

Fe(OH)₃ 吸附 Cu²⁺ 与 pH 的关系*

STUDIES ON RELATIONSHIP BETWEEN ADSORPTION OF Fe(OH)₃ FOR Cu²⁺ AND pH

田玉红¹ 张恩仁² 张正斌³ 刘莲生³

(¹ 广西工学院轻工化工系 柳州 545006)

(² 浙江海洋学院 舟山 316000)

(³ 青岛海洋大学 266003)

关键词 Fe(OH)₃ 胶体粒子, 吸附, Cu²⁺

海洋中胶体粒子和痕量金属之间存在着相互作用^[1-4]。这种作用,使得痕量金属结合在胶态物质上,从而影响着痕量金属的化学存在形态,降低了痕量金属如铅、铜等对海洋生物的毒性,并且还通过胶体粒子的絮凝作用将痕量金属从海洋中除去,从而影响着痕量金属的循环和变化。海洋中天然胶体组成多样,结构复杂。Duker, D. 等 1995 年、Hunter, K. A. 等 1988 年、Fox, L. E. 等 1988 年的研究表明,水合氢氧化铁胶体是海洋中胶体粒子的一个组成部分,痕量金属铜是生物生长的必要的营养元素,但过量的铜对生物有毒害作用。在南沙海域,溶解态铜和胶体态铜的含量相当,说明在天然海洋环境中,铜对胶体粒子的作用是强烈的。研究铜与 Fe(OH)₃ 胶体粒子的作用可以帮助理解海洋中痕量金属与胶体的作用机理。

1 实验部分

1.1 Fe(OH)₃ 胶体的制备和纯化

称取 2.42 g FeCl₃ · 6H₂O 溶于 250 ml 蒸馏水中,取出 200 ml,在不断搅拌的条件下,向其中滴加 2% NaOH 溶液直到有沉淀产生,继续搅拌,再滴加 NaOH

溶液,直到沉淀消失,生成透明的红棕色的氢氧化铁胶体,将该氢氧化铁胶体放置 24 h,陈化。将陈化后的胶体用 0.45 μm 的醋酸纤维滤膜过滤,除去制备过程中产生的沉淀,滤液用 Mniton II 小型切向流超滤系统(美国 Millipore 公司生产)进行超滤(所用超滤膜能截留 10 000 分子量的粒子)。

1.2 海水介质中 Cu²⁺ 与 Fe(OH)₃ 胶体粒子的作用

取 12 只洁净的 250 ml 三角瓶,分别加入 200 ml 已过滤的新鲜海水,按 1~12 的顺序用 2 mol/L 的 HCl 溶液和 2 mol/L 的 NaOH 溶液分别调节溶液的 pH 值,使之在 2.0~9.0 范围内分布均匀;再分别加入一定量的 Fe(OH)₃ 胶体和 Cu²⁺,在 25 °C 恒温振荡 3 h;然后分别用切向流超滤系统将 Fe(OH)₃ 胶体粒子截流出去,测定滤液的 pH 值,再将滤液的 pH 值调到 1.5 左右,放置 1 d,用 M270 电化学分析系统测定滤液中 Cu²⁺ 的浓度。

* “九·五”国家科技攻关资助项目“南沙海域的综合调查”。

收稿日期:2000-01-24;修回日期:2000-06-13

2 结果与讨论

2.1 Fe(OH)₃ 胶体粒子对 Cu²⁺ 的吸附交换百分率 E(%) - pH 关系曲线研究

模拟实验了在海水介质中,不同浓度的 Fe(OH)₃ 胶体粒子对一定浓度的 Cu²⁺ 的吸附作用。绘制了当 Fe(OH)₃ 胶体粒子的浓度 C_{Fe(OH)₃} 分别为 9.87, 4.94, 2.47, 1.23, 0.62 μg/ml 时, Fe(OH)₃ 胶体粒子对 Cu²⁺ 的 E 随 pH 变化的曲线,结果如图 1 所示。

