

胡敏酸对高岭石吸附铜离子的强化作用

吴宏海, 何广平, 曾丽璇, 张秋云, 高 嵩

(华南师范大学 化学系, 广东 广州 510631)

摘 要: 考察酸性条件特别是在近中性 pH 范围内胡敏酸对高岭石吸附铜离子的强化作用。研究表明, 胡敏酸的加入可以提高高岭石对铜离子的吸附率, 甚至在 pH 5~6 附近高岭石对铜离子的吸附率也从约 50% 提高到约 65%。当 pH < 4 时, 由于高岭石表面铝的高溶出或胡敏酸阴离子基团离解程度降低等因素, 使其表面对胡敏酸的吸附率有所降低, 但与高岭石样品相比, 胡敏酸-高岭石复合体对铜离子的吸附仍然有明显的增加。胡敏酸对高岭石吸附铜离子的强化机制是, 高岭石端面形成了 >Al-HA-Cu 三元配合物(B型), 与传统的诸如 pH、离子强度与离子初始浓度等介质条件影响不同。在 pH > 7 时高岭石端面及腐殖质基团去质子化增强, 因而静电排斥降低了高岭石对胡敏酸的吸附, 从而使得胡敏酸对铜离子在高岭石表面上的吸附作用有所减弱, 此时可能出现胡敏酸铜及氢氧化铜的沉淀, 铜离子的表观吸附率可能不会有明显变化。

关键词: 胡敏酸; 高岭石; 吸附; 强化作用

中图分类号: P578.964; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)02-0155-05

The role of humic acids in the enhancement of copper (II) adsorption on kaolinite

WU Hong_hai, HE Guang_ping, ZENG Li_xuan, ZHANG Qiu_yun and GAO Song

(Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

Abstract: The enhancement of copper (II) adsorption on kaolinite in the presence of humic acids under acidic conditions, in particular near the neutral pH range of pH 5~6, was investigated. In the experiment, the addition of humic acids increased the adsorption percentage of copper (II) on kaolinite, and even around pH 5~6 the adsorption percentage of copper (II) increased from ca. 50% to ca. 65% in the presence of humic acids. As the high Al/Si dissolution ratio of kaolinite and the low dissociation extent of negative ligand of humic acids at pH < 4 were not favorable for humic acid adsorption, a decrease in the adsorption percentage of humic acid on kaolinite surface was observed. However, in comparison with kaolinite, the adsorption percentage of copper on humic_kaolinite complexes increased obviously to some extent. The enhancement mechanism of copper adsorption on kaolinite surface was the formation of ternary complexes of >Al-HA-Cu (B_type) at the edge of kaolinite, unlike the effects of the traditionally_considered factors such as pH, electrolyte concentration and initial ion concentration. As simultaneous deprotonation of the groups of both the humic acid and the kaolinite edge at pH > 7 was intensified, and electrostatic repulsion among the groups reduced the adsorption percentage of humic acid on kaolinite, a decrease in copper (II) adsorption on kaolinite occurred in the presence of humic acids. Nevertheless, at pH > 7 the precipitation of humic_copper (II) complexes and Cu(OH)_2 probably took place, and the apparent sorption percentage of copper (II) on kaolinite only changed insignificantly.

收稿日期: 2004-08-13; 修订日期: 2004-11-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40373042); 广东省自然科学基金资助项目(031504)

作者简介: 吴宏海(1965-), 男, 博士, 副教授, 矿物学专业, 主要从事环境地球化学与环境化学研究。

Key words: humic acid; kaolinite; adsorption; enhancement

土壤和沉积物中的矿物,特别是粘土矿物与水合氧化物对重金属离子的吸附作用,不仅影响微量元素在环境中的迁移转化与归宿,更重要的是会影响重金属元素在生物体中的吸收与毒害作用,即生物有效性。在环境中,矿物对污染物的吸附特性受有机质的影响,且反应机理复杂,有的起强化作用(白庆中等,2000; Arias *et al.*, 2002),有的则起弱化作用(余贵芬等,2002)。环境有机质特别是胶体态或溶解态的有机质,一般都会与矿物结合并形成有机-无机矿质复合体。有机质与矿物之间的相互作用不仅改变了有机质与矿物表面的反应活性,同时还形成了新的反应机制,调控着环境污染物质的迁移转换与归趋。

