

红壤-钼吸附过程及机制研究

曾智浩, 王果, 王明光

(福建农林大学资源与环境学院, 福州 360002)

摘要: 通过批量实验研究不同初始钼酸根 (MoO_4^{2-}) 浓度和竞争离子对红壤-钼吸附过程的影响, 采用动力学方程和等温吸附模型探讨红壤-钼的吸附过程与吸附情况。结果表明, 红壤对 MoO_4^{2-} 的吸附量随初始浓度升高而增大; 共存阴离子与 MoO_4^{2-} 在红壤上存在竞争吸附, 其影响顺序为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{SeO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 。红壤-钼吸附过程可以采用 LJ 方程和准一级动力学方程描述。实验浓度范围内, 吸附等温线最符合 Freundlich 模型。推测红壤-钼吸附是一个物理吸附和化学吸附均占一定比例的复杂过程。

关键词: 土壤环境学; 等温模型; 动力学方程; MoO_4^{2-} ; 土壤

中图分类号: S153 文献标识码: A 文章编号: 1674-2850(2015)24-2587-06

Adsorption of molybdate on red soil and mechanism study

ZENG Zhihao, WANG Guo, WANG Mingguang

(College of Resources and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University,
Fuzhou 360002, China)

Abstract: Through batch experiments, we study the molybdenum adsorption process on the red soil with different initial concentrations and competitive anions. And, using kinetic equations and isothermal adsorption models, we analyze the mechanism of MoO_4^{2-} adsorption. The results show that molybdenum adsorption on red soil increases with the increasing initial MoO_4^{2-} concentrations. Anionic competitive adsorption with MoO_4^{2-} follows the order as: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SeO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$. Mo kinetic adsorption processes follow the LJ and pseudo-first order kinetics equations. In the range of experimental concentration, soil-molybdenum adsorption isotherm fits the Freundlich model. We conclude that molybdate adsorption on red soil may be a complex adsorption process with both chemical reaction and physical adsorption.

Key words: soil environmentology; isothermal model; kinetics equation; MoO_4^{2-} ; soil

0 引言

钼 (Mo) 是动植物所必需的微量元素之一^[1-5]。土壤中的钼对当地生态系统具有重要意义^[2]。一般来说, 植物对钼的耐受性很高^[1, 4], 但在大田条件下, 土壤中的钼过量会引起饲用作物钼富集^[3], 对反刍动物造成危害^[5]。通常, 为保证牛的正常生长发育^[5], 饲用作物钼浓度应控制在 5 mg kg^{-1} 以下^[1, 4], 土壤钼对生态系统的危害具有隐蔽性。因此, 研究土壤钼的吸附对于掌握其在土壤中的主要化学行为显得尤为重要^[6]。目前, 土壤钼吸附的研究主要集中在等温吸附实验^[4, 5, 7], 缺少吸附动力学描述。

一般认为, 土壤中的钼主要为铁铝氧化物所吸附, 铁氧化物对钼的吸附能力强于铝氧化物^[4, 6, 8]。钼在铁铝氧化物表面的吸附受 pH 值的影响很大^[3, 6-9]。有研究指出, MoO_4^{2-} 在低 pH 值条件下可形成八面体聚合结构, 与针铁矿形成内层配合物; 随着 pH 值的升高, MoO_4^{2-} 形成四面体单体构型, 针铁矿钼

作者简介: 曾智浩 (1989—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 土壤环境化学

通信联系人: 王明光, 教授, 主要研究方向: 土壤化学. E-mail: mkwang@ntu.edu.tw

吸附量迅速减少^[9]。研究选取红壤为研究对象,分析不同 MoO_4^{2-} 初始浓度、不同竞争离子存在条件下红壤-钼的吸附过程;并通过吸附动力学和等温吸附实验,探讨红壤-钼的吸附情况,以期初步掌握红壤-钼的吸附行为,进而为土壤钼污染修复提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土壤采自福建省福州市仓山区,采样深度为0~20 cm。土壤经风干、磨细后过2 mm筛,保留备用。红壤理化性质如表1所示。

