

· 控制技术 ·

doi:10.3969/j.issn.1674-6732.2011.04.013

# 棕壤吸附-解吸铬影响因素研究

朱玉艳<sup>1</sup>, 桑彦彦<sup>2</sup>, 刘敏<sup>1</sup>

(1. 泰安市环境保护监测站, 山东 泰安 271000; 2. 泰安市环境保护科学研究所, 山东 泰安 271000)

**摘要:**采用室内实验方法,研究了不同铬浓度及不同 pH 对棕壤吸附-解吸铬的影响,草酸、EDTA 和柠檬酸 3 种有机酸在不同浓度、不同 pH 条件下对棕壤吸附-解吸铬的影响。结果表明,棕壤对  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附率随其浓度的增大逐渐增大,并在酸性条件下易于吸附  $\text{Cr}^{6+}$ ,在碱性条件下易于解吸  $\text{Cr}^{6+}$ ,低浓度有机酸有利于棕壤对  $\text{Cr}^{6+}$  的解吸。EDTA 解吸率最大,草酸次之,柠檬酸最小。

**关键词:**铬; 吸附-解吸; pH; 有机酸; 棕壤

**中图分类号:** X53

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1674-6732(2011)-04-0047-04

## Study on Influence Factors of Adsorption-desorption of Chromium by Brown Soil

ZHU Yu-yan<sup>1</sup>, SANG Yan-yan<sup>2</sup>, LIU Min<sup>1</sup>

(1. Taian Environmental Protection Monitoring Station, Taian, Shandong 271000, China; 2. Taian Research Institute of Environmental Protection, Taian, Shandong 271000, China)

**ABSTRACT:** Adsorption-desorption of chromium by brown soil were studied in the laboratory by investigating the effect of concentrations of chromium, pH, and kinds of organic acids. The results showed that the rate of absorption of  $\text{Cr}^{6+}$  by brown soil increased with the increase of concentration of  $\text{Cr}^{6+}$ . In addition, brown soil tended to absorb  $\text{Cr}^{6+}$  in acid conditions and desorb  $\text{Cr}^{6+}$  in alkaline conditions. Low concentration of organic acids helped desorbing  $\text{Cr}^{6+}$  by brown soil. The desorption rate was greatest in EDTA condition, followed by oxalic acid and citric acid.

**KEY WORDS:** chromium; adsorption-desorption; pH; organic acids; brown soil

## 0 引言

目前重金属铬的污染主要来自含铬化合物在电镀、鞣革、颜料、油漆、合金、印染、胶印以及农业上的应用,在上述行业的生产过程中产生大量含铬废气、废水和废渣,导致严重的环境污染问题。铬在土壤中的迁移、转化,主要是由于土壤运移及重金属与土粒间的各种物理、化学吸附引起,因此土壤的类型、孔隙率、含水率等对铬的迁移转化有很大的影响。在同一施肥量下,铬含量随深度的增加而减少,不同土壤对铬的迁移能力不同,依次为:轻壤>中壤>重壤。

土壤中铬主要以  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{6+}$  两种价态存在,  $\text{Cr}^{3+}$  比  $\text{Cr}^{6+}$  稳定,在土壤溶液中,  $\text{Cr}^{6+}$  通常以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$  形式存在,一般不易被土壤胶体吸附,具有较高的活性,  $\text{Cr}^{6+}$  对植物的毒性比  $\text{Cr}^{3+}$

大。而  $\text{Cr}^{3+}$  主要以  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3^{6+}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$  形式存在,极易被土壤胶体吸附或形成沉淀,其活性较差,对植物毒性相对较小。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

紫外可见分光光度计;离心机;电子天平;PHS-25 型酸度计;乙二胺四乙酸二钠;柠檬酸;草酸;重铬酸钾;硝酸钾;硝酸;氢氧化钠;二苯基碳酰二肼。

**收稿日期:** 2010-05-11; **修订日期:** 2010-06-07

**作者简介:** 朱玉艳(1966—),女,工程师,本科,从事环境监测工作。

## 1.2 供试土壤

采自山东省泰安市岱宗公园,为草坪花卉棕壤,属无铬污染的清洁棕壤,采样深度为0~20 cm。棕壤风干后剔除植物残体和石块,磨碎,用100目筛子过筛,储存于磨口广口瓶中备用。

