

文章编号: 1000-4734(2018) 01-0064-10

类质同像置换对磁铁矿吸附 Pb(II) 性能的影响

谭服鼎^{1,2}, 何宏平¹, 梁晓亮^{1*}, 夏玉林^{1,2}, 林泉举^{1,2}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室 广东省矿物物理与材料开发研究重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学 北京 100049)

摘 要: 矿物的表面吸附作用影响重金属在环境中的迁移和归宿。在自然界, 磁铁矿结构中广泛存在类质同像置换。本文从吸附容量、作用机制和吸附形态等方面探讨不同过渡金属(如: Cr, Mn, Co 和 Ni) 对磁铁矿吸附 Pb(II) 性能的影响。上述置换离子显著增加磁铁矿的表面位密度, 但等电点(pH_{pzc}) 无明显变化。Pb(II) 的饱和吸附量随 pH 值的上升而增加, 且不受离子强度所抑制, 吸附等温线符合 Langmuir 等温吸附模型。各过渡金属对 Pb(II) 吸附量的增强程度为: $\text{Co} < \text{Mn} < \text{Ni} < \text{Cr}$ 。Pb(II) 在磁铁矿表面形成内圈(inner-sphere) 络合物, 空间几何构型为双核三齿共角构型, 吸附形态和空间构型不受吸附容量制约。此外, 本文还从表面性质变化(表面位密度等)、吸附机制等方面讨论了类质同像置换对磁铁矿吸附 Pb(II) 性能影响的机制。本研究结果有助于理解天然磁铁矿对重金属的净化机制以及铅在水体和土壤环境中的迁移与归宿。

关键词: 类质同像置换; 磁铁矿; Pb(II); 吸附; XAFS

中图分类号: P574; P579; X592 文献标识码: A doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2018.008

作者简介: 谭服鼎, 男, 1990 年出生, 硕士研究生, 研究方向为环境矿物学。E-mail: tanfuding@gig.ac.cn

A Study on Influence of Isomorphous Substitution in Magnetite on its Adsorption Behavior of Pb(II)

TAN Fu-ding^{1,2}, HE Hong-ping¹, LIANG Xiao-liang^{1*}, LIN Xiao-ju^{1,2}, XIA Yu-lin^{1,2}

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny and Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Surface adsorption capacity of minerals affects the fate and transport of heavy metals in environmental systems. In this work, adsorption of Pb(II) on magnetites with transition metal substitutions, e.g., Cr, Mn, Co and Ni, which are common in natural magnetite, is studied in terms of adsorption capacity, mechanism and chemical environment. The substitution increases surface site density markedly, while pH_{pzc} does not change obviously. The Pb(II) adsorption is improved with increasing pH. Inner-sphere complexation is the dominated adsorption mode, as the adsorption is well fitted by Langmuir model and not suppressed by the presence of background electrolyte. The substitutions improve the adsorption capacities in the order of $\text{Co} < \text{Mn} < \text{Ni} < \text{Cr}$. Pb(II) species on magnetite surface, in the geometries of terdentate binuclear corner-sharing, independent of the adsorption capacity. The relationship between surface and adsorption properties is discussed in terms of adsorption mechanism and active site density. The results of this study are helpful for understanding mechanism of magnetite-group minerals in attenuation of heavy metals, and the fate of Pb(II) in aquatic and soil environment.

Keywords: isomorphous substitution; magnetite; Pb(II); adsorption; XAFS

重金属铅(Pb) 在土壤、地下水和地表水体中的检出浓度较高, 已成为备受关注的重金属污染。

工业废水(如: 蓄电池、涂料和弹药等生产废水) 和矿山废水是环境中 Pb 的主要来源^[1]。此外,

收稿日期: 2017-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 41302026)

*通讯作者 梁晓亮, E-mail: liangxl@gig.ac.cn

Pb 也是矿产资源开发过程中需要重点关注的重金属污染物,硫化物矿床的开采常伴随 Pb 污染^[2]。Pb 及其化合物可在人体中富集,对人类健康造成严重危害^[3,4]。由于 Pb 具有生物富集性、持久性和高毒性等特征,是优先控制的重金属之一^[5]。因此,理解 Pb 在地表环境的迁移行为和最终归宿,开发高效的 Pb 钝化固定技术,对解决 Pb 污染问题尤为重要。前人研究发现,矿物与 Pb 的固-液界面作用能有效控制 Pb 在水体中的浓度和形态,影响 Pb 的迁移性和生物有效性^[6]。铁(氢)氧化物常以颗粒物、胶体等形式,广泛分布在土壤和沉积物中,能通过吸附作用固定 Pb 等重金属^[7]。在地表环境中,赤铁矿和针铁矿等次生铁(氢)氧化物矿物是吸附 Pb 的主要矿物。国内外学者通过吸附实验、光谱表征技术和模拟计算研究,证实上述矿物对 Pb 具有很强的吸附性能,并探讨了多种因素(如:反应时间、pH、离子强度和温度等)对 Pb 吸附行为的影响^[8],发现 Pb 的形态(主要为 Pb(II))和吸附容量显著影响 Pb 在矿物表面的吸附-脱附行为^[9-10]。在针铁矿和赤铁矿表面,Pb(II)以单核双齿的空间构型吸附在铁氧八面体上^[7]。随着吸附量增加,空间构型从双齿共角向双齿共边转变^[11]。此外,自然界中的无机配体(硫酸根,碳酸根等)^[12-13]、有机质(腐殖质,柠檬酸等)^[14-15]、重金属离子(Cd²⁺、Cu²⁺和 Zn²⁺等)^[16]也影响 Pb(II)在矿物表面的吸附行为。磁赤铁矿也是次生铁氧化物,在热带和亚热带地区较为常见,磁赤铁矿能通过形成内圈络合物,对铅有较好的吸附性能^[17]。磁铁矿是原生矿物,目前对磁铁矿吸附 Pb(II)性能的研究报道并不多见。磁铁矿作为土壤和沉积物中常见的矿物,可通过 Fe⁰氧化、Fe²⁺氧化、以及 Fe³⁺化学/生物还原等地球化学过程产生^[18]。研究者们也相继发现磁铁矿能有效去除 Cr(VI)^[19]、Hg(II)^[20]和 As(V)^[21]等重金属离子,因此研究磁铁矿对 Pb(II)的吸附性能及其作用机制是非常必要的。

在自然界中,磁铁矿结构中的 Fe³⁺和 Fe²⁺可被多种过渡金属离子类质同像置换,如 Ti⁴⁺、V³⁺、Cr³⁺、Mn²⁺、Co²⁺和 Ni²⁺等。这些离子不同程度地改变磁铁矿内部结构特征和表面物理化学性质,可能制约着磁铁矿对 Pb(II)的吸附性能。前期研究发现,Mn²⁺置换显著增加磁铁矿的表面羟基量,增强磁铁矿对 Pb(II)的吸附能力^[22]。然而,

