

# 黄河水中无机固体粒子与 4 种 重金属液-固界面的交换作用\*

李改枝 郭博书 焦小宝 杨宏伟

(内蒙古师范大学化学系 呼和浩特 010022)

**提要** 于 1996 年 5—12 月在实验室用离子交换法对黄河干流内蒙古清水河县喇嘛湾断面黄河水中无机固体粒子与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  的液-固界面作用进行了研究, 得出离子交换率  $E\%$  与 pH 的关系, 找出了 4 种重金属离子的 pH 突跃范围和最大离子交换率。结果表明, 在黄河水中 4 种重金属离子主要以羟基络合物的形式  $\text{M}(\text{OH})^+$  与无机固体粒子进行一价阳离子交换。随金属离子浓度增加  $E\%$  降低, 4 种重金属离子与转型沙的交换率大于未转型沙。

**关键词** 无机固体粒子 液-固界面作用 黄河水

**学科分类号** X131

河流中无机固体粒子能够大量地吸着水体中的重金属。河水 pH 极大地影响无机固体粒子的表面电荷、表面组成和性质, 从而影响对重金属离子的吸着。对天然水体中泥沙与重金属的相互作用冯元章(1989)、杜青等(1996)、Griffin 等(1976)、吴瑜端(1978)、邵秘华等(1992)、许世远等(1997)、张正斌等(1985, 1987, 1989a)、刘莲生等(1986a, b, 1990, 1992) 从不同地区和不同侧面进行过研究。黄河的年输沙量和泥沙浓度均居世界之首, 本文就黄河干流内蒙古清水河县喇嘛湾断面黄河水中无机固体粒子与重金属  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  的液-固界面作用以及金属离子浓度和不同交换剂对其的影响进行研究, 以此探讨天然黄河水中无机固体粒子对 4 种重金属污染物的净化能力。

## 1 材料和方法

### 1.1 试剂和仪器

实验试剂均为分析纯。黄河水 pH = 8.40。金属离子储备液: 99.999% 的铜溶于优级纯浓  $\text{HNO}_3$ , 制成  $1.57 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  溶液; 光谱纯  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  制成  $4.80 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  溶液; 光谱纯  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  制成  $1.53 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  溶液; 光谱纯  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  制成  $8.90 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  溶液。

720 型 pH/ISE 计(美国 ORION 研究公司); SHA-B 水浴恒温振荡仪; 日立 Z-800 偏光塞曼原子吸收分光光度计。实验所用玻璃仪器在使用前均用 1:3HCl 浸泡两周, 再用黄河水浸泡两周(浸泡期间不断振荡), 器壁已达吸附平衡。

\* 国家自然科学基金资助项目, 29361001 号。李改枝, 女, 出生于 1954 年 11 月, 副教授, E-mail: fanzp@nm.gov.edu.cn

收稿日期: 1999-09-12, 收修改稿日期: 2000-05-20

## 1.2 无机固体粒子

未转型沙: 将未污染的黄河无机固体粒子室温风干, 过筛, 取粒径为 125—155 $\mu\text{m}$  者, 置于密闭容器中待用。转型沙: 按文献 Zhang 等(1985)方法制备。

## 1.3 实验方法

准确称取  $100 \pm 0.5 \text{ mg}$  无机固体粒子于 100ml 的烧杯中, 共 25 份, 各加入 100ml 黄河水浸泡 24h, 然后转移到 250ml 的三角瓶中, 用 HCl 或 NaOH 调溶液的 pH 在 1—11 范围内, 相邻两点 pH 值间隔 0.5 左右, 加入重金属离子储备液, 加盖(其中有一个空白样), 在  $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$  恒温水浴振荡 2.5h, 过滤, 测滤液的 pH 值; 再用 1:9 的 HCl 淋洗泥沙于 50ml 容量瓶中定容。将解析液和滤液分别进行原子吸收测定。以铜为例, 原子吸收工作曲线见图 1(其余 3 种略);  $\text{Cu}^{2+}$  与未转型沙的实验数据列于表 1, 平衡前每份  $\text{Cu}^{2+}$  溶液浓度均为  $1\mu\text{g}/\text{ml}$ ( $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  亦为此浓度)。