## 2 方法步骤

### 2.1 绘制标准曲线

取9支50 mL比色管,依次加入0,0.20,0.50,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00和10.00 mL铬标准使用液,用水稀释至标线,加入(1+1)硫酸(蒸馏水与硫酸体积比为1:1)0.5 mL和(1+1)磷酸(蒸馏水与磷酸体积比为1:1)0.5 mL,摇匀。加入2 mL显色剂溶液,摇匀。5~10 min后,于540 nm波长处,用1 cm比色皿,以蒸馏水为参比,测定吸光度并作空白校正。以吸光度为纵坐标,相应 $\text{Cr}^{6+}$ 含量为横坐标绘制标准曲线。 $y = 0.0152x + 0.0029$ 。

### 2.2 棕壤对不同浓度铬的吸附

称取1 g土样,放入100 mL离心管中,分别加入20 mL以0.01 mol/L  $\text{KNO}_3$  (pH=5.0)作支持电解质的铬溶液,其铬离子质量浓度分别为0,5,10,20,40,60,80,100,200 mg/L,重复3次。用震荡机以200 r/min摇动2 h,静置22 h,使溶液与棕壤充分交换达到平衡,将离心管放入离心机中以3 000 r/min离心10 min,取上清液过滤,用原子吸收分光光度计测定溶液中铬浓度。离心管中的土样,留作解吸实验用。

棕壤对铬的吸附量计算公式为:棕壤对 $\text{Cr}^{6+}$ 的吸附量=(初始液中的 $\text{Cr}^{6+}$ 浓度-平衡液中 $\text{Cr}^{6+}$ 浓度)×平衡液体积/土样重。

### 2.3 pH对棕壤解吸铬的影响

向棕壤对铬的吸附实验中铬离子质量浓度为100 mg/L的离心管(含有土)中加入20 mL pH分别为3,5,7,9,11的0.01 mol/L  $\text{KNO}_3$ 溶液,重复3次。以200 r/min振荡2 h,静置22 h,然后以3 000 r/min离心10 min,取上清液过滤,用原子吸收分光光度计测定溶液中铬浓度。

铬的解吸率计算公式为:铬的解吸率=滤液中铬的浓度×滤液体积/土样对铬的吸附量。

### 2.4 有机酸对棕壤解吸铬的影响

向棕壤对铬的吸附实验中铬离子浓度为

100 mg/L的离心管(含有土)中加入草酸、EDTA、柠檬酸,其浓度依次为 $10^{-5}$ , $10^{-4}$ , $10^{-3}$ , $10^{-2}$ , $10^{-1}$  mol/L。以200 r/min振荡2 h,静置22 h,然后以3 000 r/min离心10 min,取上清液过滤,用原子吸收分光光度计测定溶液中铬浓度。

铬的解吸量计算公式为:铬的解吸量=滤液中铬的浓度×滤液体积/土样重。

### 2.5 处理后的棕壤对不同浓度铬的吸附

#### 2.5.1 土样处理

将重金属铬以分析纯 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 固体形式施入棕壤,加水使含水量为田间持水量的60%,平衡一周,模拟铬质量分数为25,50,100,200,400 mg/kg的污染棕壤。

#### 2.5.2 测定步骤

将平衡好的污染棕壤风干,取1 g测定其pH和铬浓度,另取1 g于100 mL离心管中,加入20 mL 0.1 mol/L pH值为3的EDTA,并用0.01 mol/L的 $\text{KNO}_3$ 溶液作支持电解质。以200 r/min振荡2 h,平衡22 h,以3 000 r/min离心10 min,取上清液过滤,用原子吸收分光光度计测定溶液中铬浓度。

