

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.06.2016090804

杨毅, 兰亚琼, 金鹏康, 等. 腐殖酸与  $\text{Cd}^{2+}$  的结合特性及其影响因素[J]. 环境化学, 2017, 36(6): 1198-1203.

YANG Yi, LAN Yaqiong, JIN Pengkang, et al. Characteristic and influential factors of humic acid complexed with  $\text{Cd}^{2+}$  [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(6): 1198-1203.

# 腐殖酸与 $\text{Cd}^{2+}$ 的结合特性及其影响因素<sup>\*</sup>

杨 毅<sup>1\*\*</sup> 兰亚琼<sup>2</sup> 金鹏康<sup>1</sup> 徐会宁<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西省环境工程重点实验室, 西安, 710055;

2. 浙江清华长三角研究院生态环境研究所, 嘉兴, 314006)

**摘 要** 利用纳米粒度及 Zeta 电位仪、离子选择电极法等, 研究腐殖酸与  $\text{Cd}^{2+}$  结合的荷电特性、聚集特性和结合能力, 探讨 pH 值、离子强度和温度对腐殖酸与  $\text{Cd}^{2+}$  结合的影响规律及机制. 结果表明, pH 值从 5.0 升高到 6.0 时, 腐殖酸与  $\text{Cd}^{2+}$  结合的 Zeta 电位绝对值增大, 其结合的条件稳定常数和表观结合容量增大. 离子强度从  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  增大到  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 腐殖酸与  $\text{Cd}^{2+}$  作用后 Zeta 电位绝对值减小而聚集性增大, 导致其结合的表观结合容量减小. 温度从  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  升到  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 腐殖酸与  $\text{Cd}^{2+}$  结合稳定性减弱, 其结合的条件稳定常数减小, 而表观结合容量增大. 在 pH 为 6.0、离子强度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度为  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下, 商品腐殖酸和天然腐殖酸与  $\text{Cd}^{2+}$  结合的条件稳定常数 ( $\lg K$ ) 分别为 6.34 和 6.31, 表观结合容量分别为  $1.15 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $0.94 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**关键词** 腐殖酸,  $\text{Cd}^{2+}$ , 结合常数, 影响因素, 荷电特性.

## Characteristic and influential factors of humic acid complexed with $\text{Cd}^{2+}$

YANG Yi<sup>1\*\*</sup> LAN Yaqiong<sup>2</sup> JIN Pengkang<sup>1</sup> XU Huining<sup>1</sup>

(1. School of Environmental & Municipal Engineering of Xi'an University of Architecture & Technology,

Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an, 710055, China; 2. Department of Environmental

Technology and Ecology, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing, 314006, China)

**Abstract:** A laboratory study was conducted to investigate the characteristic and mechanism of humic acid (HA) complexed with  $\text{Cd}^{2+}$ , which affected by pH, ionic strength and temperature by using nanoparticle size and Zeta potentiometer as well as ion selective electrode method. The results showed when pH increased from 5.0 to 6.0, the absolute value of Zeta potential, conditional stability constant and the apparent binding capacity of HA complexed with  $\text{Cd}^{2+}$  increased. When the ionic strength increased from  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  to  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , the absolute value of the Zeta potential decreased and the aggregation ability enhanced which led to the apparent binding capacity reduced. When temperature was risen from  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , the binding stability and the conditional stability constant abated, while the apparent binding capacity of HA complexed with  $\text{Cd}^{2+}$  enhanced. Under the condition of pH 6.0, and  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  of ionic strength and  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  of temperature, the conditional stability constants ( $\lg K$ ) were 6.34 and 6.31, and the apparent binding capacities were 1.15 and  $0.94 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  for commercial and natural HA complexed with  $\text{Cd}^{2+}$ , respectively.

**Keywords:** humic acid, cadmium ion, binding constant, influential factor, charged characteristics.

2016 年 9 月 8 日收稿. (Received: September 8, 2016).

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(21407119)和陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1440)资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (21407119) and Scientific Research Program of Shaanxi Provincial Educational Committee(15JK1440).