高岭石是由 SiO_4 和 $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ 结构片组成的 1:1 型层状铝硅酸盐。高岭石的表面电荷有 2 种类型:永久电荷(类质同像置换)和可变电荷(或条件电荷)。高岭石的 SiO_4 四面体中 $\text{Al}(\text{III})$ 对 $\text{Si}(\text{IV})$ 的替代,决定着矿物的阳离子交换容量(CEC),但其一般很小,在 0.01~0.1 meq/g 量级。高岭石的表面基团主要是端面上的铝醇基(>AlOH)、硅醇基(>SiOH)以及基面上的 $\text{>Al}_2\text{OH}$ 等(Huertas *et al.*, 1998)。

对于氧化物而言,溶液 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PNZPC}}$ (零净质子电荷点)时表面主要发生质子化反应,反之,溶液 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PNZPC}}$ 时,表面主要是去质子化反应(Davis *et al.*, 1990)。对于表面位种类较多的粘土矿物来说,由于表面质子化与去质子化反应较复杂,利用酸碱滴定所确定的零净质子电荷点,仍然不能直接确定具体表面位质子化与去质子化起始的 pH ,但通过拟合计算可以确定具体表面位的零净质子电荷点。表面酸碱滴定的研究表明(高嵩等,2005 待刊)^①,高岭石表面的 pH_{PNZPC} 为 5.2,与文献报道的结果(Ganor *et al.*, 2003) 很相近。拟合计算结果,高岭石端面 >AlOH 的 pH_{PNZPC} 约为 pH 6.8,在文献报道的 6.5~7 范围内。考虑到氧化硅 >SiOH 的 $\text{pK}_{\text{a1, Si}} = -2$ (万鹰昕等,2003),推断高岭石端面 >SiOH 的 $\text{pH}_{\text{PNZPC}} < 2.3$ 。所以在 pH 3~7 时,高岭石表面主要分布有 >AlOH_2^+ 、 >SiO^- 和 >SOH^0 等表面

位;由于端面 >AlOH_2^+ 表面位荷正电性,导致高岭石悬浊液发生边-面(edge-to-face)吸引凝聚沉淀。高岭石对重金属离子的吸附机理复杂,本文引入胡敏酸(HA)影响因素,目的是揭示环境中有机质-矿物复合体表面的吸附特性,以期能够较客观准确地预测环境中重金属离子的迁移转化与归宿以及生物有效性。

1 实验部分

1.1 吸附剂与铜离子溶液配制

高岭石样品采自广东茂名,经精选后用 HCl 酸洗再用蒸馏水漂洗,洗至清液用 AgNO_3 试验无白色 AgCl 沉淀反应,过滤物经 105°C 烘干备用。用表面分析仪(N_2 -BET 法)测定,高岭石的比表面积为 $13 \text{ m}^2/\text{g}$, CEC 约为 0.07 meq/g 。用分析纯试剂 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 与蒸馏水配制吸附工作液,先配制离子浓度为 500 mg/L 的母液,吸附工作液由母液在实验时被稀释到所需浓度。工作液中的支持电解质为 NaNO_3 。胡敏酸为经过纯化制备的生化制品。

1.2 吸附实验方法

吸附反应是在 100 mL 的聚乙烯塑料离心管中进行的。先称取一定量(0.5 g)的高岭石置于离心管中,然后加入 20 mL 的 0.1 mol/L NaNO_3 溶液和 20 mL 胡敏酸溶液,再加入 10 mL 铜离子溶液,使反应工作液体积为 50 mL , pH 约为 6,胡敏酸的 TOC 浓度约为 15 mg/L ,铜离子浓度为 5.8 mg/L ,高岭石浓度 10 g/L ,手摇混和,静置过夜。经 15 h 平衡后, 3500 rpm 高速离心分离固液,用移液管吸取上层清液 5 mL ,用原子吸收分光光度计(火焰法)分析其中铜离子含量,同时还测定工作液离子的初始浓度。平行实验做了矿物对铜离子的空白吸附。实验条件:室温 30°C 和空气气氛,静置时离心管加上盖子,溶液 pH 由 pHS_25 型自动电位滴定计测定;离子强度(I)约 0.05 mol/L 。胡敏酸测定方法参见文献(吴宏海等,2003)。考察 pH 影响时,先用 2 g/L 的高岭石制备复合体,再与浓度 $2\sim 5 \text{ mg/L}$ 的 Cu^{2+} 溶液反应。

^① 高嵩,何广平,吴宏海,等. 2005. 高岭石表面酸碱反应的电位滴定实验研究[J]. 岩石矿物学杂志(待刊).

