

# 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V形交换率—pH曲线\*

赵宏宾 刘莲生<sup>†</sup> 张正斌<sup>†</sup>

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

<sup>†</sup>(青岛海洋大学海洋化学研究所, 青岛 266003)

**提要** 于1990年2月在青岛鲁迅公园采得海水样品; 1989年5月在南京采得伊利石样品, 在苏州采得高岭石样品; 1990年3月实验室合成针铁矿和 $\delta$ - $MnO_2$ 样品。用振荡平衡实验、离心分离方法和光度分析方法测定3种电解质溶液(NaCl溶液、NaCl—CaCl<sub>2</sub>溶液和海水)中磷酸盐在上述4种固体粒子上的交换率—pH曲线。测定结果表明, 海水中磷酸盐在固体粒子上的交换率—pH曲线为V形, 并建立阴离子液—固界面作用的交换率—pH公式; 半定量地讨论V形交换率—pH曲线的形成机理, 酸性溶液中, 海水中腐殖酸和硫酸盐与磷酸盐竞争固体粒子上的作用点位, 降低磷酸盐的液—固界面作用; 碱性溶液中磷酸盐通过钙(II)与固体粒子形成三元表面络合物, 钙(II)促进磷酸盐的液—固界面作用。海水中的钙(II)、腐殖酸和硫酸盐是影响磷酸盐液—固界面作用的主要组分, 酸性溶液中腐殖酸和硫酸盐降低磷酸盐在固体粒子上的交换作用, 碱性溶液中钙(II)会增加磷酸盐在固体粒子上的交换作用。

**关键词** 磷酸盐交换 V形交换率—pH曲线 三元表面络合物

Chen等(1973), Edzward等(1976)研究了人工海水中腐殖酸和钙(II)对磷酸盐液—固界面作用的影响, 然而尚无天然海水中磷酸盐的液—固界面作用研究的报道。本文主要研究溶液pH及溶液组分Ca(II)对磷酸盐液—固界面作用的影响, 以探讨天然海水中磷酸盐液—固界面作用的特征及其机理。

### 1 材料与方法

#### 1.1 主要试剂

针铁矿、 $\delta$ - $MnO_2$ 、高岭石和伊利石按赵宏宾等(1997)<sup>1)</sup>制备, 取100目的固体粒

\* 国家自然科学基金资助项目, 4890275号。赵宏宾, 男, 出生于1963年5月, 博士。

1) 赵宏宾等, 1997, 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, 海洋与湖沼。(待出版)

收稿日期: 1994年1月19日, 接受日期: 1996年9月15日。

子用于实验。天然海水于涨潮时在1990年2月取自青岛市鲁迅公园附近, 盐度为31.80。经 $0.45\mu\text{m}$ 的有机膜过滤使用。磷酸盐和钙的标准溶液由烘干的 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{CaCO}_3$ 直接称重配成所需要的浓度。

## 1.2 主要仪器设备

pHM84型酸度计(丹麦), 722型分光光度仪, 往复式水浴恒温振荡器(自制), LXJ-64-01型离心机。

## 1.3 交换率-pH曲线的测定

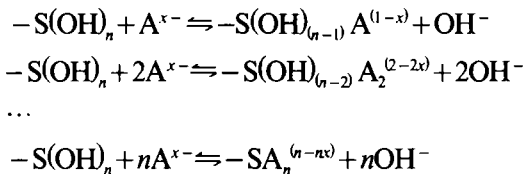
在分析天平上准确称取固体样品 $0.1000\text{g}$ , 置于干燥的 $250\text{ml}$ 的磨口三角瓶中, 加入离子强度为 $0.7$ , pH值分布在设定范围内的 $\text{NaCl}$ 溶液或天然海水, 其体积与 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 溶液或 $\text{CaCl}_2$ 溶液的总体为 $100\text{ml}$ 。在 $25^\circ\text{C}$ 下振荡 $24\text{h}$ , 使固体粒子充分水化, 并达到酸碱平衡。于上述各样品中准确加入一定体积的 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 溶液或 $\text{CaCl}_2$ 溶液, 用稀 $\text{NaOH}$ 或 $\text{HCl}$ 调节样品的pH值, 使它们均匀分布在设定的pH范围之内。于 $25^\circ\text{C}$ 下振荡 $24\text{h}$ , 使磷酸盐的液-固界面作用达到化学平衡。取下样品, 测定样品pH后, 用离心方法分出溶液, 用磷钼蓝法或偶氮胂III法测定溶液中磷酸盐或钙的浓度。总的磷酸盐浓度减平衡浓度为吸附量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阴离子液-固界面作用的交换率-pH公式

