

文章编号: 1000-6524(2003)02-0173-04

高岭石和硅/铝-氧化物对腐殖酸的吸附实验研究

吴宏海, 张秋云, 方建章, 曾丽璇

(华南师范大学 环境科学研究所, 广东 广州 510631)

摘要: 矿物结合的腐殖质可改变矿物的表面性质, 矿物对腐殖酸的吸附强度与矿物的吸附位性质、密度、荷电性及比表面积有关。若按比表面积计算, 矿物对腐殖酸的吸附强度顺序为氢氧化铝 > 高岭石 > 石英; 按单位质量计算, 吸附强度顺序为高岭石 > 氢氧化铝 > 石英。研究表明, 矿物表面活性受水溶液 pH 值的调控, 且当 pH 值在 4~7 时, 上述 3 种矿物对腐殖酸的吸附机理为: 石英主要表现为氢键作用; 氢氧化铝主要表现为配体交换表面配位作用; 高岭石表现为多种形式并存, 包括氢键、配体交换表面配位和疏水性作用以及金属离子桥键作用。

关键词: 高岭石; 硅/铝-氧化物; 腐殖酸; 吸附实验

中图分类号: P57; O647.32

文献标识码: A

An experimental study of the humic acid sorption on kaolinite and Si/Al oxide minerals

WU Hong_hai, ZHANG Qiu_yun, FANG Jian_zhang and ZENG Li_xuan

(Institute of Environmental Science, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

Abstract: Mineral bound humic substances can modify the surfaces of minerals. The intensity of humic acid sorption on kaolinite, gibbsite and quartz is related to the nature and number of adsorption site of the minerals, the electricity and the specific surface. Calculated by the specific surface, the capability of minerals for humic acid sorption follows the sequence gibbsite > kaolinite > quartz; calculated by per unit mass of minerals, the sequence is kaolinite > gibbsite > quartz. It is thus considered that the mechanism of humic acid sorption on the minerals is affected significantly by pH value of the solution. Under the condition that pH values of the solution range from 4 to 7, the model for humic acid sorption on minerals can be described as follows: the hydrogen bonding is the main sorption form of quartz; the ligand exchange surface complexing is the main sorption form of gibbsite; and kaolinite is characterized by the existence of multiple sorption forms such as the hydrogen bonding, the ligand exchange surface complexing, the hydrophobic interaction and the cation bridging.

Key words: kaolinite; Si/Al oxides; humic acid; sorption experiment

在表生环境中, 腐殖酸的迁移转化作用受矿物颗粒表面的吸附影响很大 (Meier *et al.*, 1999), 除了大分子胡敏素因不溶于水而以残渣态存在之外, 主要类型的胡敏酸和富里酸均可溶于水, 又由于腐殖酸可与水体矿物颗粒发生界面作用, 进而影响到重金属离子、毒性有机物的迁移与归宿 (吴宏海等, 2001)。界面基团反应是矿物与腐殖酸之间的主要作用机理。高岭石在表生环境中分布很广, 故在稳定与调节环境质量方面扮演着重要的角色。另外还考虑到高岭石的结构单元由 SiO_4 和 $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ 结构片层构成, 所以同时对石英 (二氧化硅) 和氢氧化铝的表面吸附特性进行了研究。在对高岭石

的表面荷电性的描述中, 表面配位模式只考虑可变电荷, 而忽略恒电荷。表面配位模式 (SCM) 现有两种流行的假设 (Hiemstra *et al.*, 1996): 1_pK 模型 (如 AlOH 表面位, 化合形态有 $\text{>AlOH}_2^{+0.5}$ 、 $\text{>AlOH}^{-0.5}$) 和 2_pK 模型 (如表面位 >SiOH , 化合形态有 >SiOH_2^+ 、 >SiO^-)。矿物表面零净质子电荷点对应的 pH 值称为 pH_{PZNPC} , 高岭石的 pH_{PZNPC} 在 5.0 附近 (Sverjensky *et al.*, 1996), 但其端面的 pH_{PZNPC} 在 6.5~7.0 之间 (Elfarissi *et al.*, 2000); 石英的 pH_{PZNPC} 约为 2.5~3.0 (Sverjensky *et al.*, 1996); 氢氧化铝的 pH_{PZNPC} 在 8.0~8.7 之间 (Weerasooriya *et al.*, 2001)。本文采用 1_pK 模型描