2 结果与讨论

吸附率(E)为吸附反应液溶质浓度减少值与初始浓度之比值,表示为 $E(\%) = (\text{初始浓度} - \text{平衡浓度}) / \text{初始浓度} \times 100\%$,且计算时做了空白校正。

表 1 列出胡敏酸影响高岭石对铜离子的吸附实验结果。从表 1 可看出,在 pH 5~6 附近,高岭石对

铜离子的吸附作用较强,吸附率可达 50%;加入胡敏酸强化了高岭石对铜离子的吸附,E 提升到约 65%。在吸附铜离子的同时,高岭石对胡敏酸的吸附增加不明显。

表 2 列出 pH 影响高岭石-胡敏酸复合体对铜离子的吸附实验结果。从表 1、表 2 和图 1 可看出,在酸性 pH 条件下高岭石-胡敏酸复合体对铜离子的吸附较之高岭石强。

表 1 胡敏酸存在或不存在的条件下高岭石对 Cu^{2+} 的吸附实验结果($\text{TOC}_{\text{HA0}} = 13.8 \text{ mg/L}$)

Table 1 Results of adsorption of Cu^{2+} on kaolinite in the presence / or absence of humic acid

序号	吸附反应体系	pH	HA 吸附量 (mg/g)	HA 吸附率 E(%)	Cu^{2+} 吸附量 (mg/g)	Cu^{2+} 吸附率 E(%)
1	矿物+ Cu^{2+}	5.3	-	-	284	50
2	矿物+ Cu^{2+}	5.3	-	-	278	49
3	矿物+ HA	6.2	1 231	91	-	-
4	矿物+ HA+ Cu^{2+}	5.5	1 262	92	380	67
5	矿物+ HA+ Cu^{2+}	5.5	1 254	93	366	65
6	矿物+ HA+ Cu^{2+}	5.7	1 250	92	375	66

表 2 高岭石-胡敏酸复合体对 Cu^{2+} 的吸附与 pH 值的关系

Table 2 Results of adsorption of copper ion on humic kaolinite complexes in relation to pH values

$C_{\text{Cu, 初始}}$ (mg/L)	pH= 4		pH= 6		pH= 7	
	$C_{\text{Cu, 平衡}}$ (mg/L)	E(%)	$C_{\text{Cu, 平衡}}$ (mg/L)	E(%)	$C_{\text{Cu, 平衡}}$ (mg/L)	E(%)
2.38	2.36	7	0.80	62	1.2	50
3.90	2.80	27	1.6	59	1.8	55
4.70	3.00	36	1.8	62	-	-

注:先用高岭石吸附胡敏酸形成复合体,尔后离心去掉上清液,再加入 Cu^{2+} 溶液与复合体反应;高岭石浓度为 2 g/L。

高岭石对铜离子的吸附机理研究表明(吴宏海等, 2005a, 待刊)^①,高岭石对重金属离子的吸附机制随溶液 pH 由酸性至碱性变化而发生规律性演变,与氧化物矿物石英不同(图 1)。溶液 $\text{pH} < 6.5$ 时主要是离子交换(外圈层配位)吸附模式,在 $\text{pH} < 4$ 时,由于受到高岭石中铝离子高溶出的影响(Devidal *et al.*, 1997),高岭石吸附铜离子很弱($E < 10\%$),反而不如石英。在 pH 5~6 之间,高岭石表面荷负电性,但端面呈近中性或略显荷正电性,高岭石对铜离子的吸附曲线有一个吸附平台,即吸附率在此 pH 范围内变化平缓,说明吸附机制仍以底面的离子交换为主,表面配位(内圈层配位)吸附只占次要地位。只有当 $\text{pH} > 6.5$ 时,高岭石表面的去质子化开始增强, AlO^- 与 SiO^- 发生协同作用,铜离子的水解作