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人, Tel: 13060371618, E-mail: yangyi@xauat.edu.cn

**Corresponding author,** Tel: 13060371618, E-mail: yangyi@xauat.edu.cn

重金属是水环境中主要的污染物质之一,其在自然环境中不能自行分解,也不能被微生物降解,只能通过形态的改变或在不同相之间进行转移,其毒性难以根本性消除.据《中国环境状况公报》2014 年我国江河重要渔业水域主要受到铜、镉的污染,其超标范围同比均有不同程度增加,而 2015 年铜和镉的超标范围较上一年均有不同程度减小<sup>[1-2]</sup>.镉属于典型重金属,已被确认为“三致”物质,严重影响人的肺、肾脏和肝脏等.腐殖酸是广泛存在于天然水体、土壤和泥炭等自然界中的高分子聚合物,具有离子交换性和催化等性能,对重金属离子具有结合、交换、吸附和螯合等作用<sup>[3-9]</sup>,对重金属在环境中的迁移转化和生态效应等起着重要的调控作用<sup>[10-14]</sup>.现已确定 pH 值、离子强度、腐殖酸特性、金属种类等是影响腐殖酸与重金属作用的主要因素,对腐殖酸与金属结合量有显著的影响<sup>[7, 15-23]</sup>.研究表明,随 pH 值增大,不同来源的腐殖酸与金属离子(如  $\text{Cu}^{2+}$  等)的结合量均增加<sup>[17, 23-24]</sup>.pH 值一定的条件下,随离子强度降低,腐殖酸对金属离子结合量增加<sup>[17, 21]</sup>.并利用 NICA-Donnan 模型<sup>[25]</sup>、Model V/VI 模型、WHAM 模型等描述腐殖质与金属离子的结合和吸附,得出了金属离子的相对结合强度顺序.但由于不同来源腐殖酸的组成和性质存在差异,且 pH 值、离子强度和温度等因素对腐殖酸与  $\text{Cd}^{2+}$  结合常数、络合稳定性的影响研究也较少.因此为深入认识腐殖酸与  $\text{Cd}^{2+}$  环境作用,本研究从腐殖酸与重金属作用的荷电特性和聚集特性角度,分析探讨 pH 值、离子强度和温度对腐殖酸与  $\text{Cd}^{2+}$  结合常数、络合物的稳定性的影响及其影响机制.

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 试剂和实验条件

以商品腐殖酸(日本和光纯药工业株式会社)和天然腐殖酸(采用碱溶酸析法从某市护城河底泥中提取,其络合的  $\text{Cd}^{2+}$  基本很低)作为典型的腐殖酸代表,将其分别溶解于超纯水中,再用  $0.45\ \mu\text{m}$  滤膜过滤.用分析纯  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  配制浓度分别为  $0.0001$ 、 $0.001$ 、 $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液,实验中投加  $\text{Cd}^{2+}$  浓度在  $1.0\text{—}50\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围.用浓度为  $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NaOH}$  溶液调节溶液 pH 值,用浓度为  $0.05\text{—}5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{NaNO}_3$  溶液调节溶液离子强度.实验反应时间为  $0.5\ \text{h}$ ,反应温度为  $20\pm 1\ ^\circ\text{C}$  (温度影响实验除外).

### 1.2 分析方法和仪器

(1) Zeta 电位和粒径:采用 Nano-ZS ZEN3690 纳米粒度及 Zeta 电位仪测定.Zeta 电位采用电泳光散射法分析,粒径根据光强波动变化和光强相关函数进行计算.

(2) 游离态和结合态  $\text{Cd}^{2+}$  浓度:游离态  $\text{Cd}^{2+}$  浓度采用离子选择电极法测定,使用 315P pH/ion、镉离子选择电极(型号 CDO1501,测量范围为  $1\times 10^{-7}\text{—}0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,pH 值为  $2\text{—}12$ 、温度为  $0\text{—}80\ ^\circ\text{C}$ )和参比电极(No.5731429).结合态  $\text{Cd}^{2+}$  浓度为投加  $\text{Cd}^{2+}$  总浓度减去游离态  $\text{Cd}^{2+}$  浓度.

