

# 天然水体中悬浮颗粒物电泳性质的研究

## Ⅲ. 金属离子及金属离子-有机物对悬浮 颗粒物电泳淌度的影响\*

王保栋\*\* 刘莲生 郑士淮 张正斌

(青岛海洋大学海洋化学系)

### 摘 要

本文研究了金属离子对悬浮颗粒物电泳淌度的影响,实验结果表明,海水中的常量碱土金属离子 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 使高岭石及伊利石的电泳淌度的绝对值明显变小,很可能是粘土类悬浮物电泳淌度的控制因素。金属离子 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 对 $\gamma\text{-AlOOH}$ 的电泳淌度影响很小,而对高岭石的电泳淌度影响较大,但考虑到海水中重金属离子的浓度远比本实验中浓度小得多,因此可以认为天然水体中重金属离子对悬浮颗粒物的电泳淌度的影响可以忽略,当有机物与金属离子共存时,有机物与自由金属离子络合,从而减小了自由金属离子浓度,因而减小了金属离子对悬浮颗粒物电泳淌度的影响。

海水中除含有 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等常量金属离子外,尚很有多种的微量金属离子。关于微量金属离子与悬浮颗粒物的液-固界面作用的研究,本实验室已有较系统的成果总结<sup>[1,2]</sup>。但从悬浮颗粒物电泳性质的角度对这一课题进行研究的文献目前尚为数不多。Neihof and Leob<sup>[3]</sup>曾通过测定悬浮颗粒物在无微量元素的人工海水中和在无有机物的天然海水中电泳淌度的变化来间接研究海水中微量金属离子对悬浮颗粒物电泳淌度的影响。研究表明:海水中的微量金属离子对悬浮颗粒物电泳淌度没有多大影响。Hunter<sup>[4]</sup>直接研究了金属离子对悬浮颗粒物电泳淌度的影响,结果表明:除高价离子及 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 外,海水中微量金属离子对悬浮颗粒物的电泳淌度影响很小。James and Healy<sup>[5]</sup>研究了 $\text{Co(II)}$ 、 $\text{La(III)}$ 、 $\text{Th(IV)}$ 对 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2$ 电泳淌度的影响,实验结果表明,在金属离子浓度较高时, $\text{SiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2$ 的电泳淌度分别两次经过零点。作者对此实验结果从金属离子的吸附及沉淀行为进行了解释。

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,本文为其硕士论文的一部分。

以上作者是采用模拟颗粒物为实验材料得出的结果,由于其所采用的材料缺乏代表性,特别是未曾选用天然悬浮物中最常见、最主要的物质——粘土为实验材料,因此其结论缺乏普遍意义.本文拟采用粘土、水合氧化物为实验材料,从金属离子-固体及金属离子-有机物-固体两类体系对上述课题进行系统的实验测量和研究.

## 一、实验部分

1. 实验材料:同“Ⅰ”.

2. 试剂:本实验所用有机试剂均同“Ⅱ”.

其他无机试剂均为国产分析纯.

3. 仪器:同“Ⅰ”.

4. 实验方法

(1) 固体-金属离子体系  $M$ -pH关系曲线的制作

取适量粘土或水合氧化物悬浮于200ml的0.01 mol/L NaCl溶液中,加入一定量的金属离子,用HCl或NaOH调节介质的pH后,在近25℃室温下静置24小时,测其电泳淌度及平衡液pH.

(2) 固体-金属离子-有机物体系  $M$ -pH关系曲线的制作.

取适量粘土悬浮物于200ml的0.01 mol/L NaCl溶液中,加入一定量有机物和金属离子,调节介质的pH后在近25℃室温下静置24小时,然后测其电泳淌度及平衡液pH.