相关吸附机制、Pb(II)在磁铁矿表面的空间吸附构型仍不明确。此外,Cr³⁺和 Ni²⁺的置换也使磁铁矿的表面羟基量增加、比表面积增大^[23],而 Co²⁺置换则减小比表面积^[24]。上述表面性质的变化可能影响磁铁矿对 Pb(II)的吸附性能,但已有研究尚未系统对比这些置换离子对磁铁矿吸附 Pb(II)性能的影响程度及其相关制约因素。因此,本研究借助吸附实验和光谱表征技术等手段研究过渡金属(Cr、Mn、Co、Ni)类质同像置换对磁铁矿吸附 Pb(II)性能的影响,主要关注:1)各类质同像置换磁铁矿的表面性质差异;2)类质同像置换磁铁矿对 Pb(II)吸附容量的对比;3)环境因素(如:pH、离子强度和 Pb(II)浓度等)对 Pb(II)吸附作用的影响;4)相关吸附机制,以及 Pb(II)在磁铁矿表面的微观局域环境。本研究将有助于深刻理解磁铁矿族矿物对重金属的固定作用机理以及 Pb(II)在土壤和水生环境中的迁移行为与最终归宿。

1 实验与方法

1.1 磁铁矿的制备

如无特别指明,本研究所用的化学试剂均为分析纯,去离子水(18.25 MΩ cm⁻¹, 25 °C)用于溶液制备、样品合成和吸附实验。系列磁铁矿样品采用共沉淀硝酸盐氧化法合成,具体步骤如下:取适量 0.9 mol/L 的 FeSO₄·7H₂O 溶于 HCl 溶液中,滴加 1 mL 的水合肼(N₂H₄·H₂O)避免 Fe²⁺氧化,溶液 pH 保持在 1.0 以下,防止形成氧化物或氢氧化物沉淀。将此溶液加热至 90~100 °C,将相同体积的 NaOH(4.0 mol/L)和 NaNO₃(0.9 mol/L)混合碱性溶液以 10 mol/L 的速率滴加到含铁溶液中。待碱性溶液滴加结束后,反应体系在 90 °C 下以 500 r/min 速率恒温搅拌 5 h,随后冷却至室温,整个反应中通入 N₂,以防止 Fe²⁺氧化。样品在 3500 r/min 速率下离心 5 min,然后用蒸馏水清洗,再离心。反复清洗 3 到 4 次之后,收集样品,置于 100 °C 的真空干燥箱冷冻干燥 24 h。再取出样品,进行研磨,过 200 目筛,储存备用,所得样品为纯磁铁矿(Fe₃O₄)。类质同像置换磁铁矿的制备与上述步骤类似,主要区别在于:制备含金属的酸性溶液时相应加入一定量的 CrCl₃·6H₂O、NiCl₂·6H₂O、MnSO₄·H₂O 和 CoCl₂·6H₂O。置换离子和 Fe 的摩尔比控制在 1:2,总的金属离子浓

度保持在 0.90 mol/L。用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)对系列磁铁矿样品进行化学分析,根据所得结果计算分子式分别为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_{2.33}\text{Cr}_{0.67}\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_{2.09}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_{2.10}\text{Co}_{0.90}\text{O}_4$ 和 $\text{Fe}_{2.06}\text{Ni}_{0.94}\text{O}_4$, 并标记为 M、Cr-M、Mn-M、Co-M 和 Ni-M。

1.2 磁铁矿表征

比表面积分析在 Micromeritics ASAP 2020 比表面积及孔隙度分析仪上采用 BET 方法进行。表面位密度(D_s)和等电点(pH_{pzc}) 在 Mettler Toledo ET18 自动酸碱电位滴定仪上完成。将磁铁矿悬浮液置于(25.0±0.1) °C 恒温槽中,持续通入 N_2 , 调节体系 KNO_3 离子强度分别为 0、0.01、0.05 和 0.1 mol/L。M、Cr-M、Ni-M、Mn-M 和 Co-M 悬浮液浓度分别为 1.0、0.25、0.5、1.0 和 2.0 g/L, 与吸附实验中的磁铁矿添加量保持一致。 HNO_3 (0.1 mol/L) 和 KOH (0.1 mol/L) 作为滴定剂, 分别用 Na_2CO_3 和邻苯二甲酸氢钾进行标定。采用极限 pH 值滴定法, 先滴加 HNO_3 使溶液 pH 快速降低到 3.0, 平衡 1 h 之后, 逐步滴加 KOH , 使其缓慢达到 11.0, 每次滴加 KOH 溶液后, pH 需要保持稳定, 浮动小于 0.05。 KOH 的滴加体积(0.005~0.1 mL) 通过设定目标 pH 值自动调节滴加。为防止产生碳酸盐沉淀, 制备溶液的去离子水均需预先煮沸, 并在 N_2 气氛下存放。磁铁矿样品的等电点即为不同离子强度下, 滴定曲线的交点对应 pH 值。酸碱滴定原理、表面位密度 D_s 和电荷零点 pH_{pzc} 的计算可见相关文献 [25] 和 [26]。

矿物表面的总质子浓度定义为公式(1), 并通过公式(2)计算。

$$H_t = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [>\text{MOH}_2^+] - [>\text{MO}^-] \quad (1)$$

$$H_t = (C_a V_a - C_b V_b) / (V_0 + V_a + V_b) \quad (2)$$

在公式(2)中, C_a 和 C_b 分别为滴定液 HNO_3 和 KOH 的浓度(mol/L); V_0 , V_a 和 V_b 分别为表示初始悬浮液体积, 滴定消耗的 HNO_3 体积和 KOH 体积(L)。

磁铁矿的表面位密度通过 Gran 函数(公式(3)和(4))计算。

$$\text{Gran} = (V_0 + V_a + V_b) \times 10^{\text{pH}} \quad \text{pH} < 7.0 \quad (3)$$

$$\text{Gran} = (V_0 + V_a + V_b) \times 10^{(\text{pH} + \lg K_w)} \quad \text{pH} > 7.0 \quad (4)$$