(3) 腐殖酸与  $\text{Cd}^{2+}$  作用的结合常数:利用 1:1 离散单配体模式,假定每个  $\text{Cd}^{2+}$  与腐殖酸一个点位结合,利用公式(1),以  $1/[\text{M}_\text{f}]$  和  $1/[\text{ML}]$  作图,根据其斜率和截距分别计算条件稳定常数  $K$  和表观结合容量  $C_\text{t}$ .

$$1/[\text{ML}] = 1/(K\cdot C_\text{t}\cdot [\text{M}_\text{f}]) + 1/C_\text{t} \quad (1)$$

式中, $K$  为条件稳定常数; $[\text{M}_\text{f}]$  和  $[\text{ML}]$  分别为游离态和结合态金属离子浓度 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ); $C_\text{t}$  为表观结合容量,即单位质量碳最多可结合的金属离子的数量 ( $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

(4) 腐殖酸浓度采用 TOC- $\text{V}_{\text{CPH}}$  日本岛津 SSM-5000A 型总有机碳测定仪测定.pH 值采用 Fisher Scientific AP10 型精密酸度计测定.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 腐殖酸与 $\text{Cd}^{2+}$ 结合的荷电特性和聚集特性

在腐殖酸浓度 TOC 为  $10.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  浓度为  $2\text{—}10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,离子强度 ( $I$ ) 为  $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 值在  $3.0\text{—}6.5$  的条件下,pH 对腐殖酸与  $\text{Cd}^{2+}$  作用后 Zeta 电位和粒径的影响见图 1.

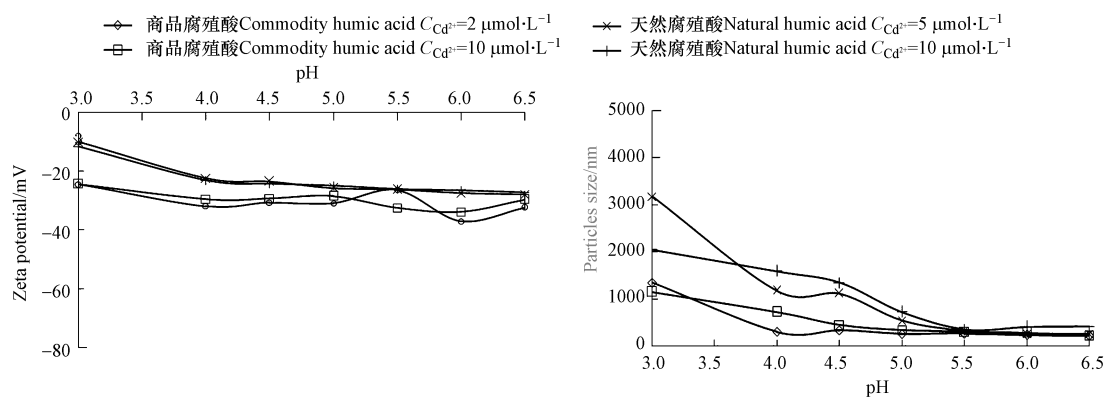


图 1 pH 对腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后 Zeta 电位和粒径的影响  
Fig.1 Effect of pH on the Zeta potential and particle size of HAs after binding with Cd<sup>2+</sup>

由图 1 可知,pH 值在 3.0—6.0 时,随 pH 值增大,腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后 Zeta 电位绝对值基本逐渐增大,而粒径是逐渐减小的.主要是因为随 pH 值逐渐增大,腐殖酸的酸性官能团(如羧基和酚羟基等)不断离解,Zeta 电位绝对值逐渐增大,腐殖酸分子内和分子间的氢键不断断裂,腐殖酸胶体粒子聚合度降低,表现为腐殖酸粒径较小.但 pH 值在 6.0—6.5 时,商品腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后 Zeta 电位绝对值有所降低.在投加 Cd<sup>2+</sup> 浓度和溶液 pH 值相同时,商品腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后 Zeta 电位比天然腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后的低.在 pH 值低于 5.5 时,天然腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后粒径比商品腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后的粒径大.

pH 值为 5.0、离子强度为 0.005—0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的条件下,离子强度对腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后 Zeta 电位和粒径的影响见图 2.