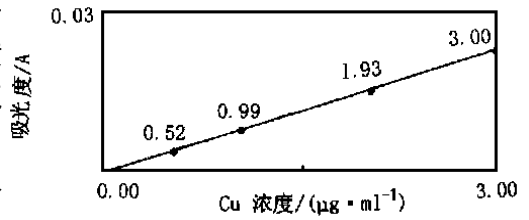


图 1 铜原子吸收工作曲线

Fig. 1 Working curve of Cu atom absorption

表 1 铜(II) - 未转型沙交换率  $E\%$  - pH 关系

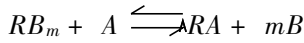
Tab. 1  $E\%$ -pH relationship between Cu (II) and not-transformed sands

编号	沙重(g)	pH		铜量( $\mu\text{mol/L}$ )		交换率(%)
		平衡前	平衡后	解析液	滤液	
1	0.0997	1.02	1.03	0.00	29.51	0.00
2	0.1002	1.51	1.47	0.00	30.77	0.00
3	0.1002	2.18	2.05	0.63	29.05	2.00
4	0.0998	2.62	2.36	1.26	26.69	4.00
5	0.1005	2.82	2.40	1.57	28.10	5.00
6	0.1002	3.01	2.56	2.04	24.34	6.50
7	0.1001	3.22	2.52	4.40	24.13	14.00
8	0.0997	3.69	2.90	6.75	22.14	21.50
9	0.1001	4.46	2.84	11.15	14.92	35.50
10	0.1000	4.85	2.84	17.27	14.29	55.00
11	0.0999	5.03	3.03	22.92	7.07	73.00
12	0.1000	5.40	6.93	24.49	7.85	78.00
13	0.0997	5.82	7.68	25.12	6.28	80.00
14	0.1004	6.22	7.63	25.43	8.01	81.00
15	0.0999	6.63	8.15	25.43	6.28	81.00
16	0.0995	7.04	8.10	25.98	5.18	82.50
17	0.1000	7.23	8.25	25.59	7.07	81.50
18	0.0998	7.44	8.25	26.38	5.65	84.00
19	0.1003	7.98	8.32	24.96	6.75	78.00
20	0.0997	8.34	8.30	25.75	6.28	82.00
21	0.0996	8.54	8.38	28.57	2.18	91.00
22	0.0995	9.13	8.50	24.81	1.10	79.00
23	0.0999	9.55	8.51	24.96	1.08	79.50
24	0.0998	10.54	8.49	25.75	0.15	82.00

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子交换的 pH 范围

按文献(张正斌等, 1989) 固体粒子交换剂  $RB_m$  与微量金属元素  $A$  有如下离子交换平衡(略去金属离子电荷):



$$K = \frac{(RA)(B)^m}{(A)(RB_m)} \quad (1)$$

$$D = \frac{(RA)}{(A)} = \frac{C}{C_0 - C} \quad (2)$$

$$E\% = \frac{100D}{D + 1} = \frac{C}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

公式(1) — (3) 中,  $B$  是固体粒子  $R$  上被置换的配位体;  $m$  是被金属离子  $A$  置换的配位数;  $K$  为平衡常数;  $D$  是分配系数;  $C_0$  和  $C$  分别为微量金属元素在水中的初始浓度和在固体粒子上的浓度;  $E\%$  是离子交换百分率。

