

# 溶液化学对高岭土吸附腐植酸影响的实验研究

万鹰昕<sup>1,2</sup>, 刘丛强<sup>1</sup>, 刘建军<sup>1,2</sup>, 傅平青<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 对溶液化学(pH值, 离子强度和溶液组成)如何影响高岭土吸附腐殖物质(HS)的实验, 结果表明, 溶液化学显著影响有机物在矿物表面覆盖的形成和属性: 随pH值的增加, 腐植酸(HA)在高岭土上的吸附率降低; 随离子强度增加, 高岭土对HA的吸附率呈现增加趋势; 由于溶液中高岭土的含量>腐植酸含量, HA的吸附等温线显示出随HA的增加吸附量增加的趋势。

**关键词:** 吸附; 腐植酸(HA); 高岭石; 配位体交换

**中图分类号:** X144 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2003)02-0178-03

## Experimental Study on Influence of Solution Chemistry on Adsorption of Humic Acid on Kaolin

WAN Ying-xin<sup>1,2</sup>, LIU Cong-qiang<sup>1</sup>, LIU Jian-jun<sup>1,2</sup>, FU Ping-qing<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academic Science, Beijing 100039, China)

**Abstract:** The adsorption of humic substance (HS) on kaolin was examined as a function of solution chemistry (pH, ionic strength and solution composition). The results showed that solution chemistry influenced evidently on types and properties of adsorbed HS on mineral particle. The amount of humic acid (HA) adsorbed decreased with increasing pH for all solutions of constant ionic strength, and with decreasing ionic strength. Due to kaolin concentration > HA concentration in solution, adsorption isotherm lines appear to increase with the increasing of HA. Aqueous chemistry can influence on the adsorption of HA on kaolin, and therefore, we propose that HA—mineral binding would affect the distribution of trace metal.

**Keywords:** adsorption; humic acid (HA); kaolin; ligand exchange

微粒表面吸附天然有机物(NOM)是土壤和水体中的一个重要地球化学过程, 这些固体表面被有机物质覆盖后表现出有机物的理化属性<sup>[1]</sup>。最近的研究表明, 对于悬浮在天然水体中的胶体微粒(例如Mn、Fe、Al、Si氧化物/氢氧化物、碳酸盐和粘土), NOM的覆盖使得微粒表面具更负的表面电性, 改变了它们的稳定性、移动性和与其他物质的相互作用, 环境中这种微粒表面的NOM吸附极大地影响着固-液界面的属性<sup>[2,3]</sup>。

在天然水系统中, 大部分的NOM是水体腐殖物质(HS), 它们构成了有机碳的40%~60%<sup>[4]</sup>。HS的吸附行为与配位体交换机制相一致, 吸附的量依赖于矿物表面的羟基化程度和腐殖物质的属性。溶解的

HS结构很大程度上依靠溶液的pH、离子强度和阳离子的存在<sup>[5]</sup>。因此, 分析这些溶液化学条件对腐殖物质吸附到矿物表面的影响和控制机理, 是掌握NOM吸附到矿物表面反应的关键。为此, 我们进行了一系列pH值、离子强度和溶液组成对高岭土吸附HS影响的实验研究。

## 1 实验材料和实验方法

### 1.1 溶液

悬浮物和样品均用超纯水(Millipore, 18.2 M $\Omega$ )制备。所有的试剂为分析纯或经纯化。实验中的聚乙烯瓶和玻璃容器使用前用4 mol·L<sup>-1</sup>的HNO<sub>3</sub>浸泡, 并用超纯水反复清洗, 在60℃烘干。所有溶液/悬浊液的pH值用奥立龙CHNO60型电极在奥立龙818型pH计上测得。

### 1.2 腐植酸

将腐植酸(humic acid, 生化试剂)溶解, 过滤, 于棕色瓶子中4℃储存。体系中有机物含量在岛津

收稿日期: 2002-05-29

基金项目: 中国科学院重要方向项目“喀斯特区(贵州乌江流域)物质的水文地球化学循环及其环境效应研究”(编号KZCX2-105)资助

作者简介: 万鹰昕(1976—), 女, 江西黎川人, 博士研究生, 主要从事环境化学研究。E-mail: yingxinwan@hotmail.com

UV300 紫外分光光度计上测得。

### 1.3 高岭土

高岭土 (KGa-1) 是从美国粘土协会获得, 它的产地为 Georgia 州 Washington 县, 是一种结晶良好的

粘土。实验中没有对高岭土作进一步处理。高岭土的属性见表 1, 由 BET 法 (N<sub>2</sub>) 决定其比表面积为 (10.05 ± 0.02) m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>。阳离子交换能力 (CEC) 为 2.0 cmol (+) · kg<sup>-1</sup>。在实验中的含量为 1 g · L<sup>-1</sup>。

表 1 高岭土的化学组成

Table 1 Chemical composition of kaolin

组成	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	烧失量	层间水
%	44.2	39.7	1.39	0.13	0.08	0.002	0.03	0.013	0.05	0.034	12.6	1.18

注: 烧失量和层间水分别在 550℃ 和 550℃ ~ 1000℃ 进行。

### 1.4 实验程序

在批次吸附实验中, 先加入高岭土, 然后再加入一定量 NaNO<sub>3</sub> 和腐植酸, 使体系达到预定离子强度和有机物含量, 用稀 NaOH 或 HNO<sub>3</sub> 调节其 pH 值, 振荡 24 h。体系平衡后测上清液 pH 值, 最后用 0.22 μm 滤膜过滤分离。立即测滤液中的腐植酸含量。在每一批次实验中均附带高岭土空白 (无腐植酸存在), 空白的实验程序同上, 用空白来决定腐植酸的背景值。