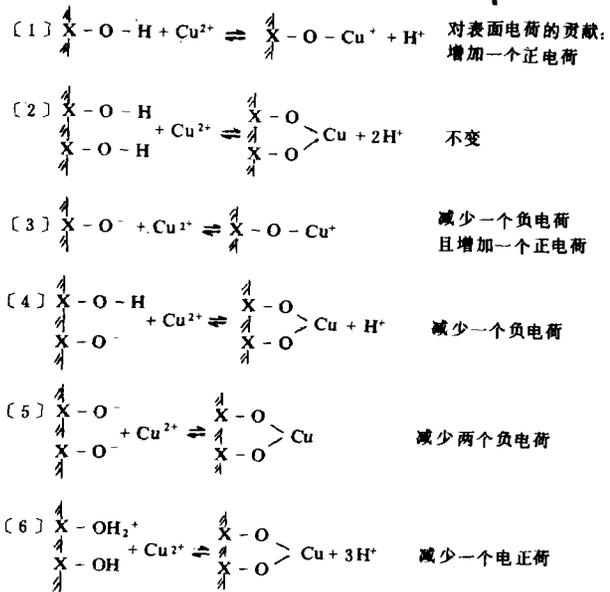
## 二、结果与讨论

### (一) 金属离子对悬浮颗粒物电泳淌度的影响

我们选用海水中常量碱土金属离子 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 以及海水中的较具代表性的重金属离子 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ ,研究其对粘土及水合氧化物电泳淌度的影响.如图1是 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 对 $\gamma$ -AlOOH电泳淌度的影响.从图中可以看出,当 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 的浓度高达100 $\mu\text{mol/L}$ (远远大于海水中的浓度)时仍然对 $\gamma$ -AlOOH的电泳淌度没有多大影响.我们认为金属离子交换到颗粒物上后对其电泳淌度的影响取决于金属离子的存在形式和颗粒物表面基团的存在形式以及二者的成键方式等三个方面.在0.01 mol/L NaCl溶液中,在出现氢氧化物沉淀以前,金属离子主要以自由金属离子的形式存在,其与 $\gamma$ -AlOOH的表面基团的成键方式包括以下几种<sup>[6]</sup>(以 $\text{Cu}^{2+}$ 为例):而在 $\gamma$ -AlOOH的等电点pH以前, $\gamma$ -AlOOH的表面羟基主要以 $-\text{OH}$ 和 $-\text{OH}_2^+$ 的形式存在,当与金属离子发生相互作用时,其成键方式主要是[1]、[2]、[6],可以看出,反应(2)对颗粒物的表面电荷没有贡献;而反应(1)和(6)对颗粒物表面电荷的贡献相互抵消,因此总的来说,金属离子对 $\gamma$ -AlOOH的电泳淌度影响不或部分抵消,大.当 $\text{pH} > 9$ 时,因可能发生反应(3)、(4)、(5)而呈现出对电泳淌度的影响,但由于出现 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀,使得对 $\gamma$ -AlOOH电泳淌度的测定无法进行.

图 2、图3分别为 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 

对高岭石电泳淌度的影响。从图中可以看出,两种金属离子存在下高岭石的 $M-pH$ 曲线的形状极其相似,即在同一金属离子浓度下,随着 $pH$ 的逐渐增大,高岭石电泳淌度的绝对值减少趋势逐渐增大;至某一 $pH$ 时,高岭石的电泳淌度则突然很快上移,甚至经过等电点而成为正值(即高岭石由带负电荷变为带正电荷),随后电泳淌度值突然较快下移,有的甚至再次经过等电点。从图中我们还可以看出,随着金属离子浓度的增大,出现电泳淌度第一次突变时的 $pH$ 逐渐降低,此实验结果