用也在增强,有利于表面配位的进行,此时离子交换和表面配位都起重要作用,即为双吸附模式。

高岭石对胡敏酸的吸附机理研究表明(吴宏海等, 2003),在 pH 5 附近高岭石对胡敏酸的吸附机制以配体配位交换为主,氢键或疏水性作用起一定的作用。本文另一实验显示,高岭石对胡敏酸的吸附在 pH 4.5 附近时有最大值(图 2),与万鹰昕等(2003)的报道一致。显然, pH 3~6 范围有利于胡敏酸在高岭石表面吸附而形成稳定的有机-矿物复合体。这是因为在此 pH 条件下,胡敏酸主要分布在端面区域,局部改变了高岭石的表面性质,与 pH 的作用类似,胡敏酸改变了高岭石端面的荷电性。当 $\text{pH} < 4$ 时,由于高岭石表面的酸溶解增强,铝的溶出加剧(吴宏海等, 2005b, 待刊)^②,表面形成富硅贫铝

① 吴宏海,刘佩红,张秋云,等. 2005a. 高岭石对重金属离子的吸附机理及其溶液 pH 条件[J]. 高校地质学报(待刊).

② 吴宏海,刘佩红,张秋云,等. 2005b. 高岭石-水溶液的界面反应特征[J]. 地球化学(待刊).

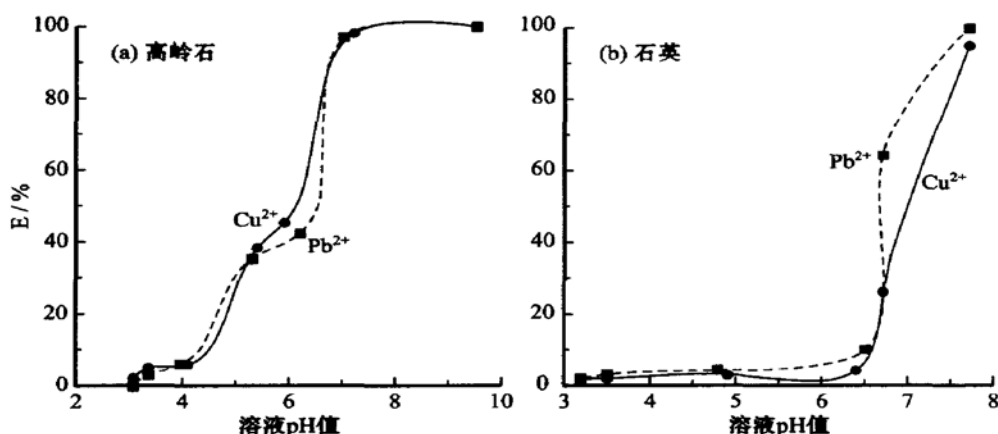


图1 高岭石和石英对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附率($E/\%$)与 pH 的关系

Fig. 1 The adsorption percentage ($E/\%$) of metal ions Cu^{2+} , Pb^{2+} on kaolinite and quartz in relation to pH

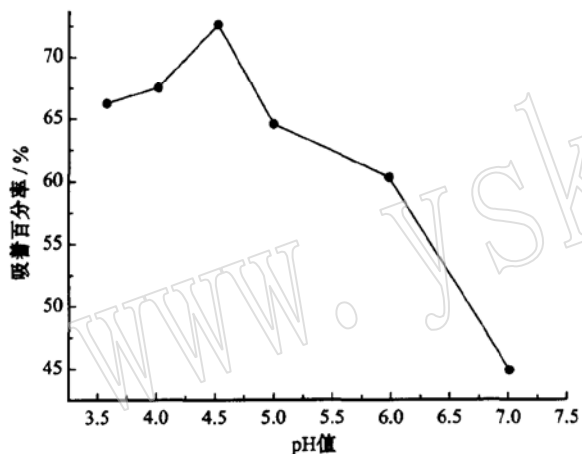


图2 不同 pH 条件下高岭石对胡敏酸的吸附曲线
($\text{TOC}_{\text{HA0}} = 17 \text{ mg/L}$)