表1 红壤理化性质

Tab. 1 Physical and chemical properties of red soil

样品	pH值	有机质/ (g·kg ⁻¹)	游离氧化铁/ (g·kg ⁻¹)	有效钼/ (mg·kg ⁻¹)	全钼/ (mg·kg ⁻¹)	可交换态阳离子/ (cmol ₍₊₎ ·kg ⁻¹)	土壤粒径/%		
							粘粒	粉粒	砂粒
红壤	4.45	18.60	15.00	0.30	0.72	8.05	10.17	76.32	13.51

注:按土:水=1 g:5 mL振荡后,酸度计测定土壤pH值;用重铬酸钾外加热法测定土壤有机质含量;用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠法测定游离氧化铁;用乙酸铵交换法测定可交换态阳离子;用吸管法测定土壤颗粒组成;用草酸铵+草酸萃取土壤有效钼,用三酸消解法($\text{HNO}_3+\text{HClO}_4+\text{HF}$)溶出土壤全钼,并用电感耦合等离子体质谱仪(PE, NexIONTM 300X)进行测定

供试试剂: Na_2MoO_4 , Na_2SO_4 , NaNO_3 , Na_3PO_4 , NaCl , CaCO_3 (AR, 国药集团); Na_2SeO_3 (AR, 友和 Sigma-Aldrich Corporation, Steinheim, Germany)。

1.2 实验方法

1.2.1 影响因素及吸附动力学实验

取50 mL离心管27支,各放入风干土样(<2 mm)1.00 g,加入 Na_2MoO_4 溶液25 mL (pH=5.5, $850 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 支持电解质)。将离心管置于恒温振荡器中(25°C , $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$),分别振荡1, 2, 4, 8, 16, 24, 32, 40, 100 h后取出,离心10 min ($3\ 000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)后,上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,ICP-MS测定滤液中Mo含量。在吸附动力学实验的基础上,改变 MoO_4^{2-} 初始浓度或增加共存阴离子重复进行该实验。考察不同 MoO_4^{2-} 初始浓度和竞争离子存在条件下红壤-钼的吸附动力学。

1.2.2 等温吸附实验

分别准确称取1.00 g风干土壤,于50 mL离心管中,加入系列浓度溶液25 mL (pH=5.5, $850 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 支持电解质) 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在恒温箱中震荡40 h ($180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$),离心过滤后测定上清液Mo浓度。

设置温度:调节恒温振荡器温度分别为10, 25, 40°C ,实验操作步骤如上所述。

1.3 数据处理

采用Microsoft Excel 2010进行线性回归分析与图表绘制;数据采用3组平行处理的平均值。

2 结果与讨论

2.1 吸附影响因素

2.1.1 MoO_4^{2-} 初始浓度

初始浓度往往影响吸附速率,因此需考察不同 MoO_4^{2-} 初始浓度对土壤吸附容量的影响。 MoO_4^{2-} 初始

浓度分别为 5.0, 10.0, 20.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 红壤-钼吸附量 q_t 随时间的变化趋势如图 1 所示。

由图 1 可知, MoO_4^{2-} 初始浓度的大小对吸附容量有较大影响: 初始浓度越大, 红壤对 MoO_4^{2-} 的吸附容量越大。 MoO_4^{2-} 初始浓度分别为 5.0, 10.0, 20.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 红壤对 MoO_4^{2-} 的平衡吸附容量 (实验以 100 h 作为平衡时间) 分别为 92.50, 188.25, 295.00 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。这是因为在实验浓度范围内, 较低浓度的 MoO_4^{2-} 未能完全占据红壤上的活性吸附位, 随着初始浓度升高, MoO_4^{2-} 占据的吸附位增多, 导致吸附容量增大。