与R.O.James和T.W.Healy<sup>[5]</sup>的 $\text{SiO}_2 - \text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{La}(\text{III})$ 体系的电泳淌度 $M-pH$ 曲线相似,在出现电泳淌度突变以前,我们可以用交换理论解释上述实验现象。与水合氧化物不同,由于晶格缺陷及同晶取代使高岭石带有固有负电荷<sup>[7]</sup>,因此,当 $\text{Cu}^{2+}$ (或 $\text{Cd}^{2+}$ )与高岭石发生相互作用时,除了与高岭石的表面基团发生反应外, $\text{Cu}^{2+}$ (或 $\text{Cd}^{2+}$ )还要与高岭石中带有固有负电荷的部位发生作用, $\text{Cu}^{2+}$ (或 $\text{Cd}^{2+}$ )吸附在固有负电荷部位,抵消了这个部位的固有负电荷,甚至会使这个部位带正电荷;而且,在 $\text{Cu}^{2+}$ (或 $\text{Cd}^{2+}$ )与高岭石的表面基团的反应中,反应(3)、(4)、(5)可能会成为主要反应,这三类反应的结果均使高岭石表面负电荷减少。因此,由于以上两个方面的原因,使得 $\text{Cu}^{2+}$ (或 $\text{Cd}^{2+}$ )对高岭石电泳淌度的影响远比对 $\gamma - \text{AlOOH}$ 的影响大得多。在同一金属离子浓度下,随着 $pH$ 的增大,吸附率(或离子交换率)逐渐增大<sup>[2]</sup>,因而使得电泳淌度的绝对值减少趋势逐渐增大;在同一 $pH$ 下(即交换率相同),如增大金属离子的浓度,则交换量也随着增大,因而电泳淌度曲线随金属离子浓度的增大而逐渐上移。

当继续增大 $pH$ 时,电泳淌度发生突变,这是由于 $\text{Cu}^{2+}$ (或 $\text{Cd}^{2+}$ )以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (或 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ )的形式在高岭石表面发生沉淀,从而部分或完全掩盖了高岭石的表面电性质,而部分或完全表现出 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (或 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ )的表面电性质,因此电泳淌度发生突跃。当 $pH$ 继续增大时,电泳淌度又较快下降,这是由于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (或 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ )的电泳淌度随 $pH$ 变化所致。

根据James和Healy<sup>[5]</sup>的表面沉淀模型,由于颗粒物表面带有电荷,产生电场,从而使得金属离子在颗粒物表面产生沉淀的 $K'_{sp}$ 要比本体溶液中的 $K_{sp}$ 小。因此,在金属离子浓度相同时,产生表面沉淀的 $pH$ 要比在本体溶液中产生沉淀的 $pH$ 小。这一表面沉淀模型可很好地解释本实验所得结果。如 $10\mu\text{mol/L}$ 、 $100\mu\text{mol/L}$ 的 $\text{Cu}^{2+}$ 在本体溶液中产生沉淀的 $pH$ 分别为7.3和6.6;而在高岭石表面产生沉淀的 $pH$ 分别为6.5和6.0(如图2

