

# 砷与无定形氧化铝的表面络合反应平衡常数计算

王冰艳 周会群\*

(南京大学地球科学系, 南京, 210093)

**摘要** 根据不同离子浓度、不同 pH 值的溶液中 As 在无定形氧化铝表面的吸附量, 利用三种不同的表面络合模型计算 As 与无定形氧化铝表面络合反应的平衡常数, 将计算得到的平衡常数模拟 As( ) 无定形在氧化铝表面各个络合物种的吸附百分比与 As( ) 的 X 光吸收光谱边缘结构分析结果进行定性比较, 表明计算结果与分析结果较为吻合, 从而验证了此次计算得到的平衡常数是准确的。

**关键词** 砷, 无定形氧化铝, 表面络合, 平衡常数, 计算机模拟。

吸附和解吸附作用是影响土壤或水体沉积物中含 As 化合物迁移、残留和生物活性的主要过程。土壤或水体沉积物的主要无机组分是 (氢) 氧化物和层状铝硅酸盐矿物。其中, Fe 和 Al 的 (氢) 氧化物是土壤表面地球化学循环最为活跃的部分<sup>[1]</sup>。因此, 研究 As 在 (氢) 氧化铁、铝表面的吸附和解吸附作用, 对于解释与 As 相关的环境灾害的机制非常重要。目前, 解释 (氢) 氧化物的表面吸附作用比较成功的就是表面络合模型<sup>[2]</sup>, 应用最广的有三种, 分别是恒电容模型、双层模型及三层模型<sup>[3]</sup>。应用表面络合模型, 界面上的吸附过程可以用与溶液中络合反应同样的方式处理, 即将吸附过程看成是一种络合反应。这样就可以与一般的热力学平衡模型统一起来, 利用反应的平衡常数等参数计算 As 在水溶液中的赋存形式、吸附和解吸附作用。为了将 As 与 (氢) 氧化物的表面吸附作用纳入多相多组分电解质水溶液体系的热力学模型, 利用计算机模拟方法进一步考察不同价态 As 的络合物在地下水含水层中的迁移和赋存的形式, 必须首先确定其表面络合反应的平衡常数。

本文利用上述三种表面络合模型和 As 在无定形氧化铝表面吸附量的实验数据来反演相关表面络合反应的平衡常数, 比较计算结果与实验结果的拟合度, 从而找出最适合实际情况的模型。另外, 为了验证模型的准确性, 我们还将一部分计算结果与测试分析结果进行了对比。

## 1 数据来源及模型介绍

本文中用来计算 As 与无定形氧化铝表面络合反应平衡常数的实验数据, 取自 Yuji Arai 等人测量的在不同 pH 值与离子浓度的溶液中 As 在无定形氧化铝表面的吸附百分比<sup>[4]</sup>。该实验溶液为 NaNO<sub>3</sub>, 离子浓度分别是 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 和 0.8 mol·L<sup>-1</sup>。As 在溶液中的浓度为 0.7 mmol·L<sup>-1</sup>, 无定形悬浮物 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在溶液中的浓度为 5 g·L<sup>-1</sup>, 其比表面积为 90.1 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。本文分别用上述三种络合模型以及上述实验数据来计算相关表面络合反应的平衡常数。

恒电容模型假定全部的表面络合反应都发生在内配位区, 在外配位区不发生反应, 电位降在紧密层中完成。计算中有关参数取值如下: 自然界中物质的表面吸附位浓度为 2.31 吸附位·mm<sup>-2</sup><sup>[5]</sup>; 对于无定形氧化铝, 固有质子化常数和固有离解常数分别取 7.38 和 -9.09<sup>[6]</sup>, 电容为 1.06 F·m<sup>-2</sup><sup>[7]</sup>。

在双层模型中, 全部络合反应都在固体表面内配位区, 电位降在扩散层中完成。在双层模型中不需要电容值, 所以利用这个模型需要的参数在这三种模型中是最少的。本次模拟中固有质子化常数和离解常数分别取 6.89 和 -9.03<sup>[8]</sup>。双层模型和恒电容模型的质量作用方程式和电荷平衡方程式是一样的, 不同之处在于表面电荷总量与表面电势的函数。

三层模型通常比前两种复杂一些, 它的紧密层分为两层。靠近表面的部分只有 H<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup>, 另一部分则是专属吸附其它离子。三层模型所需要的参数最多, 需要两个电容值, 计算中分别取 1.2 和

$0.2 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2[9]}$ , 固有质子化常数和固有离解常数在计算中分别取 5.0 和  $11.2^{10-11}$ . 还需要电解质离子的固有表面络合常数在分别是 -4.45 和  $6.77^{[8-12]}$ .

