

天然水体中悬浮颗粒物电泳性质的研究

I. 离子强度及pH对悬浮颗粒物电泳淌度的影响*

王保栋** 张正斌 刘莲生 郑士淮

(青岛海洋大学海洋化学系)

摘 要

本文采用天然悬浮物中最常见的粘土(包括高岭石、伊利石、蒙脱石)和水合氧化物(包括 α -FeOOH、 γ -AlOOH)为模拟颗粒物,系统地研究了介质的离子强度,得到了比较完整的关系曲线。实验结果表明,不管颗粒物带何种电荷,当介质的离子强度介于 10^{-4} — 4×10^{-2} mol/l之间时,随着离子强度的增大,悬浮颗粒物电泳淌度的绝对值也随着增大,这基本上可用Zukoski等的Stern层动力学模型来解释。当介质离子强度大于 4×10^{-2} mol/l时,电泳淌度的绝对值反之随着离子强度的增大而减少,这可用双电层厚度变薄来解释。在电泳淌度与介质pH关系研究中,测得一种新型的M-pH曲线,这可解释对界面羟基的两性变化和离子强度效应“反常”之故。

天然水体中含有大量的悬浮物质,特别是在河流及河口中。据统计^[1],全世界每年由河流向海洋输送的悬浮物质大约有 1.83×10^{16} g,约合 8 km^3 。研究表明^[2],水体中大多数元素运移输送有80%以上都是通过悬浮的颗粒物来实现的;控制水体中微量元素含量的因素,除还原性水域外,溶液中的化学反应不是主要的,即这些微量元素在水体中的含量不受难溶性化合物的溶解度所控制,主要受固-液界面相互作用所控制^[3]。而水体中的微量污染物,也是最重要的污染物如重金属、农药、氮磷化合物等都大部分结合在悬浮颗粒物上。微量污染物在水体中的浓度及形态分布在很大程度上决定于其中悬浮颗粒物的界面化学行为。因此,关于固-液界面相互作用的研究日益受到人们的重视,而悬浮颗粒物一个最显著的特点是其表面带有电荷,而所带电荷的正负及多少极大地影响着悬浮颗粒物的聚沉速率及固-液界面相互作用,如溶解沉淀、吸附解吸、离子交换及络合螯合等过程。因此,开展悬浮颗粒物电泳性质的研究,对于研究元素地球运移规律、河口化学、环境水化学及海洋资源化学等都具有极其重要的意义。

本文于1988年10月7日收到,修改稿于1989年4月17日。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 现在国家海洋局第一海洋研究所工作,本文为其海洋物理化学硕士论文的一部分。

从河流经河口到海洋, 其间水体的离子强度和pH都有较大变化. 离子强度从约 10^{-3} mol/l(淡水)增大到0.7 mol/l(海水); pH从弱酸性(pH = 6.2, 淡水)增大到弱碱性(pH = 8.1, 海水). 水体性质的这一巨大变化必然对其中的悬浮颗粒物的电泳性质有一定的影响. 因此, 研究水体的离子强度及pH对悬浮颗粒物电泳滴度的影响, 对于研究其在河口区域的电泳行为, 以至于研究其在河口区域的物理及化学行为都具有十分重要的意义.

目前, 关于天然水体中离子强度及pH对悬浮颗粒物电泳性质影响的研究, 文献报道尚不多见. V. Pravdic (1970)^[4], Neihof and Leob (1972, 1974)^[5, 6], Hunter 等 (1979, 1980)^[7, 8], Loder and Liss (1985)^[9, 11]分别研究了盐度的变化对悬浮颗粒物电泳滴度的影响. 但盐度是一个很笼统的概念, 当盐度变化时, 除了离子强度发生变化之外, 溶液中各组分的浓度也发生变化, 因而势必影响它在颗粒物上的吸附平衡. 因此, 用盐度作为变量来研究它对悬浮颗粒物电泳滴度的影响, 不易揭示其本质, 似为不妥. R. H. Ottwill等^[10]、薛含斌等^[1]、Zukoski 等^[12, 13]分别用NaCl调节介质的离子强度, 研究它对悬浮颗粒物电泳滴度的影响, 发现电泳滴度与离子强度关系曲线与经典双电层理论相矛盾. Zukoski 等曾提出了一个Stern层动力学模型对这一“反常”现象进行解释, 但它的实验曲线只用4、5个实验点画出, 使人感到十分牵强, 且其理论有明显的不合理之处.