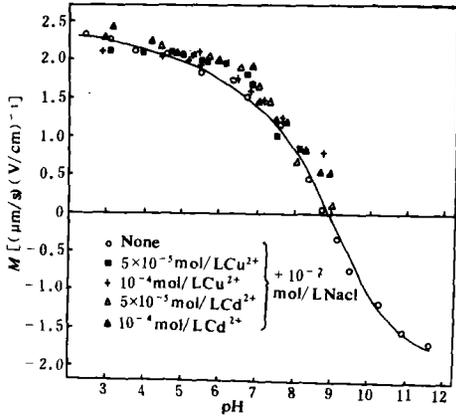


图1 Cu(II)和Cd(II)对γ-AlOOH电泳淌度的影响

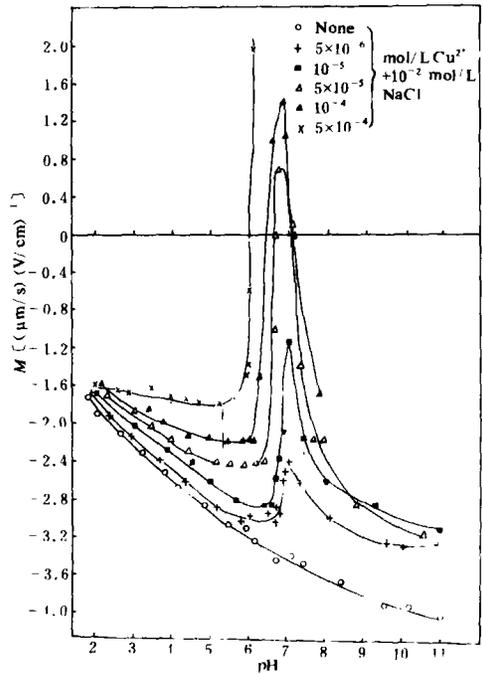


图2 Cu(II)对高岭石电泳淌度的影响

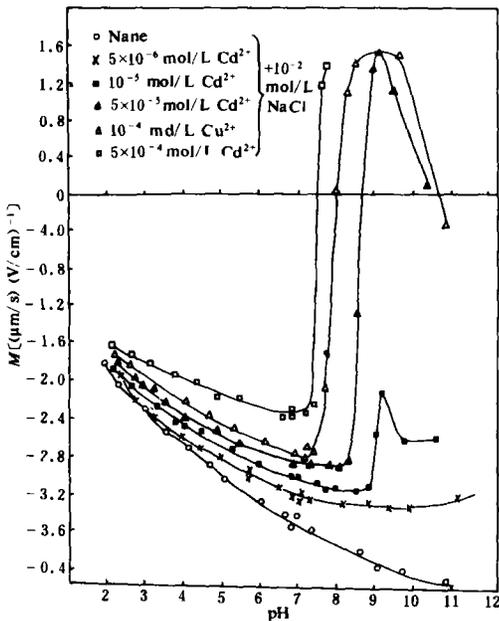


图3 Cd(II)对高岭石电泳淌度的影响

所示), 显然后者比前者要小。

Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>是海水中的常量碱土金属离子, 其在海水中的浓度一般分别为 400g/m<sup>3</sup>和1290g/m<sup>3</sup>.二者在海水中的浓度如此之大, 估计对悬浮颗粒物的电泳淌度有一定影响.为此, 我们研究了Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>对高岭石和伊利石电泳淌度的影响, 实验结果如图4、5所示.从图中可以看出, 高岭石和伊利石交换了Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>后, 其电泳淌度的绝对值显著减小.对于Ca<sup>2+</sup>,除了高浓度、低pH时高岭石和伊利石出现等电点外, 在整个实验 pH 范围内电泳淌度变化不大.这可能是由于随着pH的增大, 粘土对Ca<sup>2+</sup>的交换量逐渐增大, 从而抵消了因粘土表面羟基的解离而增多的负电荷, 因而使粘土表面电荷的总量没有多少改变.对于Mg<sup>2+</sup>, 同样使高岭石和伊利石在高浓度、低 pH 时出现等电点, 在 pH 小于9时, 电泳淌度随 pH 变化亦不大, 其原因同Ca<sup>2+</sup>.当 pH 大于9时, 电泳淌度曲线陡升, 甚至经过等电点而变为带正电荷.这是由于此时Mg<sup>2+</sup>以Mg(OH)<sub>2</sub>的形式沉淀到粘土表面, 掩盖了粘土的表面电性质, 而表现出Mg(OH)<sub>2</sub>的表面电性质.