## 2 计算方法

本次计算是用非线性参数估计程序 PEST 与水溶液热力学平衡计算程序 M NTEQA 2 结合起来进行的. 程序 PEST 的算法是局部最优优化方法中的马奎特算法, 即阻尼最小二乘法. 它比较好的稳定性和收敛性<sup>[13]</sup>. 该程序可以找到与 As 在无定形氧化铝表面上吸附百分比拟合度最好的一组表面络合反应的平衡常数. 程序 M NTEQA 2 是一个地球化学热力学平衡模型, 它可以根据质量作用方程式、化学反应方程式、相应的平衡常数以及各反应物和生成物的浓度, 来计算人工配制的溶液和天然水体中 As 的化学形态, 预测沉淀的形成, 也能预测 As 的吸附和解吸作用. 它有七种吸附模型, 包括了本文提到的三种表面络合模型, 可用于模拟吸附过程<sup>[14]</sup>. 表 1 是计算中所涉及的化学反应方程式及其平衡常数 (K) 的计算公式.

表 1 砷在氧化铝表面的表面络合反应方程式

Table 1 Equations and reactions used in the surface complexation models

恒电容模型和双层模型	三层模型 (包括恒电容模型的反应方程式)
$\text{SOH}_{(s)} + \text{H}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{SOH}^+_{2(s)}$	$\text{SOH}_{(s)} + \text{Na}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{SO}^- - \text{Na}^+_{(s)} + \text{H}^+_{(aq)}$
$\text{SOH}_{(s)} \rightleftharpoons \text{SO}^-_{(s)} + \text{H}^+_{(aq)}$	$\text{SOH}_{(s)} + \text{H}^+_{(aq)} + \text{NO}^-_{3(aq)} \rightleftharpoons \text{SOH}^+_{2(s)} - \text{NO}^-_{3(s)}$
$\text{SOH}_{(s)} + \text{H}_3\text{AsO}_{4(aq)} \rightleftharpoons \text{SH}_2\text{AsO}_{4(s)} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{SOH}_{(s)} + \text{H}_3\text{AsO}_{4(aq)} \rightleftharpoons \text{SOH}^+_{2(s)} - \text{H}_2\text{AsO}_{4(s)}$
$\text{SOH}_{(s)} + \text{H}_3\text{AsO}_{4(aq)} \rightleftharpoons \text{SHAAsO}_{4(s)} + \text{H}^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{SOH}_{(s)} + \text{H}_3\text{AsO}_{4(aq)} \rightleftharpoons \text{SOH}^+_{2(s)} - \text{H}_2\text{AsO}_{4(s)} + \text{H}^+_{(aq)}$
$\text{SOH}_{(s)} + \text{H}_3\text{AsO}_{3(aq)} \rightleftharpoons \text{SOHAAsO}_{3(s)} + 3\text{H}^+_{(aq)}$	$\text{SOH}_{(s)} + \text{H}_3\text{AsO}_{4(aq)} \rightleftharpoons \text{SOH}^+_{2(s)} - \text{H}_2\text{AsO}_{4(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)}$
$\text{SOH}_{(s)} + \text{H}_3\text{AsO}_{3(aq)} \rightleftharpoons \text{SH}_2\text{AsO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{SOH}_{(s)} + \text{H}_3\text{AsO}_{3(aq)} \rightleftharpoons \text{SOH}^+_{2(s)} - \text{H}_2\text{AsO}_{3(s)}$
$\text{SOH}_{(s)} + \text{H}_3\text{AsO}_{3(aq)} \rightleftharpoons \text{SHAAsO}_{3(s)} + \text{H}^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{SOH}_{(s)} + \text{H}_3\text{AsO}_{3(aq)} \rightleftharpoons \text{SOH}^+_{2(s)} - \text{H}_2\text{AsO}_{3(s)} + \text{H}^+_{(aq)}$
$\text{SOH}_{(s)} + \text{H}_3\text{AsO}_{3(aq)} \rightleftharpoons \text{SAAsO}_{3(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	