## 2.6 正交实验

### 2.6.1 草酸

分别取1 g土样于3支100 mL离心管中,均加入20 mL以0.01 mol/L的 $\text{KNO}_3$ 溶液为电解质的浓度为0.1 mol/L的草酸溶液。该3份溶液中 $\text{Cr}^{6+}$ 质量浓度分别为50,100,200 mg/L,并依次调节其pH值为5,6,7。以200 r/min振荡2 h,平衡22 h,以3 000 r/min离心10 min,取上清液过滤,用原子吸收分光光度计测定溶液中铬浓度。

### 2.6.2 EDTA

分别取1 g土样于3支100 mL离心管中,均加入20 mL以0.01 mol/L的 $\text{KNO}_3$ 溶液为电解质的浓度为0.1 mol/L的EDTA溶液。该3份溶液中 $\text{Cr}^{6+}$ 质量浓度分别为100,200,50 mg/L,并依次调节其pH值为5,6,7。以200 r/min振荡2 h,平衡22 h,以3 000 r/min离心10 min,取上清液过滤,用原子吸收分光光度计测定溶液中铬浓度。

### 2.6.3 柠檬酸

分别取1 g土样于3支100 mL离心管中,均加入20 mL以0.01 mol/L的 $\text{KNO}_3$ 溶液为电解质

的浓度为 0.1 mol/L 的柠檬酸溶液。该 3 份溶液中  $\text{Cr}^{6+}$  质量浓度分别为 200, 50, 100 mg/L, 并依次调节其 pH 值为 5, 6, 7。以 200 r/min 振荡 2 h, 平衡 22 h, 以 3 000 r/min 离心 10 min, 取上清液过滤, 用原子吸收分光光度计测定溶液中铬浓度。

### 3 结果与分析

#### 3.1 棕壤对不同浓度铬的吸附

表 1 中,  $\text{Cr}^{6+}$  质量浓度为 0 时吸光度不为 0, 这是因为土壤中本来含有少量的铬, 但不影响实验结果。

表 1 铬浓度对棕壤吸附铬的影响

$\rho(\text{Cr}^{6+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	25	50	100	200
吸光度	0.047	0.074	0.143	0.279	0.575
$n(\text{Cr}^{6+})/\mu\text{g}$	29	470	923	1 813	3 763
吸附率	—	5.97%	7.73%	9.34%	5.93%

#### 3.2 pH 对棕壤解吸铬的影响

由表 2 知, pH=3 时, 解吸率最小; pH 在 3~7 时, 随着 pH 的增大解吸率也增大, 但增大幅度不大; pH>7 时, 解吸率显著增大, 在 pH=11 处取得最大值。说明棕壤在碱性条件下易于解吸  $\text{Cr}^{6+}$ 。

表 2 不同 pH 对棕壤解吸铬的影响

pH	3	5	7	9	11
吸光度	0.001	0.011	0.023	0.109	0.176
$n(\text{Cr}^{6+})/\mu\text{g}$	0.13	0.53	1.32	6.98	11.39
解吸率	0.07%	0.28%	0.71%	3.73%	6.09%

#### 3.3 有机酸对棕壤解吸铬的影响

##### 3.3.1 草酸

由表 3 知, 当草酸溶液浓度为  $10^{-5}$  mol/L 时, 棕壤对  $\text{Cr}^{6+}$  解吸率最大; 当草酸溶液浓度为  $10^{-1}$  mol/L 时, 棕壤对  $\text{Cr}^{6+}$  的解吸率最小; 而在这两个浓度之间, 解吸率随浓度的增大逐渐减小。说明低浓度的草酸溶液有利于棕壤对  $\text{Cr}^{6+}$  的解吸。

表 3 不同浓度的草酸溶液对棕壤解吸铬的影响

$C(\text{草酸})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
吸光度	0.318	0.301	0.247	0.088	0.051
$n(\text{Cr}^{6+})/\mu\text{g}$	20.73	19.61	16.06	5.60	3.17
解吸率	11.09%	10.49%	8.59%	2.99%	1.70%

