

氧化锰($\gamma\text{-MnO}_2$)氧化 Cr(Ⅲ)的影响因素研究

刘宁, 卢玉真, 柯嘉仪, 钟来元, 杨杰文* (广东海洋大学化学与环境学院, 广东湛江 524088)

摘要 [目的]研究土壤氧化锰对 Cr(Ⅲ)的氧化反应。[方法]以 $\gamma\text{-MnO}_2$ 为研究对象,研究了 pH、陪伴离子等溶液因素及陪伴矿物对 Cr(Ⅲ)氧化的影响。[结果]在 0.1~1.0 mmol/L Cr(Ⅲ)溶液中, Cr(VI)生成量随 Cr(Ⅲ)浓度的升高而增大,未达到 $\gamma\text{-MnO}_2$ 最大氧化容量。Cr(Ⅲ)氧化过程分为快、慢 2 个阶段,初期较为迅速,而后期则较为缓慢。提高 pH 抑制了 Cr(Ⅲ)氧化,其主要原因是羟基态 Cr(Ⅲ)的活性较游离态低; Cu(Ⅱ)存在同样不利于 Cr(Ⅲ)氧化,这时因为前者亦可被 $\gamma\text{-MnO}_2$ 吸附,从而占据表面氧化位点;同时, Cr(Ⅲ)与 EDTA 和柠檬酸形成络合物后,也较难被氧化。当氧化铝与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 共存时,由于二者存在竞争吸附 Cr(Ⅲ),因而也不利于 Cr(Ⅲ)向 Cr(VI)转化。[结论]该研究可为全面了解 Cr(VI)污染风险提供科学依据。

关键词 Cr; $\gamma\text{-MnO}_2$; 氧化; 吸附

中图分类号 X592 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)30-0075-03

The Influence of Solution Factors on the Oxidation Cr(Ⅲ) by Manganese Oxide ($\gamma\text{-MnO}_2$)

LIU Ning, LU Yu-zhen, KE Jia-yi, YANG Jie-wen* et al (School of Chemistry and Environmental Sciences, Guangdong Ocean University, Zhanjiang, Guangdong 524088)

Abstract [Objective] To study oxidation of Cr(Ⅲ) by manganese dioxide in soil. [Method] The capacity of $\gamma\text{-MnO}_2$ with respect to Cr(Ⅲ) oxidation was examined as well as the influence of soil factors and accompanying minerals. [Result] The results showed that the Cr(VI) in the solution increased gradually with the increase of Cr(Ⅲ) concentration within the range of 0.1~1.0 mmol/L, indicating the maximum oxidation capacity of $\gamma\text{-MnO}_2$ was not reached. It was found in the kinetic experiments that the reaction proceeded very rapidly, followed by a slower stage as the time prolonged. Cr(Ⅲ) oxidation would be inhibited with the increase in pH as well as in the presence of Cu(Ⅱ). Additionally, the addition of EDTA, citric acid and aluminum oxide was also unfavorable for the Cr(Ⅲ) oxidation. [Conclusion] This study can provide a scientific basis for understanding the risk of Cr(VI) pollution.

Key words Cr; $\gamma\text{-MnO}_2$; Oxidation; Adsorption

受冶金、皮革、造纸、电镀等工业废水不当处置的影响,铬(Cr)已成为土壤常见重金属污染物。在我国某些地区,冶炼厂周边农田土壤 Cr 总量高达 3 500 mg/kg,远远高于国家环境质量标准^[1]。自然条件下, Cr 主要以三价 Cr(Ⅲ)和六价 Cr(VI)态存在,前者生物毒性小、难迁移,后者生物毒性大、易迁移^[2]。研究发现,某些蛇纹岩发育土壤,即使没有外来 Cr(VI)输入,土壤及地下水中 Cr(VI)的含量仍很高^[3]。结果进一步表明,导致上述现象的原因是 Cr(Ⅲ)可被土壤中氧化锰氧化为 Cr(VI)。因此,研究氧化锰对 Cr(Ⅲ)的氧化反应,对于全面了解 Cr 的环境风险具有重要意义。

有学者从固、液两相因素的角度研究了氧化锰对 Cr(Ⅲ)的氧化。通常认为,氧化锰表面等电点(PZC)越低,对 Cr(Ⅲ)的吸附容量越大,所表现出的氧化能力就越强;提高反应 pH 条件对 Cr(Ⅲ)氧化有抑制作用,这是由于离子态 Cr(Ⅲ)转变为沉淀态 Cr(OH)₃后,还原活性明显降低^[4]。氧化锰对 Cr(Ⅲ)的氧化过程一般有如下 3 个步骤: Cr(Ⅲ)吸附到氧化锰表面、吸附态 Cr(Ⅲ)与氧化锰发生电子传递、生成的 Cr(VI)释放到溶液中。