$K_+ (\text{int}) = \frac{[\text{SOH}^+_{2(s)}]}{[\text{SOH}_s][\text{H}^+]} \exp(F\phi_o/RT)$	$K_{\text{Nat}} (\text{int}) = \frac{[\text{SO}^- - \text{Na}^+][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{Na}^+]} \exp[F(\phi_o - \phi_s)/RT]$
$K_- (\text{int}) = \frac{[\text{SO}^-][\text{H}^+]}{[\text{SOH}]} \exp(-F\phi_o/RT)$	$K_{\text{NO}_3^-} (\text{int}) = \frac{[\text{SOH}^+_{2(s)} - \text{NO}^-_{3(s)}]}{[\text{SOH}][\text{NO}^-_3][\text{H}^+]} \exp[F(\phi_o - \phi_\beta)/RT]$
$K_{\text{As}(s)}^{1\text{is}} (\text{int}) = \frac{[\text{SH}_2\text{AsO}_4]}{[\text{SOH}][\text{H}_3\text{AsO}_4]}$	$K_{\text{As}(s)}^{1\text{os}} (\text{int}) = \frac{[\text{SOH}^+_{2(s)} - \text{H}_2\text{AsO}_{4(s)}]}{[\text{SOH}][\text{H}_3\text{AsO}_{4(aq)}]} \exp[F(\phi_o - \phi_\beta)/RT]$
$K_{\text{As}(s)}^{2\text{is}} (\text{int}) = \frac{[\text{SHAAsO}_4][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{H}_3\text{AsO}_4]} \exp(-F\phi_o/RT)$	$K_{\text{As}(s)}^{2\text{os}} (\text{int}) = \frac{[\text{SOH}^+_{2(s)} - \text{H}_2\text{AsO}_{4(s)}][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{H}_3\text{AsO}_{4(aq)}]} \exp[F(\phi_o - 2\phi_\beta)/RT]$
$K_{\text{As}(s)}^{3\text{is}} (\text{int}) = \frac{[\text{SOHAAsO}_3][\text{H}^+]^3}{[\text{SOH}][\text{H}_3\text{AsO}_3]} \exp(-3F\phi_o/RT)$	$K_{\text{As}(s)}^{3\text{os}} (\text{int}) = \frac{[\text{SOH}^+_{2(s)} - \text{H}_2\text{AsO}_{3(s)}][\text{H}^+]^2}{[\text{SOH}][\text{H}_3\text{AsO}_{3(aq)}]} \exp[F(\phi_o - 3\phi_\beta)/RT]$
$K_{\text{As}(s)}^{1\text{is}} (\text{int}) = \frac{[\text{SH}_2\text{AsO}_3]}{[\text{SOH}][\text{H}_3\text{AsO}_3]}$	$K_{\text{As}(s)}^{1\text{os}} (\text{int}) = \frac{[\text{SOH}^+_{2(s)} - \text{H}_2\text{AsO}_{3(s)}]}{[\text{SOH}][\text{H}_3\text{AsO}_3]} \exp[F(\phi_o - \phi_\beta)/RT]$
$K_{\text{As}(s)}^{2\text{is}} (\text{int}) = \frac{[\text{SHAAsO}_3][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{H}_3\text{AsO}_3]} \exp(-F\phi_o/RT)$	$K_{\text{As}(s)}^{2\text{os}} (\text{int}) = \frac{[\text{SOH}^+_{2(s)} - \text{H}_2\text{AsO}_{3(s)}][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{H}_3\text{AsO}_3]} \exp[F(\phi_o - 2\phi_\beta)/RT]$
$K_{\text{As}(s)}^{2\text{is}} (\text{int}) = \frac{[\text{SAAsO}_3][\text{H}^+]^2}{[\text{SOH}][\text{H}_3\text{AsO}_3]} \exp(-2F\phi_o/RT)$	

