

Sb(III)和 Sb(V)在不同吸附剂上的吸附特征^①

张莹雪, 胥思勤*, 李佳霜

(贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治重点实验室, 贵阳 550025)

摘要:以氢氧化铁、氢氧化铝、高岭土和蛭石 4 种材料为吸附剂, 探究 Sb(III)和 Sb(V) 的吸附效果, 以类比土壤中主要矿物对 Sb 的吸附作用并进行对比。研究内容包括吸附动力学试验、等温吸附试验及不同背景溶液 pH 变化下的吸附解吸效应。结果表明: 4 种吸附剂对 Sb(III) 和 Sb(V) 的吸附在振荡 24 h 后逐渐趋于平稳, 蛭石和氢氧化铁对 Sb(III)的吸附量在 6 h 达到峰值后出现下降, 如氢氧化铁在 6 h 时对 Sb(III) 的吸附量为 23.19 $\mu\text{g/g}$, 72 h 后降为 19.75 $\mu\text{g/g}$, 并测定出该悬浮液中 Sb(V) 浓度上升。用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型对两种价态 Sb 的等温吸附曲线进行拟合, 两种模型拟合优度均在 0.7 以上。蛭石和氢氧化铁对 Sb(III) 的吸附效果好于另两种吸附剂, 而蛭石对 Sb(V) 的吸附能力较弱; 氢氧化铁和氢氧化铝对 Sb(V) 的吸附效果较好, 而氢氧化铝对 Sb(III) 吸附效果不理想。随着 pH 的增加, Sb(III) 和 Sb(V) 的吸附出现明显下降, 并且解吸率增加, 表现出 pH 对吸附的显著影响, 如高岭土对 Sb(III) 的吸附量由平衡液 pH 为 4.82 时的 10.12 $\mu\text{g/g}$ 增加到 pH 为 2.12 时的 37.89 $\mu\text{g/g}$ 。

关键词: Sb(III); Sb(V); 吸附; 土壤矿物; 铁/铝氢氧化物

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A

目前锑(Sb)在环境中的危害逐渐受到重视, Sb 虽不是植物必需元素, 但植物仍可从土壤中吸收并积累 Sb, 一方面对植物生长带来不利影响, 另一方面其可随食物链富集。不同植物对 Sb 的积累部位不同, 许多植物根部对 Sb 积累量高于地上部分, 某些蔬菜可食用部分含 Sb 量达 2.05 mg/kg ^[1]。Sb 在自然环境中分为无机 Sb 与有机 Sb, 无机 Sb 存在形式主要为 Sb(III) 和 Sb(V), 虽然对 Sb 的毒性作用等方面认识还不充分, 但普遍认为无机 Sb 毒性大于有机 Sb, 而 Sb(III) 毒性远大于 Sb(V)^[2-3]。

由于价态差异, 两者配位数不同, 与 Sb(III) 相邻链接着 3 个氧原子, 形成三角锥型结构, 而与 Sb(V) 则链接着 6 个氧原子, 形成八面体结构^[4-5]。土壤中 Sb 的主要存在形态为 Sb(V), Sb(III) 即便在弱还原条件下都较易氧化为 Sb(V)^[6-7]。Sb(III) 在矿物表面吸附过程中, 如在针铁矿表面、锰氧化物表面吸附时会发生氧化反应, 生成 Sb(V)^[8-10]。Sb(V) 在酸性红壤中的吸附量大于棕色石灰土^[11], 且 Sb(V) 在两种土壤土柱出流试验中显示在石灰土中迁移的穿透

峰值大于红壤, 试验结束后土壤中 Sb 主要以铁铝结合态为主^[12]。Sb 在土壤中很大程度上会与铁、铝和锰等氧化物结合^[13], 特别是铁、铝水合氧化物, 且性质与砷(As)类似, 铁氧化物同样能强烈吸附五价砷^[14], As、Sb 主要与氧化物表面的氧原子结合^[4,9,15-16]。Sb(III) 和 Sb(V) 在高岭土和绿脱石等黏土矿物上的吸附过程, 主要在矿物边缘与铁/铝氧八面体形成内源配合物, 形成共用角的单齿或双齿配合物^[4]。关于 Sb 的吸附过程仍在探索中。有文献报道, Sb 在土壤腐殖酸上吸附时, 用 X 射线吸收精细结构(XAFS)光谱分析发现, 腐殖酸(HA)开链上羧基和羟基上的质子信号在结合 Sb 时消失了^[17]。Sb 在磁铁矿上的吸附可能结合在磁铁矿络合的表面羟基的氧原子上^[18]。另外, Mason 等^[19]用密度泛函理论(DFT)对 Sb(III) 和 Sb(V) 在铁/铝水合氧化物上的吸附反应进行了计算和分析, 模拟吸附反应为 Sb(III) 和 Sb(V) 氧化物失去 3 个 Sb 结合的羟基(Sb-OH), 与铁/铝水合氧化物表面羟基($\text{M}(\text{OH})_3$)失去的 3 个质子生成水, 而 Sb 与铁/铝水合氧化物表面氧原子结合形成配合物。

①基金项目: 国家自然科学基金项目(41062007)、贵州省重点学科建设项目(黔学位合字 ZDXK[2016]11号)、贵州省高校喀斯特环境生态工程研究中心建设项目(黔教教 KY 字[2016]011)和贵州省水利科技经费项目(KT201403)资助。

* 通讯作者(sqxul@gzu.edu.cn)

作者简介: 张莹雪(1992—), 女, 贵州贵阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶环境污染与控制。E-mail: nazhangive@126.com

目前,对 Sb 在土壤中的吸附已有一定研究,但对 Sb(III) 和 Sb(V) 吸附效应和吸附机理差异性的比较和介绍较少,本文论述了高岭土、蛭石、氢氧化铁、氢氧化铝 4 种吸附剂对 Sb(III) 和 Sb(V) 的吸附情况,旨在比较两个价态 Sb 在不同类型的吸附剂上的吸附效应和差异,为研究不同价态 Sb 的吸附特征做基础,为 Sb 在土壤复合环境下的吸附和迁移研究做铺垫。