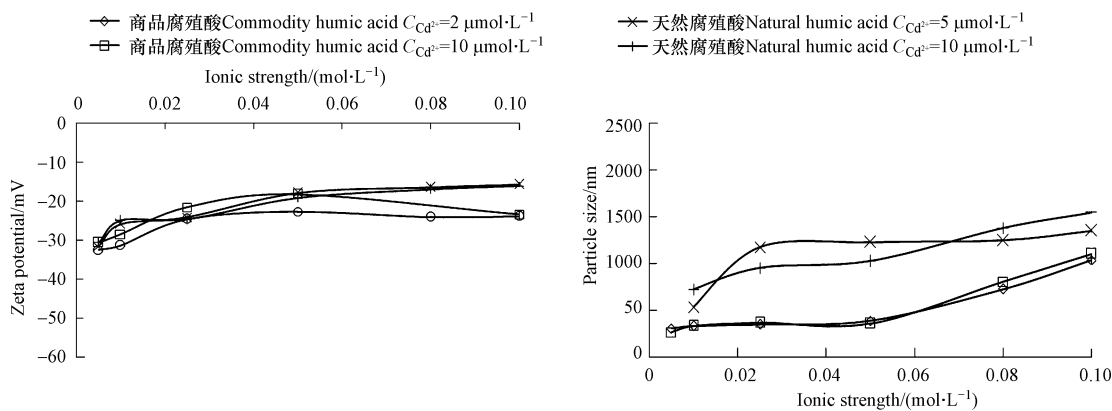


图 2 离子强度对腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后 Zeta 电位和粒径的影响  
Fig.2 Effect of pH on the Zeta potential and particle size of HAs after binding with Cd<sup>2+</sup>

由图 2 可知,随溶液离子强度增大,腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后 Zeta 电位绝对值基本上是逐渐减小的,而粒径基本上是逐渐增大的.主要是因为电解质的加入改变了腐殖酸胶粒和分子周围的离子分布,抑制其羧基等官能团解离,导致 Zeta 电位绝对值逐渐降低而腐殖酸胶体粒子聚合度增大.在投加 Cd<sup>2+</sup> 浓度相同时,一般情况下,在不同的溶液离子强度条件下,商品腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后 Zeta 电位比天然腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后的低,天然腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后粒径比商品腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后的粒径大.

2.2 pH 值和离子强度对腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合常数的影响

在腐殖酸浓度 TOC 为 10.0 mg·L<sup>-1</sup>、pH 值为 5.0—6.5、离子强度为 0.01—0.1 mol·L<sup>-1</sup> 时,腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 的结合常数见表 1.

由表 1 可知,在实验范围内,商品腐殖酸和天然腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合的条件稳定常数 lgK 分别在 5.58—6.44 和 4.93—6.31 范围内,其表观结合容量分别在 0.27—1.78 mmol·g<sup>-1</sup> 和 0.19—0.94 mmol·g<sup>-1</sup>. 当 pH 值在 5.0—6.0 时,随 pH 值增大,腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合的条件稳定常数基本是逐渐增大的,说明腐殖

酸与 Cd<sup>2+</sup> 的结合稳定性逐渐增强.商品腐殖酸 pH 值为 5.0—6.5 时和天然腐殖酸 pH 值为 5.0—6.0 时,随 pH 值增大,腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用的表观结合容量逐渐增大,说明腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 的结合能力增强.主要是由于随 pH 值升高,腐殖酸官能团逐步解离,结合金属离子的点位增多;且腐殖酸及其与 Cd<sup>2+</sup> 作用后的 Zeta 电位绝对值增大<sup>[15]</sup>,腐殖酸分子间斥力增强,而氢键、范德华力和 n 电子体系引力减弱,腐殖酸胶粒的聚集性降低,其分子逐渐向线性伸展,位阻效应小,有利于 Cd<sup>2+</sup> 与腐殖酸分子官能团进行结合,导致 lgK 值和表观结合容量逐渐增大.已有研究报道,在 pH 值为 4 和 5、离子强度在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 时,Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 与腐殖酸的络合条件稳定常数是随 pH 增大而增加的<sup>[26]</sup>.本实验发现离子强度在 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 和 0.05 mol·L<sup>-1</sup> 时,pH 值在 6.0—6.5 时,商品腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后 lgK 值有所降低.这与此条件下商品腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后 Zeta 电位绝对值有所降低相关.