上述研究有力增进了人们对 Cr(Ⅲ)在自然界中氧化过程的理解,但对 $\gamma\text{-MnO}_2$ 氧化性能的研究尚不全面,导致对不同晶型氧化锰研究结果之间难以进行比较。同时,溶液因素对 Cr(Ⅲ)氧化过程的影响还缺乏系统研究。因此,笔者拟

以 $\gamma\text{-MnO}_2$ 为研究对象,研究其对 Cr(Ⅲ)的氧化容量及动力学特征,并探讨 pH、陪伴离子以及共存矿物的影响,旨在为了解该类型氧化锰氧化 Cr(Ⅲ)的机理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料 $\gamma\text{-MnO}_2$ 等试剂均为市售分析纯。所用器皿经稀硝酸浸泡后,依次用自来水和超纯水(电阻率 >18.2 M Ω ·cm)清洗,烘干备用。

1.2 试验方法

1.2.1 $\gamma\text{-MnO}_2$ 对 Cr(Ⅲ)氧化容量。称取 0.100 0 g 二氧化锰于 50 mL 离心管,加入 25 mL 浓度为 0.1~1.0 mmol/L Cr(Ⅲ)溶液。该溶液 pH 用 0.01 mol/L NaAc-HAc 缓冲体系控制为 4.76。遮光振荡 8 h 以上,取出离心管,4 000 r/min 离心 10 min,测定上清液 Cr(VI)浓度。

1.2.2 $\gamma\text{-MnO}_2$ 对 Cr(Ⅲ)的氧化动力学。称取 0.500 0 g 二氧化锰于 50 mL 离心管,加入 25 mL 浓度为 0.1~1.0 mmol/L Cr(Ⅲ)溶液,溶液 pH 控制方法同“1.2.1”。搅拌状态下,在设定反应时间,取出一定体积反应悬液,并用针式过滤器快速分离固-液体系,测定上清液 Cr(VI)浓度。

1.2.3 pH 及 $\gamma\text{-MnO}_2$ 对 Cr(Ⅲ)的影响。称取 0.100 0 g 二氧化锰于 50 mL 离心管,加入 25 mL 浓度为 0.1 mmol/L Cr(Ⅲ)溶液。该溶液 pH 用不同比例 0.01 mol/L NaAc-HAc 缓冲体系控制为在 3.0~6.0。遮光振荡 8 h, 4 000 r/min 离心 10 min,测定上清液 Cr(VI)浓度。

1.2.4 陪伴离子和矿物对 $\gamma\text{-MnO}_2$ 对 Cr(Ⅲ)的影响。基本步骤同上,所不同的是所加溶液还含有一定浓度 Cu(Ⅱ)、EDTA 或柠檬酸等陪伴离子,或者反应体系还含有一定质量氧化铝。

基金项目 2016 年度广东大学生科技创新培育专项资金立项项目(pd-jh2016b0237)。

作者简介 刘宁(1995—),女,山西阳泉人,本科生,专业:农业资源与环境。*通讯作者,教授,博士,硕士生导师,从事重金属土壤固-液界研究。

收稿日期 2017-08-16

1.3 浓度测定 溶液 Cr(VI) 浓度测定用二苯碳酰二肼分光光度法。吸取一定体积样液于 50 mL 比色管中,加水至 25 mL,依次加入 1:1 磷酸 0.5 mL,1:1 硫酸 0.5 mL,2 mL 显色剂,摇匀,定容。静置 5~10 min 后,于 540 nm 处比色。

2 结果与分析

2.1 γ -MnO₂ 对 Cr(III) 的氧化容量 从图 1 可见,溶液中 Cr(VI) 浓度随着 Cr(III) 初始浓度的增大而增大。如当 γ -MnO₂ 的用量为 0.100 0 g 时,加入初始浓度为 5.2 mg/L Cr(III) 溶液,反应 8 h 后测得 Cr(VI) 浓度为 1.64 mg/L。在 0.1~1.0 mmol/L 初始浓度内,未达到 γ -MnO₂ 的最大氧化容量。