1 材料与方法

1.1 吸附剂

选用 4 种吸附剂:氢氧化铁($\text{Fe}(\text{OH})_3$)、高岭土、蛭石、氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)。氢氧化铁为红棕色粉末,高岭土和氢氧化铝为白色粉末,以上 3 种试剂均为分析纯;蛭石为 3~5 mm 颗粒,过 2 mm 筛后使用。选用这 4 种吸附剂的原因在于该 4 种物质为土壤中的重要组成物质,特别是在贵州地区主要发育的黄壤,其主要的特征就是富含水合氧化铁(针铁矿)。另外,在黄壤中黏土矿物以蛭石为主,高岭石、伊利石次之,亦有三水铝石出现。

蛭石与蒙脱石相似,同为 2:1 型的层状硅酸盐矿物,具有膨胀性能和较大的表面积及空隙。而高岭土则为 1:1 型黏土矿物,无膨胀性能且表面积较小。三水铝石是铝的氢氧化物矿物,也可视为氧化铝的水合氧化物,晶体结构由 $(\text{OH})-\text{Al}(\text{OH})$ 配位八面体层平行叠置而成,通过用苛性钠对三水铝石矿物加温溶解出氧化铝是工业制备氢氧化铝的重要过程(拜耳法)。因此选用氢氧化铝作为类比,比较铝的氢氧化物对 Sb 的吸附情况。针铁矿和纤铁矿可能是氢氧化铁的结晶变形体,故选用氢氧化铁来类比铁的水合氧化物对 Sb 的吸附情况。

对上述 4 种吸附剂进行阳离子交换量(CEC)及比表面积测定,阳离子交换量测定方法依据《中性土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定》(NY/T295-1995),比表面积采用 BET-N2 吸附法通过全自动比表面微空隙分析仪(美国麦克仪器公司,ASAP2020(M))进行测定,具体测量结果如表 1 所示。

表 1 4 种吸附剂 CEC 及比表面积测定值
Table 1 Determined values of CECs and specific surface areas of the four adsorbents

吸附剂	CEC(cmol/kg)	比表面积(m^2/g)
氢氧化铁	2.61	6.568
高岭土	9.24	4.637
蛭石	69.76	8.185
氢氧化铝	0.76	2.135

1.2 试验方案

1.2.1 吸附动力学试验 分别取 0.50 g 氢氧化铁、高岭土、氢氧化铝、蛭石(过 2 mm 筛)于 50 ml 离心管中;用酒石酸锑钾和焦锑酸钾分别配置 1 000 mg/L 的 Sb Sb(III) 和 Sb(V) 储备液,用 0.01 mol/L NaCl 溶液(控制离子强度)配置 1 mg/L Sb(III) 和 Sb(V) 溶液,取 20 ml 于离心管中;25℃下恒温振荡 72 h,于一定时间:0.5、1、2、4、6、8、10、24、30、48、72 h 取出离心管,离心,取上清液测定其中 Sb(III) 和总量 Sb 的浓度。

1.2.2 等温吸附试验 分别取 0.50 g 氢氧化铁、高岭土、氢氧化铝、蛭石(过 2 mm 筛)于一系列 50 ml 离心管中;向各组离心管中分别加入浓度梯度为 0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、15.0、20.0 mg/L 的 Sb(III)、Sb(V) 溶液 20 ml,25℃下振荡 24 h,3 000 r/min 下离心 15 min,取上清液测定 Sb(III) 和总量 Sb 浓度。

1.2.3 不同背景溶液 pH 下 Sb 的吸附解吸 用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液和 HCl 溶液调节 0.01 mol/L NaCl 背景溶液的 pH 为 2.00、4.00、5.00、8.00,另以 0.01 mol/L NaCl 溶液即作为中性条件下背景溶液,pH 为 6.15;用上述不同 pH 的 NaCl 溶液分别配置 1 mg/L 的 Sb(III) 和 Sb(V) 溶液,取 20 ml 不同 pH 溶液分别加入装有 0.50 g 吸附剂的离心管中,25℃下恒温振荡 24 h;振荡结束后取出离心管,离心,取上清液测定其中 Sb(III) 和总量 Sb 浓度。另进行解吸试验:取上述吸附完成的离心管,倾倒入去上清液,加入 20 ml 0.01 mol/L NaCl 溶液,25℃下恒温振荡 24 h,离心,取上清液测定,观察解吸效果。

1.2.4 Sb 价态的测定 Sb 价态的测定方法采用差值法,利用柠檬酸钠对 Sb(V) 有较好的掩蔽作用^[20]。分别取两份 1 ml 上清液于比色管,其中一支加入 1 ml 100 g/L 硫脲-抗坏血酸溶液,1 ml 1:1 盐酸,定容至 10 ml 刻度,还原 30 min 后测定总量 Sb 浓度;另一支中加入 3 ml 20 g/L 柠檬酸钠溶液,对 Sb(V) 进行掩蔽,再加入 1 ml 1:1 盐酸,定容至 10 ml 刻度,测量 Sb(III) 浓度,利用总量和 Sb(III) 的浓度差得到 Sb(V) 浓度。

1.3 数据处理

Sb 吸附量计算公式:

$$Q = 1000 \times \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

式中:Q 为 Sb 吸附量($\mu\text{g}/\text{g}$); C_0 和 C_e 分别为溶液初始 Sb 浓度和吸附平衡时 Sb 浓度(mg/L);V 为加入的溶液体积(L);W 为土壤质量(g)。

Sb 动力学吸附量计算公式:

$$Q_n = 1000 \times \frac{(C_{n-1} - C_n)V}{W} + Q_{n-1} \quad (2)$$

式中: Q_n 为某时刻的 Sb 吸附量($\mu\text{g/g}$), Q_{n-1} 为上一时刻的 Sb 吸附量($\mu\text{g/g}$), C_{n-1} 为上一时刻悬浮液中 Sb 浓度(mg/L), C_n 为提取时刻悬浮液 Sb 浓度(mg/L); V 为加入的溶液体积(L); W 为土壤质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 锑的吸附动力学过程

图 1、图 2 为 Sb(III)、Sb(V) 吸附动力学过程吸附量变化。由图 1、图 2 可知, Sb(III) 和 Sb(V) 吸附量均在 8 h 之前有较快的上升, 24 h 之后趋于平稳。蛭石对 Sb(III) 的吸附量上升很快, 在 6 h 时达到峰值, 而高岭土和氢氧化铝对 Sb(III) 的吸附速率则不如蛭石和氢氧化铁显著。氢氧化铁相比于其他 3 种吸附剂, 对 Sb(III) 和 Sb(V) 均有较好的吸附能力。4 种吸附剂对 Sb(III) 和 Sb(V) 的吸附速率存在一定差异。其速率的限制因素与吸附质分子在界面上的扩散, 受吸附剂表面静电吸引/排斥作用, 以及与吸附剂表面吸附电位结合能力、表面化学反应的控制等等有关。