##### 3.3.2 EDTA

由表 4 知, 当 EDTA 浓度为  $10^{-5}$  mol/L 时, 棕壤对  $\text{Cr}^{6+}$  解吸率最大; 当 EDTA 浓度在  $10^{-2} \sim 10^{-1}$  mol/L 时, 棕壤对  $\text{Cr}^{6+}$  解吸率基本不变, 达到最小值; 而当 EDTA 浓度在  $10^{-5} \sim 10^{-2}$  mol/L 之间时, 解吸率随浓度的增大逐渐减小。说明低浓度的 EDTA 有利于棕壤对  $\text{Cr}^{6+}$  的解吸。

表 4 不同浓度的 EDTA 对棕壤解吸铬的影响

$C(\text{EDTA})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
吸光度	0.431	0.375	0.196	0.016	0.014
$n(\text{Cr}^{6+})/\mu\text{g}$	28.17	24.48	12.71	0.87	0.73
解吸率	15.06%	13.09%	6.80%	0.47%	0.39%

##### 3.3.3 柠檬酸

由表 5 知, 当柠檬酸溶液浓度为  $10^{-5}$  mol/L 时, 棕壤对  $\text{Cr}^{6+}$  解吸率最大; 当柠檬酸溶液浓度为  $10^{-1}$  mol/L 时, 棕壤对  $\text{Cr}^{6+}$  解吸率最小; 而在这两个浓度之间, 解吸率随浓度的增大逐渐减小。说明低浓度的柠檬酸溶液有利于棕壤对  $\text{Cr}^{6+}$  的解吸。

表 5 不同浓度的柠檬酸溶液对棕壤解吸铬的影响

$C(\text{柠檬酸})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
吸光度	0.306	0.268	0.217	0.149	0.050
$n(\text{Cr}^{6+})/\mu\text{g}$	19.94	17.44	14.09	9.61	3.10
解吸率	10.66%	9.33%	7.53%	5.14%	1.66%

棕壤对  $\text{Cr}^{6+}$  的解吸率为: EDTA>草酸>柠檬酸, 而高浓度时, EDTA 的值又最小, 但三者的解吸率都是随有机酸浓度的增大而减小的。

#### 3.4 处理后的棕壤对不同浓度铬的吸附

由表 6 知, 棕壤对  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附率随其浓度的增大而增大。

表 6 处理后的棕壤对不同浓度铬的吸附

$\omega(\text{Cr}^{6+})/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	25	50	100	200	400
吸光度	0.029	0.069	0.138	0.277	0.556
$n(\text{Cr}^{6+})/\mu\text{g}$	17	43	89	180	364
吸光度	0.034	0.073	0.145	0.288	0.570
$n(\text{Cr}^{6+})/\mu\text{g}$	24	48	95	189	375
吸附率	4.18%	4.67%	4.95%	5.45%	6.24%

注: 上行的吸光度及  $n$  为原上清液的, 下行的吸光度及  $n$  为最终上清液的。

### 3.5 正交实验结果

本次正交实验研究有机酸、pH 和铬浓度 3 个因素各自在 3 个不同水平条件下对棕壤  $\text{Cr}^{6+}$  吸附率的影响,详细的因素水平条件见表 7,实验结果汇总见表 8。

表 7 正交实验各因素水平直观分析表

因素	有机酸	pH	$\rho(\text{铬})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
水平 1	草酸	5	50
水平 2	EDTA	6	100
水平 3	柠檬酸	7	200

表 8 中,第一列的均值 2 最大,即吸光度最大,说明 EDTA 的活化性最强;第二列也是均值 2 最大,说明 pH 为 6 时,有机酸的活化性最强;第三列的均值 3 最大,说明  $\text{Cr}^{6+}$  质量浓度为 200 mg/L 时,有机酸的活化性最强。因此,棕壤解吸铬的最佳条件为以 EDTA 为活化剂,pH 调节为 6,铬质量浓度为 200 mg/L。由极差项可以看出,有机酸的影响最大,pH 次之,但二者影响程度相差不大,铬浓度的影响最小。