表 1 腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 的结合常数  
Table 1 Binding constants of HAs with Cd<sup>2+</sup>

|                                                                         | <i>I</i> /<br>(mol·L <sup>-1</sup> ) | pH  | lg <i>K</i> | <i>C<sub>t</sub></i> /<br>(mmol·g <sup>-1</sup> ) | <i>R</i> <sup>2</sup> |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----|-------------|---------------------------------------------------|-----------------------|
| 商品腐殖酸与 Cd <sup>2+</sup><br>Commodity humic acid<br>and Cd <sup>2+</sup> | 0.01                                 | 5.0 | 5.83        | 0.44                                              | 0.990                 |
|                                                                         |                                      | 5.5 | 5.86        | 0.93                                              | 0.995                 |
|                                                                         |                                      | 6.0 | 6.34        | 1.15                                              | 0.973                 |
|                                                                         |                                      | 6.5 | 6.14        | 1.78                                              | 0.946                 |
|                                                                         | 0.05                                 | 5.0 | 5.72        | 0.27                                              | 0.994                 |
|                                                                         |                                      | 5.5 | 6.00        | 0.44                                              | 0.946                 |
|                                                                         |                                      | 6.0 | 6.12        | 0.64                                              | 0.953                 |
|                                                                         |                                      | 6.5 | 5.58        | 1.50                                              | 0.919                 |
|                                                                         | 0.1                                  | 5.0 | 5.79        | 0.27                                              | 0.983                 |
|                                                                         |                                      | 5.5 | 6.11        | 0.36                                              | 0.964                 |
|                                                                         |                                      | 6.0 | 6.08        | 0.56                                              | 0.760                 |
|                                                                         |                                      | 6.5 | 6.44        | 0.72                                              | 0.986                 |
| 天然腐殖酸与 Cd <sup>2+</sup><br>Natural humic acid and Cd <sup>2+</sup>      | 0.01                                 | 5.0 | 5.76        | 0.59                                              | 0.980                 |
|                                                                         |                                      | 5.5 | 5.90        | 0.88                                              | 0.967                 |
|                                                                         |                                      | 6.0 | 6.31        | 0.94                                              | 0.952                 |
|                                                                         | 0.025                                | 5.0 | 5.42        | 0.39                                              | 0.993                 |
|                                                                         |                                      | 5.5 | 5.81        | 0.71                                              | 0.976                 |
|                                                                         |                                      | 6.0 | 5.77        | 0.91                                              | 0.961                 |
|                                                                         | 0.05                                 | 5.0 | 4.93        | 0.28                                              | 0.955                 |
|                                                                         |                                      | 5.5 | 5.10        | 0.81                                              | 0.849                 |
|                                                                         |                                      | 6.0 | 5.84        | 0.83                                              | 0.960                 |
|                                                                         | 0.1                                  | 5.0 | 5.40        | 0.19                                              | 0.979                 |
|                                                                         |                                      | 5.5 | 5.82        | 0.36                                              | 0.932                 |
|                                                                         |                                      | 6.0 | 5.84        | 0.47                                              | 0.974                 |

在相同 pH 值条件下,离子强度在 0.01—0.05 mol·L<sup>-1</sup> 时,随离子强度增大,两种腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合的条件稳定常数基本减小.在相同的 pH 值条件下,随溶液离子强度从 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 增大到 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 时,两种腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合的表观结合容量是逐渐减小的,腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 的结合量降低,说明在此实验条件下离子强度增大对腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合反应有抑制作用.主要是由于溶液离子强度增强,腐殖酸分子官能团的离解受到抑制,胶粒间斥力逐渐减小而聚集性逐渐增加,腐殖酸胶粒聚集,位阻效应大,Cd<sup>2+</sup> 与腐殖酸官能团结合难度增强,导致腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 的表观结合容量逐渐减小.

在相同的溶液 pH 值和离子强度条件下,商品腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后 lgK 比天然腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后的 lgK 值略大,说明商品腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 的结合稳定性要比天然腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 的略强.

