



Doctoral Thesis

## Ueber die Adsorption von Metallionen an Oberflächen aquatischer Partikel

**Author(s):**

Müller, Beat

**Publication Date:**

1989

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000541284> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 8988

# Über die Adsorption von Metallionen an Oberflächen aquatischer Partikel

Abhandlung  
zur Erlangung des Titels eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
Zürich

vorgelegt von  
BEAT MÜLLER  
dipl. chem. ETH  
geboren am 26. Dezember 1956  
von Oberrohrdorf (AG)

angenommen auf Antrag von  
PD Dr. Laura Sigg, Referentin  
Prof. Dr. Werner Stumm, Korreferent

Zürich 1989

L. Sigg

## Zusammenfassung

Zur Beurteilung des Schicksals und der Toxizität von Schwermetallen in einem Gewässer ist es notwendig, ihre Speziesierung zu kennen; dazu gehört besonders auch ihre Verteilung zwischen Wasserphase und Partikeloberflächen. In dieser Arbeit wurden die Eigenschaften einer Metalloxydoberfläche und den Oberflächen von aus Flusswasser zentrifugierten Partikeln in Bezug auf die Adsorption von zweiwertigen Metallionen (Blei und Zink) anhand von Titrationsexperimenten bei konstantem pH untersucht und durch Bindungskonstanten und Adsorptionskapazitäten charakterisiert. Die Lösungsbedingungen wurden jenen von natürlichen Gewässern angenähert, dh.  $10^{-2} \text{M KNO}_3$ ,  $10^{-3} \text{M HCO}_3^-$ , pH 8,  $5 \cdot 10^{-8} \text{M Pb}$  resp.  $1.5 \cdot 10^{-7} \text{M Zn}$ . Diese Lösungen wurden mit Inkrementen von Partikelsuspensionen titriert und das nicht adsorbierte Metall inversvoltammetrisch (DPASV) direkt in Suspension kontinuierlich gemessen.

Verschiedene Linearisierungsmethoden der Titrationskurven wurden bei Vorversuchen mit Pb und Goethit angewendet. Die Experimente ergaben, in Kombination mit Säure-Base-Titrationsen von Goethitsuspensionen in Gegenwart von Pb, die Bildung von monodentaten (bei hoher Oberflächenbedeckung) und bidentaten (bei niedriger Adsorptionsdichte) Oberflächenkomplexe mit den Konstanten  $\log K_1^s = -0.52$  und  $\log \beta_2^s = -6.27 \text{ kg/l}$ .

Zwölf Proben von aus Flusswasser zentrifugierten Schwebstoffen wurden mit der Adsorption von Pb und Zn charakterisiert. Das Adsorptionsvermögen der Schwebstoffe steht im Zusammenhang mit ihrer Zusammensetzung, speziell dem Anteil an partikulärem organischem Kohlenstoff und mit Eisen- und Manganoxiden. Die mittleren, konditionellen Bindungskonstanten für Pb und Zn blieben in engen Grenzen konstant und zeigten keine Abhängigkeit von der Herkunft und Zusammensetzung der Partikel; sie sind für pH 8:  $\log^{\text{cond}} K_{\text{Pb}} = 9.44 \pm 0.18$  und  $\log^{\text{cond}} K_{\text{Zn}} = 8.17 \pm 0.20$ . Mit diesen Konstanten und den entsprechenden Felddaten konnte die Verteilung des Metalls zwischen Partikel und Wasserphase nachberechnet und mit den im Feld gemessenen Verteilungskoeffizienten verglichen werden. Die gute Übereinstimmung ist zugleich ein Kriterium für die Relevanz der Adsorptionsexperimente in Bezug auf die Situation in natürlichen Gewässern.

## ***Abstract***

Knowledge of the speciation of trace metals is necessary to judge their fate in natural waters. Information of the distribution between particulate and dissolved phase is relatively easily accessible in field measurements. The adsorption properties of zinc and lead on an oxide surface (goethite) and suspended particles from river Glatt (centrifugated and freeze dried) were investigated by applying titration experiments at constant pH to gain conditional binding constants and adsorption capacities. Solution conditions comparable to natural waters were chosen, i.e.  $10^{-2}$ M  $\text{KNO}_3$ ,  $10^{-3}$ M  $\text{HCO}_3^-$ , pH 8,  $5 \cdot 10^{-8}$ M Pb resp.  $1.5 \cdot 10^{-7}$ M Zn. These solutions were titrated with increments of particle suspensions and the free, non adsorbed, metal measured directly in suspension using inverse voltammetric techniques (DPASV).

Various methods were used to linearize the titration curves and to interpret the experiments with lead and goethite. The formation of monodentate lead surface complexes at high surface coverage and bidentate complexes at low surface coverage were revealed by the combination of acid-base titrations of goethite and Pb adsorption experiments at constant pH. The binding constants were  $\log K_1^s = -0.52$  and  $\log \beta_2^s = -6.27$  kg/l.

Twelve freeze-dried samples of particulate matter from the River Glatt, obtained by continuous centrifugation, were characterized for their binding constants and adsorption capacities of Pb and Zn. The extent of adsorption of these metals is connected with the composition of the particles, especially with the proportion of particulate organic carbon, iron- and manganese oxides. The conditional average surface binding constants of Pb and Zn were constant in a narrow range and seemed not to depend on the origin and composition of the particles. The mean values from the twelve samples for pH 8 were:  $\log^{\text{cond}}K_{\text{Pb}} = 9.44 \pm 0.18$  and  $\log^{\text{cond}}K_{\text{Zn}} = 8.17 \pm 0.20$ . Using these constants and the field data from these particular sampling dates, it was possible to recalculate the distribution of the metals with a computer speciation program and to compare it with the field measurements. The good agreement of the calculated distribution with the field measurements illustrates the relevance of the adsorption experiments.