水溶液中氧化物和粘土矿物表面羟基有不均匀性质, 因此液-固界面作用表现为分级交换反应。液-固界面作用涉及静电作用和化学作用, 用离子和配位子分别描述上述两种性质的液-固界面作用(张正斌等, 1989)。

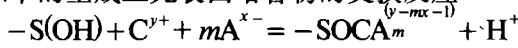
阴离子 $\text{A}^{x-}$ 在平均交换单位为 $-\text{S}(\text{OH})_n$ 的氧化物或粘土矿物上发生如下的分级离子/配位子交换反应:



上述各交换反应有如下的交换平衡常数:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[-\text{S}(\text{OH})_{(n-1)}\text{A}^{(1-x)}][\text{OH}^-]}{[-\text{S}(\text{OH})_n][\text{A}^{x-}]} \exp[(1-x)F\Psi / RT] \\ K_2 &= \frac{[-\text{S}(\text{OH})_{(n-2)}\text{A}_2^{(2-2x)}][\text{OH}^-]^2}{[-\text{S}(\text{OH})_n][\text{A}^{x-}]^2} \exp[2(1-x)F\Psi / RT] \\ K_n &= \frac{[-\text{SA}_n^{(n-nx)}][\text{OH}^-]^n}{[-\text{S}(\text{OH})_n][\text{A}^{x-}]^n} \exp[n(1-x)F\Psi / RT] \end{aligned}$$

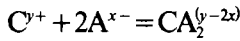
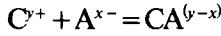
式中,  $-S(OH)_{(n-1)}A^{(1-x)}$ ,  $-S(OH)_{(n-2)}A_2^{(2-2x)}$ ,  $-SA_n^{(n-mx)}$  分别是固体粒子上各级交换产物;  $K_n$  为交换平衡常数;  $\Psi$  是液-固界面双电层电势;  $F$  是法拉第常数;  $R$  为气体常数;  $T$  为绝对温度。另外有如下的生成三元表面络合物的交换反应:



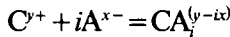
上述反应的平衡常数为:

$$K_{CA} \frac{[-SOCA_m^{(y-mx-1)}][H^+]}{[-S(OH)][C^{y+}][A^{x-}]^m} \exp[(y-mx-1)F\Psi/RT]$$

其中, CA 表示发生阳离子交换作用。电解质溶液中有如下的络合作用:



...



上述各反应的络合常数如下:

$$\beta_1 = \frac{[CA^{(y-x)}]}{[C^{y+}][A^{x-}]}$$

$$\beta_2 = \frac{[CA_2^{(y-2x)}]}{[C^{y+}][A^{x-}]^2}$$

...

$$\beta_i = \frac{[CA_i^{(y-ix)}]}{[C^{y+}][A^{x-}]^i}$$

固体粒子上交换态  $A^{x-}$  为:  $T_{EA} = \sum_x \sum_n nK_{xn} \frac{[-S(OH)_n][A^{x-}]^n}{[OH^-]^n} \exp[n(x-1)F\Psi/RT]$   
 $+ \sum_x \sum_m nK_{xm} \frac{[-S(OH)][C^{y+}][A^{x-}]^m}{[H^+]} \exp[(1-y+mx)F\Psi/RT]$

其中, EA 表示发生离子交换作用。溶液中总的溶解态  $A^{x-}$  为:

$$T_{EA} = \sum_x [A^{x-}] + \sum_x \sum_i i\beta_{xi} [C^{y+}][A^{x-}]^i$$

其中 SA 表示溶解态的阴离子。  $A^{x-}$  在固体粒子上的交换率定义为:

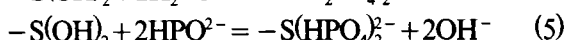
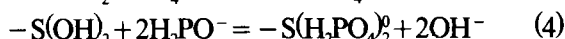
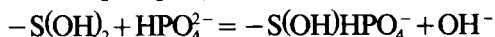
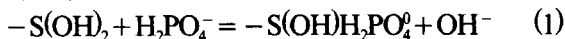
$$E\% = \frac{T_{EA}}{T_{SA} + T_{EA}}$$