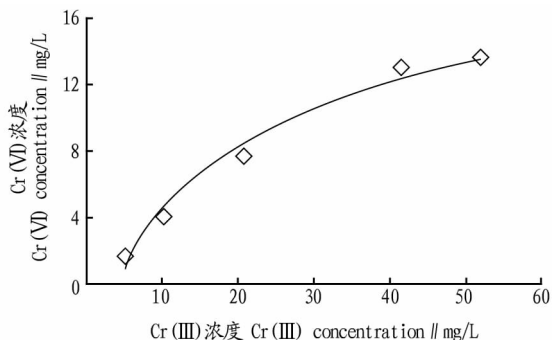


图 1 pH=4.76 条件下 γ -MnO₂ 对不同初始浓度 Cr(III) 的氧化作用

Fig.1 The effect of initial concentration on oxidation of Cr(III) by γ -MnO₂ at pH 4.76

2.2 γ -MnO₂ 氧化 Cr(III) 反应动力学 由图 2 可知,在所研究反应时间内,溶液中 Cr(VI)、Mn(II) 浓度随时间的延长而上升,180 min 基本达到平衡。同时,反应初期,速率较快,而随后逐渐减缓。研究表明,MnO₂ 表面对 Mn(II) 吸附能力较强,反应生成的 Mn(II) 离开 MnO₂ 表面向溶液中扩散滞后于 Cr(VI)^[5]。Mn(II) 可占据氧化锰表面负电荷位,从而阻碍 Cr(III) 与 γ -MnO₂ 接触,导致 Mn(II) 的存在抑制 Cr(III) 被氧化^[6]。用盐酸除去二氧化锰表面吸附态 Mn(II),可使得反应速率加快^[7]。因此,随着反应进行,生成的 Mn(II) 不断被吸附在 γ -MnO₂ 表面,使得表面氧化位点减少,导致反应速率逐渐减小。

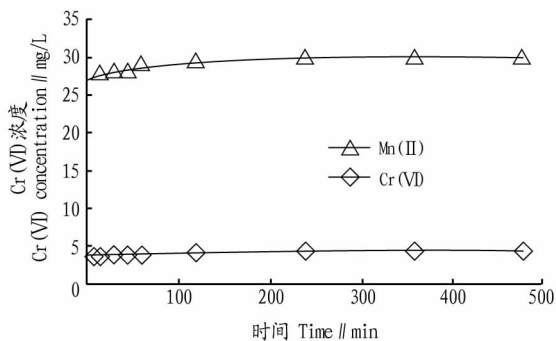


图 2 γ -MnO₂ 对 Cr(III) 的氧化动力学

Fig.2 Kinetics of Cr(III) oxidation by γ -MnO₂

2.3 pH 对 Cr(III) 浓度的影响 由图 3 可知,随着溶液 pH

的上升,Cr(VI) 浓度呈现下降趋势。在 pH 为 3.5 和 5.4 条件下,Cr(VI) 浓度分别为 4.87 和 3.78 mg/L。pH 主要通过改变 Cr(III) 的离子形态而影响其氧化。当 pH 对 4.0 时,Cr(III) 以 Cr³⁺ 和 [CrOH]²⁺ 为主,含量分别为 29% 和 69%;而 pH 为 6.0 时,溶液中出现沉淀态 Cr(OH)₃,含量比例达 12.59%^[8]。在低 pH 条件下,以自由态形式存在的 Cr(III) 可均匀吸附在二氧化锰表面,两者之间的相互作用促进了电子转移,使得氧化量和氧化速率增加^[9]。但在较高 pH 下,沉淀态 Cr(III) 吸附在 γ -MnO₂ 表面,不利于反应进行。此外,从 MnO₂ + 4H⁺/Mn²⁺ 和 HCrO₄⁻ + 5H⁺/Cr(OH)₃ 氧化还原电位差值 (ΔE) 来看, ΔE 越大反应就越容易进行。研究表明,二氧化锰氧化 Cr(III) 的反应电位差 ΔE 在 pH 为 3.0~3.5 时最大,随后显著降低^[10],这意味着沉淀态 Cr(III) 比自由态 Cr(III) 更难被氧化。

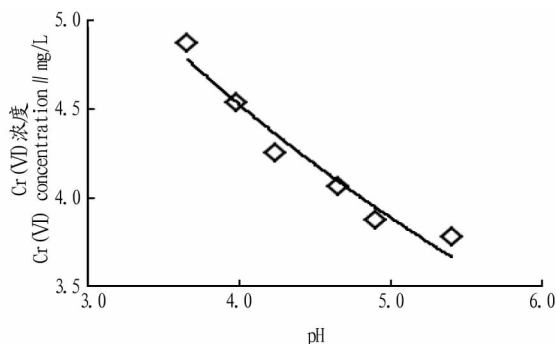


图 3 pH 对 Cr(III) 氧化的影响

Fig.3 The effect of pH on Cr(III) oxidation

2.4 陪伴离子对 Cr(III) 浓度的影响 从图 4 可见,Cu(II) 存在的条件下 Cr(VI) 浓度与对照相比有所降低,且下降程度随着 Cu(II) 加入量的增加而更明显。导致上述结果的原因是 Cu(II) 与 Cr(III) 竞争吸附 γ -MnO₂ 表面反应位点,从而使后者氧化过程受到抑制。研究表明,当 pH 为 3.5 时,二氧化锰对 Cu(II) 的吸附量可达 1.15 mmol/g^[11]。