在图 1 所示的 Sb(III) 吸附动力学过程中, 蛭石和氢氧化铁的吸附量在达到峰值后出现下降趋势, 如氢氧化铁在 6 h 时吸附量为 $23.19 \mu\text{g/g}$, 72 h 后降为 $19.75 \mu\text{g/g}$, 且 Sb(V) 浓度上升至 0.548 mg/L 。这与一些文献报道的情况类似, 出现解吸的原因可能是 Sb(III) 吸附过程中发生氧化反应所致, 氧化生成 Sb(V) 而从吸附剂上解吸。图 3 为以氢氧化铁为例, 吸附动力学过程中 Sb(III)、Sb(V) 浓度的变化情况。如图 3 所示, Sb(III) 浓度在不断下降, Sb(V) 浓度逐渐升高, 说明一直有 Sb(III) 进行转化, 但不清

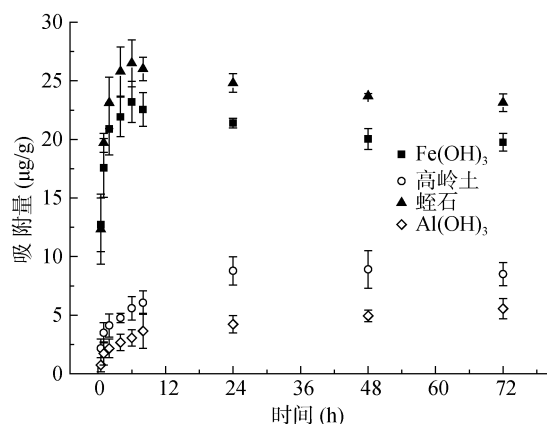


图 1 Sb(III) 吸附动力学过程
Fig. 1 Adsorption kinetics of Sb(III)

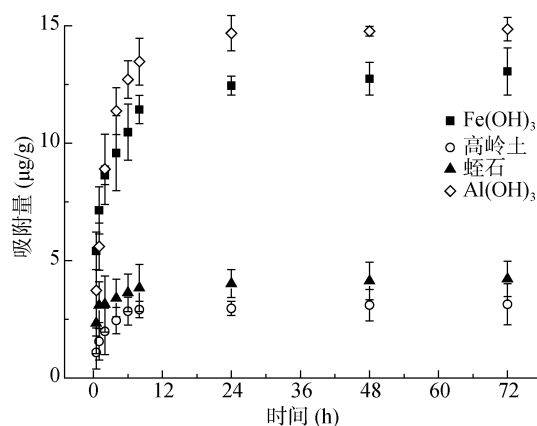


图 2 Sb(V) 吸附动力学过程
Fig. 2 Adsorption kinetics of Sb(V)

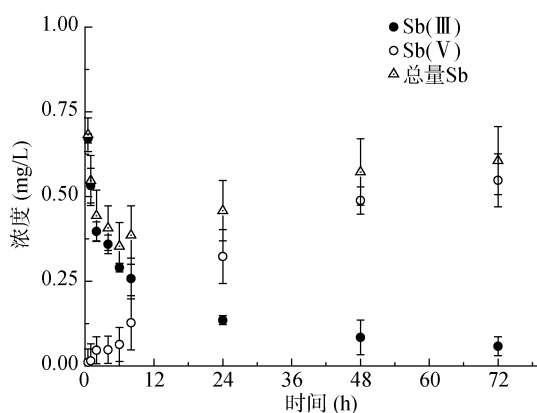


图 3 氢氧化铁吸附 Sb(III) 动力学过程浓度变化
Fig. 3 Changes of antimony concentrations during adsorption kinetics of Sb(III) on ferric hydroxide

楚是液相中的物质转化过程, 还是固液相间的转化过程导致的 Sb(V) 增加。对比其他吸附剂的情况, 如高岭土和氢氧化铝上清液中 Sb(V) 浓度变化并不如氢氧化铁和蛭石反应中的显著, 显示溶液中 Sb(III) 的转化应当是十分缓慢的, 推测吸附过程对 Sb(III) 向 Sb(V) 的转化具有一定的影响。有文献提出, Sb(III) 在矿物上的吸附可能催化氧化反应的发生; 另外, 有文献就 Sb(III)、Sb(V) 在铁铝氧化物表面上的相互反应过程和能量进行模拟和计算, 推算其反应和吸附趋势, 发现 Sb(III) 和 Sb(V) 更倾向于与铁的水合氧化物发生吸附反应, 且 Sb(III) 吸附于吸附剂上后具有显著的氧化为 Sb(V) 形态的趋势^[19]。推测这种 Sb(III) 向 Sb(V) 转化的结果与多相催化过程或氧化物表面的氧化还原反应有关, 如 Sb(III) 在锰氧化物表面的氧化同时存在四价锰的还原^[10,21]。而化学吸附是多相催化的先决条件, 此外, 多相催化的表面多为多孔物质中的特征吸附点位, 蛭石相对于其他 3 种吸附剂具有更加丰富的空隙结构, 因而具有更大的比表面积, 且其对 Sb(III) 的吸附效果较其他 3 种吸

附剂更好,则具有更多的吸附结合点位,促进多相催化反应的发生。

对 Sb(III) 和 Sb(V) 的吸附动力学过程进行了拟合,拟合方程为拟一级动力学方程、拟二级动力学方程、Elovich 方程和双常数方程。拟合公式如表 2 所示。表 3、表 4 分别为 Sb(III) 和 Sb(V) 动力学参数拟合结果。对 Sb(III) 而言,由于氢氧化铁和蛭石在吸附过程中伴随着解吸过程,其两者的拟合效果不及高岭土和氢氧化铝理想。总体而言,拟一级和拟二级动力学方程对 Sb(III) 均有较好的拟合效果,4 种吸附剂的拟合优度均分别在 0.8 和 0.7 以上。Elovich 方程和双常数方程对高岭土和氢氧化铝 Sb(III) 吸附有很好的拟合效果,两种方程对氢氧化铁的拟合优度分别为 0.988 和 0.949,而对氢氧化铁和蛭石,这两种方程的拟合效果则不理想,拟合优度均在 0.3 以下。对 Sb(V) 来说,总体以拟二级方程拟合效果最好,拟合优度均在 0.9 以上。氢氧化铁和蛭石的拟二级动力学方程和 Elovich 方程拟合优度