注: F——法拉第常数,  $\phi_o$ ——表面电势, R——摩尔气体常数 ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ); T——绝对温度 (K);  $\alpha$ ——吸附表面;  $\beta$ ——外球吸附面; OS——外球表面络合; SOH——无定形氧化铝表面; 方括号代表浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ );

计算过程包括两个模型, M NTEQA 2 是正演模型, 根据已知的平衡常数来计算 As 在无定形氧化铝表面的吸附量. PEST 为反演模型, 自动调整平衡常数, 直到找到能够使计算结果与实验结果最为吻合的平衡常数. 首先假设所求表面络合反应平衡常数的初始值, 利用 M NTEQA 2 计算 As 在无定形氧化铝表面的理论吸附百分比. 在反演模型 PEST 中将理论值与实验值相比较, 如果其差值能满足精度要求, 说明这组常数就是表面络合反应的平衡常数. 如果不能满足精度要求, 就利用马奎特算法自动调整初始值, 得出一组新的平衡常数. 将其代入 M NTEQA 2 计算吸附百分比, 然后再次与实验值比较. 这样反复循环计算, 直到得出与实验值最接近吸附百分比时的平衡常数.

## 3 计算结果和讨论

表 2 是在恒电容模型 (CCM)、双层模型 (DLM) 和三层模型 (TLM) 中所用到的参数及利用程序

M INTEQA2和 PEST 计算出来的表面络合反应平衡常数.

表 2 表面络合模型参数及反演结果

Table 2 Modeling parameters for the surface complexation model and the computed surface complexation constants

模型	CCM	DLM	TLM	模型		CCM		DLM		TLM	
				溶液浓度 /mol·L <sup>-1</sup>		0.8	0.01	0.8	0.01	0.8	0.01
吸附位密度 (吸附位·nm <sup>-2</sup> )	2.31	2.31	2.31								
电容 C=1.06		(a)	C <sub>1</sub> =1.2 C <sub>2</sub> =0.2								
lgK <sub>+</sub> <sup>int</sup>	7.38	6.89	5.2	lgK <sub>As<sup>1</sup>int<sup>1</sup></sub> (int)	As( )	5.21	5.50	6.57	6.57	2.78	2.74
				lgK <sub>As<sup>1</sup>int<sup>2</sup></sub> (int)	As( )	2.81	3.04	—(b)	—(b)	—(b)	—(b)
				lgK <sub>As<sup>2</sup>int<sup>1</sup></sub> (int)	As( )	2.18	2.19	2.32	2.57	—(b)	—(b)
				lgK <sub>As<sup>2</sup>int<sup>2</sup></sub> (int)	As( )	-6.43	-6.05	—(b)	—(b)	-4.24	-4.05
				lgK <sub>As<sup>3</sup>int<sup>1</sup></sub> (int)	As( )	-11.18	-11.11	-11.76	-9.80	—(b)	—(b)
				lgK <sub>As<sup>3</sup>int<sup>2</sup></sub> (int)	As( )	-15.36	-15.53	—(b)	—(b)	-10.88	-12.88
lgK <sub>Na+</sub> <sup>int</sup>	—(a)	—(a)	-4.45	lgK <sub>As<sup>1</sup>ext<sup>1</sup></sub> (int)	As( )	—(c)	—(c)	—(c)	—(c)	2.30	1.63
lgK <sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> <sup>int</sup>	—(a)	—(a)	6.77 <sup>[10]</sup>	lgK <sub>As<sup>2</sup>ext<sup>1</sup></sub> (int)	As( )	—(c)	—(c)	—(c)	—(c)	-2.07	-3.69

注: (a) 模型不需要的参数; (b) 由于吸附机制, 相应模型不能计算出的平衡常数; (c) 模型中不存在的平衡常数.