由图 1 可见,随着体系中 Fe(OH)₃ 胶体粒子浓度的改变, Cu²⁺ 在胶体粒子上的 E_{pH} 曲线发生明显变化。当 Fe(OH)₃ 胶体粒子的浓度较大时, 如为 9.87 μg/ml 时, Cu²⁺ 在 Fe(OH)₃ 胶体粒子上的 E_{pH} 曲线为一典型的“S”型曲线;随着 Fe(OH)₃ 胶体粒子的浓度逐渐减小, 曲线的形状由“S”型逐渐转变为“峰”形。如当体系中 Fe(OH)₃ 胶体粒子的浓度为 1.23 μg/ml 和 0.62 μg/ml 时, E_{pH} 曲线为在 pH=4~6.5 之间有一极大值的“峰”形曲线,当 pH 值继续增大时, E 反而随着 pH 的增大而变小。

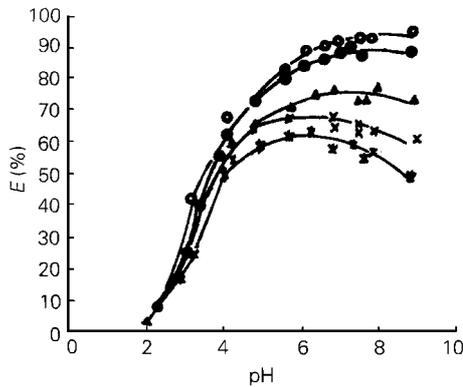


图 1 海水介质中,不同加入量 Fe(OH)₃ 胶体对 Cu²⁺ 吸附交换百分率-pH 关系曲线

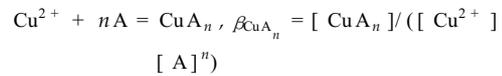
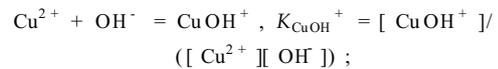
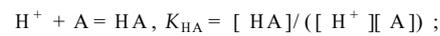
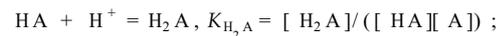
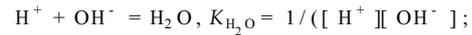
○, ●, ▲, ×, * 分别为 C_{Fe(OH)₃} = 9.87, 4.94, 2.47, 1.23, 0.62 μg/ml

从图 1 还可以看出两点: (1) 在低 pH 值时 (pH < 4.0), Cu²⁺ 在 Fe(OH)₃ 胶体粒子上的吸附交换百分率随 pH 值的升高而增大, 并且对于 Fe(OH)₃ 胶体粒子浓度不同的体系, 吸附交换百分率随 pH 的变化曲线基本重合; (2) 在高 pH 值时, Cu²⁺ 在 Fe(OH)₃ 胶体粒子上的吸附交换百分率随体系中加入的 Fe(OH)₃ 胶体量的减少明显降低了。

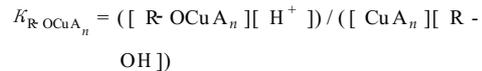
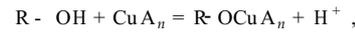
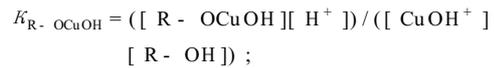
2.2 讨论

水合氢氧化铁固体表面含有可与溶液中阴、阳离子发生交换的羟基, 可以认为, 水合氢氧化铁对铜的吸附就是氢氧化铁表面的羟基与铜发生阳离子交换的结果。当海水介质中加入一定量的 Fe(OH)₃ 胶体和 Cu²⁺ 时, 体系中有下列主要反应:

(1) 液相中的反应



(2) 胶/液界面上的反应



式中, R-OH 为 Fe(OH)₃ 胶体粒子; HA, A 表示海水中存在的天然有机物质, 如腐殖质、氨基酸等; L 为海水中的无机阴离子, 如 CO₃²⁻, PO₄³⁻ 等。K, β, K 分别代表海水中存在的化学平衡的平衡常数、络合平衡常数和固液之间的吸附交换平衡常数。