在天然水中对粘土矿物和水合金属氧化物进行阳离子交换,  $B$  若为  $H^+$ , 则  $RB_m$  写为  $RH_m$ , 则其阳离子交换 pH 范围按下式计算:

$$pH_{(\text{阳离子交换范围})} = -\frac{1}{m} \{ \log [K (RH_m)] \pm 2 \} \quad (4)$$

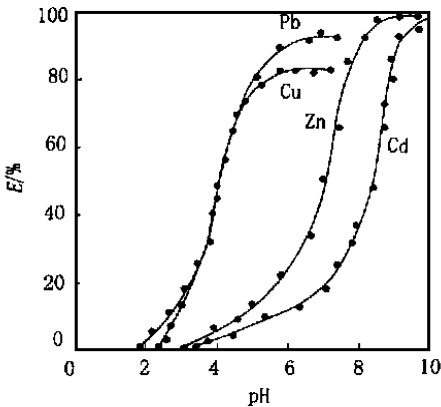


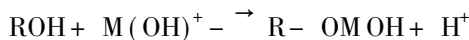
图2 黄河水中4种金属离子与未转型沙的  $E\% - pH$  关系

Fig. 2  $E\% - pH$  relationship between four metal ions and not-transformed sands in the Huanghe River

用公式(3)处理表1中淋洗液的数据, 可得出  $Cu^{2+}$  与未转型沙的离子交换率  $E\% - pH$  曲线。用同样方法处理  $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  离子的实验数据, 可得出相应的交换率  $E\% - pH$  曲线, 见图2。图2中曲线均为正S型, 属阳离子交换。由公式(4)  $pH_{(\text{阳离子交换范围})} = 4$ , 故  $m = 1$ , 可推论4种重金属离子与黄河无机固体粒子主要进行一价阳离子交换反应。按图2, 4种重金属离子的离子交换  $pH_{\text{始}} - pH_{\text{终}}$  范围分别是:  $Cu^{2+}$  和  $Pb^{2+}$  3.00—7.00,  $Zn^{2+}$  4.50—8.50,  $Cd^{2+}$  6.00—10.00。

4种重金属离子中,  $Cu^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  的突跃范围在  $pH$  为5左右,  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  在  $pH$  值为7—7.5之间。由图2和表1可知, 在  $E\%$  随  $pH$  值增大的范围内, 平衡后溶液的  $pH$  值小于平衡前的  $pH$  值, 说明  $Cu^{2+}$  与固体粒子交换下来的是  $H^+$  离子, 进

而可推断4种重金属离子在黄河水中的交换机理是  $M(OH)^+$  与无机固体粒子  $ROH$  上的  $H^+$  进行交换:



### 2.2 金属离子浓度对交换率的影响

改变金属离子浓度, 可以改变交换率, 如图3  $Cu^{2+}$  与 100—125 $\mu m$  转型沙的交换作

用, 当  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度为  $1.57 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , 最大交换率为 63%, 浓度加倍, 最大交换率降低为 42%, 经重复实验证明, 交换率随  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度增加而降低。

$\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  在转型沙和未转型沙上的交换率  $E\%$  都随金属离子的浓度增加而降低, 这一结果进一步证实了天然状况下固体粒子对重金属的吸附量是有限的。

黄河水中金属离子浓度对交换率  $E\%$ -pH 曲线的影响也与海水中金属离子在水合氧化铁上作用的结果相一致, 即  $RH_m$  都为  $0.100 \text{ O}_g$ , 随金属离子浓度增加  $E\%$  降低。交换的 pH 范围都为 4, 但海水的  $E\%$  都在 80% 以上, 较黄河水大 (Zhang 等, 1985)。原因是海水的离子强度比黄河水大, 与重金属竞争的氢离子活度减小。另外, 海水的  $RH_m$  为标准交换剂, 黄河水的  $RH_m$  为天然无机固体粒子, 由表 2 X-射线粉末晶体物相分析结果可知, 黄河无机固体粒子主要由粘土矿物和石英组成, 其中石英占 1/3 以上, 因  $\text{SiO}_2$  与重金属的交换能力较差, 故  $E\%$  较海水小。

### 2.3 不同类型无机固体粒子对交换率的影响

固体粒子对金属离子的吸附能力主要受体系 pH 的影响, 同时也受  $RH_m$  性质的影响。 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  4 种重金属离子在  $25^\circ\text{C}$  分别与  $125-155\mu\text{m}$  转型沙和未转型沙作用的  $E\%$ -pH 曲线见图 4:

表 2 X-射线粉末晶体物相分析结果 (无机固体粒子粒级:  $125-155\mu\text{m}$ )