3.1 恒电容模型 (CCM)

图 1 是利用恒电容模型模拟 As(V)和 As(III)在无定形氧化铝表面的吸附量与实验值的比较. 结果表明, 对于 As(V)在离子浓度为 0.8mol·L<sup>-1</sup>的溶液中, 除了在 pH3至 pH4之间的模拟结果比实验值略大外, 其它 pH 值下都与实验值很吻合. 基本趋势也比较吻合 (图 1a). 而在离子浓度为 0.01mol·L<sup>-1</sup>的溶液中, 模拟值与实验值较吻合, 基本趋势也很吻合 (图 1b).

As(III)在无定形氧化铝表面的吸附百分比与实验值比较吻合, 特别是浓度较低时. 对于离子浓度为 0.8mol·L<sup>-1</sup>的溶液, pH 值小于 5时, 模拟值比实验值偏小, pH 值大于 6时, 要稍微偏大一点. 但是吸附量的变化趋势比较吻合 (图 1c). 而对于离子浓度为 0.01mol·L<sup>-1</sup>的溶液, 计算结果基本上与实验值一致 (图 1d).

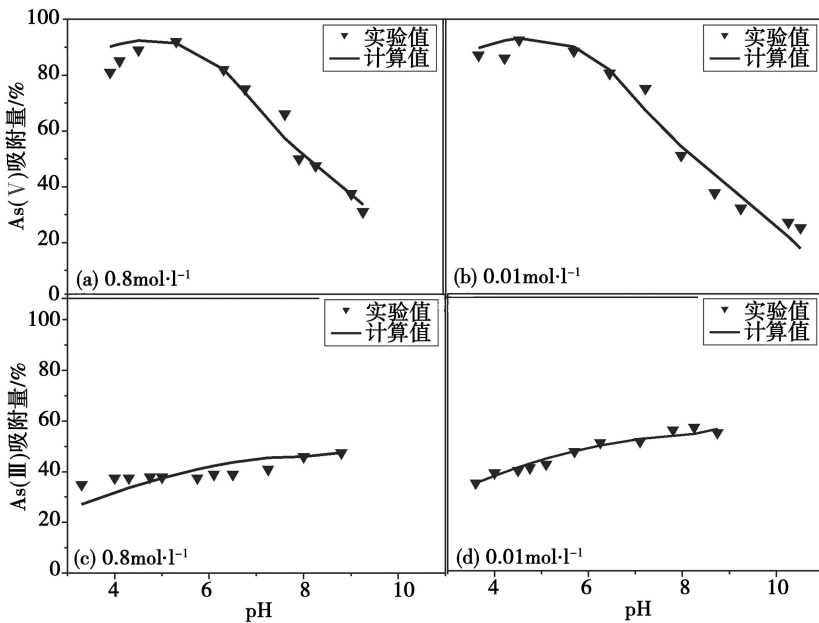


图 1 用 CCM 计算不同 pH 值和离子强度的溶液中, As 在无定形氧化铝表面的吸附量

Fig 1 Fit of the CCM to arsenic adsorption on amorphous Al oxide as a function of solution pH and ionic strength

恒电容模型的基本假设是只发生内球络合反应, As(V)的 X 光吸收光谱边缘结构分析结果表明<sup>[5]</sup>, As(V)在无定形氧化铝表面的吸附作用包括内球络合反应和外球络合反应. 所以根据恒电容模型的基本假设和 As(V)在无定形氧化铝表面的吸附机制可知, 恒电容模型不适合模拟 As(V)在氧化铝表面的吸附作用. 但是本文利用恒电容模型模拟 As(V)在无定形氧化铝表面的吸附百分比与实验

结果比较吻合. Sabine等的研究也碰到过这种情况<sup>[12]</sup>.

### 3.2 双层模型 (DIM)

图 2是用双层模型模拟  $As(V)$  在无定形氧化铝表面的吸附百分比与实验数据的比较. 所用实验数据与恒电容模型相同. 用双层模型模拟  $As(V)$  在无定形氧化铝表面的吸附量与实验数据较为吻合, 误差比用恒电容模型模拟时略大. 在离子浓度为  $0.8\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  时, 用双层模型模拟得到的吸附量最大值要比实验值滞后. 但总体上吸附量的变化趋势是一致的 (图 2a). 对于离子浓度为  $0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  的溶液, 除了 pH3 至 pH5 之间的模拟值与实验值相差较大外, 其它都与实验值很吻合 (图 2b).