Fig. 2 The adsorption curve of humic acid on kaolinite at varying pH values

层(底面)。据报道(Kretzschmar *et al.*, 1998), 铝溶出之后又可在端面重新沉积, 反而使高岭石端面的 Al/Si 值增高, 这对高岭石吸附胡敏酸有利; 胡敏酸羧基的离解程度降低以及溶液中铝的作用又会降低端面对胡敏酸的吸附。不过, 总的效应是高岭石对胡敏酸的吸附在低 pH 时有所降低。胡敏酸的吸附造成端面电性由正向负反转, 从而增大高岭石电位势的负值。当 pH 升高(> 7) 时胡敏酸在高岭石表面的吸附率明显减低, 具体吸附位置也发生变化, 吸附不再是在端面, 而演变为以基面氢键或疏水性作用为主(Elfarissi *et al.*, 2000)。

从表 1 可看出, 胡敏酸加入之后高岭石对铜离

子的吸附率有明显提高, 虽反应前后体系溶液 pH 从 5.3 升高至 5.5, 范围正好在高岭石中吸附边 pH 5~6 之间, 但高岭石吸附铜离子的吸附边是一个平台, 铜离子吸附率变化不大。Angove 等(1997)对高岭石吸附 Cd 离子的研究结果也表明, pH 5~7 范围的吸附边是一个平台, 不像氧化物的吸附边那样在狭窄的 pH 范围内吸附率变化很快。所以, 可推断胡敏酸加入后, 胡敏酸的吸附改变了高岭石的端面性质, 表面基团由荷正电性变为荷负电性, 从而使高岭石对铜离子的吸附率明显增加。也就是说, 高岭石因吸附了阴离子配体而增加了其对铜离子的吸附位。

胡敏酸在高岭石端面吸附后, 端面结合的羧基再与铜离子反应而强化了高岭石对铜离子的吸附。有机阴离子配体与羟基的作用类似, 但由于胡敏酸在较低 pH 条件下 ($\text{pH} \approx 3$) 就发生离解而形成阴离子配体, 所以, 在低 pH 条件下就可与矿物表面荷正电性的表面位结合。不过, 当 $\text{pH} > 7$ 时, 胡敏酸对高岭石吸附铜离子的强化作用有所减弱, 这与溶解态胡敏酸的离解羧基同高岭石中的表面位竞争吸附铜离子以及高岭石对胡敏酸的吸附率降低有关。

表面反应研究表明, 在 $\text{pH} < 6.5$ 的酸性条件下, 高岭石端面 >AlOH 的质子化不利于端面对铜离子的配位吸附, 吸附机理主要是发生在基面的离子交换, 铜离子通过静电作用而分布于高岭石表面双电层中的外圈配位吸附层, 起着反离子的角色。从高岭石对胡敏酸的吸附机理来看, 端面荷正电性的 >AlOH^{2+} 与胡敏酸的羧基发生配体交换, 可见端面 >AlOH 的质子化有利于对胡敏酸的吸附, 表面

结合态羧基与溶液中的铜离子配位结合, 形成三元配合物 >Al-HA-Cu (B 型) (Schindler, 1990)。而且, 在酸性条件下, pH 的变化并不影响高岭石对铜离子的吸附模式, 所以在 pH 5~6 附近, 表面配位仍不是高岭石对铜离子的主要吸附机制。显然, 铜离子吸附率升高而且是一个吸附平台的原因主要是, 高岭石表面铝溶解作用的减弱以及端面呈现近电中性而减弱对铜离子吸附的排斥效应。胡敏酸在高岭石端面的吸附增加了高岭石表面荷负电性的吸附位, 起到了对高岭石吸附铜离子的强化作用。余贵芬等(2002)研究发现, 在 pH 4~8 范围内的任意 pH 点, 镉在高岭石上吸附量因胡敏酸的加入而升高。当 pH > 7 时, 高岭石端面基团本身去质子化对铜离子的吸附作用逐渐加强, 且因静电排斥, 高岭石荷负电性的表面不利于对胡敏酸的吸附, 就会失去胡敏酸对高岭石吸附铜离子的强化作用。若在较高 pH 条件下出现铜离子表观吸附率升高的现象, 其原因是表面发生氢氧化铜或胡敏酸铜等沉淀所致。另外, 在碱性较强条件下发生碱溶作用时胡敏酸则会弱化铜离子在高岭石表面上的富集。