2.3 温度对腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合常数的影响

在腐殖酸浓度 TOC 为 10.0 mg·L<sup>-1</sup>,pH 值分别为 5.0 和 6.0,离子强度为 0.01 mol·L<sup>-1</sup>、温度在 20—



50 ℃ 条件下,温度对腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合常数的影响见表 2.

表 2 温度对腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合常数的影响  
Table 2 Effect of temperature on the binding constants of HAs with Cd<sup>2+</sup>

|                                                                         | pH  | T/℃ | lgK  | C <sub>t</sub> /(mmol·g <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|-----|------|-----------------------------------------|----------------|
| 商品腐殖酸与 Cd <sup>2+</sup><br>Commodity humic acid<br>and Cd <sup>2+</sup> | 5.0 | 20  | 5.83 | 0.44                                    | 0.990          |
|                                                                         |     | 30  | 5.75 | 0.58                                    | 0.978          |
|                                                                         |     | 40  | 5.66 | 0.92                                    | 0.998          |
|                                                                         |     | 50  | 5.51 | 1.75                                    | 0.931          |
|                                                                         | 6.0 | 20  | 6.34 | 1.15                                    | 0.973          |
|                                                                         |     | 30  | 6.08 | 1.18                                    | 0.924          |
|                                                                         |     | 40  | 6.04 | 1.52                                    | 0.947          |
|                                                                         |     | 50  | 5.90 | 2.43                                    | 0.968          |
| 天然腐殖酸与 Cd <sup>2+</sup><br>Natural humic acid and Cd <sup>2+</sup>      | 5.0 | 20  | 5.76 | 0.59                                    | 0.980          |
|                                                                         |     | 30  | 5.67 | 0.93                                    | 0.971          |
|                                                                         |     | 40  | 5.43 | 1.00                                    | 0.963          |
|                                                                         |     | 50  | 5.37 | 1.82                                    | 0.938          |
|                                                                         | 6.0 | 20  | 6.31 | 0.94                                    | 0.952          |
|                                                                         |     | 30  | 6.23 | 1.32                                    | 0.981          |
|                                                                         |     | 40  | 5.95 | 1.46                                    | 0.976          |
|                                                                         |     | 50  | 5.99 | 2.01                                    | 0.964          |

由表 2 可知,随温度升高,腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合的条件稳定常数基本逐渐减小.当 pH 值为 5.0 时,反应温度从 20 ℃ 升到 50 ℃ 时,商品腐殖酸和天然腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合的 lgK 分别从 5.83 和 5.76 降低到 5.51 和 5.37;pH 值为 6.0 时,商品腐殖酸和天然腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合的 lgK 分别从 6.34 和 6.31 降低到 5.90 和 5.99,说明腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 的结合稳定性逐渐减弱.已有研究报道,使用 Schubert 离子交换平衡法及其修正法发现,在 pH 值为 4 和 5,离子强度 0.1 mol·L<sup>-1</sup>,温度为 25—65 ℃ 时,除 pH 值为 4 时 Ni<sup>2+</sup> 与腐殖酸的络合条件稳定常数是随温度上升而降低以外,Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 与腐殖酸的络合条件稳定常数是增大的<sup>[26]</sup>.在 pH 值为 2.0 时,固态腐殖酸与 Fe(Ⅲ) 和 Cu(Ⅱ) 络合的条件平衡常数与 1/T 分别呈反比和正比<sup>[27]</sup>.而本研究两种腐殖酸的 lgK 与 1/T 呈正比,在 pH 值为 5.0 时,商品腐殖酸和天然腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合的 lgK 与 1/T 的决定系数分别为 0.983 和 0.973,pH 值为 6.0 时分别为 0.961 和 0.909.

在相同 pH 下,随反应温度升高,腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合的表现结合容量逐渐增大.当 pH 值为 5.0 时,反应温度从 20 ℃ 升到 50 ℃ 时,商品腐殖酸和天然腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合的表现结合容量分别从 0.44 mmol·g<sup>-1</sup> 和 0.59 mmol·g<sup>-1</sup> 增大到 1.75 mmol·g<sup>-1</sup> 和 1.82 mmol·g<sup>-1</sup>.主要是由于反应温度升高,溶液的介质黏度降低,腐殖酸分子和 Cd<sup>2+</sup> 平均能量升高,分子运动加快,导致腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合稳定性减弱,其条件稳定常数减小.同时腐殖酸分子活性官能团释放出质子量增多,提供与 Cd<sup>2+</sup> 发生配位的点位增多,腐殖酸分子和 Cd<sup>2+</sup> 发生碰撞键合的概率增大,导致腐殖酸和 Cd<sup>2+</sup> 络合的表现结合容量增大.