用双层模型模拟  $As(V)$  在无定形氧化铝表面的吸附作用时, 误差比较大, 特别是对于离子浓度为  $0.8\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  的溶液. 主要是因为双层模型的基本假设与恒电容模型的相同, 与  $As(V)$  在无定形氧化铝表面的吸附机制不符, 所以利用双层模型模拟  $As(V)$  在无定形氧化铝表面的吸附作用时误差比较大.

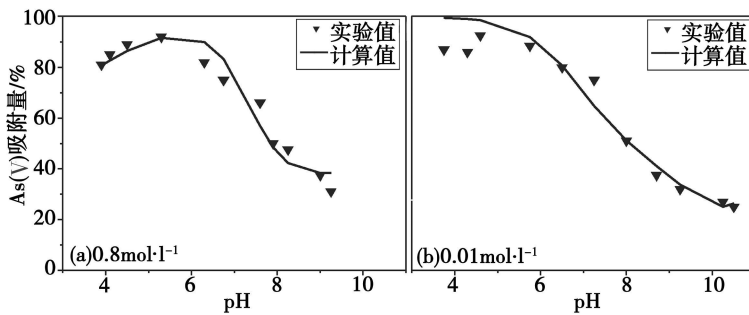


图 2 用 DIM 计算  $As(V)$  在无定形氧化铝表面的吸附百分比

Fig 2 Fit of the DIM to  $As(V)$  adsorption on amorphous Al oxide as a function of solution pH and ionic strength

### 3.3 三层模型 (TLM)

图 3是利用三层模型模拟  $As(V)$  在无定形氧化铝表面的吸附百分比与实验结果的比较. 由图 3可见, 利用此模型模拟  $As(V)$  在无定形氧化铝表面的吸附作用时与实验值非常吻合.

用三层模型模拟  $As(V)$  时误差比较大. 出现这种情况与  $As(V)$  在无定形氧化铝表面的吸附机制有关.  $As(V)$  的 X 光吸收光谱边缘结构分析结果表明<sup>[5]</sup>:  $As(V)$  在无定形氧化铝表面上不发生外球络合反应. 而三层模型的基本假设是表面络合反应包括内球络合反应和外球络合反应, 所以利用三层模型模拟  $As(V)$  在无定形氧化铝表面的吸附作用时的误差比较大.

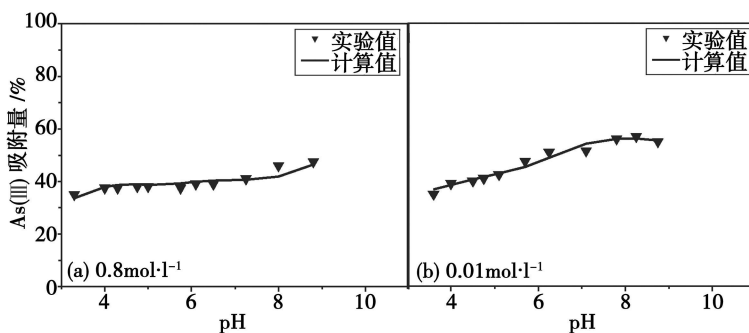


图 3 用 TLM 计算  $As(V)$  在无定形氧化铝表面的吸附百分比

Fig 3 Fit of the TLM to  $As(V)$  adsorption on amorphous Al oxide as a function of solution pH and ionic strength

为了验证计算结果是否正确, 利用计算出来的平衡常数模拟  $As(V)$  在无定形氧化铝表面上的物种分布, 并且与  $As(V)$  X 光吸收光谱边缘结构的分析结果进行了定性对比. 图 4是用计算出来的三层模型平衡常数来模拟不同离子浓度、不同 pH 值条件下, 表面络合物种的变化趋势.

$As(V)$  的扩展 X 射线吸收精细结构研究和 X 光吸收光谱边缘结构分析结果表明<sup>[5]</sup>, 在离子浓度

为  $0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , pH 值等于 5.5 时, 只发生内球络合作用. 在 pH 值等于 8.0 时, 内球络合作用和外球络合作用同时存在. 利用三层模型来定量计算  $\text{As}(\text{V})$  在氧化铝表面的络合物种, 大体上与上述研究结果一致.