K_w 为一定离子强度和温度下水的离子积, 在本研究中 $\lg K_w = -13.93$ [27]。对 Gran 函数进行线

性拟合, 拟合线与 X 轴的 2 个交点 V_1 和 V_2 , 为所耗的滴定剂体积(L)。

在滴定过程中, 磁铁矿表面的最大质子浓度 H_s (mol/L) 通过公式(5)计算, 表面位密度 D_s (site nm^{-2}) 通过公式(6)计算。

$$H_s = [(V_2 - V_1) C_b - (V_{2\text{-blank}} - V_{1\text{-blank}}) C_b] / V_0 \quad (5)$$

$$D_s = (H_s N_A) / (S C_s 10^{18}) \quad (6)$$

在公式(6)中, N_A 为阿伏伽德罗常数; S 为磁铁矿样品的比表面积(表 1); C_s 为磁铁矿添加量(g/L)。

1.3 吸附实验

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶于去离子水配制 $\text{Pb}(\text{II})$ 储备液(500 mg/L)。吸附实验在 25 °C 下进行, $\text{Pb}(\text{II})$ 初始浓度 C_0 为 5~200 mg/L, KNO_3 离子强度分别为 0、0.01、0.05 和 0.1 mol/L, 为使溶液中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的去除率相似, 基于吸附预实验结果, M、Cr-M、Ni-M、Mn-M 和 Co-M 的添加量(m) 设定为 1.0、0.25、0.5、1.0 和 2.0 g/L, pH 用 HNO_3 (0.1 mol/L) 和 KOH (0.1 mol/L) 调节到 4.0、5.0 和 6.0。悬浮液($V=25$ ml) 在 700 r/min 下搅拌 4 h, 达到吸附平衡后, 取出一定量上清液, 用 0.22 μm 聚醚砜过滤器过滤, 将滤液稀释到一定浓度范围, 通过原子吸收光谱仪 PerkinElmer AAnalyst 400 在波长为 233.1 nm 下测定浓度, 再计算出平衡吸附浓度 C_e 。则 $\text{Pb}(\text{II})$ 吸附量(q_e) 可通过公式(7)进行计算。

$$q_e = (C_0 - C_e) V / m \quad (7)$$

1.4 XAFS 表征

$\text{Pb}(\text{II})$ 在磁铁矿表面的吸附形态和空间构型用 X 射线吸收精细结构谱(XAFS)进行表征。 Pb L_{III} XAFS 在北京同步辐射装置(BSRF) 1W1B 线站进行, 数据通过 IFEFFIT 软件进行分析, 结构参数(配位数 CN, 键长 D 和无序度因子 σ^2) 通过单散射路径拟合, 理论散射路径的振幅和相位变化通过 FEFF7 软件进行拟合, 通过拟合 PbO 的第 1 层壳得到的振幅衰减因子 S_0^2 设为 0.67, 采用 Hanning 窗进行傅里叶变换和 EXAFS 数据拟合。所有拟合中, 使用的独立变量数较独立数据点数更少。

2 结果与讨论

2.1 磁铁矿样品表征

X 射线衍射(XRD) 表征结果显示, 所制备的

磁铁矿样品与磁铁矿的标准卡 (JCPDS: 19-0629) 基本吻合,表明所制备的系列磁铁矿样品具有尖晶石结构,但在 Mn-M 样品中,发现了少量的六方水锰矿(图 1)。X 射线吸收精细结构谱(XAFS)表征结果表明,这些置换离子均进入尖晶石结构中的铁氧八面体位置,而 Mn²⁺ 则占据铁氧四面体位置^[23]。这些置换离子均不同程度地改变磁铁矿的比表面积(表 1)。

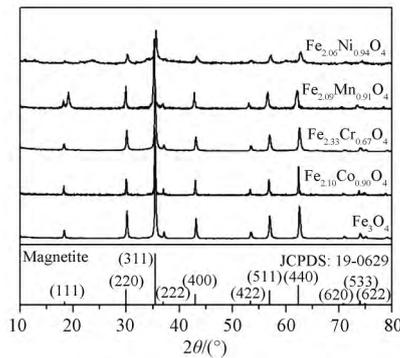


图 1 系列磁铁矿样品的 X 射线衍射图谱与磁铁矿的标准卡

Fig.1. XRD patterns of magnetite samples and standard card of magnetite.

表面活性位点在矿物固-液界面反应中发挥着重要作用。磁铁矿的表面活性位主要为表面羟基(≡FeOH),具有两性特征,能够吸收质子(质子化)或释放质子(去质子化)。质子化和去质子化作用改变表面总质子浓度,制约金属阳离子和其他环境物质在磁铁矿表面的吸附行为。



图 2a 为不同离子强度下,纯磁铁矿 M 的酸

碱滴定曲线。由于离子强度影响铁氧化物的表面电荷密度,故不同离子强度下的酸碱滴定曲线存在差异。随着离子强度增加,磁铁矿的表面质子总浓度增加,但 pH_{pzc} 无明显变化(表 1)。在对类质同像置换磁铁矿进行酸碱滴定时,也出现了类似的特征,这主要归因于强电解质的屏蔽效应^[28]。各不同掺杂离子磁铁矿的 pH_{pzc} 在 7.1~7.5 之间,变化不明显(表 1),表明各置换离子磁铁矿的质子化/去质子化特征相近。此外,在滴定过程中,磁铁矿样品在酸性条件下表现出了一定的缓冲能力,即在 3.0 ≤ pH ≤ 7.0 范围内,各置换离子磁铁矿的滴定曲线较纯磁铁矿均存在一定偏移(图 2.b),偏移量表现为: Cr-M < Ni-M < Mn-M < Co-M, Co-M 的缓冲现象最为明显,但 pH_{pzc} 也无明显变化。

系列磁铁矿样品的 Gran 曲线如图 3 所示。在不同离子强度下,纯磁铁矿 M 的表面位密度 D_s 为 1.51~1.78 nm⁻²(表 1),这跟 Tamura 和 Sun 等人报道的纯磁铁矿 D_s 值(1~2 nm⁻²)相近^[29-30]。置换作用不同程度地增加了磁铁矿的 D_s 值,顺序为: Co > Mn > Ni > Cr(表 1)。表面羟基的增大主要归因于类质同像置换导致矿物的晶格产生缺陷,改变其表面的化学组成和结构^[31],置换离子与溶液中的氢氧根(OH⁻)通过共用原子轨道,形成表面羟基 M-OH,增大表面位密度。

2.2 磁铁矿吸附 Pb(II)

2.2.1 纯磁铁矿对 Pb(II) 的吸附

不同 pH 值(4.0、5.0 和 6.0)下,纯磁铁矿 M 对 Pb(II) 的吸附等温线如图 4 所示,随着 pH 值上升,吸附量逐渐增大,这与 Pb(II) 和磁铁矿的