均在 0.9 以上,明显好于拟一级动力学方程和双常数方程。而对高岭土和氢氧化铝而言,拟一级和拟二级动力学方程则能更好地描述 Sb(V) 的吸附动力学过程,其拟合优度均为 0.93 以上,其次是 Elovich 方程。

2.2 铈的等温吸附过程

等温吸附用 Langmuir 和 Freundlich 两种模型进行拟合, Langmuir 等温吸附模型为:

$$q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e}$$
 (3)

式中: Q_m 是最大吸附量($\mu\text{g/g}$); b 是吸附平衡常数(L/g); q_e 和 C_e 分别为吸附平衡时固相上的吸附量($\mu\text{g/g}$)和悬浮液中的平衡浓度($\mu\text{g/L}$)。

Freundlich 等温吸附模型为:

$$q_e = K C_e^{1/n}$$
 (4)

式中: K 为 Freundlich 亲和系数($(\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/L})^{1/n}$),与吸附容量有关; n 为常数, $1/n$ 被认为是吸附群强度的指标; q_e 和 C_e 意义同上所述。

表 2 动力学模型方程
Table 2 Equations of kinetic models

方程名称	动力学方程	参数意义
拟一级动力学方程	$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)]$	q_e 为平衡吸附量($\mu\text{g/g}$); k_1 为一次方程吸附速率常数
拟二级动力学方程	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	q_e 为平衡吸附量($\mu\text{g/g}$); k_2 为二次方程吸附速率常数
Elovich 方程	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	α 可看做是表观吸附速率常数; β 是反应吸附活化能随吸附剂表面覆盖率增加而上升的比例系数,通过其可了解吸附活化能的变化
双常数方程	$q_t = k t^n$	k 、 n 为双常数方程动力学参数

表 3 Sb(III) 动力学吸附拟合参数
Table 3 Adsorption kinetic parameters of Sb(III)

吸附剂	拟一级动力学方程			拟二级动力学方程			Elovich 方程			双常数方程		
	q_{e1}	k_1	R^2	q_{e2}	k_2	R^2	α	β	R^2	k	n	R^2
氢氧化铁	21.47	1.759	0.868	22.11	0.17	0.709	1.09E8	1.02	0.168	18.40	0.04	0.136
高岭土	8.42	0.24	0.818	8.94	0.04	0.915	13.84	0.71	0.952	3.58	0.23	0.907
蛭石	24.97	1.44	0.926	25.90	0.10	0.778	5.14E5	0.64	0.272	20.29	0.06	0.224
氢氧化铝	4.83	0.21	0.875	5.29	0.06	0.947	4.87	1.10	0.988	1.77	0.27	0.949

注: R^2 为拟合优度($0 < R^2 < 1$); 下同。

表 4 Sb(V) 吸附动力学拟合参数
Table 4 Adsorption kinetic parameters of Sb(V)

吸附剂	拟一级动力学方程			拟二级动力学方程			Elovich 方程			双常数方程		
	q_{e1}	k_1	R^2	q_{e2}	k_2	R^2	α	β	R^2	k	n	R^2
氢氧化铁	11.70	0.85	0.781	12.66	0.09	0.955	186.40	0.66	0.943	7.60	0.14	0.884
高岭土	2.96	0.64	0.933	3.18	0.30	0.986	26.71	2.47	0.847	1.81	0.15	0.757
蛭石	3.81	1.67	0.683	4.03	0.63	0.901	1 662.6	2.92	0.907	2.94	0.09	0.870
氢氧化铝	14.37	0.45	0.979	15.53	0.042	0.993	46.99	0.44	0.861	7.68	0.18	0.750

Langmuir 模型所描述的等温线是一种随着浓度增加, 逐渐趋于平缓的渐进线, 其吸附面假设为光滑的理想表面, 且假定仅发生单层吸附, 该模型对化学吸附能很好地描述。与 Langmuir 模型不同, Freundlich 模型描述的等温线呈无限上升的趋势, 并假设吸附剂表面异质化、活性吸附点位分布不均的多层吸附。图 4、图 5 分别为 Sb(III)和 Sb(V)的 Langmuir 吸附等温线、Freundlich 吸附等温线 表 5、表 6 所示为 Sb(III) 、Sb(V) 吸附等温拟合参数。两种模型对两个价态 Sb

均有较好的拟合效果, 拟合优度均在 0.7 以上。Sb(III) 的等温吸附拟合中, 除蛭石为 Freundlich 模型拟合效果好于 Langmuir 模型外, 其余 3 种吸附剂的 Langmuir 模型拟合效果都好于 Freundlich 模型。而 Langmuir 模型对 Sb(V) 的拟合效果总体较 Freundlich 模型更好。

Langmuir 模型拟合参数 Q_m 为最大吸附量, 若浓度无法满足吸附剂达到饱和程度的要求, 则该拟合得出的最大吸附量并不准确。其中参数 b 为吸附平衡常

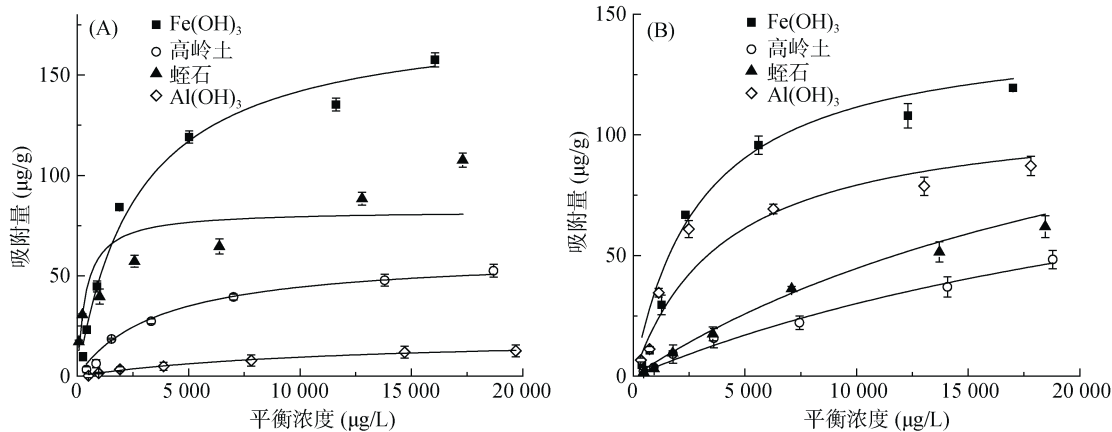


图 4 Sb(III) (A)和 Sb(V)(B)Langmuir 吸附等温线比较
Fig. 4 Comparison of Langmuir adsorption isotherm between Sb(III) (A) and Sb(V) (B)