收稿日期: 2002-05-13; 修订日期: 2002-10-23

作者简介: 吴宏海 (1965), 男, 博士, 矿物学专业, 研究方向为环境水质学与水处理技术。

述氢氧化铝; 2_pK 模型描述石英; 高岭石因表面含有硅、铝两种表面位, 故兼有之, 同时还考虑基面的静电吸附位的作用如离子交换作用以及基面的疏水性作用。研究表明, 高岭石基面荷负电性的硅氧烷弱酸性基团应是离子交换吸附位 (Angove *et al.*, 1997)。

1 实验过程

1.1 腐殖酸溶液的配制与测定

配制腐殖酸溶液: 采用生化试剂的腐殖酸, 先用氢氧化钠溶解, 后用微孔滤膜(0.45 μm) 过滤, 滤液过滤 3 次之后加盐酸将 pH 值调至 < 1.5, 此时胡敏酸沉淀析出, 经离心去除上清液, 用蒸馏水清洗一次, 然后用氢氧化钠溶解, 将 pH 值调至 8 左右, 后用微孔滤膜(0.45 μm) 过滤, 便可获得红棕色的胡敏酸钠溶液。重复 3 次之后密封保存备用。

由于腐殖酸成分复杂, 一般都是由多种分子量级的组分构成, 所以用分子的浓度不能准确表征腐殖酸溶液的浓度, 用含碳量可以较准确地表征腐殖酸溶液的浓度, 单位有: mg/L 或 mg/kg 等。腐殖酸溶液的含碳量可采用 TOC 仪器或采用紫外-可见分光光度计测定。本文采用国家专业标准——容量法(何立千, 1999) 测定腐殖酸母液的浓度, 实验测定结果 C_{CHA} 约为 0.347g/L; 然后, 再采用紫外分光光度法测定腐殖酸浓度对吸光值的标准工作曲线在矿物对腐殖酸的吸附实验中, 通过测定溶液吸光值可方便地求得腐殖酸的浓度。测定条件: 测定波长采用 400 nm, 避免在 274 nm 时 NO_3^- 对测定结果的影响。同时做平行空白实验, 以消除器壁吸附引起的误差。腐殖酸(胡敏酸)的含碳浓度对吸光值的标准工作曲线的拟合方程为:

$$X = (Y + 0.002) / 0.014$$

式中, X 表示含碳浓度, Y 表示吸光值。

1.2 矿物对腐殖酸的吸附实验

高岭石采自广西, 经精选后盐酸酸洗再用蒸馏水漂洗, 洗至清液, 用 $AgNO_3$ 检验无 $AgCl$ 沉淀为止, 过滤后经 105℃ 烘干备用。二氧化硅、氢氧化铝均为从商店购买的分析纯试剂, 前者为石英砂磨细精制而成, 后者呈晶质结构。用 ASP-2400 自动表面分析仪(N_2 -BET 法) 测定, 高岭石、石英、氢氧化铝的比表面积分别为 19.7 m^2/g 、1.2 m^2/g 、1.7 m^2/g 。其中, 高岭石的平均粒径为 1.26 μm。实验条件: 温度 30℃, 空气气氛, 但静置时离心管加上盖, 初始溶液 pH 值由 pHS-25 型自动电位滴定计测定; 离子强度 (I) = 0.05 mol/L; 重金属离子的初始浓度不变, 只是改变吸附剂与溶液 pH 值。吸附实验是在 100 mL 的聚乙烯塑料离心管中进行的。先称取一定量(0.5 g 左右)的吸附剂置于离心管中, 然后加入 25 mL 不同 pH 值(3~9)的 0.1 mol/L $NaNO_3$ 电解质溶液和 25 mL 胡敏酸溶液使反应液共 50 mL, 浓度约 15 mg/L, 搅拌, 静置。平衡 15 小时后, 用高速离心机 4 000 rpm 分离固液, 用移液管吸取上层清液(反应平衡液)用紫外分光光度计分析浓度