3 结论( Conclusion)

pH 值在 3.0—6.0 时,随 pH 值增大,腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后 Zeta 电位绝对值增大而粒径逐渐减小.pH 值在 5.0—6.0 时,随 pH 值增大,腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合的条件稳定常数和表现结合容量基本逐渐增大,即腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 的结合稳定性和结合量逐渐增强.

相同 pH 值条件下,离子强度从 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 增大到 0.05 mol·L<sup>-1</sup> 时,腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合的条件稳定常数基本减小.离子强度从 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 增大到 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 时,腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用后 Zeta 电位绝对值基本逐渐减小而聚合度增大,腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 结合的表现结合容量逐渐减小.反应温度为 20—50 ℃ 时,反应温度升高,腐殖酸与 Cd<sup>2+</sup> 作用的表现结合容量增大,而条件稳定常数基本是逐渐减小的.

参考文献( References)

[ 1 ] 中华人民共和国环境保护部. 中国环境状况公报/历年中国环境状况公报/2014 中国环境状况公报[ ED/OL].[ 2016-8-27 ].

- <http://www.mep.gov.cn/hjzl/zghjzkgb/lnzghjzkgb/201605/P020160526564730573906.pdf>.
- [ 2 ] 中华人民共和国环境保护部. 中国环境状况公报/历年中国环境状况公报/2015 中国环境状况公报[ED/OL].[2016-8-27].  
<http://www.mep.gov.cn/hjzl/zghjzkgb/lnzghjzkgb/201606/P020160602333160471955.pdf>
- [ 3 ] SHAKER M A, ALBISHRI H M. Dynamics and thermodynamics of toxic metals adsorption onto soil-extracted humic acid[J]. Chemosphere, 2014, 111: 587-595.
- [ 4 ] WINARSO S, PANDUTAMA M H, PURWANTO L D. Effectivity of humic substance extracted from palm oil compost as liquid fertilizer and heavy metal bioremediation[J]. Agriculture and Agricultural Science Procedia, 2016, 9: 146-157.
- [ 5 ] MARANG L, EIDNER S, KUMKE M U, et al. Spectroscopic characterization of the competitive binding of Eu(III), Ca(II), and Cu(II) to a sedimentary originated humic acid[J]. Chemical Geology, 2009, 264 (1-4): 154-161.
- [ 6 ] GRASSI M, ROSA M. Humic acids of different origin as modifiers of cadmium-ion chemistry: A spectroscopic approach to structural properties and reactivity[J]. Inorganica Chimica Acta, 2010, 363(3): 495-503.
- [ 7 ] COLES C A, YONG R N. Humic acid preparation, properties and interactions with metals lead and cadmium[J]. Engineering Geology, 2006, 85 (1-2): 26-32.
- [ 8 ] LIU J, WANG J, CHEN Y H, et al. Comparative characterization of two natural humic acids in the Pearl River Basin, China and their environmental implications[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(11): 1695-1702.
- [ 9 ] MELO B A G de, MOTTA F L, SANTANA M H A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 62: 967-974.
- [ 10 ] YANG K, MIAO G F, WU W H, et al. Sorption of  $\text{Cu}^{2+}$  on humic acids sequentially extracted from a sediment[J]. Chemosphere, 2015, 138: 657-663.
- [ 11 ] 陈颖, 袁旭音. 河口湿地沉积物中腐殖酸含量对外源重金属分布的影响研究[J]. 水土保持学报, 2008, 22 (4): 185-189.  
ChEN Y, YUAN X Y. Effects of humic acid on partitioning of extrinsic heavy metal for the estuarine wetland sediment[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2008, 22 (4): 185-189 (in Chinese).
- [ 12 ] FURUKAWA K, TAKAHASHI Y. Effect of complexation with humic substances on diffusion of metal ions in water[J]. Chemosphere, 2008, 73 (8): 1272-1278.
- [ 13 ] TSIRIDIS V, PETALA M, SAMARAS P, et al. Interactive toxic effects of heavy metals and humic acids on *Vibrio fischeri* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006, 63 (1): 158-167.
