

文章编号:1005-8737(2000)01-0087-04

麦饭石对海水及水溶液中铜、锌、镉的吸附规律

吕景才¹, 赵元凤¹, 赵睿²

(1. 大连水产学院 养殖系, 辽宁 大连 116023; 2. 吉林体育学院, 吉林 长春 130022)

摘要:用天然麦饭石吸附海水及水溶液中重金属 Cu(II)、Zn(II)、Cd(II)。结果表明, 吸附率随 pH 变化曲线呈“S”型, 在天然水(pH 7.5~8.5)中, 麦饭石对海水及水溶液中 Cu(II)、Zn(II)、Cd(II)均有较高饱和吸附量。对3种重金属的吸附能力顺序为 Cu(II) > Zn(II) > Cd(II)。

关键词:麦饭石; 吸附; 重金属; Cu; Zn; Cd

中图分类号:X592; P619.215

文献标识码:A

随着工业的迅速发展, 沿海、河流、湖泊等越来越多的水域不同程度受到了重金属的污染, 水体中所含重金属离子的浓度已超过了水生生物正常生活、繁殖的浓度^[1]。重金属离子通过破坏细胞膜或抑制细胞分裂导致水生生物生长、繁殖异常、生物体畸变^[2], 甚至死亡。有关改善养殖水体及环境水域中重金属污染的报道已有, 如以 EDTA 为络合剂络合重金属离子^[3], 或采用人工合成吸附剂吸附重金属离子^[4,5]。以上方法应用到养殖业仍有不足。人工合成吸附剂成本较高, 而 EDTA 络合重金属只能使毒性降低, 却不能完全消除^[3]。本实验采用疏松多孔天然麦饭石吸附污染水体中重金属, 能克服现行方法之不足, 可为改善养殖水质、环境水质以及麦饭石的应用提供新的途径。

1 材料与方法

1.1 材料

麦饭石, 产于辽宁阜新, 规格 200 目、160 目, 200℃干燥 2 h, 贮存于干燥器中备用。

天然海水, 取自大连市黑石礁海区, 经 0.45 μm 孔径滤膜过滤后使用, 盐度 31.7。

铜、锌、镉标准液质量浓度为 1 000 mg/L。分

别用优级纯试剂及少量稀盐酸配制。实验所用盐酸、氢氧化钠均为分析纯试剂, 水为去离子水。

铜、锌、镉空心阴极灯; Pye Unicam Sp9-400 原子吸收分光光度计; pHs-29A 型酸度计; HAAKSWB20 恒温往复式振荡器; 离心机。

1.2 方法

精称 200 目麦饭石(0.500 0 ± 0.000 2)g 于一系列不同 pH 的 10 mg/L 的 Cu(II)、Zn(II)、Cd(II)溶液中, 此系列 pH 范围为 2~9。在 25℃以 90~120 次/min 振速恒温振荡 2 h, 平衡液经离心分离, 测定 pH 和金属离子质量浓度, 以百分吸附量 Γ% 对 pH 作图。

称取 160 目麦饭石 0.500 0 g 于塑料离心管中, 加入一定质量浓度及 pH 的重金属水溶液或海水溶液 25 ml, 塞紧塑料盖, 充分摇动后置于恒温振荡器上。在 25℃以 90 次/min 振速恒温振荡 15 min 后取下, 离心机离心 5 min(4 000 r/min), 接取浸出液后再重复上述操作, 直至接取液与原浸泡液的质量浓度相等或相近为止。积分法求其饱和吸附量^[6]。

2 结果与讨论

2.1 Γ%—pH 关系

麦饭石对水中及海水中 Cu(II)、Zn(II)、Cd(II)的吸附百分率(Γ%)与 pH 的关系如图 1、2 所示。在水溶液中, Γ% 随 pH 的变化呈现规律性变