(含碳量), 同时还测定吸附工作液的初始浓度。平行吸附实验条件为: 温度 30℃, 空气气氛, 但静置时离心管加上盖, 初始溶液 pH 值由 pHS-25 型自动电位滴定计测定; 离子强度为 0.05 mol/L; 胡敏酸初始浓度不变, 只是改变吸附剂与溶液 pH 值。吸着量由吸附液初始浓度与平衡浓度的差值和反应液体积计算求得, 并做了空白校正。吸附(着)百分率为溶液中腐殖酸被吸附的去除率。

2 结果与讨论

表 1 列出溶液 pH 值变化时矿物对胡敏酸的吸附结果, 并用图 1 表示。从图 1 可看出, 高岭石对胡敏酸吸着百分率较之氢氧化铝和石英高得多。相对而言, 石英对胡敏酸的吸附能力最差, 当 pH 在 7 附近时几乎不发生吸附, 高岭石仍保持约 60% 的吸着百分率。氢氧化铝本应该有较高的吸着百分率, 但由于比表面积较小, 实际上也不是很高, 比高岭石的吸着百分率小一个数量级。按单位质量计算, 矿物对腐殖质的吸着百分率大小为: 高岭石 > 氢氧化铝 > 石英。

讨论矿物对腐殖质的吸附作用涉及到腐殖酸的溶解性问题。当 pH > 5 时胡敏酸是溶于水的, 与文献报道一致 (El-farissi *et al.*, 2000), 所以当 pH > 5 时胡敏酸的去除与表面吸附有关; pH < 5 时胡敏酸聚沉作用逐渐增强, pH 值降低时胡敏酸可出现凝聚, 表面吸附逐渐减弱, pH 至 1.5 时胡敏酸凝聚沉淀析出, 所以 pH < 5 时胡敏酸的去除与吸附聚沉作用密切相关。

腐殖酸因含有亲水性基团 COOH 和 OH 而与矿物类似, 表现出很高的表面反应活性。从图 1 可看出, pH 约 4 时高岭石对胡敏酸的吸着百分率接近 100%, 另一实验结果(未列出)表明, pH 约 3.5 时石英对胡敏酸的吸着百分率为 16%。这说明矿物特别是高岭石对胡敏酸的吸附作用可促进胡敏

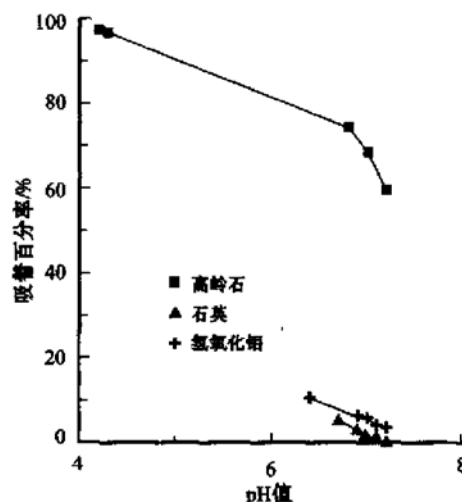


图 1 矿物对腐殖酸的吸着百分率与 pH 值的变化关系
Fig. 1 Percentage of humic acid sorbed on minerals relative to pH values