## 2.2 NaCl 溶液中磷酸盐液-固界面作用的交换率-pH 曲线

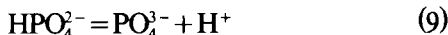
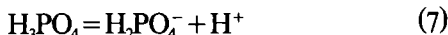
NaCl 溶液中磷酸盐在针铁矿、 $\delta$ - $MnO_2$ 、高岭石和伊利石上的交换率-pH 曲线为峰形(图 1), 交换的 pH 范围分别为 1—12, 1—11 和 2—8。磷酸盐在 4 种固体粒子上的交换量顺序为: 针铁矿 >  $\delta$ - $MnO_2$  > 伊利石 > 高岭石。

磷酸盐在针铁矿和  $\delta$ - $MnO_2$  上的交换率-pH 曲线为峰形, 目前尚未见到类似的结果, 原因是文献中交换率-pH 曲线的 pH 范围较小。磷酸盐在粘土矿物上的交换率-pH 曲线与 Chen 等(1973), Edzward 等(1976)的结果相一致。

磷酸盐在固体粒子上可发生如下的2级离子/配位子交换反应：



NaCl 溶液中磷酸盐有如下的酸碱平衡：



那么交换率公式中各项应为：

$$T_{\text{EA}} = \sum_{x=1}^3 \sum_{n=1}^2 nK_{xn} \frac{[\text{S}(\text{OH})_n][\text{P}^{x-}]}{[\text{OH}^-]^n} \exp[n(x-1)F\Psi / RT]$$

$$T_{\text{SA}} = \sum_{x=0}^3 [\text{P}^{x-}]$$

水合氧化物液-固界面的电势为： $\Psi = 2.3RT / F(\text{pH}_{\text{PZC}} - \text{pH})$ 。

对于磷酸盐-氧化物体系，pH值小于2.5时，磷酸盐主要以 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 形式存在；随着pH值增加， $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 增加， $T_{\text{EA}}$ 增大，那么 $E\%$ 增大。pH等于2.5- $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 时，磷酸盐主要以解离态存在， $T_{\text{EA}}$ 和 $T_{\text{SA}}$ 不随pH变化，因此 $E\%$ 也不随pH变化。pH大于 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 时，尽管 $T_{\text{SA}}$ 不随pH变化，但液-固界面负电势 $\Psi$ 随pH增加而增大，使得 $T_{\text{EA}}$ 减小，那么 $E\%$ 也减小。

对于磷酸盐-粘土矿物体系，液-固界面恒为负电势，磷酸盐主要以 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 形式在粘土矿物上发生阴离子交换反应，那么 $E\%$ 随pH的变化与 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 形式随pH变化相似，呈峰形曲线。

### 2.3 NaCl 溶液中钙对磷酸盐液-固界面作用的交换率-pH曲线的影响

$10^{-2}\text{mol/L}$  钙的 NaCl 溶液中磷酸盐在针铁矿、 $\delta\text{-MnO}_2$ 、高岭石和伊利石上的交换率-pH曲线为V形(图2)。与NaCl溶液中磷酸盐在 $\delta\text{-MnO}_2$ 、高岭石和伊利石上的交换率-pH曲线相比较(图1)， $10^{-2}\text{mol/L}$  钙的 NaCl 溶液中磷酸盐的交换率-pH曲线有如下特点：偏酸性的溶液中各对应曲线相重合，偏碱性的溶液中钙使磷酸盐的交换率-pH曲线向交换率增大的方向偏移。但是，钙对磷酸盐-针铁矿体系的交换率-pH曲线影响有另外一些特点：偏酸性的溶液中，两种溶液中磷酸盐的交换率-pH曲线重合，偏碱性的溶液中，钙使磷酸盐的交换率-pH曲线向交换率增大的方向偏移，然而中间的pH范围内钙使磷酸盐的交换率-pH曲线向交换率减小的方向偏移。主要结果概括于表1。

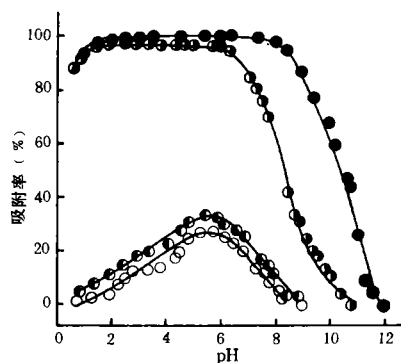


图1 NaCl 溶液中磷酸盐在针铁矿(●, 磷酸盐:  $10^{-4}\text{mol/L}$ )、 $\delta\text{-MnO}_2$ (●, 磷酸盐:  $10^{-4}\text{mol/L}$ )、高岭石(○, 磷酸盐:  $10^{-5}\text{mol/L}$ )和伊利石(○, 磷酸盐:  $10^{-5}\text{mol/L}$ )的交换率-pH曲线