从图 4 可以看出, 对离子浓度为  $0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  的情况下, 在 pH 值大于 5.5 时, 开始出现表面外球络合作用. 随着 pH 值的增大, 主要成分由原来的内球络合物  $\text{SH}_2\text{AsO}_3$  转变为外球络合物  $\text{SOH}_2^+-\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  和内球络合物  $\text{SAAsO}_3^{2-}$  的混合物.

对于离子浓度为  $0.8\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  的溶液,  $\text{As}(\text{V})$  的 X 光吸收光谱边缘结构研究结果表明, 在 pH 值等于 5.5 的情况下, 主要发生内球络合作用; 与  $0.8\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  中的模拟结果有一定的误差. 由图 4 可知, 在 pH 值小于 4.5 时, 表面络合物种中主要包括内球络合物  $\text{SH}_2\text{AsO}_3$  和少量的外球络合物  $\text{SOH}_2^+-\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ . 随着 pH 值的增加, 内球络合物逐渐减少, 外球络合物  $\text{SOH}_2^+-\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  逐渐增加.

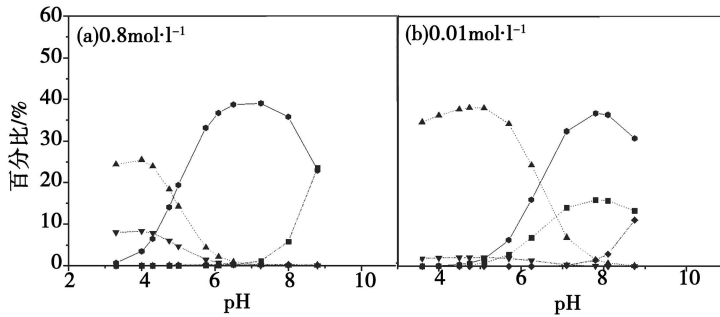


图 4  $\text{As}(\text{V})$  在无定形氧化铝表面的物种分布图

▲  $\text{SH}_2\text{AsO}_3$ , ▼  $\text{SOH}_2^+-\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ , ●  $\text{SOH}_2^+-\text{HAAsO}_3^{2-}$ , ◆  $\text{SHAsO}_3^-$ , ■  $\text{SAAsO}_3^{2-}$

Fig 4 The species of  $\text{As}(\text{V})$  adsorption on the amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$

对于  $\text{As}(\text{V})$  来说, 利用恒电容模型和双层模型来模拟在无定形氧化铝表面的表面络合作用, 恒电容模型与实验值的拟合度更好. 由于  $\text{As}(\text{V})$  在无定形氧化铝表面的吸附机制与三层模型的基本假设不符, 所以用三层模型不适合模拟  $\text{As}(\text{V})$  在无定形氧化铝表面的吸附作用. 对  $\text{As}(\text{V})$  在无定形氧化铝表面的吸附作用来说, 虽然恒电容模型的基本假设与其吸附机制不符, 但是模拟结果与实验值比较吻合. 到目前为止对这个问题还没有确切的解释<sup>[12]</sup>. 用三层模型模拟  $\text{As}(\text{V})$  在无定形氧化铝表面的吸附作用时, 与实验结果很吻合.

在中性到碱性环境下, 这三种模型的模拟结果与实验值及其变化趋势都比较吻合, 地下水大部分是中性到碱性环境. 所以将表面络合模型模拟  $\text{As}$  在氧化铝表面的吸附作用适用于实际情况. 比如溶液中只有  $\text{As}(\text{V})$  时, 可以选择双层模型来模拟. 因为在中性或碱性环境中, 双层模型与实验值得拟合度较高, 所需要的参数最少. 如果溶液中同时存在  $\text{As}(\text{V})$  和  $\text{As}(\text{III})$  或只有  $\text{As}(\text{V})$  时, 可以优先选择恒电容模型进行模拟. 恒电容模型与三层模型相比, 其优势在于涉及参数少, 主观因素小.