2.1.2 共存阴离子

考虑到土壤溶液中存在 PO_4^{3-} , SeO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- 等阴离子可能与 MoO_4^{2-} 在铁氧化物上形成竞争吸附^[7], 通过等温吸附预实验设置 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 等物质量浓度不同阴离子与 MoO_4^{2-} 混合溶液, 比较在不同阴离子存在条件下 MoO_4^{2-} 在红壤上吸附过程的影响。通过 MoO_4^{2-} 浓度随时间的变化关系 (如图 2 所示) 可知, 等物质量浓度阴离子对红壤-钼吸附的影响顺序为: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SeO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 。

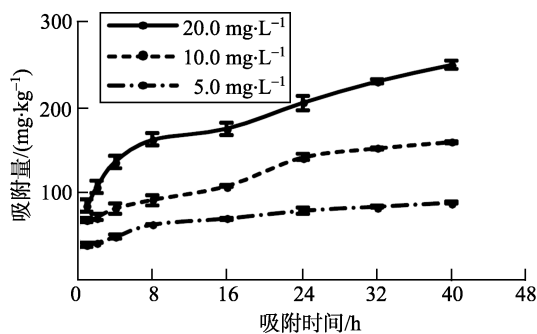


图 1 不同 MoO_4^{2-} 初始浓度红壤-钼吸附过程
Fig. 1 Molybdenum adsorption on red soil with different initial MoO_4^{2-} concentrations

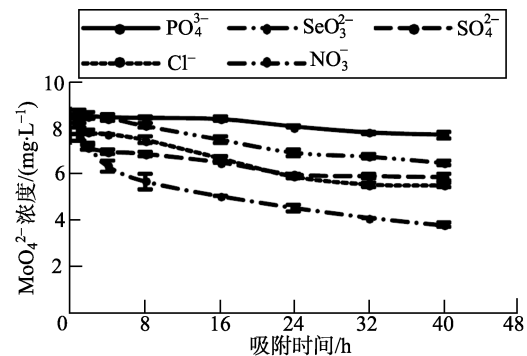


图 2 阴离子竞争红壤-钼吸附过程
Fig. 2 Process of molybdenum adsorption on red soil with anionic competition

其中, NO_3^- 对红壤-钼的吸附过程几乎没有影响; 而 PO_4^{3-} 或 SeO_3^{2-} 离子存在时, 红壤对 MoO_4^{2-} 吸附容量明显下降, 说明 PO_4^{3-} 和 SeO_3^{2-} 与 MoO_4^{2-} 在红壤上存在明显的竞争吸附, 占据了部分本属于 MoO_4^{2-} 的活性吸附位, 降低了红壤对 MoO_4^{2-} 的吸附容量; SO_4^{2-} 或 Cl^- 对红壤-钼吸附过程的影响较为相似。

2.2 吸附动力学

为进一步分析红壤-钼的吸附过程, 将实验数据代入吸附动力学方程进行拟合。目前土壤重金属吸附常用的动力学方程有:

$$\text{准一级速率方程,} \quad \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (1)$$

$$\text{准二级速率方程,} \quad 1/q_t = 1/(tk_2 q_e^2) + 1/q_e, \quad (2)$$

$$\text{抛物线扩散方程,} \quad q_t = a + bt^{1/2}, \quad (3)$$

$$\text{双常数速率方程,} \quad \ln q_t = a + b \ln t, \quad (4)$$

$$\text{Elovich 方程,} \quad q_t = a + b \ln t, \quad (5)$$

$$\text{LJ 方程,} \quad t/q_t = at + b, \quad (6)$$

其中, q_e 为土壤重金属平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); q_t 为 t 时刻重金属在土壤上的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); t 为吸附时间 (h); k_1 为准一级吸附速率常数; k_2 为准二级吸附速率常数 ($\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$); a 为与初始质量浓度有关的常数; b 为与吸附活化能有关的吸附速率常数。