Fig.1 The exchange percentage versus pH curves of phosphate on goethite (●, phosphate:  $10^{-4}\text{mol/L}$ ),  $\delta\text{-MnO}_2$  (●, phosphate:  $10^{-4}\text{mol/L}$ ), kaolinite (○, phosphate:  $10^{-5}\text{mol/L}$ ) and illite (○, phosphate:  $10^{-5}\text{mol/L}$ ) in NaCl solution

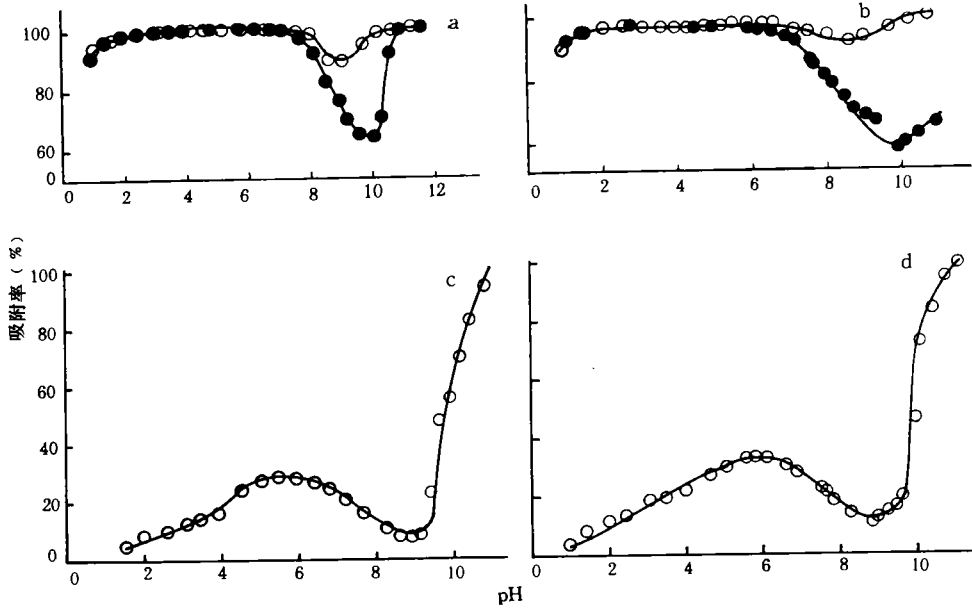


图2 NaCl溶液中钙对磷酸盐液-固界面作用的交换率-pH曲线的影响

Fig.2 The effect of Ca(II) on the exchange percentage versus pH curves of phosphate interactions at liquid /solids in NaCl solution

a. 针铁矿; b.  $\delta$ - $MnO_2$ ; c. 高岭石; d. 伊利石. ●.  $\times 10^{-3}$  mol/L; O.  $\times 10^{-2}$  mol/L.

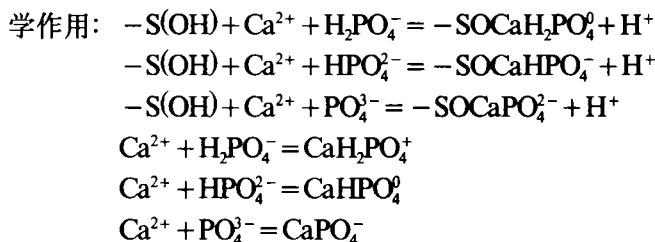
表1 NaCl溶液中钙对磷酸盐交换率-pH曲线的影响

Tab.1 The effect of Ca(II) on the phosphate exchange percentage versus pH curves in NaCl solution

固体粒子	Ca(II)的浓度 (mol/L)	交换率不变 的pH范围	交换率增加 的pH范围	交换率减小 的pH范围
针铁矿	$10^{-3}$	1—7.5	>10	7.5—10
	$10^{-2}$	1—7.0	>9.0	7.0—10
$\delta$ - $MnO_2$	$10^{-3}$	1—6.0	>6.0	
	$10^{-2}$	1—5.5	>6.5	
高岭石	$10^{-2}$	1—5.8	>5.8	
伊利石				