表 8 正交实验结果汇总表

所在列	1	2	3	
因素	有机酸	pH	$\rho(\text{铬})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	实验结果
实验 1	1	1	1	0.169
实验 2	1	2	2	0.099
实验 3	1	3	3	0.077
实验 4	2	1	2	0.184
实验 5	2	2	3	0.336
实验 6	2	3	1	0.092
实验 7	3	1	3	0.102
实验 8	3	2	1	0.116
实验 9	3	3	2	0.080
均值 1	0.115	0.152	0.126	—
均值 2	0.204	0.184	0.121	—
均值 3	0.099	0.083	0.172	—
极差	0.105	0.101	0.051	—

## 4 结论与讨论

### 4.1 结论

棕壤对  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附率随其浓度的增大逐渐增大;当浓度达到一定值时吸附率基本不变。当溶液  $\text{pH} \geq 5$  时,棕壤的吸附率显著下降,而在这之前,其吸附率的变化一直很平缓;反之,随着 pH 的增大,棕壤对  $\text{Cr}^{6+}$  的解吸率增大;说明棕壤在酸性

条件下易于吸附  $\text{Cr}^{6+}$ ,在碱性条件下易于解吸  $\text{Cr}^{6+}$ 。

低浓度有机酸有利于棕壤对  $\text{Cr}^{6+}$  的解吸。在较低浓度时,EDTA 解吸率最大,草酸次之,柠檬酸最小;较高浓度时,EDTA 解吸率最小,草酸和柠檬酸差不多。

### 4.2 讨论

当 pH 增加时,溶液中  $\text{Cr}^{6+}$  的含量逐渐增加,其在棕壤上的吸附量则相应减少,这与一般带正电荷的金属离子在土壤中的吸附量随 pH 增加而增加是相反的。这是因为当溶液酸度增加时,必然会导致土壤表面负电荷的减少,从而对金属阳离子的吸附量相应减少,对带正电荷的  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附量则相应增加。当溶液 pH 为 5 时,棕壤的吸附量显著下降,而在这之前,其吸附量的变化一直很平缓,出现这种现象的原因是 pH 的变化改变了  $\text{Cr}^{6+}$  的存在形态以及土壤表面的净负电荷量。

低浓度草酸、柠檬酸、EDTA 对  $\text{Cr}^{6+}$  均有明显的络合效应,一般情况下  $\text{Cr}^{6+}$  的溶解量随着酸浓度的增加而增加,但低浓度时其提取效率较高。有机酸对金属的增溶作用与重金属-有机酸的成键能力相对应,而其成键能力与这些酸的解离系数呈显著相关。草酸、柠檬酸、EDTA 分别携带 2,3,4 个羧基,一般随着羧基数量的增加,土壤中  $\text{Cr}^{6+}$  的溶解度也依次增加,其中 EDTA 表现出最好的  $\text{Cr}^{6+}$  活化能力,草酸的活化作用最差。但在棕壤吸附-解吸  $\text{Cr}^{6+}$  的实验中,虽然 EDTA 表现出最好的活化能力,草酸和柠檬酸却未遵循此规律,这是因为 EDTA 是高分子有机酸,而草酸和柠檬酸是小分子有机酸,棕壤的物理特性决定了这一现象。

### [参考文献]

- [1] 陈怀满. 土壤植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社,1996:126-163.
- [2] 周东美,郑春荣,陈怀满. 镉与柠檬酸、EDTA 在几种典型土壤中交互作用的研究[J]. 土壤学报,2002,39(1): 29-35.
- [3] 仓龙,周东美,邓昌芬. 柠檬酸和 EDTA 对  $\text{Cr}(\text{VI})$  在黄棕壤和红壤上吸附行为的影响[J]. 农业环境科学学报,2004,23(4):710-713.