表 1 系列磁铁矿样品的酸碱滴定数据

Table 1. Acid-alkaline titration results for magnetite samples

样品	KNO ₃ 浓度/(mol/L)	pH _{pzc}	比表面积/(m ² g ⁻¹)	表面质子总浓度/(mol/L)	表面位密度/(nm ⁻²)
M	0.01	7.4	28	7.07×10 ⁻⁵	1.51
M	0.05	7.5	28	8.10×10 ⁻⁵	1.74
M	0.1	7.5	28	8.28×10 ⁻⁵	1.78
Co-M	0.01	7.1	9	2.64×10 ⁻⁴	8.82
Cr-M	0.01	7.3	112	1.66×10 ⁻⁴	3.56
Mn-M	0.01	7.2	26	2.47×10 ⁻⁴	5.70
Ni-M	0.01	7.3	53	1.91×10 ⁻⁴	4.35

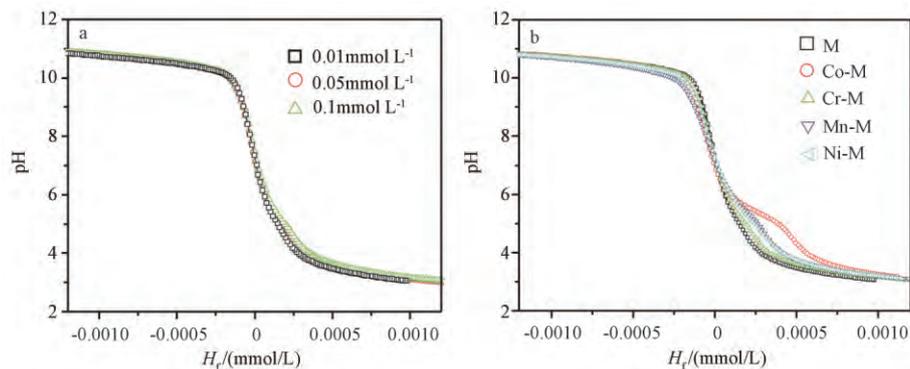


图2 系列磁铁矿样品的酸碱滴定曲线

Fig.2. Acid-alkaline titration curves of magnetite samples.

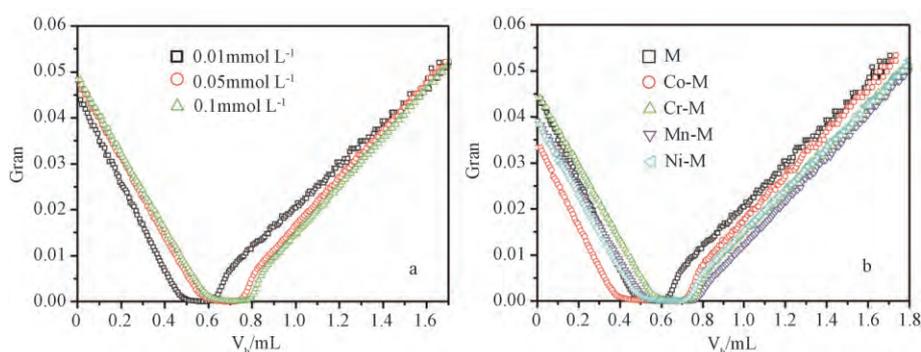


图3 系列磁铁矿样品的酸碱滴定 Gran 曲线

Fig.3. Gran curves of magnetite samples.

离子化程度有关^[32]。纯磁铁矿 M 的 pH_{pzc} 为 7.35 (表 1), 其表面羟基具有两性特征, 在 $pH < 7.35$ 下, 表面质子化作用增强; 在 $pH > 7.35$ 下, 则发生去质子化作用。在本研究的 pH 范围内 ($pH \leq 6$) 纯磁铁矿 M 发生质子化作用, 表面带正电。由 Pb(II) 在不同 pH 值下的形态分布图可知^[33], Pb(II) 以 Pb^{2+} 和 $Pb(OH)^+$ 为主, 磁铁矿对 Pb(II) 的吸附作用并不依靠静电引力。随着 pH 值上升, $Pb^{2+}/Pb(OH)^+$ 和磁铁矿表面的正电荷性均下降, 磁铁矿与 Pb(II) 之间静电斥力的减弱, 促进 Pb(II) 向磁铁矿表面接近, 有利于 Pb(II) 吸附的进行。需要指出的是, 从 Pb(II) 形态分布图可知, 当 pH 为 6.5 ~ 13 时, 会形成 $Pb(OH)_2$ 沉淀, 故本研究选择 pH 不高于 6, 排除了沉淀对 Pb(II) 去除率的贡献。

自然环境中存在大量的电解质离子, 会压缩矿物的表面双电层, 抑制吸附质与吸附剂之间的静电作用, 并与活性位点形成竞争吸附, 从而抑制重金属离子的吸附^[34]。本研究在 pH 为 5.0 时, 考察 KNO_3 离子强度对磁铁矿吸附 Pb(II) 效率的影响 (图 5)。结果显示, 离子强度的增加没有抑

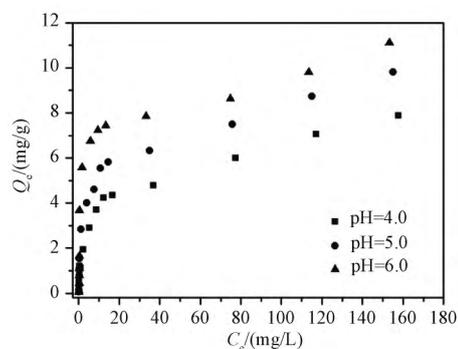


图4 在不同 pH 下 纯磁铁矿对 Pb(II) 的吸附等温线

Fig.4. Pb(II) adsorption on Fe_3O_4 at different pH.

制磁铁矿对 Pb(II) 的吸附, 当离子强度从 0.01 mol/L 增加到 0.05 mol/L 时, Pb(II) 吸附量明显增加, 进一步提高到 0.1 mol/L 时, Pb(II) 吸附量未受明显影响, 我们将这一现象归因于非静电引力作用下铅的内圈络合吸附受磁铁矿表面吸附位点(羟基)的影响。相关研究^[32, 35-36]认为: 内圈(inner-sphere)络合和外圈(outer-sphere)吸附 2 种表面吸附模式的主要区别在于, 内圈络合为吸附质分子与表面吸附位点形成了共价键, 受磁铁

矿表面吸附位点(羟基)的影响,并不受离子强度抑制。外圈吸附主要受静电引力、氢键的作用,电解质离子的引入将部分中和吸附位点的电荷,减弱吸附位点与吸附质之间的静电引力作用,也可能与吸附质形成竞争吸附,抑制吸附作用。在本研究中,磁铁矿对 Pb(II) 的吸附量随着离子强度的增大并未减少,表明吸附过程主要为内圈络合模式。当离子强度从 0.01 mol/L 增加到 0.05 mol/L 时, Pb(II) 吸附量明显增加,从酸碱滴定结果上看,这归因于磁铁矿表面位密度的增加(表 1)。

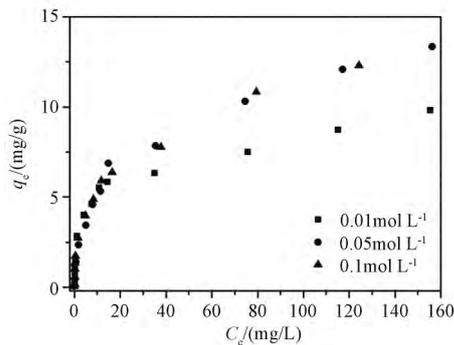


图 5 在不同离子强度下,纯磁铁矿对 Pb(II) 的吸附等温线

Fig.5. Pb(II) adsorption on Fe₃O₄ at different concentrations of KNO₃ electrolyte.