关于介质的pH对悬浮颗粒物电泳滴度的影响的研究, 一般是与悬浮颗粒物的等电点同时进行的. 关于各种氧化物及粘土矿物的等电点, Parks^[14, 15]已有报道. 此外, Williams^[16]曾测定了水合氧化铁的等电点. 一般认为, 随着pH的增大, 悬浮颗粒物的电泳滴度逐渐向负值增加的方向移动. 但Touret 等^[18]研究发现, 在蒸馏水中氢型蒙脱石在pH小于4时, 随着pH的增大, 其动电电位(负值)的绝对值反而减小.

本文拟采用天然悬浮物中最常见的粘土(蒙脱石、高岭石、伊利石)和水合氧化物(α -FeOOH、 γ -AlOOH)为实验材料, 系统地研究了在不同pH下介质的离子强度对悬浮颗粒物电泳滴度的影响, 以及在不同介质浓度(NaCl)下pH对悬浮颗粒物电泳滴度的影响, 以期弄清天然水环境体系中悬浮颗粒物的电泳行为.

一、实验部分

(一) 实验材料

实验所用高岭石、伊利石、蒙脱石分别产自江苏省的苏州、南京和辽宁省的黑山, 均按文献[19]的方法纯化转型, 取细于200目者备用; α -FeOOH按文献[20]方法制备, γ -AlOOH按文献[21]的方法制备, 均取细于200目者备用.

(二) 试剂

本实验所用的无机试剂均为国产分析纯.

1) 薛含斌等, 蒙脱石对腐殖酸的吸附及其界面动电性质, 1984.

(三) 仪器

DPM-1型微电泳仪(上海计量局实验工厂)。

DDS 11型电导率仪(上海雷磁仪器厂)。

pHS 2型酸度计(上海第二分析仪器厂)。

(四) 实验方法

1. 电泳淌度 (M) 离子强度 (I) 关系曲线的制作

取一系列适量粘土或水合氧化物分别置于250ml具塞锥形瓶中,加入一定量二次蒸馏水,然后用NaCl调节介质的离子强度,用HCl或NaOH调节介质的pH使各瓶至一相同pH值。放置过夜,如pH有变化则继续调节,直至放置过夜后pH无变化,且各瓶pH值均相同。然后测定其电泳速率 u 、电导率 λ 及电流 I ,用公式 $M = (\beta_0 u \lambda) / I$ 计算其电泳淌度(β_0 为电泳池常数)。

2. 电泳淌度 (M) pH关系曲线的制作

取适量一系列粘土分别悬浮于一定浓度的NaCl溶液中,用HCl或NaOH调节介质的pH,放置过夜,待pH恒定后测定其电泳速率 u 、电导率 λ 和电流 I 及平衡液pH。按公式 $M = (\beta_0 u \lambda) / I$ 计算其电泳淌度,以 M 对pH作图。

二、结果与讨论

(一) 离子强度对悬浮颗粒物电泳淌度的影响

我们采用高岭石、伊利石、蒙脱石及 α -FeOOH、 γ -AlOOH为模拟颗粒物,用

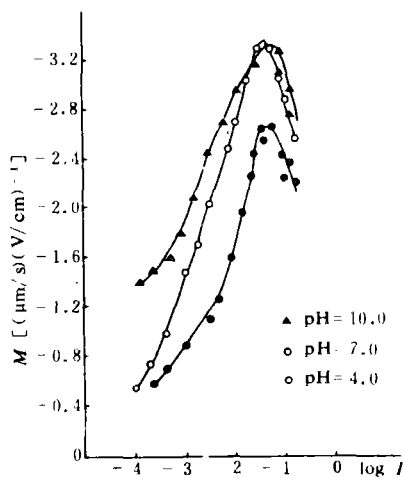


图1 高岭石的电泳淌度与离子强度的关系曲线

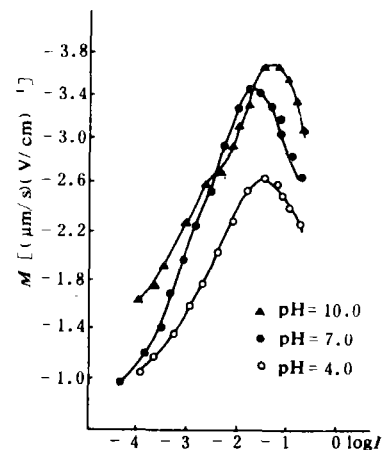


图2 伊利石的电泳淌度与离子强度的关系曲线

NaCl 调节介质的离子强度, 研究离子强度的变化对悬浮颗粒物的电泳淌度的影响. 实验结果如图 1—4 所示, 所得曲线远比 Zukoshi 的 4—5 个点的曲线可靠和完整, 因而更具有典型意义. 由图中可以看出, 不管颗粒物是带正电荷 (电泳淌度为正值), 还是带负电