综上所述, 通过比较模拟结果和已有的测试结果, 利用 PEST 和 M NTEQA2 计算出的表面络合平衡常数是准确的. 同时, 利用表面络合模型能够很好的模拟  $\text{As}$  在无定形氧化铝表面的吸附或解吸附作用. 但是在不同情况下应该利用适当的表面络合模型. 比如模拟  $\text{As}(\text{V})$  在无定形氧化铝表面的吸附作用时, 可以用恒电容模型和双层模型来模拟. 应该优先选择双层模型, 因为双层模型所需参数少, 模式比较简单. 模拟  $\text{As}(\text{V})$  在无定形氧化铝表面的吸附作用时, 可以利用恒电容模型和三层模型来模拟. 优先选择恒电容模型, 特别是在离子浓度较低时.

#### 参 考 文 献

- [1] 陈静, 氧化铁矿物作为环境材料在土壤和水体中的应用. 贵州地质, 2001, 18 (3): 205—209
- [2] 吴宏海, 吴大清, 微量元素与矿物表面反应研究进展. 矿物岩石地球化学通报, 1998, 17 (3): 191—196
- [3] 魏俊峰, 吴大清, 矿物-水界面的表面离子化络合反应模式. 地球科学进展, 2000, 15 (1): 90—96
- [4] Yuji Arai, Evert J E Linga, Donald L Sparks. X-ray Absorption Spectroscopic Investigation of Arsenite and Arsenate Adsorption at the A-

- Aluminum Oxide-Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **235**: 80–88
- [ 5 ] Davis JA, Kent DB. Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry. In: Hochella M F, White A F (Eds.), *Mineral-Water Interface Geochemistry*. Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy 23, 1990: 177–260
- [ 6 ] Gollberg S. Chemical Modeling of Arsenate Adsorption on Aluminum and Iron Oxide Minerals. *Soil Sci Soc Am. J.*, 1986, **50**: 1154–1157
- [ 7 ] Gollberg S, G Sposito. A Chemical Model of Phosphate Adsorption by Soils. I. Reference Oxide Minerals. *Soil Sci Soc Am. J.*, 1984, **48**: 772–778
- [ 8 ] 褚泰伟, 杜金洲, 陶祖贻. 氧化铝/水表面络合模型的参数. 离子交换与吸附, 1995, **11** (6): 492–497
- [ 9 ] Sprycha R. Surface Charge and Adsorption of Background Electrolyte Ions at Anatase/electrolyte Interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 1984, **102**: 173–185
- [ 10 ] Sprycha R. Electrical Double Layer at Alumina/electrolyte Interface. . Surface Charge and Zeta Potential. *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, **127**: 1–11
- [ 11 ] Sprycha R. Electrical Double Layer at Alumina/electrolyte Interface. . Adsorption of Supporting Electrolyte Ions. *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, **127**: 12–25
- [ 12 ] Sabine Goldberg, Clifft Johnston. Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **234**: 204–216
- [ 13 ] <http://www.epa.gov/ceam/publ/tools/pest/PESTMAN.PDF>
- [ 14 ] Jerry D Allison, David S Brown, Kevin J Novotny, M NTEQA2/PRODEFA2. A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems. Version 3.0 Users Manual. 1991. U. S. Environmental Protection Agency.

## COMPUTATION OF SURFACE COMPLEXATION CONSTANTS FOR ARSENIC ADSORPTION ON AMORPHOUS ALUMINUM OXIDES

WANG Bing-yan      ZHOU Hui-qun

(Department of Earth Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

### ABSTRACT

In this paper, we report calculated intrinsic equilibrium constants for several surface complexation reactions, which are computed by using three frequently used surface complexation models and experimental data from Arsenic adsorption on amorphous aluminum oxides at different solution ionic strength and pH. Using the computed intrinsic equilibrium constants, we, in turn, simulated the amount of adsorption of surface complexation species on the relevant solid surface. The results of simulation are consistent in comparison with that of As(III) XANES analysis, which shows the credibility of our calculation. The non-linear least square program, PEST, and the geochemical equilibrium speciation model M NTEQA2 are used to simulate the arsenic adsorption on AlOxides.

**Keywords** arsenic; aluminum oxide; surface complexation; equilibrium constants; computer simulation