Tab. 2 Analysis result of x-ray powder crystal matter (inorganic solid particles size)

成分	石英	伊利石	斜长石	正长石	绿泥石	方解石	其它
含量 (%)	35	16	15	13	10	6	5

按公式 (4), 4 种重金属离子与两种交换剂的  $E\%$ -pH 曲线的位置由  $K$  和  $[RH_m]$  二者决定, 因实验中的  $[RH_m]$  相同, 所以曲线位置主要由  $K$  决定 (张正斌, 1989)。由图 4 可见, 交换能力为: 转型沙 > 未转型沙。同理可知, 在两种  $RH_m$  上 4 种重金属离子的交换能力大小次序相同, 并皆为  $\text{Cd}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ 。由最大交换率看出,  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  与两种  $RH_m$  的交换能力较  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  大, 因为黄河水的 pH 值在  $8.0-8.5$  之间, 正在  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的离子交换突跃区域。由表 3 可知, 转型沙洗掉了碳酸盐态以及表面结合的有机物和金属离子, 表面吸着位置增多, 因此  $E\%$  升高。而未转型沙表面已经吸着了部分有机物和金属离子, 所以  $E\%$  小于转型沙。空白实验也证明了这一点,  $0.100 \text{ O}_g$  转型沙和未转型沙  $\text{Pb}^{2+}$  的交换率分别为 2% 和 7%, 这是造成两种  $RH_m$  交换能力差异的主要原因。

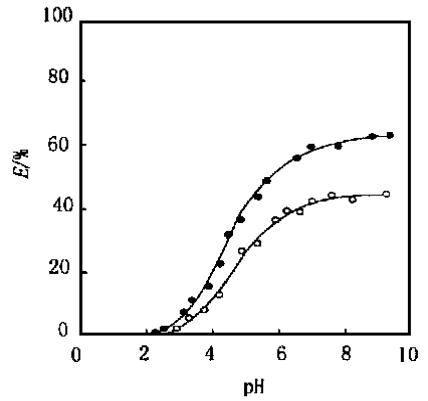


图 3 黄河水中  $\text{Cu}^{2+}$  与转型沙的  $E\%$ -pH 关系

Fig. 3  $E\%$ -pH relationship between  $\text{Cu}^{2+}$  and transformed sands in the Huanghe River

—●—  $1.57 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ;