采用最小二乘法将不同初始浓度和竞争离子红壤-钼吸附过程实验数据分别代入式(1)~式(6) [10-11], 计算出土壤钼吸附动力学的拟合情况, 如表2所示。从总体上比较吸附动力学方程拟合相关系数 r^2 值: LJ方程 > 准一级速率方程 > 抛物线扩散方程 > 双常数速率方程 > Elovich方程 > 准二级速率方程。LJ方程和准一级速率方程能较好地描述红壤-钼吸附过程。

表2 土壤钼吸附动力学拟合结果 (r^2)Tab. 2 Kinetic simulation of soil Mo adsorption (r^2)

拟合方程	初始浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)			竞争离子				
	5.0	10.0	20.0	PO_4^{3-}	SeO_3^{2-}	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
准一级速率方程	0.981 4	0.985 5	0.979 5	0.956 0	0.990 8	0.920 4	0.970 5	0.984 7
准二级速率方程	0.811 0	0.713 3	0.936 4	0.674 3	0.639 4	0.924 8	0.807 6	0.891 8
抛物线扩散方程	0.981 1	0.978 9	0.978 4	0.925 0	0.980 4	0.922 9	0.974 4	0.973 6
双常数速率方程	0.985 5	0.943 9	0.986 4	0.866 2	0.926 2	0.944 1	0.955 4	0.993 4
Elovich 方程	0.972 5	0.894 6	0.966 7	0.824 7	0.889 2	0.956 4	0.915 3	0.991 7
LJ 方程	0.993 1	0.973 0	0.980 5	0.977 5	0.975 8	0.996 0	0.978 9	0.993 4

钼在铁铝氧化物上的吸附可能包括配位体交换过程[8]。钼在红壤中的吸附过程更加复杂, 可能同时包括物理吸附(静电/电性吸附)与化学吸附。吸附过程符合准一级速率方程, 说明该反应过程具有表观反应级数为1的化学反应的动力学特征。其中, 对于同是-2价的 SO_4^{2-} (准二级反应 r^2 值大于一级反应 r^2 值), 推测红壤对 MoO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 离子的吸附过程较为相似。

2.3 吸附等温线

目前, 用于土壤重金属吸附的等温模型主要有:

$$\text{Langmuir 方程, } c_e/q_e=1/Q_0b+c_e/Q_0, \quad (7)$$

$$\text{Freundlich 方程, } \ln q_e=\ln k_F+\ln c_e^{1/n}, \quad (8)$$

$$\text{Temkin 方程, } q_e=B\ln A+B\ln c_e, \quad B=RT/Z, \quad (9)$$

其中, c_e 为重金属吸附平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); q_e 为土壤固相中吸附平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); Q_0 为 Langmuir 吸附等温线的饱和吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); b 为 Langmuir 吸附方程中 1/2 饱和吸附量溶液平衡浓度的倒数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$); k_F 和 n 为 Freundlich 常数; A , B 和 Z 为 Temkin 方程常数和等温吸附热。试用3种等温吸附模型描述红壤-钼吸附等温线[3]。将不同温度下的等温吸附实验数据代入式(7)~式(9), 拟合参数和相关系数如表3所示。

表3 Langmuir, Freundlich, Temkin 方程拟合不同温度下红壤-钼等温吸附数据

Tab. 3 Adsorption isotherms of Mo data at different temperatures fitted with Langmuir, Freundlich and Temkin equations

温度 $T/^\circ\text{C}$	Langmuir 方程		Freundlich 方程		Temkin 方程	
	方程	r^2	方程	r^2	方程	r^2
10	$y=0.0031x+0.0173$	0.944 3	$y=0.5955x+4.0005$	0.992 7	$y=63.238x+53.302$	0.936 8
25	$y=0.0037x+0.0071$	0.967 3	$y=0.5487x+4.1749$	0.994 8	$y=64.387x+65.083$	0.960 1
40	$y=0.0022x+0.0041$	0.978 8	$y=0.6139x+4.2504$	0.995 0	$y=84.651x+69.259$	0.946 6