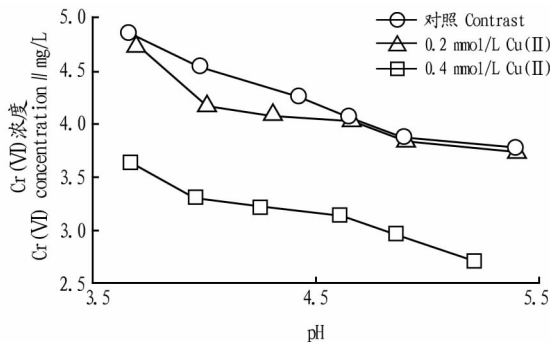


图 4 Cu(II) 对 Cr(III) 氧化的影响

Fig.4 The effect of Cu(II) on Cr(III) oxidation

由图 5、6 得知,加入 EDTA 或柠檬酸后,Cr(III) 的氧化量明显降低。当络合物与 Cr(III) 摩尔比为 4:1 时,Cr(III) 被 EDTA 和柠檬酸完全络合,溶液中 Cr(VI) 浓度几乎为 0。根据前人研究,Cr(III) 与 EDTA 或柠檬酸形成络合物后,较难被氧化的原因主要是 Cr(VI)/Cr(III) 氧化还原电位增加和空间阻碍^[7]。此外,Cr(III) 离子形态的变化也是其中可能的

原因。Cr(Ⅲ)形成 Cr(Ⅲ) - EDTA/柠檬酸等络合物后,离子带负电或不带电荷,因而不利于被带负电荷的二氧化锰表面吸附及随后的电子转移反应。

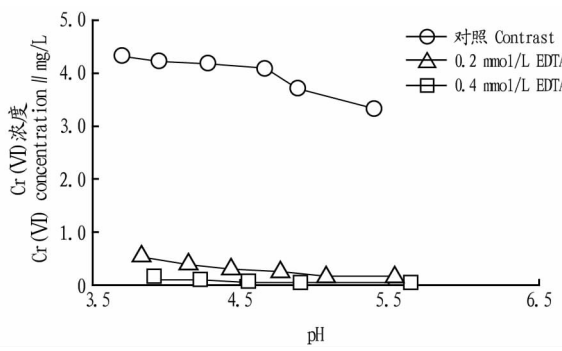


图 5 EDTA 对 Cr(Ⅲ)氧化的影响

Fig.5 The effect of EDTA on Cr(Ⅲ) oxidation

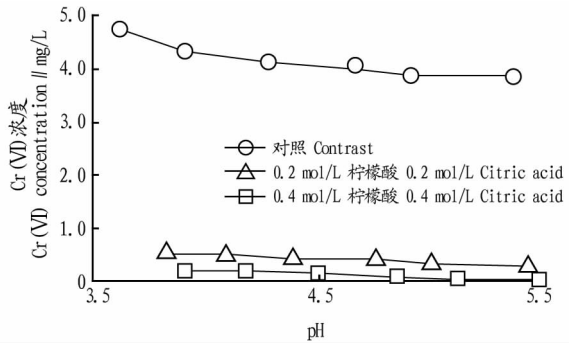


图 6 柠檬酸对 Cr(Ⅲ)氧化的影响

Fig.6 The effect of citric acid on Cr(Ⅲ) oxidation

2.5 陪伴矿物氧化铝对 Cr(Ⅲ)的影响 由图 7 可以看出,氧化铝对 Cr(Ⅲ)氧化有抑制作用。原因分析:一是氧化铝对 Cr(Ⅲ)的吸附能力较强,使得 γ - MnO_2 与其竞争吸附 Cr(Ⅲ),部分 Cr(Ⅲ)吸附在氧化铝表面,从而减少了 Cr(VI)生成量;二是 γ - MnO_2 表面带负电荷, Al_2O_3 表面带正电荷,表面之间的相互作用同样降低了 γ - MnO_2 对 Cr(Ⅲ)的吸附。