目前尚未见到有关钙对磷酸盐的交换率-pH曲线影响的系统研究结果。本文从钙在溶液中的络合作用及在固体粒子上的交换作用讨论钙对磷酸盐液-固界面作用的影响。

磷酸盐-钙-固体粒子三元体系中,除了(1)-(9)的反应外,还有如下的物理化



那么交换率公式中各项如下所示：

$$T_{EA} = \sum_{x=1}^3 \sum_{n=1}^2 nK_{xn} \frac{[-S(OH)][P^{x-}]}{[OH^-]^n} \exp[n(x-1)F\Psi / RT]$$

$$+ \sum_{x=1}^3 K_x \frac{[-S(OH)][Ca^{2+}][P^{x-}]}{[H^+]} \exp[(x-1)F\Psi / RT]$$

$$T_{SA} = \sum_{x=0}^3 [P^{x-}] + \sum_{x=1}^3 \beta_x [Ca^{2+}][P^{x-}]$$

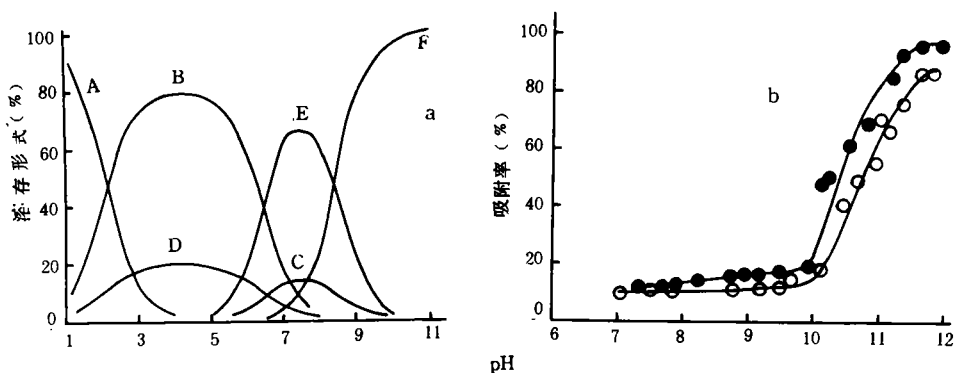


图3 NaCl溶液中钙与磷酸盐的络合作用(a)及钙在针铁矿(●)和伊利石上(O)的交换率-pH曲线(b)

Fig.3 The complexation of Ca(II) with phosphate (a), and the exchange percentage versus pH curves of Ca(II) on goethite (●) and illite (O) (b) in NaCl solution

A.  $H_3PO_4$ ; B.  $H_2PO_4^-$ ; C.  $HPO_4^{2-}$ ; D.  $CaH_2PO_4^+$ ; E.  $CaHPO_4^0$ ; F.  $CaPO_4^-$ .

由图3可知，偏酸性的溶液中，钙对磷酸盐的络合作用及钙在固体粒子上的交换作用较小，那么  $T_{EA}$  和  $T_{SA}$  中有关钙的各项可以忽略，这时磷酸盐的液-固界面作用主要以磷酸盐的阴离子交换反应为主。偏碱性的溶液中，钙能够在固体粒子上发生阳离子交换作用，并结合溶液中的磷酸盐，形成这样构型的三元表面络合物： $-SO-Ca-P$ 。因此，三元体系中磷酸盐在固体粒子上的交换率-pH曲线是阴离子型与阳离子型交换率-pH曲线的复合，表现为V形特点的交换率-pH曲线。

在偏酸性的溶液中，钙对磷酸盐液-固界面作用的影响很小，所以这里主要讨论偏碱性的溶液中钙对磷酸盐液-固界面作用的影响。由本小节的  $T_{EA}$  公式可知，钙对磷酸