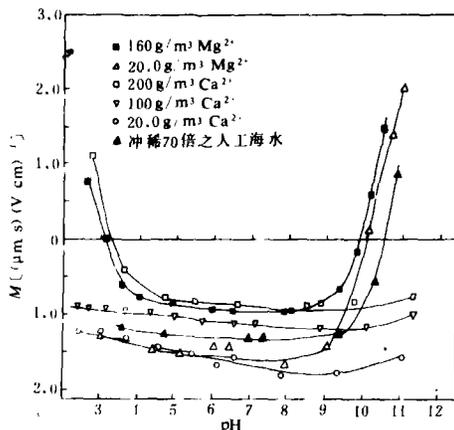
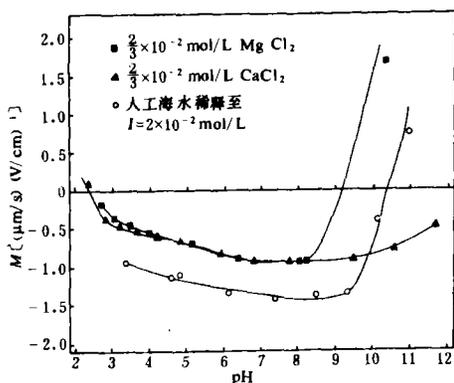


图4 Ca(II)、Mg(II)对高岭石电泳淌度的影响 图5 Ca(II)、Mg(II)对伊利石电泳淌度的影响  
(介质离子强度均为  $2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ) (介质离子强度均为  $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ )

$\text{Ca}^{2+}$ 由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶度积较大，此时尚不足以出现沉淀。

海水中 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 的浓度远远大于本实验中 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 的浓度。因此，可以预期，海水中 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 对粘土电泳淌度的影响还要大得多，甚至很可能起控制作用。