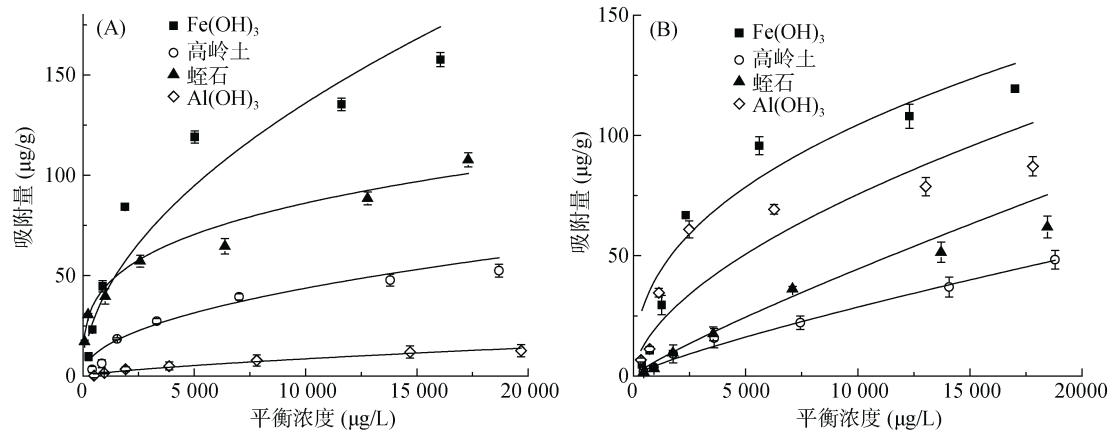


图 5 Sb(III) (A)和 Sb(V)(B)Freundlich 吸附等温线比较
Fig. 5 Comparison of Freundlich adsorption isotherms between Sb(III) (A) and Sb(V) (B)

表 5 Sb(III) 和 Sb(V) Langmuir 等温吸附拟合参数比较
Table 5 Comparison of fitting parameters of Langmuir adsorption isotherms between Sb(III) and Sb(V)

吸附剂	Sb(III)			Sb(V)		
	Q_m	b	R^2	Q_m	b	R^2
氢氧化铁	180.37	0.00037	0.984	145.16	0.00033	0.932
高岭土	65.70	0.0002	0.987	128.16	0.00003	0.991
蛭石	82.52	0.00066	0.848	165.78	0.000037	0.981
氢氧化铝	20.46	0.000086	0.977	111.36	0.00025	0.928

表 6 Sb(III) 和 Sb(V) Freundlich 等温吸附拟合参数比较
Table 6 Comparison of fitting parameters of Freundlich adsorption isotherms between Sb(III) and Sb(V)

吸附剂	Sb(III)			Sb(V)		
	Q_mK	bn	R^2	Q_mK	bn	R^2
氢氧化铁	1.123	1.920	0.894	2.373	2.434	0.777
高岭土	0.549	2.103	0.911	0.015	1.217	0.993
蛭石	6.056	3.469	0.958	0.016	1.160	0.959
氢氧化铝	0.012	1.408	0.951	0.373	1.734	0.839

数, 可视为与吸附质和吸附剂间的亲和力有关, 其值越大则说明吸附效果越好。Sb(III) 吸附中, 蛭石的 b 值最大, 为 0.000 66, 其次为氢氧化铁, 氢氧化铝的 b 值最小。这与试验得出的直观数据相符, 蛭石和氢氧化铁对 Sb(III) 的吸附能力好于其他两种吸附剂。而蛭石对 Sb(V) 的吸附能力则明显下降, 蛭石和高岭土两种黏土矿物对 Sb(V) 的吸附效果均低于氢氧化铁和氢氧化铝, 其 b 值拟合结果明显小于两种水合氧化物。此外值得注意的是, 试验结果显示在低浓度下, 蛭石对 Sb(III) 的吸附效果好于氢氧化铁, 如在初始浓度为 0.5 mg/L 时, 氢氧化铁的吸附量为 9.70 $\mu\text{g/g}$, 蛭石吸附量为 17.16 $\mu\text{g/g}$, 而从初始浓度为 2 mg/L 之后, 氢氧化铁的吸附量开始高于蛭石。说明蛭石对 Sb(III) 具有较好的亲和力, 而吸附容量不及氢氧化铁, 可能由于氢氧化铁表面具有更多的羟基配体。

Freundlich 模型中的 K 值与吸附亲和力有关, 即 K 值越大, 吸附效果越显著。Sb(III) 等温吸附中, 蛭石的 K 值最大, 达到 6.056, 其次是氢氧化铁, 为 1.123。Sb(V) 等温吸附中, 氢氧化铁的 K 值最大, 为 2.373, 其对 Sb(V) 的吸附效果在 4 种吸附剂中最好, 其次为氢氧化铝。 $1/n$ 通常是在 0~1 范围内的值, 有文献指出, n 值越大, 则吸附剂对重金属离子吸附作用力越大^[22], 若 $1/n$ 在 0.1~0.5, 则表示吸附容易进行。与前述相符, Sb(III) 在 Freundlich 等温吸附中, 蛭石的 n 值最大; Sb(V) 在 Freundlich 等温吸附中, 氢氧化铁的 n 值最大, 吸附效果最好。

综上, 4 种吸附剂中, 蛭石和氢氧化铁对 Sb(III) 有较好的吸附效果, 且氢氧化铁对 Sb(V) 的吸附效果最好。4 种吸附剂对 Sb(III) 和 Sb(V) 的吸附效果均存在明显差异, 总体来说对 Sb(III) 吸附效果好于 Sb(V), 有文献提到这种差异可能跟 Sb(III) 和 Sb(V) 在溶液中的类型和性质不同有关。此外, Mason 等^[19]对 Sb(III)、Sb(V) 在铁/铝水合氧化物上的吸附反应能量分析计算得出, Sb(III) 和 Sb(V) 更倾向于与铁氧化物结合。在本次试验结果中, 氢氧化铁对 Sb 的吸附效果也明显好于氢氧化铝。