盐液-固界面作用的促进效应与钙在固粒子上的交换作用及液-固界面电势有关。对于  $\delta\text{-MnO}_2$ 、高岭石和伊利石固体粒子,  $\delta\text{-MnO}_2$  零电荷点为 3.2, 表面偏碱性, 高岭石和伊利石表面恒为负电势, 因此钙较易在这些固体粒上发生阳离子交换作用。pH 值大于 6 时, 由图 3b 可知, 钙在氧化物和粘土矿物上发生阳离子交换作用, 而且随着溶液 pH 值的增加, 钙在固体粒子上的交换量增加, 钙对磷酸盐液-固界面作用的促进效应也随 pH 值增加而增加。溶液 pH 值小于 9 时, 交换在氧化物或粘土矿物上的钙较小, 尽管钙促进了磷酸盐的液-固界面作用, 但磷酸盐的液-固界面作用仍以阴离子交换机理为主。溶液值大于 9 时, 钙在氧化物或粘土矿物上的交换量较大, 钙对磷酸盐液-固界面作用的促进效应增强, 使得磷酸盐的液-固界面作用表现为阳离子交换机理。

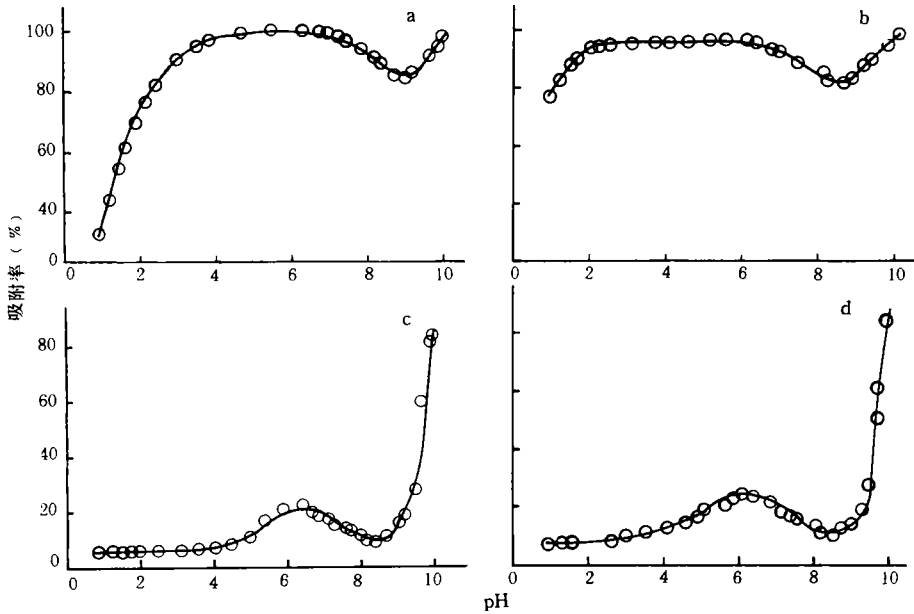


图 4 天然海水中磷酸盐在固体粒子(a. 针铁矿; b.  $\delta\text{-MnO}_2$ ; c. 高岭石; d. 伊利石)上的交换率-pH 曲线

Fig.4 The exchange percentage versus pH curves of phosphate on the solid particles (a. goethite; b.  $\delta\text{-MnO}_2$ ; c. kaolinite; d. illite) in natural seawater

由本小节中  $T_{SA}$  公式可知, 钙对磷酸盐液-固界面作用的促进效应与钙对磷酸盐的络合作用有关。对于针铁矿, 其零电荷点是 7.3, 是较为酸性的表面, 相对而言钙不易在针铁矿上发生阳离子交换作用。溶液 pH 值大于 9 时, 钙在固体粒子上交换量较大, 钙对磷酸盐液-固界面作用有较大的促进效应, 使得磷酸盐的液-固界面作用表现为阳离子交换机理。但溶液 pH 值小于 7 时, 钙在针铁矿上交换量较小, 钙对磷酸盐液-固界面作用的影响表现为溶液中钙与磷酸盐的络合作用, 从而降低了磷酸盐的液-固界面作用。

#### 2.4 海水中磷酸盐液-固界面作用的交换率-pH 曲线

海水中磷酸盐在固体粒子(针铁矿、 $\delta\text{-MnO}_2$ 、高岭石和伊利石)上的交换率-pH

曲线是V形(图4),但与NaCl-CaCl<sub>2</sub>溶液中磷酸盐的交换率-pH曲线相比较,又有一些新的特点:偏酸性的溶液中,磷酸盐的交换率-pH曲线向交换率小的方向偏移;偏碱性的溶液中,磷酸盐-氧化物体系的交换率-pH曲线向交换率小的方向偏移,但对磷酸盐-粘土矿物体系,其交换率-pH曲线向交换率增大的方向偏移。