收稿日期: 1999-07-19

作者简介: 吕景才(1955-), 男, 吉林辽源人, 大连水产学院副教授, 从事水环境及饲料营养研究。

化, Cu(Ⅱ)在 pH<2.5 时基本上不产生吸附, 在 pH 为 2.5~6.5 之间, $\Gamma\%$ 有一突跃, pH>6.5 以后, $\Gamma\%$ 接近 100。Zn(Ⅱ)被吸附的 pH 范围在 3.5~7.5 之间, 而 Cd(Ⅱ)被吸附的 pH 范围在 5.0~9.0 之间。3 条 $\Gamma\%$ -pH 曲线的位置虽不同, 但其基本规律相同, 都呈正“S”型, 且产生吸附的 pH 范围均

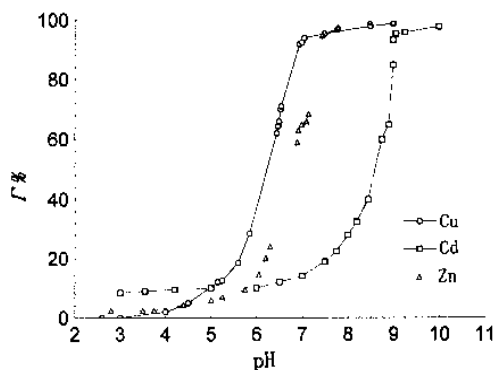


图 1 水溶液中 $\Gamma\%$ -pH 关系曲线

Fig.1 $\Gamma\%$ -pH curves in aqueous solution

张正斌等^[7]认为, 微量元素与无机离子交换剂间的交换作用可用下列方程表示: $[RB_m] + [A] = [RA] + m[B]$ 。如果进行的是阳离子交换, 可推出离子交换 pH 范围计算公式:

$$\text{pH}_{\text{阳离子交换范围}} = -\log \sqrt[m]{K[RB_m]} \mp \frac{2}{m} = -\frac{1}{m} \{ \log [K(RB_m)] \mp 2 \}$$

式中: K 为交换平衡常数; $[RB_m]$ 为无机离子交换剂浓度; $[A]$ 为被交换的离子浓度; m 为被交换

为 4 个单位。图 2 所示的海水中 $\Gamma\%$ -pH 关系曲线形状及特点与水溶液相类似。但比较可见, 在不同的水环境中, 麦饭石对同一元素产生吸附的位置 ($\Gamma\% = 50$ 为标志) 不同。水溶液中 Cu(Ⅱ) 对应的 pH 为 5.8; Zn(Ⅱ) 为 6.4; Cd(Ⅱ) 为 7.0。在海水中 Cu(Ⅱ) 为 6.3; Zn(Ⅱ) 为 6.8; Cd(Ⅱ) 为 8.6。

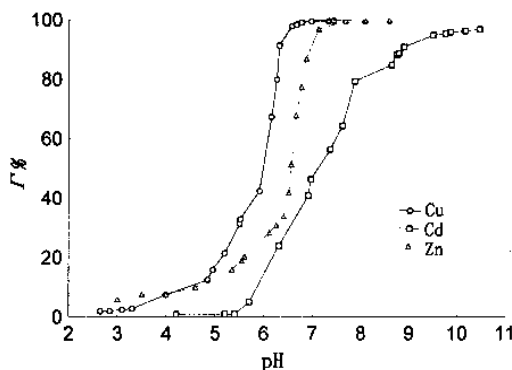


图 2 海水中 $\Gamma\%$ -pH 关系曲线

Fig.2 $\Gamma\%$ -pH curves in sea water solution

离子的价数。

根据阳离子交换 pH 范围公式可知, Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ) 在麦饭石产生吸附的 $\Gamma\%$ -pH 曲线位置是由 K 和 $[RB_m]$ 两因素决定的。在图 1、2 中, 各吸附剂的用量 $[RB_m]$ 皆相同, 所以曲线的位置主要由 K 决定, 因此推出麦饭石对同一元素的吸附能力为: 水溶液>海水; 而对同一水环境中 3 种重金属离子的吸附能力次序则为 Cu(Ⅱ)>Zn(Ⅱ)>Cd(Ⅱ)。

表 1 麦饭石对 Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ) 的饱和吸附量

Table 1 The absorption saturation capacity of Cu(Ⅱ), Zn(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) on MF(Granite)