(二) 金属离子-有机物共存时对悬浮颗粒物电泳淌度的影响

我们研究了 $\text{Cu}(\text{II})$ 分别与组氨酸、赖氨酸及海洋FA共存时，对高岭石电泳淌度的影响。实验结果如图6-8所示。

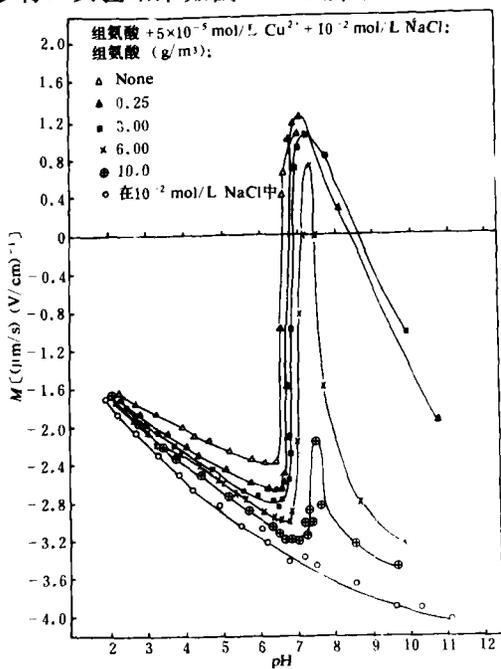


图6 Cu(II)-组氨酸共存时  
对高岭石电泳淌度的影响

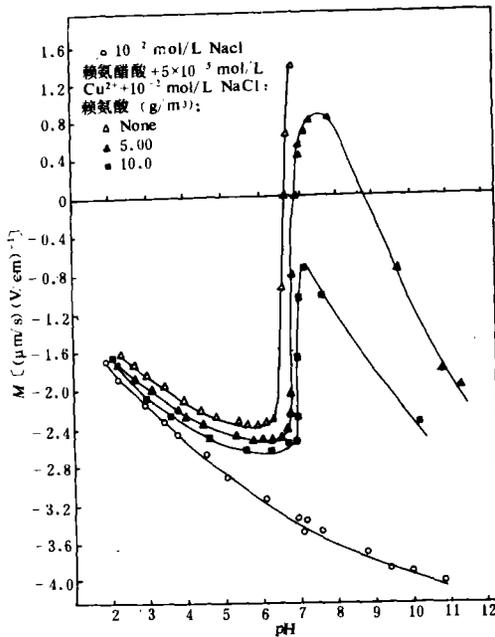


图7 Cu(II)-赖氨酸共存时  
对高岭石电泳淌度的影响

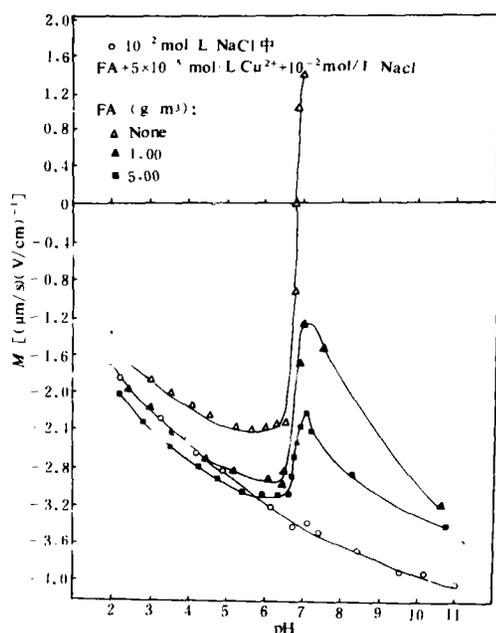


图8 Cu(II)与海洋FA共存时  
对高岭石电泳淌度的影响

由图中可以看出,在同一金属离子浓度下,随着加入的有机物浓度的增大,高岭石的电泳淌度 $M$ - $pH$ 关系曲线逐渐向右下方移动,这刚好与图2中 $M$ - $pH$ 关系曲线随金属离子的增大的变化趋势相反。由第“1”部分我们知道,高岭石交换了氨基酸后其电泳淌度基本无变化。这说明高岭石的 $M$ - $pH$ 关系曲线的移动与氨基酸在固体上的交换无关,而是由于随着氨基酸浓度的增大,有更多的自由 $Cu^{2+}$ 被氨基酸所络合而留在溶液中,甚至可能形成更加稳定的螯合物而将 $Cu^{2+}$ 自固体粒子表面上拉到溶液中去。这样,交换到固体上的自由 $Cu^{2+}$ 就越来越少,因而对其电泳淌度的影响就越来越小。对于 $Cu(II)$ -FA体系来说,一方面高岭石交换了FA后其电泳淌度的绝对值有所增大(即向下移动);另一方面,FA对 $Cu^{2+}$ 的络合能力比氨基酸对 $Cu^{2+}$ 的络合能力大,这样,二者共同作用的结

果使得图8中 $M$ - $pH$ 曲线向右下方移动的幅度要比图6、7中大。

本文所得上述结果与张正斌等<sup>[2]</sup>的“S型曲线的左右摆动规律”中关于“有机物在高浓度时对海水中微量元素与粘土矿物的相互作用起抑制作用”的结果是一致的。

### 参 考 文 献

- [1] 张正斌、顾宏堪、刘莲生、周迪颐、戴钟道、刘明星,海洋化学(上),上海科学技术出版社,1984,8.
- [2] Zhang Zhengbin, Liu Liansheng, *Theory of Interfacial Stepwise Ion Coordination Particles Exchange and Its Applications*, China Ocean Press, Beijing, 1985, 334.
- [3] Neihof, R. A. and G. I. Loeb, Dissolved organic matter in seawater and the electric charge of immersed surfaces, *J. Mar. Res.*, **32**(1974), 5-12.
- [4] Hunter, K. A. and P. S. Liss, Organic matter and the surface charge of suspended particles in estuarine waters, *Limnol. Oceanogr.*, **27**(1982), 2:322-335.
- [5] James, R. O. and T. W. Healy, Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**(1972), 1:53-64.
- [6] Schindler, P. W., Surface complexes at oxide-water interfaces, *Adsorption of Inorganics at Solid-liquid Interfaces*, Ann Arbor science publishers, Inc., 1981.