3 结 论

(1) 高岭石对重金属离子的吸附模式有别于氧化物(如 SiO_2), 在 pH 5~6 附近高岭石对铜离子吸附率升高而且处于一个吸附平台, 在 pH < 6.5 时主要表现为离子交换(静电吸附), 而在 pH > 6.5 时表现为离子交换和表面配位并存, 即双吸附模式。

(2) 高岭石对胡敏酸吸附的最佳 pH 范围是 4~6。当 pH < 4 时由于高岭石表面铝的溶出及胡敏酸离解程度的降低而不利于对胡敏酸的吸附, 因而对胡敏酸的吸附率有所降低。当 pH > 7 时, 由于静电排斥, 也降低了高岭石对胡敏酸的吸附率。

(3) 在酸性条件下, 胡敏酸可强化高岭石对铜离子的吸附作用, 胡敏酸-高岭石复合体对铜离子吸附率较之高岭石有明显升高, 甚至在 pH 5~6 附近的近中性范围强化作用仍然很明显。强化作用机理是高岭石端面形成了三元配合物 >Al-HA-Cu (B 型)。

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.

- Arias M, Barral M T and Mejuto. 2002. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids [J]. *Chemosphere*, 48: 1081~1088.
- Bai Qingzhong, Song Yanguang and Wang Hui. 2000. Effects of organic acids on heavy metal migration in clay [J]. *Environmental Science (China)*, 21(5): 64~67 (in Chinese with English abstract).
- Davis J A and Kent D B. 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry [A]. Hochella jr. M F and White A F. *Reviews in Mineralogy [C]*. 23: 177~260.
- Devidal J L, Schott J and Dandurand J L. 1997. An experimental study of kaolinite dissolution and precipitation kinetics as a function of chemical affinity and solution composition at 150 °C, 40 bars, and pH 2, 6, 8, 7, 8 [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 61: 5165~5186.
- Elfarissi F and Pefferkorn E. 2000. Kaolinite/humic acid interaction in the presence of aluminum ion [J]. *Colloids and Surface. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 168: 1~12.
- Ganor J, Cama J and Metz V. 2003. Surface protonation data of kaolinite reevaluation based on dissolution experiments [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 264: 67~75.
- Huertas F J, Chou L and Wollast R. 1998. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. Surface speciation [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62(3): 417~431.
- Kretzschmar R, Holthoff H and Sticher H. 1998. Influence of pH and humic acid on coagulation kinetics of kaolinite: a dynamic light scattering study [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 202: 95~103.
- Schindler P W. 1990. Co-adsorption of metal ions and organic ligands: Formation of ternary surface complexes [A]. Hochella jr. M F and White A F. *Reviews in Mineralogy [C]*. 23: 281~307.
- Wan Yingxin, Liu Congqiang, Liu Jianjun, et al. 2003. Experimental study on influence of solution chemistry on adsorption of humic acid on kaolin [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 22(2): 178~180 (in Chinese with English abstract).
- Wu Honghai, Zhang Qiuyun, Fang Jianzhang, et al. 2003. An experimental study of humic acid sorption on kaolinite and Si/Al-oxide minerals [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(2): 173~176 (in Chinese with English abstract).
- Yu Guifen, Jiang Xin, Wu Hongtao, et al. 2002. Adsorption of Cd and Pb on clays and the influence of humic acids [J]. *Environmental Science (China)*, 23(5): 109~112 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 白庆中, 宋燕光, 王 晖. 2000. 有机物对重金属在粘土中吸附行为的影响[J]. *环境科学*, 21(5): 64~67.
- 万鹰昕, 刘丛强, 刘建军, 等. 2003. 溶液化学对高岭土吸附腐殖酸影响的实验研究[J]. *农业环境科学学报*, 22(2): 178~180.
- 吴宏海, 张秋云, 方建章, 等. 2003. 高岭石和硅/铝-氧化物对腐殖酸的吸附实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(2): 173~176.
- 余贵芬, 蒋 新, 吴泓涛, 等. 2002. 镉铅在粘土上的吸附及受腐殖酸的影响. *环境科学*, 23(5): 109~112.