许多文献报道 Sb(III) 和 Sb(V) 在矿物胶体表面的吸附与表面羟基有关, 其与氧结合形成内球络合物^[10,18-19]。高岭土和蛭石的阳离子交换量均大于两种水合氧化物, 且蛭石这类 2:1 型硅酸盐矿物含有更多的表面负电荷。由于表面羟基和负电荷数量可能导致黏土矿物和水合氧化物间对 Sb(V) 吸附的差异。然而蛭石和氢氧化铝对 Sb(III) 吸附间的差别, 可能引出 Sb(III) 和 Sb(V) 吸附机理上的差异性。

Freundlich 模型对蛭石对 Sb(III) 的吸附拟合优度高于 Langmuir 模型, 这个结果与绿脱石对 Sb(III)、Sb(V) 吸附的规律相似^[5], 而其对 Sb(V) 吸附中 Langmuir 模型拟合优度更好。且蛭石对 Sb(III) 吸附显著好于 Sb(V), 并对 Sb(III) 不易解吸(下文将介绍)。推测其因具有较多的内部空隙而对 Sb(III) 的吸附体现了表面异质性的影响, 而蛭石的大比表面特性并未在吸附 Sb(V) 时起到关键作用。可能由于 Sb(III)、Sb(V) 在溶液中的存在形式、分子形态以及在吸附剂表面的结合点位和分布差异等, 引起吸附效果的不同。并且有文献通过吸附反应热力学分析得出 Sb(V) 吸附需克服一个小的活化势垒。

2.3 pH 对锑吸附解吸的影响

土壤中的电荷有永久电荷和可变电荷, 黏土矿物中大部分含有永久电荷, 是由于硅氧四面体和铝氧八面体中阳离子被低价的阳离子同晶置换而形成, 因而多数带负电荷。如蛭石的负电荷来源于硅氧四面体中的硅被铝置换。土壤可变电荷的来源是土壤胶体表面羟基的两性解离, 主要来源于铁铝水合氧化物, 另外黏土矿物边面上的破键水合形成的羟基表面也是可变电荷的来源。对于 2:1 层型黏土矿物, 如蒙脱石和蛭石, 为两层硅氧片夹一层铝氧八面体片, 因而其上下两面都是惰性疏水的硅氧烷面, 因而与其带有的大量永久电荷相比, 在一般的 pH 变化下, 其可变电荷性质表现不明显。而高岭土的永久电荷量较少, 蛭石的永久电荷为 100~150 cmol/kg, 而高岭土的永久电荷仅为 3~10 cmol/kg^[23]。高岭土为 1:1 层型黏土矿物, 即一层硅氧片和一层铝氧片为结构单元, 其表面仅有一面为硅氧烷面, 另一面的铝氧片中含有与氢结合的氧, 且其电荷不饱和, 在 pH 变化下产生可变电荷, 因而高岭土具有明显的可变电荷。如与铝连接的电荷不饱和的氧, 在酸性条件下, 这个带负电荷的氧接受一个质子而带正电荷, 而在强碱条件下, 由于氢离子的解离而带负电荷。零点电荷可以指示在不同 pH 条件下吸附剂表面带电荷情况, 氢氧化铁零点电荷 pH 在 8.3~8.7^[24], 氢氧化铝为 8.5~9.4^[24], 高岭土为 3.5~4.6^[25], 蛭石在 2.5~3.3。

如图 6、图 7 所示, 随着 pH 的升高, 4 种吸附剂对 Sb(III) 和 Sb(V) 的吸附量逐渐降低。吸附平衡后, 除背景液 pH 为 2 的条件下, 4 种吸附剂吸附平衡后悬浮液 pH 维持在 2.10~3.24, 背景溶液 pH 为 4~8 的其余 4 种条件下, 吸附平衡的 pH 均有显著上升。高岭土吸附平衡 pH 为 4.80~6.97, 蛭石为 2.20~7.20, 氢氧化铁为 7.85~8.45, 氢氧化铝为 7.45~

9.05。高岭土在悬浮液 pH 为 2.12 的情况下对 Sb(III) 吸附量显著提高, 为 37.89 $\mu\text{g/g}$, 与蛭石的 38.59 $\mu\text{g/g}$ 接近, 而平衡液 pH 升高为 4.82 时, 高岭土对 Sb(III) 吸附量降为 10.12 $\mu\text{g/g}$, 表现出在强酸性条件下表面带正电荷对阴离子吸附效果增强。而氢氧化铝在强酸性条件下对 Sb(III) 的吸附量略有上升, 仅从 pH 为 7.74 条件下的 3.75 $\mu\text{g/g}$ 上升为 7.05 $\mu\text{g/g}$, 吸附效果不如预期, 或许与 Sb(III) 的酸根离子与氢氧化铝的亲合力有关。高岭土、蛭石和氢氧化铝在强酸条件下对 Sb(V) 的吸附效果均有显著增加, 如蛭石在吸附平衡 pH 为 6.35 条件下吸附量为 8.45 $\mu\text{g/g}$, 而 pH 为 2.29 时吸附量升至 34.73 $\mu\text{g/g}$ 。氢氧化铝由 pH 为 7.45 的 14.48 $\mu\text{g/g}$ 上升到 pH 为 2.07 的 36.15 $\mu\text{g/g}$ 。而氢氧化铁的变化则较为平缓, 5 种 pH 条件下对 Sb(V) 的吸附量为 10.35 ~ 17.51 $\mu\text{g/g}$, 一方面与吸附反应容量有关, 另一方面也许在强酸条件下, 与氢氧化铁溶解有关。