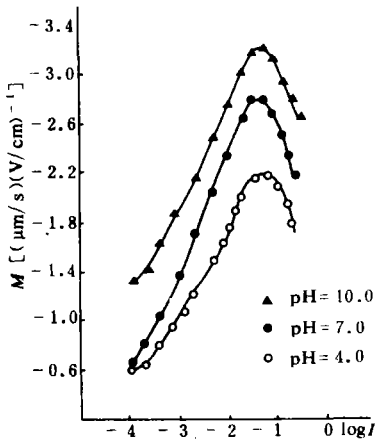


图 3 蒙脱石电泳淌度与离子强度的关系曲线

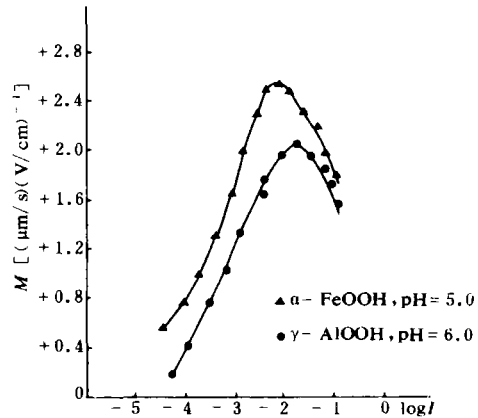


图 4 α -FeOOH 和 γ -AlOOH 电泳淌度与离子强度关系曲线

荷 (电泳淌度为负值), 在酸性、中性和碱性的条件下均得出具有相似形状的 $M \log I$ 曲线. 即当介质的离子强度大于约 $4 \times 10^{-2} M$ 时, 增大介质的离子强度, 电泳淌度的绝对值逐渐减小; 但当介质的离子强度介于 $4 \times 10^{-2} - 10^{-4.3} M$ 之间时, 随着介质离子强度的增大, 悬浮颗粒物电泳淌度的绝对值也随着增大. 根据经典的双电层理论, 离子强度对悬浮颗粒物电泳淌度的影响表现为: 对于惰性电解质体系, 当离子强度增大时, 溶液中阴、阳离子 (惰性电解质的解离所产生) 的浓度也随之增大, 于是根据 Boltzman 分布, 有更多的与颗粒物表面电荷反号的离子进入双电层, 使双电层受压缩而变薄, 双电层内电势衰减加快, ζ -电位降低 (绝对值), 因而电泳淌度的绝对值也减小. 据此, 本文的实验曲线的高离子强度部分 (约 $4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 以上) 则符合经典的双电层理论. 对离子强度较低的部分 ($4 \times 10^{-2} - 4 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) 基本上可用 Zukoski 等^[12, 13] 提出的 Stern 层动力学模型来解释, 因为 Zukoski 等文中所得的“电泳淌度: $\log [KCl]$ 关系图”与本文的图 1—4 十分相似 (指 $4 \times 10^{-2} - 4 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 离子范围内). 一般来说, 当离子强度小于 $10^{-6} M$ 时, 当我们实验中随着 NaCl 浓度的增加, 有更多的 Na^+ 被吸附. 在离子强度 $4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 时 Stern 层中 Na^+ 已饱和, 中和了表面的负电荷. 因而吸附的 Cl^- 使得此层带负电, 并随着离子强度增大, 吸附的负离子也增加, 结果使电泳淌度的负的绝对值逐渐增大. 当 NaCl 浓度大于 $4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 时, Cl^- 和 Na^+ 一样在层中饱和, 颗粒物的表面电荷密度不再受 NaCl 浓度的增加而变化. 但双电层的厚度却随着 NaCl 浓度的增大而变薄, 使 ζ 电位降低, 结果电泳淌度的绝对值又转而变小.