红壤在不同温度下, 吸附等温线的拟合情况: Freundlich 方程 > Langmuir 方程 > Temkin 方程。红

壤-钼吸附等温线用 Freundlich 方程描述最为合适, 土壤活性吸附位点对 MoO_4^{2-} 具有不同的吸附能力^[12]。并且, 通过吸附动力学方程可知 (双常数速率方程 r^2 值 > Elovich 方程 r^2 值)^[13~14], 红壤-钼吸附过程具有吸附热随表面覆盖率增长呈对数变化的特征^[13]。为进一步分析红壤-钼的吸附性能, 等温模型参数的计算结果如表 4 所示。其中, Langmuir 方程等温线特性可由平衡常数的无量纲系数 R_L 表示: $R_L=1/(1+b \cdot c)$ 。

表 4 不同温度下红壤吸附钼的等温线参数

Tab. 4 Adsorption isotherm parameters of MoO_4^{2-} on red soil under different temperatures

温度 $T/^\circ\text{C}$	Langmuir 方程		R_L		Freundlich 方程		Temkin 方程	
	$Q_0/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$			$K_F/(\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{kg}^{-1})$	n	$A/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	B
			初始浓度 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	初始浓度 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$				
10	322.58	0.18	0.74	0.22	54.63	1.68	2.32	63.238
25	270.27	0.52	0.49	0.09	65.03	1.82	2.75	64.387
40	454.54	0.54	0.48	0.08	70.13	1.63	2.27	84.651

如表 4 所示, Freundlich 方程红壤钼吸附 n 值均大于 1, 反应较容易进行。Langmuir 拟合 R_L 介于 0~1 之间, 一般认为无量纲 R_L 数值越小, 吸附反应越容易进行。通过对不同温度, $2\sim 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 初始添加浓度下 R_L 的计算发现: 温度越高, 初始 MoO_4^{2-} 浓度越高, 反应越容易进行。

由图 3 可知, 实验浓度范围内: 温度越高, 红壤-钼的吸附量越大。根据土壤-钼吸附等温线 c_e-q_e 图能一定程度反映红壤对钼的吸附-解吸的情况, 红壤-钼吸附受温度的影响很大。在实际生产过程中, 需根据季节变化和作物生长需要合理施用钼肥。

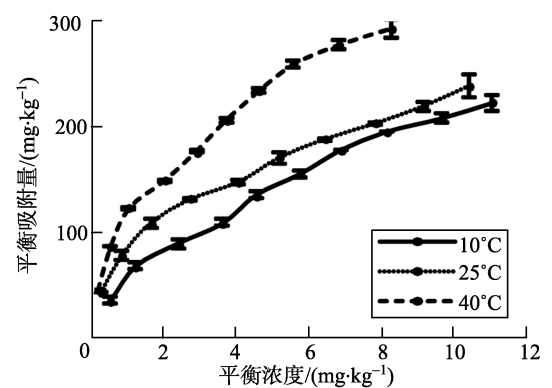


图 3 不同温度下红壤钼吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of Mo at different temperatures

3 结论

在红壤-钼吸附动力学实验中, 不同初始 MoO_4^{2-} 浓度下, 红壤对 MoO_4^{2-} 的吸附随初始浓度升高而增大; 竞争离子的影响顺序为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{SeO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, 红壤对 MoO_4^{2-} 与 SO_4^{2-} 的吸附过程较为相似。通过拟合红壤-钼吸附动力学和等温吸附模型发现: LJ 方程和准一级吸附动力学方程均能较好地描述红壤对 MoO_4^{2-} 离子的吸附, 推测红壤-钼吸附是物理吸附和化学过程均占一定比例的复杂过程。红壤-钼等温线符合 Freundlich 模型, 说明红壤中的活性吸附位对 MoO_4^{2-} 具有不同的吸附能力。

[参考文献] (References)