—○—  $3.14 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

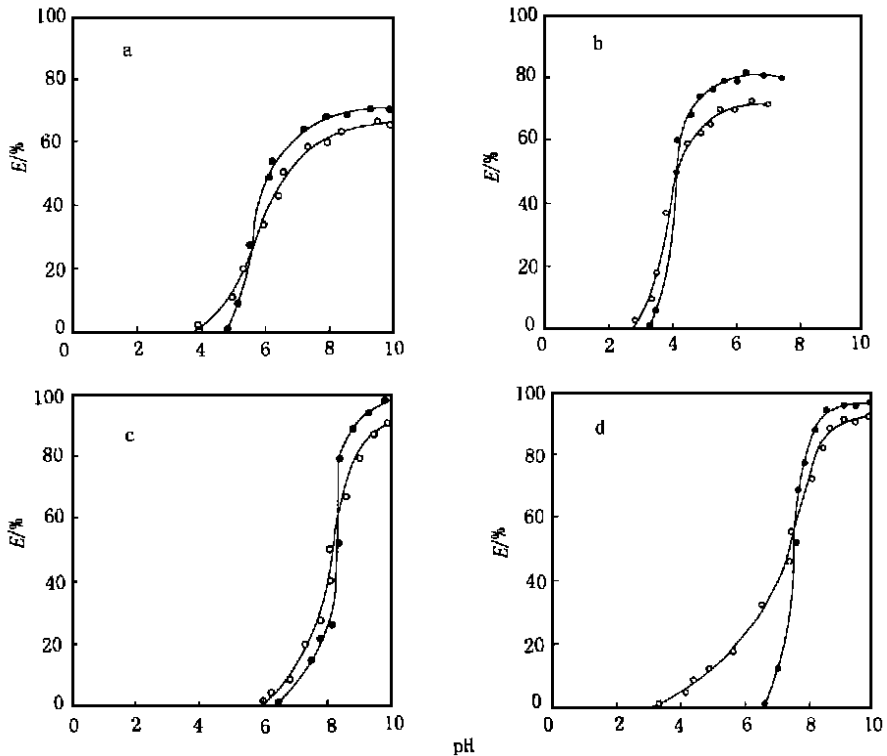


图 4 黄河水中  $\text{Cu}^{2+}$  (a)、 $\text{Pb}^{2+}$  (b)、 $\text{Zn}^{2+}$  (c)、 $\text{Cd}^{2+}$  (d) 与无机固体粒子的  $E/\%$ -pH 关系

Fig. 4  $E/\%$ -pH relationship between  $\text{Cu}^{2+}$  (a),  $\text{Pb}^{2+}$  (b),  $\text{Zn}^{2+}$  (c),  $\text{Cd}^{2+}$  (d) and Inorganic solid particles in the Huanghe River

—●— 转型沙; —○— 未转型沙

表 3 黄河无机固体粒子全分析数据

Tab. 3 Integrated analyzing data of inorganic solid particles in the Huanghe River

沙类型	吸附水	结晶水	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{FeO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{CaO}$
未转型沙	0.13	0.44	80.00	7.09	0.28	0.89	0.88	0.033	2.40
转型沙	0.17	0.94	80.87	8.74	0.30	0.88	1.05	0.023	0.50
	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_2$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{CO}_2$	总量
未转型沙	0.80	1.89	1.95	0.21	0.000	0.020	0.005	2.03	98.92
转型沙	0.88	1.97	2.12	0.23	0.048	0.025	0.124	0.25	98.95

注: 吸附水加热温度为  $105^\circ\text{C}$ , 结晶水加热温度为  $1\ 000^\circ\text{C}$

### 3 结语

在天然水中, 大部分重金属元素吸着于沉积物界面, 从溶液转入固相, 随之迁移或沉降, 这一过程主要受体系 pH 值的制约。本文的实验结果表明: 在黄河水中, 无机固体粒子对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  都有吸着能力, 4 种重金属离子有 70% 以上吸着于无机固体粒子上。无机固体粒子是 4 种重金属污染物的主要载体。

## 参 考 文 献

- 冯元章, 1989. 东河(城县段)中重金属迁移转化规律的初步研究. 环境化学, 8(2): 17—25
- 刘莲生, 张正斌, 郑士淮等, 1986a. 海水中铜、锌、镉在粘土矿物上的分级离子交换等温线. 海洋与湖沼, 17(4): 294—301
- 刘莲生, 张正斌, 蔡卫君等, 1986b. 海水中铜与针铁矿离子交换的动力学研究. 海洋与湖沼, 17(5): 436—448
- 刘莲生, 张正斌, 王修林等, 1990. 沉积物离子交换法直接测定黄河口水体中溶解有机物的络合容量. 海洋与湖沼, 25: 255—266
- 刘莲生, 张正斌, 杨长春, 1992. 海洋中液-固界面作用的分形研究 II. 混合交换剂表面分维的加和性规律和非加和性规律研究. 海洋与湖沼, 23(4): 581—590
- 许世远, 陶静, 陈振楼等, 1997. 上海潮滩沉积物重金属元素的动力学累积特征. 海洋与湖沼, 28(5): 509—515
- 杜青, 文湘华, 1996. 天然水体沉积物对重金属离子的吸附特性. 环境化学, 15(3): 199—206
- 吴瑜端, 1978. 长江口海域有害金属的转移机理. 海洋与湖沼, 9(2): 168—181
- 邵秘华, 王正方, 1992. 长江口海域悬浮颗粒物中铜、铅、镉的化学形态及分布特征研究. 海洋与湖沼, 23(2): 144—149
- 张正斌, 刘莲生, 郑士淮等, 1985. 海水中锌在针铁矿、赤铁矿和无定形水合氧化铁上液-固分配的一种新的化学模型. 海洋与湖沼, 16(3): 207—221
- 张正斌, 刘莲生, 孟晓光等, 1987. 海水中 Cu, Zn, Cd 与  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  作用的分级交换等温线. 海洋与湖沼, 18(1): 76—85
- 张正斌, 刘莲生, 孟晓光, 1989. 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. 海洋与湖沼, 20(3): 354—364
- 张正斌, 刘莲生著, 1989. 海洋物理化学. 北京: 科学出版社, 592—604
- Griffin R A, Shimp N F, 1976. Effect of pH on exchange adsorption or precipitation of lead from landfill leachates by clay minerals. Environ Sci Technol, 10(13): 1256—1261
- Zhang Zhenbing, Liu Liansheng, 1985. Theory of Interfacial Stepwise Ion Coordination Particle Exchange and Its Applications. Beijing: China Ocean Press, 261—350