2.2.2 类质同像置换磁铁矿吸附 Pb(II)

图 6 为 pH=5.0 时,系列磁铁矿样品对 Pb(II) 的吸附等温线。从图中可以看出,随着 Pb(II) 初始浓度 C₀ 增加,吸附量 q_e 逐渐增加,并在平衡浓度 C_e 约为 100 mg/L 时达到吸附平衡。为估算各磁铁矿对 Pb(II) 的饱和吸附量,分别采用 Langmuir 模型(公式(10))和 Freundlich 模型(公式(11))对吸附等温线进行拟合。Langmuir 模型假定吸附质在均质位点上发生单层吸附,而 Freundlich 模型则假设为多层吸附^[37]。

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/q_m b \tag{10}$$

$$\lg q_e = \lg k + 1/n \lg C_e \tag{11}$$

公式(10)中, q_m 为饱和吸附量(mg/g), b 为 Langmuir 吸附平衡常数(L mg⁻¹)。在公式(11)中, K 为 Freundlich 常数,反映饱和吸附量大小 [(mg/g)(mg/L)^{-1/n}]。从相关系数(R²)可以看出,Langmuir 模型能更好地拟合各吸附等温线(图 6, 0.976 ≤ R² ≤ 0.996), Freundlich 模型的拟合结果稍差些(0.822 ≤ R² ≤ 0.962)。由

Langmuir 模型计算得到 M、Cr-M、Mn-M、Co-M 和 Ni-M 的饱和吸附量 q_m 分别为 9.8、93.7、26.0、12.6 和 51.1 mg/g,表明类质同像置换增强磁铁矿吸附 Pb(II) 容量的顺序为: Cr>Ni>Mn>Co>M。

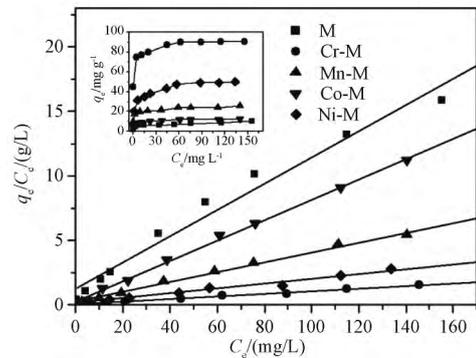


图 6 系列磁铁矿对 Pb(II) 的吸附等温线(内插图)及其 Langmuir 模型拟合结果

Fig.6. Adsorption isotherms of Pb(II) by studied magnetite samples (inset figure) and their fitting results by Langmuir models.

2.2.3 吸附构型

磁铁矿对 Pb(II) 的吸附不受 KNO₃ 离子强度抑制,实验数据能很好地用 Langmuir 等温吸附模型拟合,故推测内圈络合物是 Pb(II) 在磁铁矿表面的主要吸附形态。这种吸附形态在其它铁(氢)氧化物对 Pb(II) 的吸附行为中较常见,如赤铁矿、针铁矿和水铁矿等^[7, 38-39]。吸附实验主要反映吸附动力学与热力学过程,而分子尺度的吸附行为和吸附机制则需借助光谱学技术来探讨。为探讨吸附构型随吸附量的变化,本研究用 XAFS 表征 Pb(II) 在 Co-M(最小平衡吸附量样品)和 Cr-M(最大平衡吸附量样品)上的微观局域环境。

X 射线吸收近边结构谱(XANES)对吸收中心原子第 1 壳层的几何构型非常敏感。图 7 为吸附反应后磁铁矿以及标准样品(PbO 和 Pb(NO₃)₂)的 Pb L_{III}边 XANES 图谱及其一阶导数谱。一阶导数谱显示, Pb(NO₃)₂、PbO 和吸附态 Pb(II) 的吸收边(一阶导数谱最强峰)位置分别出现在 13.053、13.041 和 13.047 keV,主要归属于 2p_{3/2}→6d 轨道的电子跃迁,表明磁铁矿表面的 Pb 主要为+2 价。磁铁矿表面吸附态 Pb(II) 的 XANES 图谱均在 13.060 keV 出现强吸收峰,后续振荡较微弱,一阶导数谱只在 13.047 keV 显示 1 个特征峰。而 Pb(NO₃)₂ XANES 图谱分别在 13.061 和 13.097 keV 分别出现强吸收峰和较

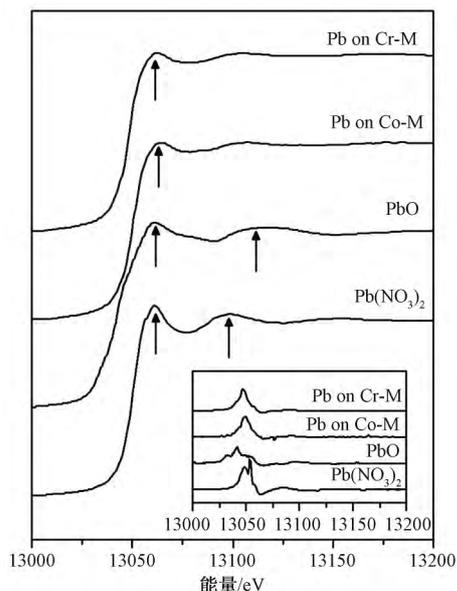


图7 磁铁矿 Co-M 和 Cr-M 表面吸附态 Pb(II) 的 X 射线吸收近边结构谱, 及其一阶导数图谱(内插图)

Fig.7. Normalized XANES spectra of adsorbed Pb species on magnetite samples.