表 1 矿物对胡敏酸(HA)的吸附实验结果

Table 1 Experimental results of humic acid sorbed on minerals

矿物	序号	矿物质量(g)	pH	吸光值	HA 溶液浓度(mg/L)	HA 吸着值(g/g)	HA 吸着百分率(%)
高岭石	1	0.509	4.0	0.002	空白	nd	nd
	2	0.511	4.2	0.007	0.50	1.363	97.5
	3	0.503	4.3	0.008	0.57	1.378	97.0
	4	0.509	6.8	0.053	3.79	1.045	74.5
	5	0.503	7.0	0.065	4.64	0.973	68.5
	6	0.510	7.2	0.083	5.92	0.834	59.5
石英	1	0.507	6.5	0.000	空白	nd	nd
	2	0.509	6.7	0.189	13.64	0.078	5.5
	3	0.507	6.9	0.194	14.00	0.042	3.0
	4	0.501	7.0	0.197	14.21	0.022	1.5
	5	0.502	7.1	0.198	14.29	0.014	1.0
	6	0.509	7.2	0.200	14.43	0.000	0.0
氢氧化铝	1	0.501	6.5	0.000	空白	nd	nd
	2	0.505	6.4	0.179	12.93	0.149	10.5
	3	0.493	6.9	0.188	13.57	0.087	6.0
	4	0.498	7.0	0.189	13.64	0.079	5.5
	5	0.501	7.1	0.192	13.86	0.057	4.0
	6	0.499	7.2	0.193	13.93	0.050	3.5

nd—未检出。

酸胶体微粒凝聚沉淀。由于高岭石的比表面积较之氢氧化铝和石英高得多,因而 pH 低于 5 时高岭石对胡敏酸的吸附聚沉作用较显著。图 2 显示的吸附等温曲线出现了一段假平台,被归因于端面正电性 $\text{AlOH}_2^{+0.5}$ 的吸附已达饱和。腐殖酸浓度进一步升高,吸着量再次增大,被归因为腐殖酸分子间的凝聚作用。这说明通过吸附作用可提高腐殖酸在矿物表面的聚集浓度,进而促进腐殖酸的凝聚沉淀。

当 pH 在 5 附近时,高岭石的表面近似为电中性,不过,端面基团仍荷正电性,除部分胡敏酸阴离子配体与 $\text{AlOH}_2^{+0.5}$ 表面位以配体交换配位强键结合之外,另还以 $\text{SiOH}-\text{L}$ 氢键和 $\text{AlOH}-\text{M}-\text{L}$ 桥键形式结合,此时静电排斥很弱,使得吸附作用较显著。

当 pH 高于 5 时,腐殖质的凝聚作用减弱,表面配位的吸附作用逐渐起主导作用,因而矿物在与腐殖酸反应时表面位或基团的化合态形式起重要作用。当 pH 升高至 > 7 时,由于腐殖酸的离解加强,高岭石又具负电荷性,那么静电排斥将减弱高岭石对腐殖酸的吸附作用,使腐殖酸在环境中的迁移活性提高。至于 pH 较高 (> 7) 的条件下,高岭石仍保持较高的吸附百分率的原因,可认为是高岭石与胡敏酸之间的界面作用除了上述的配体交换配位作用之外还有较强的疏水性作用,或是金属离子 (Na^+ 离子等) 的桥键作用。氢氧化铝的 pH_{PZNPC} 较高,尽管其比表面积小,仍有较高的吸附百分率。若按单位面积计算,氢氧化铝对胡敏酸的吸附百分率略高于高岭石。在土壤环境中,也正是氢氧化铝通常以巨大比表面积的微细胶粒形式存在而对土壤中腐殖酸的吸附沉积起着重要作用。由于石英的 pH_{PZNPC} (2.5~ 3.0) 较低,比表面积又

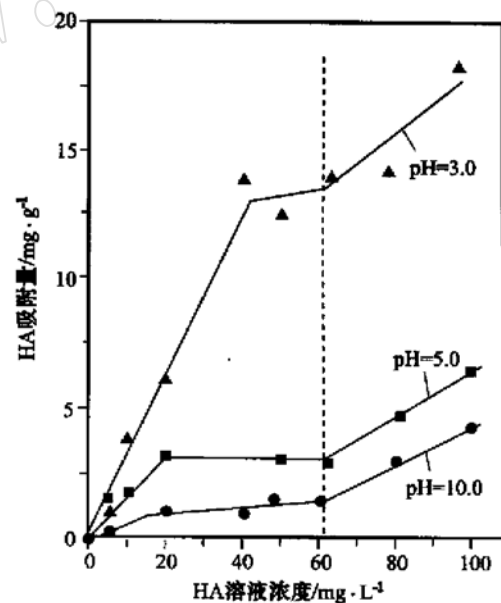


图 2 高岭石对腐殖酸的吸附量与 pH 值的变化关系
(引自 Elfarissi *et al.*, 2000)