- [ 14 ] BURCU ÖZKARAOVA GÜNGÖR E, BEKBÖLET M. Zinc release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption[J]. Geoderma, 2010, 159 (1-2): 131-138.
- [ 15 ] 杨毅, 兰亚琼, 金鹏康, 等. 水环境中腐殖酸的荷电特性与聚集特性研究[J]. 环境工程学报, 2014, 8(4): 1539-1542.  
YANG Y, LAN Y Q, JIN P K, et al. Charged characteristics and aggregation properties of humic acid in water environment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(4): 1539-1542 (in Chinese).
- [ 16 ] 李春玲, 岳钦艳, 李颖, 等. 水中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  与腐殖酸、膨润土的相互作用研究[J]. 环境科学, 2010, 31(1): 223-229.  
LI C L, YUE Q Y, LI Y, et al. Interactions of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and Humic Acid, Bentonite in the Water[J]. Environmental Science, 2010, 31 (1): 223-229 (in Chinese).
- [ 17 ] RAVAT C, DUMONCEAU J, MONTEIL-RIVERA F. Acid/base and Cu(II) binding properties of natural organic matter extracted from wheat bran: modeling by the surface complexation model[J]. Water Research, 2000, 34 (4): 1327-1339.
- [ 18 ] PROVENZANO M R, D'ORAZIO V, JERZYKIEWICZ M, et al. Fluorescence behaviour of Zn and Ni complexes of humic acids from different sources[J]. Chemosphere, 2004, 55 (6): 885-892.
- [ 19 ] 梅毅, 吴丰昌, 王立英, 等. 运用 3DEEMs 及荧光偏振方法研究 pH、离子强度及浓度效应对腐殖酸荧光光谱特性的影响[J]. 地球化学, 2008, 37 (2): 165-173.  
MEI Y, WU F C, WANG L Y, et al. Application of three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy and fluorescence polarization to studying characterization of natural organic substances[J]. Geochimica, 2008, 37(2): 165-173 (in Chinese).
- [ 20 ] NAKASHIMA K, XING S Y, GONG Y K, et al. Characterization of humic acids by two-dimensional correlation fluorescence spectroscopy [J]. Journal of Molecular Structure, 2008, 883-884: 155-159.
- [ 21 ] ROBERTSON A P, LECKIE J O. Acid/base, copper binding, and  $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+$  exchange properties of a soil humic acid, an experimental and modeling study[J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33: 706-715.
- [ 22 ] PATEL-SORRENTINO N, MOUNIER S, BENAÏM J Y. Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers[J]. Water Research, 2002, 36 (10): 2571-2581.
- [ 23 ] GONDAR D, IGLESIAS A, LOPEZ R, et al. Copper binding by peat fulvic and acids extracted from two horizon of ombrotrophic peat bog [J]. Chemosphere, 2006, 63: 82-88.
- [ 24 ] CHRISTL I, MLINÉ C J, KINNIBURGH D G, et al. Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size 2 metal binding[J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35: 2512-2517.
- [ 25 ] GONDAR D, LÓPEZ R, FIOL S, et al. Cadmium, lead, and copper binding to humic acid and fulvic acid extracted from an ombrotrophic peat bog[J]. Geoderma, 2006, 135: 196-203.
- [ 26 ] BAKER H, KHALILI F. Comparative study of binding strengths and thermodynamic aspects of Cu(II) and Ni(II) with humic acid by Schubert's ion-exchange method[J]. Analytica Chimica ACTA, 2003, 197: 235-248.
- [ 27 ] GHABBOUR E A, SHAKER M, EL-TOUKHY A, et al. Thermodynamics of metal cation binding by a solid soil-derived humic acid: Binding of Fe(III), Pb(II), and Cu(II)[J]. Chemosphere, 2006, 63: 477-483.