强的振荡峰,一阶导数谱除了在 13.053 keV 出现特征峰外,还在 13.042 keV 出现肩峰,这与吸附态 Pb(II) 的一阶导数谱特征存在显著区别,排除了 Pb(II) 在磁铁矿表面形成外圈吸附的可能。而 PbO 的 XANES 谱在 13.065 和 13.112 keV 出现吸收峰,这也是 PbO 和其它铅氧化物的主要特征^[40],其一阶导数谱还在 13.032 和 13.050 keV 出现 2 个肩峰,这些特征与吸附态 Pb(II) 的谱学特征存在明显区别,这归因于 Pb-O 键长度以及 O-Pb-O 键角的差异。吸附态 Pb(II) 的 XANES 图谱及其一阶导数谱与 Pb(NO₃)₂、PbO 等标准

样品存在显著差异(如:吸收峰位置、振荡特征以及一阶导数谱特征峰个数等),表明磁铁矿表面 Pb(II) 的配位环境发生了显著变化。

图 8 为磁铁矿表面吸附态 Pb 与 PbO 标样的 K 空间和 R 空间曲线。K 空间曲线有两个背散射峰,表明吸附态 Pb(II) 周围有 2 个不同的壳层。低 K 值的振幅由第一配位层的氧原子背散射造成,而高 K 范围内的灵敏信号与吸附原子附近的重金属原子 Pb 或 Fe 有关^[41]。同 PbO 相比,在高 K 区域,磁铁矿表面吸附态 Pb 的谱图较为嘈杂,这与其无序结构有关^[39]。

为揭示磁铁矿表面吸附态 Pb(II) 的几何构型,在 K 空间的 23~89 nm 区间内,分别对 PbO、Cr-M 和 Co-M 上的 Pb(II) 背散射峰进行傅里叶变换,并在 12~37 nm 区间内进行拟合得到 R 空间。大于 37 nm 区间不能准确地拟合,主要是因为存在单个或者多个散射路径叠加。所有样品的 R 空间曲线均在 10~35 nm 区间内存在 2 个背散射峰,表明中心 Pb 原子周围有 2 个壳层。对于 PbO 约在 17 和 2.9 nm 出现 2 个峰,分别对应于 Pb-O 和 Pb-Pb 键。PbO 四面体位上的 Pb-O 第 1 壳层键长为 (0.219±0.003) nm,配位数为 2.7±0.3。在典型的八面体中,Pb-Pb 键长为 (36.3±0.13) nm,配位数为 4.1±0.5。吸附态 Pb(II) 的 R 空间曲线均与 PbO 的显然不同,故可排除形成表面沉淀的可能性。吸附态 Pb 的 R 空间拟合是基于 Pb(II) 在磁铁矿表面形成的不同吸附模型。根据前人研究结果,铁氧化物表面的吸附态 Pb 有多种空间构型,即 Pb 吸附在 FeO₆ 八面体角顶上(单核双齿共角(图 9 a)和双核三齿(图 9 b))

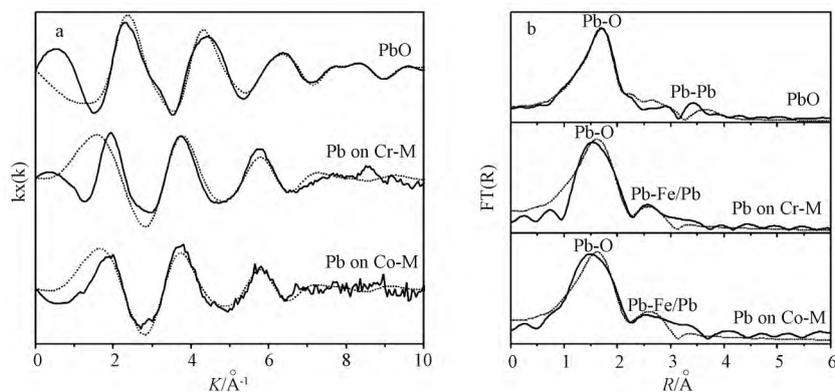


图 8 磁铁矿 Co-M 和 Cr-M 表面吸附态 Pb 的 K 空间(a) 和 R 空间曲线(b)

Fig.8. (a) Pb-LIII-edge EXAFS spectra of Pb(II) adsorbed on Cr-M and Co-M magnetites and the reference sample PbO. (b) Fourier transforms, (FTs) uncorrected for phase shift.

和单核单齿(图 9 d) ,以及 Pb 吸附在 FeO₆ 八面体边上(双齿共边(图 9c) 。Bargar 等报道了 FeO₆ 八面体位呈共边双齿构型的 Pb-Fe 键长为 34.9 nm ,小于单齿吸附的 Pb-Fe 键长(41.3 nm) ,但大于双齿共角吸附的 Pb-Fe 键长(33.4 nm) [7,39] 。对于双核三齿配合物 ,Pb-Pb 键长为 30.6 nm 。由于已经排除表面沉淀的可能性 ,Pb 表面络合物的拟合在本研究不予考虑。

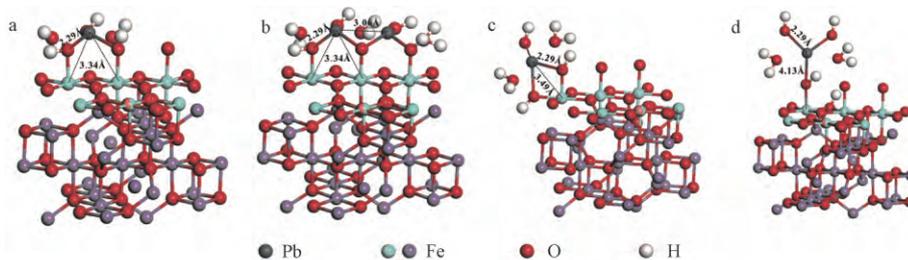
根据磁铁矿表面吸附态 Pb(II) R 空间拟合得到的结构参数(表 2) ,其中心原子周围存在 3 种不同的原子 ,即第 1 壳层的 O ,以及第 2 壳层的 Fe 和 Pb 原子。第 1 壳层由 3 个平均半径为 22.4 ~23.3 nm 的 O 原子组成(CN = 1.8 ~2.3) 。Pb(II) 水合离子为八面体位形态 ,其第 1 壳层 Pb-O 的半径在 24.7~24.9 nm 范围内[41] 。吸附态 Pb(II) 的 Pb-O 键长明显小于水合离子 Pb(II) 的 Pb-O ,表明被磁铁矿吸附之后 ,Pb(II) 没有保持水合层。同时 ,吸附态 Pb(II) 的 Pb-O 半径也短于 PbCO₃ 的 Pb-O 键长(26.9 nm) ,Pb(OH)₄⁺ 的 Pb-O 键长(23.2 nm) ,以及铅氧化物的 Pb-O 键长(24.0 nm) ,这也验证了在磁铁矿表面没有形成表面沉淀的结论。