Fig. 2 Relationship between the amount of humic acids adsorbed on bare kaolinite and the pH values (after Elfarissi *et al.*, 2000)

很小,故当 $\text{pH} > 7$ 时阴离子与荷负电性的表面位静电排斥较强,而疏水性和金属离子桥键作用又很弱,使石英对胡敏酸的吸附百分率趋于零。

因此,从界面吸附作用机理上讲,当 pH 在 4~7 范围时,石英对胡敏酸的吸附以氢键方式联结为主,受静电排斥作用影响,界面作用较弱,吸附百分率很小;氢氧化铝因荷正电性而对胡敏酸的吸附较强,即以配体交换配位强键作用为主;高岭石表面则比较复杂,既有负恒电荷又有可变电荷,它的 >AlOH 也比氢氧化铝的更显酸性,且随 pH 值的升高,可变的负表面电荷逐渐增加,所以 pH 4~7 时高岭石对胡敏酸的吸附作用主要有荷正电性 $\text{>AlOH}_2^{+0.5}$ 表面位的配位吸附和 >SiOH 羟基位的氢键作用,荷负恒电荷的基面和荷正电荷的 $\text{>AlOH}^{-0.5}$ 均不利于腐殖酸的吸附,但本实验中因使用了 NaNO_3 电解质,故可能有微弱的金属离子桥键作用加强了高岭石对腐殖酸的吸附。由于腐殖质本身的分子间会发生凝聚,矿物表面吸附可促进腐殖质在环境中聚沉作用而具有重要的环境意义。

3 结 论

当 $\text{pH} < 5$ 时由于胡敏酸发生凝聚作用,矿物对胡敏酸的表观吸着量较高;当 $\text{pH} > 5$ 时因胡敏酸的解离随 pH 值升高而增强,矿物对胡敏酸的吸附则逐渐减弱。矿物对胡敏酸的吸附能力,按单位质量计算:高岭石 $>$ 氢氧化铝 $>$ 二氧化硅,若按比表面积计算:氢氧化铝 $>$ 高岭石 $>$ 二氧化硅。对比分析研究表明,矿物表面位及荷电性决定着矿物-腐殖酸间的界面作用机理;矿物对腐殖酸的吸附作用模式表现为多种作用机制并存,且当 pH 值在 4~7 范围时:高岭石的界面作用强,主要有氢键作用、配体交换表面配位吸附和疏水性作用以及可能的金属离子桥键作用;氢氧化铝的界面作用较强,主要有配体交换配位作用;石英的界面作用较弱,主要有氢键作用。

References

- Angove M J, Johnson B B and Wells J D. 1997. Adsorption of cadmium (II) on kaolinite [J]. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 126: 137~147.
- Elfarissi F, Pefferkorn E. 2000. Kaolinite/humic acid interaction in the presence of aluminium ion [J]. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 168: 1~2.
- He Liqian. 1999. *The Study and Application of Biotechnology for Humic Acids* [M]. Beijing: Press of Chemical Industry, 38~41 (in Chinese).
- Hiemstra T, Van Riemsdijk W H. 1996. A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model [J]. *J. Colloid. Interface Sci.*, 179: 488~508.
- Meier M K, Namjesnik-Dejanove, and Maurice P A, *et al.* 1999. Fractionation of aquatic natural organic matter upon sorption to goethite and kaolinite [J]. *Chemical geology*, 157: 275~284.
- Sverjensky D A, Sahai N. 1996. Theoretical prediction of single-site surface protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(20): 3773~3797.
- Weerasooriya R, Aluthpatabendi D and Tobschall H J. 2001. Charge distribution multi-site complexation (CD-MUSIC) modeling of Pb (II) adsorption on gibbsite [J]. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 189: 131~144.
- Wu Hong-hai, Hu Yong-you and Li Shu-ping. 2001. A review on interactions at the interface between organic acids and minerals [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 399~404 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 何立千. 1999. 生物技术黄腐酸的研究和应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 38~41.
- 吴宏海, 胡勇有, 黎淑平. 2001. 有机酸与矿物间的相互作用研究评述 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 399~404.