图 4 是带正电荷的颗粒体系，亦可用 Zukoski 等的模型和双电层压缩模型联合来解释。

在实际上，电泳过程是一个复杂的动力学过程。除了上述解释外，还应考虑下述电泳过程中的动力学因素：（1）电泳阻滞（Electrophoretic retardation）效应；（2）滞后（Relaxation）效应；（3）表面电导效应（Effect of surface conductivity）^[10]；（4）Stern层内离子迁移效应^[12, 13]等。因此，从理论上推导出描述电泳淌度的离子强度效应的定量关系，Zukoski 等的公式^[12, 13]虽初步建立，但理论与实际的偏差较大，尚待进一步的研究和完善。

（二）pH对悬浮颗粒物电泳淌度的影响

图 5—7 分别为高岭石、伊利石和蒙脱石在不同 NaCl 浓度下，电泳淌度(M) — pH 关系曲线。从图中可以看出，对于高岭石和伊利石，当 NaCl 浓度为 10^{-2} mol/l 时，随着

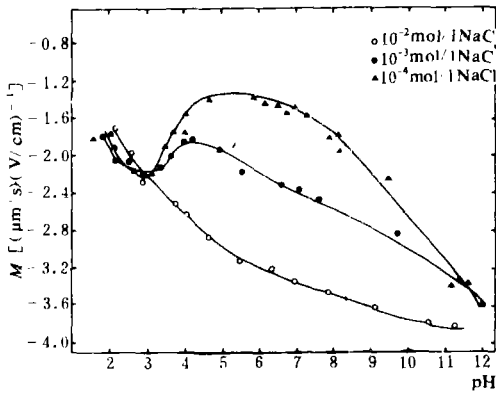


图 5 在不同 NaCl 浓度下，pH 对高岭石电泳淌度的影响

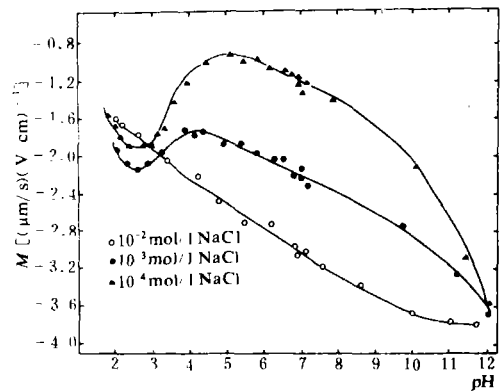
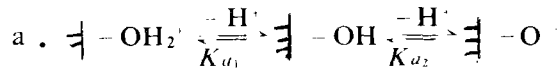


图 6 在不同 NaCl 浓度下，pH 对伊利石电泳淌度的影响

溶液 pH 的增大，电泳淌度的绝对值逐渐增大，且在整个实验 pH 范围内均未出现等电点。这是由于粘土表面带有很多羟基，在其水溶液中发生如下反应：



在低 pH 下，粘土表面的羟基主要以 $-\text{OH}_2^+$ 的形式存在。虽然此时羟基上带有正电荷，但由于粘土所具有的固有负电荷（晶格取代及晶格缺陷所产生^[1]）未被其全部中和，所以粘土总体上表现为带有负电荷；当溶液的 pH 继续增大时，上述反应的第一步和第二步均使粘土表面负电荷增多，因而使其电泳淌度的绝对值逐步增大。

当 NaCl 浓度为 10^{-3} mol/l 和 10^{-4} mol/l 时，高岭石、伊利石的 M-pH 曲线与 10^{-2} M NaCl 时，明显不同。如 NaCl 浓度为 10^{-4} mol/l 时，对于高岭石和伊利石，当 pH 从 2 增大

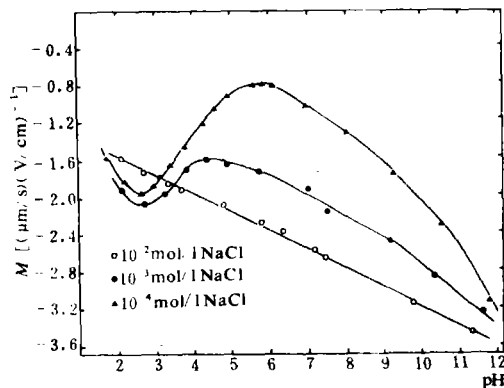


图7 在不同NaCl浓度下, pH对蒙脱石电泳滴度的影响

到3时,随着pH的增大,电泳滴度的绝对值快速增大;当pH从3增大到5时,电泳滴度的绝对值反而逐渐减少;当pH大于5时,随着pH的增大,电泳滴度的绝对值又逐渐增大。这种新型的 M -pH关系曲线,尚未见到文献报道。对于上述 M -pH曲线,我们可以作如下解释:当pH从2增大到3时,由于此时溶液中HCl浓度较大,加之 H^+ 的高滴度,因此溶液的电导率很大,此时电泳过程中的动力学因素对电泳滴度的影响可以忽略。因此,当pH从2增大到3时,随着离子强度的减小和反应(a)的向右进行,使悬浮颗粒物的电泳滴度的绝对值快速增大;当pH从3增大到5时,由于溶液的电导率已变得越来越小,同时离子强度也越来越小,此时电泳过程中的动力学因素对电泳滴度的影响变得越来越明显,因而使电泳滴度的绝对值越来越小;当pH从5增大到12时,一方面由于反应(a)的向右进行,使得颗粒物表面负电荷增多;另一方面,溶液的离子强度逐渐增大,减小了电泳过程中的动力学因素对电泳滴度的影响,因而使粘土的电泳滴度的绝对值逐渐增大。