虽然 R 空间曲线只在 22~34 nm 处出现 1 个

背散射峰(图 8) ,但其第 2 壳层的最优拟合结构为 1 个 Pb 原子和 2 个 Fe 原子。拟合的 Pb-Pb (CN=0.67±0.10) 和 Pb-Fe(CN = 1.34±0.20) 键长分别为 28.7~30.8 nm 和 31.9~34.7 nm 。在第 2 壳层出现了 Pb-Pb 键 ,表明为双核构型。拟合的 Pb-Fe 键长更接近双齿共角的空间构型 ,表明 Pb(II) 以双核三齿的构型吸附在磁铁矿表面。此外 ,在 Cr-M 和 Co-M 这 2 种具有不同 Pb(II) 吸附量的磁铁矿表面 ,Pb-O、Pb-Pb 和 Pb-Fe 的键长和配位数(CN) 十分接近 ,表明饱和吸附量增加并不影响 Pb(II) 的吸附形态和空间构型。

2.3 磁铁矿表面性质与吸附 Pb(II) 性能的关系

在本研究中 ,Pb(II) 通过形成内圈络合物吸附在磁铁矿表面。在水溶液中 ,金属阳离子可作为 Lewis 酸(电子受体) ,矿物表面的功能基团(—OH、—SH 和—COOH) 作为电子对供体 和金属阳离子形成 Lewis 盐类型的配合物[33] 。在本实验条件下 ,Pb 以 Pb²⁺ 和 Pb(OH)⁺ 的形式作为 Lewis 酸 ,而磁铁矿的表面羟基(=FeOH) 则作为 Lewis 碱 ,二者形成双核三齿络合物(公式 12) 。同时 ,根据 XAFS 表征分析结果 ,吸附量变化并不影响其吸附形态和空间构型。



a-单核双齿共角; b-双核三齿; c-双齿共边; d-单核单齿

图 9 磁铁矿表面吸附态 Pb 的不同吸附构型

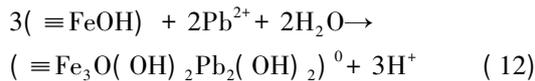
Fig.9. Schematic representations of predominated Pb(II)-iron oxides adsorption complexes

表 2 Pb 的 EXAFS 拟合结果

Table 2. Results of EXAFS analyses

样品	Pb-O			Pb-Pb			Pb-Fe		
	CN	D/nm	σ^2	CN	D/nm	σ^2	CN	D/nm	σ^2
PbO	2.7	21.9	0.004	4.1	36.3	0.011			
(R-factor: 0.018)	(0.3)	(0.03)		(0.5)	(0.13)				
Pb 吸附 Cr-M	2.1	22.9	0.012	0.67	29.2	0.015	1.34	33.3	0.023
(R-factor: 0.020)	(0.2)	(0.04)		(0.1)	(0.05)		(0.2)	(0.14)	
Pb 吸附 Co-M	2.0	22.8	0.013	0.67	30.2	0.014	1.34	33.3	0.020
(R-factor: 0.019)	(0.2)	(0.04)		(0.1)	(0.06)		(0.2)	(0.14)	

注: CN-配位数 D-原子间距 σ^2 -无序度因子 R-factor-拟合系数



在公式 12 中, $\equiv\text{FeOH}$ 和 Pb^{2+} 的化学计量学比为 3:2, 参加吸附反应的磁铁矿表面活性位密度(D_{cal}) 可通过式(13) 进行计算:

$$D_{\text{cal}} = 1.5q_m N_A / (SM_{\text{pb}} 10^{18}) \quad (13)$$

其中 M_{pb} 为 Pb 的摩尔质量(207.0 g/mol)。故 M、Cr-M、Mn-M、Co-M 和 Ni-M 的 D_{cal} 分别为 1.53、3.65、4.36、6.15 和 4.20 nm^{-2} 。把酸碱滴定数据计算得到的表面位密度 D_{cal} 和经吸附实验计算得到表面位密度 D_s 相比较, 二者显示出良好的线性关系(图 10), 表明表面活性位点(表面羟基) 是制约磁铁矿吸附 Pb(II) 性能的重要反应基团。此外, 在大多数磁铁矿样品中, 尤其是 M、Cr-M 和 Ni-M 其 D_{cal} 与 D_s 非常接近, 这也印证了 Pb(II) 在磁铁矿表面形成内圈吸附物的空间构型是双核三齿。

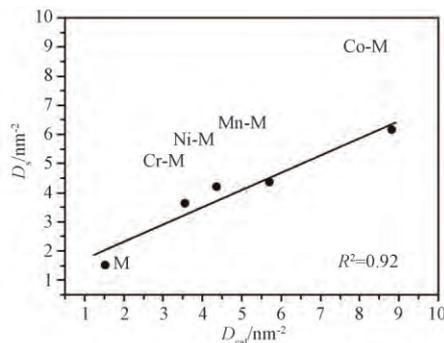


图 10 由吸附实验结果得到 D_{cal} 与由酸碱滴定结果得到 D_s 的相关性

Fig.10. Relationship between calculated active site density (D_{cal}) by adsorbed amount and determined active site density (D_s) by potentiometric acid-base titration.

3 结 论

本研究探讨了 Cr、Mn、Co 和 Ni 类质同像置换磁铁矿对 Pb(II) 的吸附性能、反应机制和制约因素的影响。这些置换离子改变了表面位密度和比表面积, 但 pH_{pzc} 无明显变化。Pb(II) 通过形成双核三齿内圈络合物吸附在磁铁矿表面。通过分析吸附容量和吸附构型, 计算得到参加吸附反应的表面位密度, 与由酸碱滴定得出的表面位密度具有良好的相关性, 表明表面羟基是主要的吸附位点。磁铁矿对 Pb(II) 具有较强的吸附固定性, 使 Pb(II) 较难在水环境中迁移。本研究有助于

理解纳米磁铁矿对 Pb(II) 的吸附机制以及 Pb(II) 在土壤和水生环境中的迁移与归宿。

参 考 文 献:

- [1] Wang X S, Jie H, Zhu L, et al. Adsorption of lead(II) ions onto magnetite nanoparticles [J]. *Adsorption Science & Technology*, 2010, 28(5): 407-417.
- [2] Mason S E, Iceman C R, Tanwar K S, et al. Pb(II) adsorption on isostructural hydrated alumina and hematite (0001) surfaces: a DFT study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(6): 2159-2170.
- [3] Ma S C, Zhang J L, Sun D, et al. Surface complexation modeling calculation of Pb(II) adsorption onto the calcined diatomite [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 359: 48-54.
- [4] Reich T J, Das S, Koretsky C M, et al. Surface complexation modeling of Pb(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite [J]. *Chemical Geology*, 2010, 275(3-4): 262-271.
- [5] Arce V B, Gargarello R M, Ortega F, et al. EXAFS and DFT study of the cadmium and lead adsorption on modified silica nanoparticles [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 151: 156-163.
- [6] Villalobos M, Pérez-Gallegos A. Goethite surface reactivity: a macroscopic investigation unifying proton, chromate, carbonate, and lead(II) adsorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 326(2): 307-323.
- [7] Bargar J R, Brown Jr G E, Parks G A. Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear Pb(II) sorption products and surface functional groups on iron oxides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(13): 2639-2652.
- [8] Zhao D L, Chen C L, Sheng G D, et al. Effect of environmental conditions on the retention behaviour of Pb(II) by hematite [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2011, 86(8): 1099-1106.
- [9] Coston J A, Fuller C C, Davis J A. Pb^{2+} and Zn^{2+} adsorption by a natural aluminum- and iron-bearing surface coating on an aquifer sand [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(17): 3535-3547.
- [10] Eick M J, Peak J D, Brady P V, et al. Kinetics of lead adsorption/desorption on goethite: residence time effect [J]. *Soil Science*, 1999, 164(1): 28-39.
- [11] Templeton A S, Spormann A M, Brown Jr G E. Speciation of Pb(II) sorbed by *Burkholderia cepacia*/goethite composites [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(10): 2166-2172.
- [12] Elzinga E J, Peak D, Sparks D L. Spectroscopic studies of Pb(II)-sulfate interactions at the goethite-water interface [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(14): 2219-2230.
- [13] Villalobos M, Trotz M A, Leckie O J. Surface complexation modeling of carbonate effects on the adsorption of Cr(VI), Pb(II), and U(VI) on goethite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(19): 3849-3856.

- [14] Orsetti S, de las Mercedes Quiroga M, Andrade E M. Binding of Pb(II) in the system humic acid/goethite at acidic pH[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(11): 2313-2321.
- [15] Perelomov L, Cozzolino V, Pigna M, et al. Adsorption of Cu and Pb on goethite in the presence of low-molecular mass aliphatic acids[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2011, 28(7): 582-589.
- [16] Christophi C A, Axe L. Competition of Cd, Cu, and Pb adsorption on goethite [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2000, 126(1): 66-74.
- [17] Komárek M, Koretsky C M, Stephen K J, et al. Competitive adsorption of Cd(II), Cr(VI), and Pb(II) onto nanomaghemite: a spectroscopic and modeling approach [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(21): 12851-12859.
- [18] Gorski C A, Nurmi J T, Tratnyek P G, et al. Redox behavior of magnetite: implications for contaminant reduction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(1): 55-60.
- [19] He Y T, Traina S J. Cr(VI) reduction and immobilization by magnetite under alkaline pH conditions: the role of passivation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(12): 4499-4504.
- [20] Wasson J T, Rubin A E. Composition of matrix in the CR chondrite LAP 02342 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(13): 1436-1460.
- [21] Zhang M Y, Pan G, Zhao D Y, et al. XAFS study of starch-stabilized magnetite nanoparticles and surface speciation of arsenate [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3509-3514.
- [22] Liang X L, He Z S, Wei G L, et al. The distinct effects of Mn substitution on the reactivity of magnetite in heterogeneous Fenton reaction and Pb(II) adsorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 426: 181-189.
- [23] Liang X L, Zhong Y H, Zhu S Y, et al. The valence and site occupancy of substituting metals in magnetite spinel structure $Fe_{3-x}M_xO_4$ (M = Cr, Mn, Co and Ni) and their influence on thermal stability: an XANES and TG-DSC investigation [J]. *Solid State Sciences*, 2013, 15: 115-122.
- [24] Wei G L, Liang X L, He Z S, et al. Heterogeneous activation of Oxone by substituted magnetites $Fe_{3-x}M_xO_4$ (Cr, Mn, Co, Ni) for degradation of Acid Orange II at neutral pH [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 398: 86-94.
- [25] Frini-Srasra N, Srasra E. Determination of acid-base properties of HCl acid activated palygorskite by potentiometric titration [J]. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2008, 44(5): 401-409.
- [26] Szekeres M, Tombácz E. Surface charge characterization of metal oxides by potentiometric acid-base titration, revisited theory and experiment [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 414: 302-313.
- [27] Bujňáková Z, Baláž P, Zorkovská A, et al. Arsenic sorption by nanocrystalline magnetite: an example of environmentally promising interface with geosphere [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 1204-1212.
- [28] Nie G Z, Pan B C, Zhang S J, et al. Surface chemistry of nanosized hydrated ferric oxide encapsulated inside porous polymer: modeling and experimental studies [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(12): 6201-6209.
- [29] Tamura H, Katayama N, Furuichi R. Modeling the ion-exchange adsorption of heavy metal ions on the surface of metal oxides [J]. *Bunseki Kagaku*, 1993, 42(11): 719-724. (in Japanese)
- [30] Sun Z X, Su F W, Forsling W, et al. Surface characteristics of magnetite in aqueous suspension [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 197(1): 151-159.
- [31] Khomchenko V A, Kiselev D A, Vieira J M, et al. Effect of diamagnetic Ca, Sr, Pb, and Ba substitution on the crystal structure and multiferroic properties of the $BiFeO_3$ perovskite [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(2): 024105.
- [32] Mamindy-Pajany Y, Hurel C, Marmier N, et al. Arsenic adsorption onto hematite and goethite [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2009, 12(8): 876-881.
- [33] Bradl H B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 277(1): 1-18.
- [34] Zeng G M, Liu Y Y, Tang L, et al. Enhancement of Cd(II) adsorption by polyacrylic acid modified magnetic mesoporous carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 153-160.
- [35] Wang L, Zhang J, Zhao R, et al. Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn.: kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(15): 5808-5814.
- [36] Lützenkirchen J. Ionic strength effects on cation sorption to oxides: macroscopic observations and their significance in microscopic interpretation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 195(1): 149-155.
- [37] Karthikeyan T, Rajgopal S, Miranda L R. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by *Hevea Brasiliensis* sawdust activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 124(1-3): 192-199.
- [38] Tiberg C, Sjöstedt C, Persson I, et al. Phosphate effects on copper(II) and lead(II) sorption to ferrihydrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 120: 140-157.
- [39] Trivedi P, Dyer J A, Sparks D L. Lead sorption onto ferrihydrite. I. A macroscopic and spectroscopic assessment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(5): 908-914.
- [40] Chisholm-Brause C J, Hayes K F, Roe A L, et al. Spectroscopic investigation of Pb(II) complexes at the γ - Al_2O_3 /water interface [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(7): 1897-1909.
- [41] Nevidomskaya D G, Minkina T M, Soldatov A V, et al. Comprehensive study of Pb(II) speciation in soil by X-ray absorption spectroscopy (XANES and EXAFS) and sequential fractionation [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(4): 1183-1192.