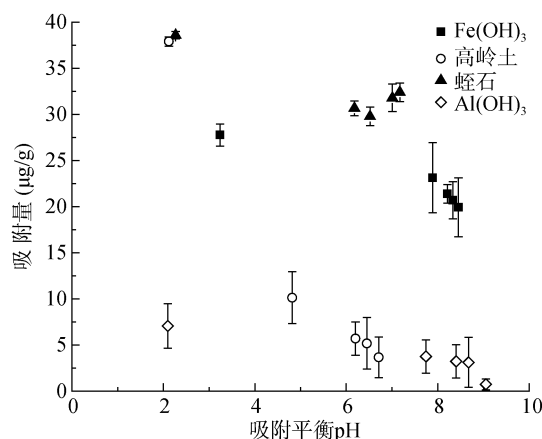


图 6 Sb(III) 在不同背景 pH 下的吸附情况

Fig. 6 Adsorptions of Sb(III) in solutions with different pH values

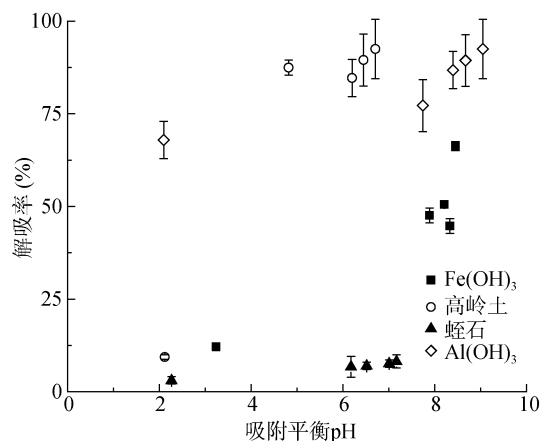


图 8 Sb(III) 在不同背景 pH 下吸附后的解吸

Fig. 8 Desorption effects after Sb(III) adsorbed in solutions with different pH values

如图 8、图 9 所示, 随着吸附平衡 pH 的升高, Sb(III)、Sb(V) 的解吸率显著增加。在吸附平衡液 pH 为 2.10 ~ 3.24 条件下, 除氢氧化铝外, 其他 3 种吸附剂对 Sb(III) 的解吸率均在 13% 以下, 氢氧化铝对 Sb(III) 的解吸率一直在 60% 以上。4 种吸附剂在该 pH 条件下, 对 Sb(V) 的解吸率均在 14% 以下。蛭石对 Sb(III) 在 pH 变化范围内均有较好的吸附效果, 且解吸率一直维持在 10% 以下。通常吸附剂在吸附反应后, 吸附质的脱附会出现滞后环, 由于吸附剂表面的异质性, 特别对于内部多孔物质, 吸附质进入后很难脱出, 其脱附需要一定的过程。蛭石对 Sb(III) 吸附解吸过程中, 随着背景溶液 pH 的增加, 解吸率变化不如其对 Sb(V) 解吸过程显著, 再次显示出蛭石对 Sb(III) 和 Sb(V) 吸附的差异, Sb(III) 吸附过程中可能进入蛭石内部孔隙结构, 结合能力较强从而不易解吸, 体现出蛭石表面异质性对 Sb(III) 吸附的作用。

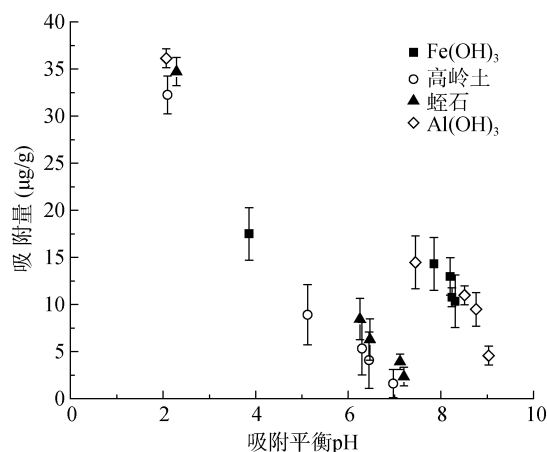


图 7 Sb(V) 在不同背景 pH 下的吸附情况

Fig. 7 Adsorptions of Sb(V) in solutions with different pH values

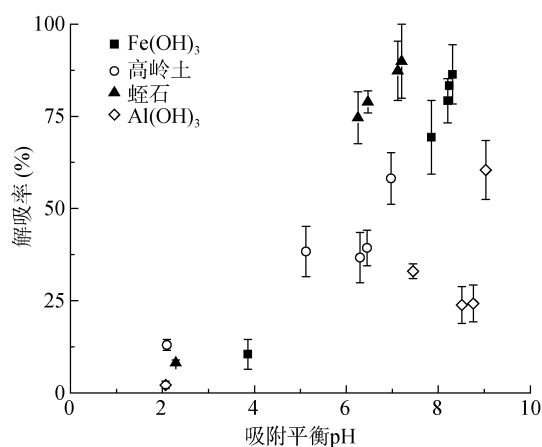


图 9 Sb(V) 在不同背景 pH 下吸附后的解吸

Fig. 9 Desorption effects after Sb(V) adsorbed in solutions with different pH values

3 结论

1) 4 种吸附剂对 Sb(III) 和 Sb(V) 的吸附在反应 24 h 后均趋于平缓。蛭石和氢氧化铁对 Sb(III) 的吸附在前 8 h 内呈现快速的生长, 在 8 h 后吸附量出现下降, 溶液中 Sb(V) 浓度增加。如氢氧化铁在吸附反应 6 h 时吸附 Sb(III) 量为 23.19 $\mu\text{g/g}$, 72 h 后降为 19.75 $\mu\text{g/g}$, Sb(V) 浓度上升到 0.548 mg/L。

2) 4 种吸附剂中, 蛭石和氢氧化铁对 Sb(III) 的吸附能力较好; 氢氧化铁对 Sb(V) 的吸附效果最好, 其次为氢氧化铝。用 Langmuir 和 Freundlich 两个模型进行等温吸附线拟合, 两种模型对 Sb(III) 和 Sb(V) 吸附拟合优度 R^2 均在 0.7 以上, Freundlich 模型对蛭石吸附 Sb(III) 的拟合优度大于 Langmuir 模型, 而对其他吸附剂及对 Sb(V) 等温吸附情形下, Langmuir 模型则更适宜。

3) 随着背景溶液 pH 的升高, 4 种吸附剂对 Sb(III) 和 Sb(V) 的吸附量明显下降, 并且解吸量同时显著上升。如高岭土对 Sb(III) 的吸附, 在平衡液 pH 为 2.12 时吸附量为 37.89 $\mu\text{g/g}$, 当 pH 升高为 4.82 时, 高岭土对 Sb(III) 吸附量降为 10.12 $\mu\text{g/g}$ 。

参考文献:

- [1] 袁程, 张红振, 池婷, 等. 中南某锑矿及其周边农田土壤与植物重金属污染研究[J]. 土壤, 2015, 47(5): 960–964
- [2] Lintschinger J, Michalke B, Schulte-Hostede S. Studies on speciation of antimony in soil contaminated by industrial activity[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1998, 72(1): 11–25
- [3] 何孟常, 万红艳. 环境中锑的分布、存在形态及毒性和生物有效性[J]. 化学进展, 2004, 16(1): 131–135
- [4] Buschmann J, Sigg L. Antimony(III) binding to humic substances: influence of pH and type of humic acid[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(17): 4535–4541
- [5] Ilgen A G, Trainor T P. Sb(III) and Sb(V) sorption onto Al-rich phases: Hydrated Al oxide and the clay minerals Kaolinite KGA-1b and oxidized and reduced nontronite NAm-1[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(2): 843–851
- [6] Masaki T, Satoshi F, Takashi Y. Determination of chemical form of antimony in contaminated soil around a smelter using X-ray absorption fine structure[J]. Analytical Sciences the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry, 2005, 21(7): 769–773
- [7] Mitsunobu S, Harada T, Takahashi Y. Comparison of antimony behavior with arsenic under various soil redox conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40: 7270–7276
- [8] Xi J H, He M C, Lin C. Adsorption of antimony(III) and antimony(V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition[J]. Microchemical Journal, 2011, 97(1): 85–91
- [9] Xi J H, He M C, Wang K P, et al. Adsorption of antimony (III) on goethite in the presence of competitive anions[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 132(3): 201–208
- [10] Liu R, Xu W, He Z, et al. Adsorption of antimony(V) onto Mn(II)-enriched surfaces of manganese-oxide and FeMn binary oxide[J]. Chemosphere, 2015, 138: 616–624
- [11] 李璐璐, 张华, 周世伟, 等. 中国南方两类型土壤对五价锑的吸附行为研究[J]. 土壤学报, 2014, 51(2): 279–285
- [12] 李璐璐, 张华, 周世伟, 等. 五价锑在中国南方两类型土壤中的迁移特征[J]. 土壤学报, 2015, 52(2): 321–328
- [13] Scheinost A C, Rossberg A, Vantelon D, et al. Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2006, 70(13): 3299–3312
- [14] 钟松雄, 尹光彩, 陈志良, 等. 水稻土中砷的环境化学行为及铁对砷形态影响研究进展[J]. 土壤, 2016, 48(5): 854–862
- [15] McComb K A, Craw D, McQuillan A J. ATR- IR spectroscopic study of antimonite adsorption to iron oxide[J]. Langmuir, 2007, 23(24): 12125–12130
- [16] Liu T, Wu K, Xue W, Ma C. Characteristics and Mechanisms of Arsenate Adsorption onto Manganese Oxide-Doped Aluminum Oxide[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2015, 34(4): 1009–1018
- [17] Sh T, Liu C Q, Wang L H. Antimony coordination to humic acid: Nuclear magnetic resonance and X-ray absorption fine structure spectroscopy study[J]. Microchemical Journal, 2012, 103(103): 68–73
- [18] Mittal V K, Bera S, Narasimhan S V, et al. Adsorption behavior of antimony(III) oxyanions on magnetite surface in aqueous organic acid environment[J]. Applied Surface Science, 2013, 266(2): 272–279
- [19] Mason S E, Trainor T P, Goffinet C J. DFT study of Sb(III) and Sb(V) adsorption and heterogeneous oxidation on hydrated oxide surfaces[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2012, 987(5): 103–114
- [20] Jr1 S M, Leao D J, Oliveira O M, et al. Speciation analysis of inorganic antimony in sediment samples from São Paulo Estuary, Bahia State, Brazil[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(11): 8386–8391
- [21] 徐伟. 铁锰复合氧化物表面砷解吸及锑吸附行为研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2011
- [22] 关连珠, 周景景, 张昀, 等. 不同来源生物炭对砷在土壤中吸附与解吸的影响[J]. 应用生态学报, 2013, 24(10): 2941–2946
- [23] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 1–36
- [24] 安德森 M A, 鲁宾 A J(美). 水溶液吸附化学——无机物在固-液界面上的吸附作用[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 87–103
- [25] 赵杏媛, 张有瑜. 粘土矿物与粘土矿物分析[M]. 北京: 海洋出版社, 1990: 37–40

Adsorption Characteristics of Trivalent and Pentavalent Antimony on Different Adsorbents

ZHANG Yingxue, XU Siqin^{*}, LI Jiashuang

(Key Laboratory of Environment and Geologic Hazard Prevention of Karst, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: This study reports on the adsorption reactions of trivalent antimony (Sb(III)) and pentavalent antimony (Sb(V)) on four adsorbents: ferric hydroxide, aluminum hydroxide, kaolin and vermiculite, which were used to simulate the main minerals in the soil. The results showed that the adsorptions of both Sb(III) and Sb(V) on the four adsorbents gradually become stable after 24 h. In addition, the adsorption of Sb(III) on vermiculite and ferric hydroxide reached to peak value at 6 h and then decreased. For example, the adsorption of Sb(III) on ferric hydroxide was 23.19 $\mu\text{g/g}$ at 6 h, and decreased to 19.75 $\mu\text{g/g}$ at 72 h. The decline of adsorption and the increase concentration of Sb(V) determined in supernatant indicated the oxidation of Sb(III) during the adsorption process. The isothermal adsorption curves of two valence antimony were fitted well by Langmuir and Freundlich adsorption models, and the goodness of fit (R^2) of both models were above 0.7. Comparing the fitting curve and the parameters obtained, the best adsorption of Sb(III) were shown on vermiculite and ferric hydroxide, while the adsorbability of vermiculite to Sb(V) was weak. Sb(V) were adsorbed better by ferric hydroxide and aluminum hydroxide, but aluminum hydroxide showed poor adsorption effect of Sb(III). Both valence antimony had anion adsorption characteristics, for the adsorption decreased while the desorption increased with the increase of equilibrium solution pH. For instance, the adsorption of Sb(III) on kaolin increased from 10.12 $\mu\text{g/g}$ to 37.89 $\mu\text{g/g}$ when the equilibrium solution pH decreased from 4.82 to 2.12.

Key words: Sb(III); Sb(V); Adsorption effect; Soil mineral; Iron/aluminum hydroxide