3 结论

(1)在 Cr(Ⅲ)初始浓度为 0.1 ~ 1.0 mmol/L,Cr(VI)生成数量随前者浓度的增加而增加。同时, γ - MnO_2 的氧化容量也未达到饱和。此外,Cr(Ⅲ)氧化速率在反应前期较快,后期较为缓慢。

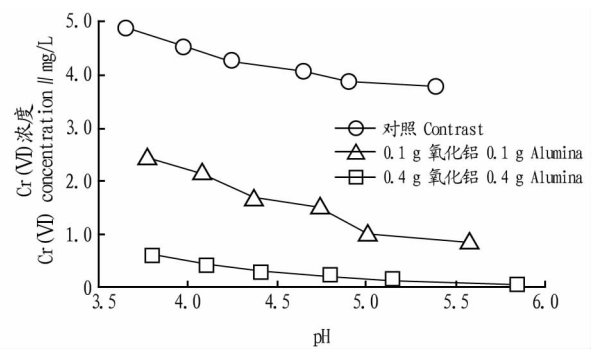


图 7 氧化铝对 Cr(Ⅲ)氧化的影响

Fig.7 The effect of aluminum oxide on Cr(Ⅲ) oxidation

(2)提高溶液 pH,添加 Cu(Ⅱ)、EDTA、柠檬酸等陪伴离子对 Cr(Ⅲ)氧化有抑制作用。

(3)氧化铝的存在对 γ - MnO_2 氧化 Cr(Ⅲ)有阻碍作用。

参考文献

[1] WANG Z X,CHEN J Q,CHAI L Y,et al. Environmental impact and site-specific human health risks of chromium in the vicinity of a ferro-alloy manufactory,China[J]. Journal of hazardous materials,2011,190(1/2/3): 980 - 985.

[2] CHOPPALA G,BOLAN N,LAMB D,et al. Comparative sorption and mobility of Cr(Ⅲ) and Cr(VI) species in a range of soils:Implications to bio-availability[J]. Water,air and soil pollution,2013,224:1699 - 1711.

[3] OZE C,BIRD D K,FENDORF S. Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater[J]. Proc Nat Acad Sci USA,2007, 104(16):6544 - 6549.

[4] WEAVER R M,HOCHELLA M F Jr. The reactivity of seven Mn-oxides with Cr^{3+} : A comparative analysis of a complex,environmentally important redox reaction[J]. American Mineral,2003,88(11/12):2016 - 2027.

[5] 董长勋,戴儒南,熊建军. δ - MnO_2 对 Cr(Ⅲ)氧化动力学特征[J]. 环境科学,2010,31(5):1395 - 1401.

[6] 刘桂秋,刘凡,谭文峰. 几种土壤锰结核对 Cr(Ⅲ)的氧化与锰矿物类型[J]. 土壤与环境,2002,11(3):241 - 244.

[7] DAI R N,LIU J,YU C Y,et al. Comparative study of oxidation of Cr(Ⅲ) in aqueous ions, complex ions and insoluble compounds by manganese-bearing mineral (bimessite)[J]. Chemosphere,2009,76(4):536 - 541.

[8] 杨峰. Cr(Ⅲ) - 有机酸配合物的氧化及其在土壤中的吸附迁移性研究[D]. 南京:南京农业大学,2013.

[9] WEAVER R M,HOCHELLA M F Jr,ILTON E S. Dynamic processes occurring at the Cr^{3+} -aq-manganite (γ - MnOOH) interface:Simultaneous adsorption, microprecipitation, oxidation/reduction, and dissolution [J]. Geochimica and cosmochimica acta,2002,66:4119 - 4132.

[10] FENG X H,ZHAI L M,TAN W F,et al. The controlling effect of pH on oxidation of Cr(Ⅲ) by manganese oxide minerals[J]. Journal of colloid and interface science,2006,298(1):258 - 266.

[11] 邹卫华,刘晨湘,江利,等. 二氧化锰对铜、铅离子的吸附研究[J]. 郑州大学学报(工学版),2005,26(3):15 - 19.

名词解释

扩展即年指标:这是一个表征期刊即时反应速率的指标,主要描述期刊当年发表的论文在当年被引用的情况。具体算法为:

$$\text{扩展即年指标} = \frac{\text{该期刊当年发表论文在统计当年被引用的总次数}}{\text{该期刊当年发表论文总数}}$$

扩展他引率:指该期刊全部被引次数中,被其他刊引用次数所占的比例。具体算法为:

$$\text{扩展他引率} = \frac{\text{被其他刊引用的次数}}{\text{期刊被引用的总次数}} \quad \text{扩展引用刊数:引用被评价期刊的期刊数,反映被评价期刊被使用的范围。}$$