- [1] 刘鹏. 钼胁迫对植物的影响及钼与其它元素相互作用的研究进展[J]. 农业环境保护, 2002, 21 (3): 276-278.
LIU P. Effects of stress of molybdenum on plants and interaction between molybdenum and other elements[J]. Agro-environmental Protection, 2002, 21(3): 276-278. (in Chinese)
- [2] 韦友欢, 黄秋婵. 钼对人体健康的生理效应及其机制研究[J]. 广西民族师范学院学报, 2010, 27 (5): 10-12.
WEI Y H, HUANG Q C. Physiological effects and mechanism of molybdenum on human health[J]. Journal of Guangxi

- Normal University Nationalities, 2010, 27(5): 10-12. (in Chinese)
- [3] GOLDBERG S, LESCH S M, SUAREZ D L. Predicting molybdenum adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model[J]. *Soil Sci. Am. J.*, 2002, 66(6): 1836-1842.
- [4] REISENAUER H M, TABIKH A A, STOUT P R. Molybdenum reactions with soils and the hydrous oxides of iron, aluminum, and titanium[J]. *Soil Sci. Am. J.*, 1962, 26(1): 23-27.
- [5] KUBOTA J, LAZAR V A, LANGAN L N, et al. The relationship of soils to molybdenum toxicity in cattle in Nevada[J]. *Soil Sci. Am. J.*, 1961, 25(3): 227-232.
- [6] 于常武, 周立岱, 陈国伟. 钼污染物的产生及在环境中的迁移[J]. *化工环保*, 2008, 28(5): 413-417.
YU C W, ZHOU L D, CHEN G W. Generation of molybdenum pollutant and its transportation in environment[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2008, 28(5): 413-417. (in Chinese)
- [7] GOLDBERG S. Influence of soil solution salinity on molybdenum adsorption by soils[J]. *Soil Science*, 2009, 174(1): 9-13.
- [8] GOLDBERG S, FORSTER H S, GODFREY C L. Molybdenum adsorption on oxides, clay minerals, and soils[J]. *Soil Sci. Am. J.*, 1996, 60(2): 425-432.
- [9] ARAI Y J. X-ray absorption spectroscopic investigation of molybdenum multinuclear sorption mechanism at the goethite-water interface[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(22): 8491-8496.
- [10] WANG Y J, CUI Y X, ZHOU D M, et al. Adsorption kinetics of glyphosate and copper(II) alone and together on two types of soils[J]. *Soil Sci. Am. J.*, 2009, 73(6): 1995-2001.
- [11] 胡田田, 仓龙, 王玉军, 等. 铅和铜离子在纳米羟基磷灰石上的竞争吸附动力学研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(8): 2875-2881.
HU T T, CANG L, WANG Y J, et al. Competitive adsorption kinetics of aqueous Pb^{2+} and Cu^{2+} on nano-HAP surfaces[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2012, 33(8): 2875-2881. (in Chinese)
- [12] 王宜辰. Freundlich 吸附等温式的理论推导[J]. *烟台师范学院学报: 自然科学版*, 1993, 9(4): 76-78.
WANG Y C. Study on the theoretical derivation of Freundlich isotherm[J]. *Yantai Teachers' College Journal: Natural Science*, 1993, 9(4): 76-78. (in Chinese)
- [13] 张增强, 孟昭福, 张一平. Freundlich 动力学方程及其参数的物理意义探析[J]. *西北农林科技大学学报: 自然科学版*, 2003, 31(5): 202-205.
ZHANG Z Q, MENG Z F, ZHANG Y P. The derivation of Freundlich kinetic equation and exploration on the physical meaning of its parameters[J]. *Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition*, 2003, 31(5): 202-205. (in Chinese)
- [14] 张增强, 孟昭福, 张一平. 对 Elovich 方程的再认识[J]. *土壤通报*, 2000, 31(5): 208-209.
ZHANG Z Q, MENG Z F, ZHANG Y P. Recognition of Elovich equation[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2000, 31(5): 208-209. (in Chinese)