海水介质中, 当胶体粒子的浓度较大时, 如为 9.87 μg/ml 左右时, 由于胶体粒子的比表面积很大, 使得 [R-OH] 远大于有机物浓度 [HA], 则在此条件下, 天然存在的有机物对 Cu²⁺ 在胶体粒子上的吸附交换作用的影响可以忽略, 则:

$$E(\%) = [R-OCuOH]/T_{Cu} = \{ K_{R-OCuOH} K_{CuOH^+} [R-OH]/(K_{H_2O}[H^+]^2) \} / \{ 1 + K_{CuOH^+}/(K_{H_2O}[H^+]) + K_{R-OCuOH} K_{R-OCuOH} [R-OH]/(K_{H_2O}[H^+]^2) \}$$

由上式可见, 当体系的 pH 值增大时, E 也是不断增大的, 表现为 E_{pH} 曲线的形状为“S”型。

当体系中 Fe(OH)₃ 胶体粒子的浓度较小时, 此时天然存在的有机物浓度 [HA] 和 [R-OH] 相比不能忽略, 则:

$$T_{Cu} = [Cu^{2+}] + [CuOH^+] + [CuA] + [CuA_2] + [R-OCuOH] + [R-OCuA_n]$$

EXPERIMENT & TECHNOLOGY

此时 Cu^{2+} 在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体粒子上的 E 表达式为:

$$E(\%) = (K_1[\text{HA}]^2 + K_2[\text{H}^+]) / (D_{\text{Cu}} + K_2[\text{H}^+] + K_1[\text{HA}]^2)$$

式中, $K_1 = \beta_{\text{CuA}_2}[\text{R-OH}] K_{\text{R-OH}}$

$$K_2 = K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{CuOH}^+}[\text{R-O}] K_{\text{R-OH}}$$

$$D_{\text{Cu}} = [\text{H}^+]^2 + \sum^* \beta_{\text{CuLn}}[\text{HL}][\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}^+] K_{\text{CuOH}^+} + \sum^* \beta_{\text{CuAn}}[\text{HA}]^n[\text{H}^+]^{2-n}$$

由上式可以看出, D_{Cu} 和 $[\text{HA}]$ 都是 pH 的函数。对于 D_{Cu} , 首先随着 pH 的增大而减少, 在某一 pH 值下, D_{Cu} 有最小值, 之后随着 pH 的增大而增大。 $[\text{HA}]$ 随 pH 的变化与 D_{Cu} 情况正好相反。

在 pH 较低时, $K_1[\text{HA}]^2$ 远小于 $K_2[\text{H}^+]$, 此时有有机物对 Cu^{2+} -胶体粒子的离子交换影响很小, 所以在海水介质中, 当加入 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体量较少时, E_{pH} 曲线仍是上升的。当 pH 值较高时, $K_1[\text{HA}]^2$ 远大于 $K_2[\text{H}^+]$ 时, D_{Cu} 随 pH 增大而增大, $[\text{HA}]$ 随 pH 增大而减少, 结果使得 Cu^{2+} 在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体粒子上的 E 随 pH

的增大而减少。因此在海水介质中, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体粒子在低加入量的情况下 Cu^{2+} 在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体粒子上的 E_{pH} 曲线为“峰”形曲线。

3 小结

3.1 在海水介质中, Cu^{2+} 在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体粒子的 E_{pH} 关系曲线的形状与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体粒子的浓度有关。

3.2 当 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体粒子的浓度较高时, 其对 Cu^{2+} 的吸附交换百分率- pH 曲线为“S”型; 当 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体粒子的浓度较低时, 曲线由“S”型转变为“峰”形, 这是由体系内的各种化学反应所决定的。

参考文献

- 1 Buessler K., Bauer J.E. . *Mar. Chem.*, 1996, 55: 1 ~ 31
- 2 Miller L.L. . *Mar. Chem.*, 1996, 52: 245 ~ 268
- 3 Zhang Zhengbin, Liu Liansheng, Zhao Hongbin *et al.* . *Science in China (Series B)*, 1997, 40(4): 353 ~ 364
- 4 Zhang Zhengbin, Liu Liansheng, Liu Guosheng *et al.* . *Science in China (Series B)*, 1996, 39(5): 487 ~ 498

(本文编辑:刘珊珊)