项目 Item	Cu(Ⅱ)		Zn(Ⅱ)		Cd(Ⅱ)	
	水溶液 Aqueous solution	海水 Seawater	水溶液 Aqueous solution	海水 Seawater	水溶液 Aqueous solution	海水 Seawater
测定值 Determined value	pH	6.0	7.0	7.0	8.0	8.0
	$\Gamma_{\text{总}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	3.19	2.15	2.15	4.29	4.29
	$\Gamma_{\text{总}}(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	5.93×10^{-2}	5.03×10^{-2}	4.91×10^{-2}	3.85×10^{-2}	4.72×10^{-2}
推算值 Calculated value	pH	7.5~8.5	7.5~8.5	7.5~8.5	7.5~8.5	7.5~8.5
	$\Gamma_{\text{总}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	9	6.01	2.52	4.29	4.29
	$\Gamma_{\text{总}}(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	9.9×10^{-2}	9.47×10^{-2}	4.91×10^{-2}	3.85×10^{-2}	4.27×10^{-2}

2.2 麦饭石对铜、锌、镉的饱和吸附量

用浸出法测定。由表 1 可见, 麦饭石不仅在水溶液中对 3 种重金属离子具有较强的吸附能力, 而且在海水中对它们的吸附量也较高。特别是在天然

水的 pH(7.5~8.5) 下, 其吸附能力比实验条件下更强。对于同一金属, 其在水溶液中的吸附能力大于在海水中; 在同样的水环境中其饱和吸附率为 Cu(Ⅱ)>Zn(Ⅱ)>Cd(Ⅱ)。麦饭石作为重金属吸附剂

在水产养殖业和污水处理中极有应用价值。

2.3 吸附机理

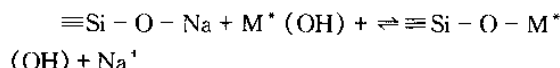
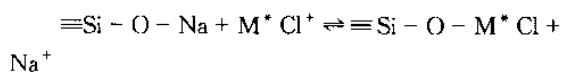
麦饭石属多孔性矿物,主要成分为铝硅酸(钠、钾、钙、镁)盐,具有以硅氧基 SiO_4 为基础四面体晶格结构。在其末端结合着 Mg、K、Na、Ca 等元素^[8],其化学组成见表2。

表2 阜新麦饭石化学组成

Table 2 Chemical composition of Fuxin MF(Granite) %

组成	质量分数	组成	质量分数
Composition	Content	Composition	Content
SiO_2	68.00	Na_2O	3.82
Al_2O_3	15.26	K_2O	3.60
MgO	1.84	Fe_2O_3	2.06
CaO	3.36	P_2O_5	0.28

麦饭石所含的钠、钾、钙、镁等离子均具有很好的溶出性。王渐临^[9]曾用静态法将麦饭石在纯水及 35 mg/L CuSO_4 溶液中浸泡,结果表明,经 1 h 浸泡, CuSO_4 溶液中 Cu^{2+} 质量浓度降至 5.2 mg/L,而其中的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 质量浓度却比纯水浸泡液中大大增加,此结果说明,麦饭石对重金属吸附作用的实质,是被吸附的阳离子与麦饭石中的阳离子间进行了离子交换。本文 $r\%$ —pH 曲线为正“S”型,也证实了吸附的实质是阳离子交换作用。本文 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 在麦饭石上的离子交换 pH 范围均为 4 个单位,故由阳离子交换 pH 范围计算公式推得 $m = 1$ 。由此推论,麦饭石对海水及水溶液中 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附过程实际上是一价阳离子交换过程^[7],该反应机理可能是:



以上各式中 M 代表 Cu、Zn、Cd。

综上所述,麦饭石对水溶液及海水中 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附过程是一价阳离子交换过程。 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 并非以自由离子状态与麦饭石上的 $\equiv\text{Si}-\text{O}-$ 结合,而是以一价阳离子如: CuCl^+ 、 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 或 ZnCl^+ 、 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 的形式与麦饭石上的阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ……)进行交换。由于这些交换产物都是水生生物的营养元素,所以麦饭石作为天然而廉价的重金属吸附剂,在海珍品育苗、渔业水质净化及污水处理方面有着广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 陈高源,等.银离子对鱼类及其它水生生物的毒性[J].水产学报,1991,15(1):55-61.
- [2] 孔庆湖,等.镉、锌联合致畸作用的实验研究[J].科学通报,1985,(5):38-43.
- [3] 袁有宪.螯合剂 EDTA 的性质及其在水生生物培养与育苗中的作用[J].水产学报,1991,15(3):260-269.
- [4] Benjamin M M, Lekkie J D. Multiple site absorption of Cu, Zn, Cd and Pb on amorphous iron oxyhydroxide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1981, 79(1):209-221.
- [5] Bleam W F, Medide M B. Chemistry of absorbed $\text{Cu}(\text{II})$ in aqueous titanium dioxide suspensions[J]. Journal of Colloid and Interface Science 1986, 110(2):335-346.
- [6] 徐邦梁.沸石[M].北京:地质出版社,1979.63-64.
- [7] 张正斌,等.海水中无机离子交换的分级平衡理论研究[J].中国科学,1974,(3):279-280.
- [8] 董国英,等.麦饭石及其应用[M].沈阳:辽宁科学技术出版社,1988.32.
- [9] 王渐临,等.麦饭石在水溶液中对金属阳离子吸附作用实质的探讨[J].化学通报,1988,(9):31-32.

Absorption of copper, zinc and cadmium on MF(Granite) in sea water and aqueous solution

LU Jing-cai¹, ZHAO Yuan-feng¹, ZHAO Rui²

(1. Department of Aquaculture, Dalian Fisheries University, Dalian 116023, China;

2. Jilin Physical Education College, Changchun 130022, China)

Abstract: The MF(Granite) was produced in Fuxin, Liaoning Province. During the experiment, a certain amount of MF(Granite) was put into some series solutions containing 10 mg/L $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$, respectively, but with different pH ranged from 2 to 9, and the solvents were water and sea water respectively. The results showed that absorption vs pH plot shows “S” shape. In natural water pH(7.5~8.5), the saturated

absorption quantity of Cu(II)、Zn(II)、Cd(II) on MF (Granite) was determined that the order of saturated ion exchange amount of metal ion on MF(Granite) is: copper > zinc > cadmium in both sea water and aqueous solution.

Key words: MF(Granite); absorption; heavy metal; Cu; Zn; Cd

告读者

尊敬的广大读者,广大作者:

《中国水产科学》从创刊以来,得到广大读者和作者的厚爱,在大家的支持和多方的共同努力下,本刊在不断前进。

《中国水产科学》作为首批加盟的期刊,于1999年被中国科学文献计量评价研究中心认定为《中国科学引文数据库》和《中国学术期刊综合评价数据库》的来源期刊全文收录,该中心由中国科学院文献情报中心、中国社会科学院文献信息中心、北京大学图书馆、中国学术期刊(光盘版)联合组成。同时,本刊也是《中国期刊网》和《中国学术期刊(光盘版)》以及(ChinaInfo)数字化期刊群的全文收录期刊。

前不久,《中国水产科学》已被世界著名的美国化学文摘(CA)收录。

最近,《中国水产科学》从2000年起被接纳为中国科技部国家科技论文统计系统的统计源期刊。该系统对国内外发布的《中国科技期刊引证报告》,在期刊管理部门、广大期刊编辑部及全国科技界中有着重要而广泛的影响。成为统计源期刊,意味着本刊可以作为全国科协、国家自然科学基金委员会确定择优支持对象及选择高技术刊物时的评价依据;刊载的论文在进入了国家数据库进而推向世界同时,还可以作为单位和个人成就评价的依据;对期刊统计的各项指标将作为全国科技期刊水平评估的重要依据。

我们对于期刊的进步感到高兴和鼓舞,同时也深感责任重大。在此,我们深深感谢广大读者、作者和审稿专家们数年来的关爱和共同努力,同时也需要大家继续给予关心和支持,为《中国水产科学》撰写更多的优秀论文。编辑部的全体同志决心以此为契机,再接再厉,使《中国水产科学》更上一个台阶,以取得更好的成绩回报大家。

愿我们以此共勉,携手努力,为我国水产科学事业作出更大的贡献!

《中国水产科学》编辑部

2000年3月20日