## LIQUID- SOLID INTERFACE INTERACTION BETWEEN INORGANIC SOLID PARTICLES AND FOUR HEAVY METALS IN THE HUANGHE RIVER

LI Gai-zhi, GUO Bo-shu, JIAO Xiao-bao, YANG Hong-wei

(Department of Chemistry, Inner Mongolia Normal University, Hohhot, 010022)

**Abstract** The Huanghe River ranks the first for its high amount of sand transported and density of suspended sand in the world. Liquid-solid interface interaction between heavy metal pollutants and inorganic solid particles is studied to understand the migration, transformation and the distribution pattern of heavy metals in the Huanghe River. The exchange reactions of inorganic solid particles with four metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) and the effects of the concentrations of metal ions and different solid particles on the exchange ratio  $E\%$ -pH curves in the Huanghe River have been studied by ion exchange methods, which has never been reported in and outside china. The results are as follows:

1. The four metal ions with inorganic solid particles mainly take place univalent cation exchange reactions in the Huanghe River.

2. The exchange ratio  $E\%$  of four metal ions with transform and not-transformed sands all decrease with an increase in the concentration of the metal ions in the Huanghe River.

3. The exchange ability of four metal ions with inorganic solid particles is affected primarily by pH in the system and also affected by the character of exchange reagents. The exchange ability of four metal ions with transformed sands is larger than not-transformed sands. The order is same to exchange ability of four metal ions on two exchange reagents.

The results show that more than 70% metal ions were absorbed on the inorganic solid particles, the inorganic solid particles are the main carriers of four metal pollutants in the Huanghe River. The result provides related theoretical basis for the pollution condition of heavy metals and self-cleaning ability of the Huanghe River.

**Key words** Inorganic solid particle Liquid-solid interface interaction The Huanghe River water

**Subject classification number** X131

## 欢迎订阅 2001 年《中国水产科学》

《中国水产科学》是中国水产科学研究院主办的国家级学术期刊, 目前已被联合国《水科学与渔业文摘》(ASFA)、美国《化学文摘》(CA)、《海洋文摘》(OA)、《动物学记录》(ZR)、我国《中国水产文摘》等多家检索系统和专业数据库收录。本刊主要刊载水产资源、海淡水捕捞、水产养殖与增殖、水产品保鲜与加工综合利用、渔业水域环境保护、渔船、渔业机械与仪器及渔业基础科学和应用基础研究及开发应用研究的学术论文、研究简报、综述和学术动态等文稿。

本刊是季刊, 大 16 开, 每期 96 页, 季末出版, 国内外公开发行。国内定价 14 元/期, 全年 56 元/期(含邮费)。本刊邮发代号: 18-250, 国内统一刊号: CN11-3446/S, 国际标准刊号: ISSN1005-8737, 国外代号 4639Q。全国各地邮局办理订阅手续(可破季订阅)。漏订或补订当年和过期刊, 请直接向编辑部订阅, 地址: 北京市丰台区青塔村 150 号, 邮政编码: 100039, 联系电话: (010) 68673921; E-mail: jfishok@publica.bj.cninfo.net。