对于NaCl浓度为 10^{-3} mol/l时的 M -pH曲线,可同样按上述机理进行解释,在此不再赘述。

由图中我们还可以看出,在同一条件下,浓度中NaCl浓度越小,其电泳滴度的绝对值也越小,这与本文前半部分的结果相一致。在极低和极高的pH下,由于离子强度差别不大,故电泳滴度的差别也很小。

参 考 文 献

- [1] Stumm, W. and J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, 2nd Edition, Wiley, New York, 1981.
- [2] 汤鸿霄, 胶体与界面化学, 安徽大学学报(自然科学版)(胶体与界面化学专辑), 1987, 13-24.
- [3] 张正斌等, 海洋化学(上), 上海科学技术出版社, 1984, 8.
- [4] Pravdic, V., Surface charge characterization of sea sediments, *Limnol Oceanogr.*, **15** (1970), 230-233.
- [5] Neihof, R. A. and G. I. Loeb, The surface charge of particulate matter in seawater, *Limnol. Oceanogr.*, **17** (1972), 1: 7-16.

- [6] Neihof, R. A. and G. I. Loed, Dissolved organic matter in seawater and the electric charge of immersed surfaces, *J. Mar. Res.*, **32** (1974), 5-12.
- [7] Hunter, K. A. and P. S. Liss, The surface charge of suspended particles in estuarine and coastal waters, *Nature*, **282** (1979), 823-825.
- [8] Hunter, K. A., Microelectrophoretic properties of natural surface active organic matter in coastal seawater, *Limnol. Oceanogr.*, **25** (1980), 5: 807-822.
- [9] Loder, T. C. and P. S. Liss, Control by organic coatings of the surface charge of estuarine suspended particles, *Limnol. Oceanogr.* **30** (1985), 2: 418-421.
- [10] Ottewill, R. H. and L. R. Holloway, Electrokinetic properties of particles, in "The Nature of Seawater" (edited by E. D. Goldberg), Dahlem konferenzen, 1975, 510.
- [11] 张正斌、刘莲生著, 海洋物理化学, 科学出版社, 北京, 1989, 811.
- [12] Zukoski, C. F. and D. A. Saville, The interpretation of electrokinetic measurements using a dynamic model of the stern layer I: the dynamic model, II: comparisons between theory and experiment, *J. Colloid Interface Sci.*, **114** (1986), 1: 32-35.
- [13] Zukoski, C. F. and D. A. Saville, An experimental test of electrokinetic theory using measurements of electrophoretic mobility and electrical conductivity, *J. Colloid Interface Sci.*, **107** (1985), 2: 322-333.
- [14] Parks, G. A., Adsorption in the marine environment, in *Chemical Oceanography* (2nd edition), Vol 1, Academic Press, London, 1975, 241-308.
- [15] Parks, G. A. and P. L. de Bruyn, The zero point of charge of oxides, *J. Phys. Chem.*, **66** (1962), 967-973.
- [16] Williams, D. J. A. and K. P. Williams, Electrophoresis and zeta potential of kaolinite, *J. Colloid Interface Sci.*, **65** (1978), 1: 79-87.
- [17] 胡泳絮、蔡阿根, 微电泳法测定水合氧化铁的等电点, 台湾海峡, **5** (1986), 1: 38-43.
- [18] Touret, Christian, Electrokinetic behavior of a montmorillonite in water, *CA*, **72** (1969), 47891.
- [19] Zhang Zhengbin and Liu Liansheng, *Theory of interfacial stepwise ion/coordination particles exchange and its applications*, China Ocean Press, Beijing, 1985, 334.
- [20] 郑士淮等, 海水中悬浮粒子的微电泳研究 I: 针铁矿、 δ - MnO_2 的电泳淌度与酸度、重金属离子及有机物浓度的关系, 山东海洋学院学报, **17** (1987), 4: 36-42.
- [21] 张正斌、刘莲生等, 海水中 Cu, Zn, Cd 与 γ - Al_2O_3 作用的分级交换等温线, 海洋与湖沼, **18** (1987), 1: 76-85.