中镉与水合氧化铁相互作用的研究。海洋学报 6(2): 186—196。
- [4] 张正斌,刘莲生,1974。海水中无机离子交换分级平衡理论研究。中国科学 3(3): 270—282。
- [5] 张正斌,刘莲生,1978。海水中元素液-固分配理论研究。海洋与湖沼 9(2): 151—167。
- [6] 张正斌,刘莲生,张东升等,1982。海水中镉与水合氧化钛无机离子交换反应的研究。山东海洋学院学报 12(1):53—63。
- [7] Anderson, M. A. and A. T. Rubin, 1981. Adsorption of Inorganics at Solid-liquid Interfaces. Ann Arbor Science. Michigan, pp. 357.
- [8] Davis, J. A., R. O. James and J. O. Leckie, 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *J. Colloid Interf. Sci.*, 63:480—499.
- [9] Kranskopf, K. B., 1956. Factors controlling the concentration of thirteen rare metals in seawater. *Geochim. Cosmochim Acta* 12:61—84.
- [10] Zhang Zhengbin, Liu Liansheng, 1985. Theory of Interfacial Stepwise Ion/Coordination Particle Exchange and Its Applications. China Ocean Press, Beijing, pp. 356.

A STEPWISE EXCHANGE ISOTHERM OF COPPER, ZINC, CADMIUM LIQUID-SOLID PARTITIONING ON γ -AL₂O₃ IN SEAWATER

Zhang Zhengbin, Liu Liansheng, Meng Xiaoguang, Ma Juke and Guo Junjie
(Shandong College of Oceanology, Qingdao)

ABSTRACT

1. This paper deals with a new type of isotherm in seawater systems. It has a characteristics, i. e. the isotherm being made up of two "S shaped" curves, which intersect each other near the middle with one "knee" and two "plateaus" at the intersection. The order of first saturated quantity of Cu, Zn and Cd on γ -Al₂O₃ is:

$$\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$$

2. In order to explain theoretically our new isotherms, this article suggests the application of interfacial stepwise ion exchange for liquid-solid distribution of minor elements on suspended particulate matter to derive a corresponding isotherm equation:

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^N i \mathcal{K}_i a_M^i}{1 + \sum_{i=1}^N \mathcal{K}_i a_M^i}$$

let $i = 1, 2$, then we have:

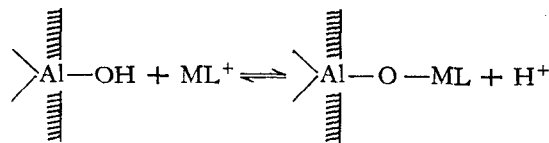
$$\frac{\theta}{(1-\theta)a_M} = \mathcal{K}_1 + \left(\frac{2-\theta}{1-\theta}\right)a_M \mathcal{K}_2$$

we suggest using the extrapolation method and plot " $\frac{\theta}{(1-\theta)a_M} - \frac{(2-\theta)a_M}{(1-\theta)}$ graph", \mathcal{K}_1 and \mathcal{K}_2 can be obtained from the intercept and the slope on the resulting straight line.

The results are as follows:

	\mathcal{K}_1	\mathcal{K}_2
Cu	1.5×10^{-2}	1.0×10^{-4}
Zn	6.0×10^{-2}	2.7×10^{-4}
Cd	7.5×10^{-2}	1.7×10^{-3}

3. The mechanism of reaction between Cu, Zn, Cd and γ -Al₂O₃ in seawater have been studied in detail. Since the ratio of exchange (1%)—pH graph is a "S shaped" curve, it is possible to deduce that the chemical reaction is the cation exchange. And since $\text{pH}_{\text{range of ion exchange}} = 4$, a monovalence cation exchange mechanism can be further deduced:



(M = Cu, Zn, Cd; L = Cl⁻, OH⁻)