海水是中等离子强度的多组分电解质溶液,主要离子组分是Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HA, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>和Ca<sup>2+</sup>。酸性溶液中,海水中阴离子SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和HA会降低磷酸盐的液-固界面作用,这是因为SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和HA与磷酸盐竞争固体粒子上作用点位(Edzward et al., 1976; Hawke et al., 1989)。偏碱性的溶液中,海水中磷酸盐液-固界面作用的交换率-pH曲线与NaCl-CaCl<sub>2</sub>溶液中的磷酸盐的交换率-pH曲线相似,这说明海水中主要是Ca(II)影响磷酸盐的液-固界面作用;但海水中钙对磷酸盐液-固界面作用的影响又与海水中其它阴离子有关。根据海水中HA对金属阳离子液-固界面作用的影响规律(张正斌等, 1989);HA会降低金属离子在氧化物上的交换作用,但会促进金属离子在粘土矿物上的交换作用。因此对于磷酸盐-氧化物体系,钙对磷酸盐液-固界面作用的促进效应由于海水中HA的存在而减小,相反,对于磷酸盐-粘土矿物体系,钙对磷酸盐液-固界面作用的促进效应由于海水中的HA存在而增强。

### 3 结语

海水中磷酸盐在固体粒子(针铁矿、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>、高岭石和伊利石)上的交换率-pH曲线为V形。酸性溶液中,海水中腐殖酸和硫酸盐与磷酸盐竞争固体粒子表面作用点位,降低了磷酸盐的液-固界面作用;碱性溶液中,钙会促进磷酸盐的液-固界面作用。另外,酸性溶液中磷酸盐在固体粒子上发生阴离子交换作用,碱性溶液中由于钙在固体粒子上发生阳离子交换,通过三元表面络合物机理促进磷酸盐液-固界面作用,因此,V形的交换率-pH曲线是阴离子交换率-pH曲线与阳离子交换率-pH曲线复合结果。

### 参 考 文 献

- 张正斌、刘莲生, 1989, 海洋物理化学, 科学出版社(北京), 634—690。  
Chen, Y.R. et al., 1973, *J. Coll. Interf. Sci.*, **43**: 421—436。  
Edzward, J. K. et al., 1976, *Environ. Sci. Technol.*, **10**: 485—490。  
Hawke, D. et al., 1989, *Environ. Sci. Technol.*, **23**: 187—191。



# ANION EXCHANGE OF PHOSPHATE ON SOLID PARTICLES IN SEAWATER — V-SHAPED $E\%$ - pH CURVES OF PHOSPHATE EXCHANGE ON SOLID PARTICLES IN SEA WATER

Zhao Hongbin, <sup>†</sup> Liu Liansheng, <sup>†</sup> Zhang Zhengbin

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

<sup>†</sup> (*Institute of Marine Chemistry, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003*)

**Abstract** This study was focused on the effect of pH and soluble components, Ca(II) especially, of seawater on adsorption of phosphate on solid particles. The seawater was collected at Luxun Park in Qingdao in February, 1990. Goethite and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> were synthesized in March, 1990. Illite was obtained from Nanjing in May, 1989, and kaolinite from Suzhou at the same time. Adsorption equilibrium was achieved by shaking, solid-liquid separation by centrifugation, and spectrophotometric analysis was used to determine adsorption of phosphate on the above solid particles. The electrolytes were NaCl solution, NaCl-CaCl<sub>2</sub> solution and seawater. In the experiment, in NaCl solution, adsorption of phosphate on the solid particles as a function of pH showed a peaked curve. The species of phosphate and the electrical double layer of the solid particles were mainly responsible for this behavior. However, in NaCl-CaCl<sub>2</sub> solution and seawater the curves of adsorption of phosphate on the solid particles versus pH had two peaks like a V. Accordingly, adsorption of phosphate on the solid particles increased in the presence of Ca (II) in alkaline solution because a ternary surface complex of phosphate-Ca-solid particle was developed. But phosphate adsorption decreased in an acidic solution due to the competitive ion exchange of humic acid and sulfate in seawater. Taking into account the effects of pH, Ca(II), humic acid and sulfate and applying the concepts of ternary surface complex and competitive ion exchange, a equation of adsorption of phosphate on solid particles was proposed and applied to describe the above observations. In conclusion, ion-exchange of phosphate on solid particles decreases in an acidic solution with humic acid and sulfate, but increases in an alkaline solution with Ca(II).

**Key words** Phosphate exchange V-shaped  $E\%$ -pH curve Ternary surface complex