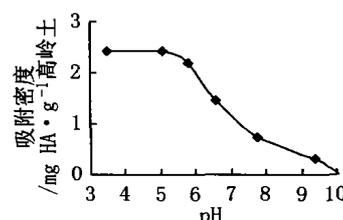
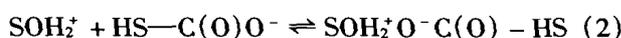


图 2 高岭土对腐植酸的吸附量随 pH 值的变化曲线

Figure 2 The influence of pH on the adsorption of HA towards kaolin

pH 4.5 附近达到最大值。这种趋势与之前对其他天然有机物和简单的有机酸的研究类似<sup>[1,3,7]</sup>, 同时这与随 pH 增加吸附剂正电性增加和腐殖物质的结构变化相对应<sup>[5]</sup>。Chen Y. and Schnitzer M.<sup>[8]</sup>用电镜观察了不同 pH 下腐殖物质的结构变化: 在低 pH 值 (2~3) 时, 腐殖物质主要以延伸和束状的纤维存在, 形成相对开放的结构; 随 pH 增加 (4~7), 纤维交织成网状产生类似海绵的结构; 在 pH 大于 7 时, 在结构排列上产生显著的变化, 观察到有方向性; 在 pH 为 8 时, 腐殖物质形成片状, 并在 pH 9 时加厚; 达到 pH 10 时, 出现精细的同类颗粒。

腐殖物质在 Si 和 Al 的氧化物上的吸附有多种原因, 但主要是腐殖物质上的羧基和氧化物上的羟基化表面位点间发生了阴离子或/和配位体交换反应。用简单的有机物配合物模型可以推导出 HS 吸附到矿物表面的反应。这些反应包括配位体交换、阴离子交换和斥水键合, 其中配位体交换被认为是最重要的, 它与腐殖物质的吸附随 pH 的降低而增加相一致。很多研究者<sup>[1,3,5]</sup>认为配位体交换是按以下的顺序进行:



其中 SOH 代表矿物表面的羟基 (S 代表 Al(III) 或 Si(III)), HS-C(O)O<sup>-</sup> 代表 HS 的羧基。平衡 1 中的质子化步骤被认为使表面羟基更具交换性, 但如果羟基的含量不是足够高则不一定如此; 平衡 2 为 HS 羟基与质子化的表面羟基形成外层配合物; 配位体交换发

## 2 结果与讨论

### 2.1 腐植酸标准曲线

UV 分光光度计对溶液中 DOC 的改变非常敏感, 我们选用 254 nm<sup>[6]</sup> 来分析溶液中 DOC 的含量。图 1 为不同离子强度溶液中的腐植酸标准曲线, 可以看出在 254 nm 波长时, 腐植酸的含量与吸光度有很好的线性关系, 且离子强度的变化对标准曲线的斜率在实验误差范围内影响很小。这说明离子强度的变化对腐植酸测量的灵敏度无大的影响。

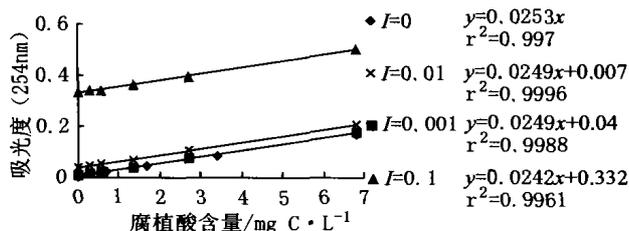


图 1 不同离子强度 (I) 溶液中的腐植酸标准曲线

Figure 1 Standard curve of humic acid (HA) at different ionic strength (I)

### 2.2 腐植酸的吸附

#### 2.2.1 pH 值的影响

如图 2 所示, 腐植酸吸附在高岭土上的量随 pH 值的增加而降低。当离子强度一定 (I=0.01) 时, 在相对高的高岭土含量 (1 g · L<sup>-1</sup>) 腐植酸 (HA, 3.4 mg C · L<sup>-1</sup>) 的吸附密度从 pH 为 3.5 的 2.5 mg C · g<sup>-1</sup> KGa-1 (74% 被吸附) 降低到 pH 为 10 的 0 (没有检测出被吸附)。腐殖物质的吸附随 pH 的降低而增加, 在

生在平衡3中,其中HS-COO<sup>-</sup>代替OH<sub>2</sub>,与金属阳离子形成内层配合物。

### 2.2.2 离子强度的影响

随离子强度的增加,高岭土对腐植酸的吸附在整个pH范围(4~10)表现出增加的趋势,见图3。在低离子强度( $I=0$ 或0.001),pH为4时,60%的腐植酸被吸附;但在离子强度为0.01和0.1,在pH值为4时,70%的腐植酸被吸附。这是由于随pH增加,HA的极性增加,而离子强度的增加使得HS由于电致收缩而压缩。这些结果表明在低离子强度时,腐植酸采用了更为线性或开放的结构,并且在单位摩尔C的基础上,比高离子强度占据了更大数量的矿物表面积。这与溶液离子强度在腐殖物质上的效果相类似,表明溶液对被吸附的腐殖物质有影响。

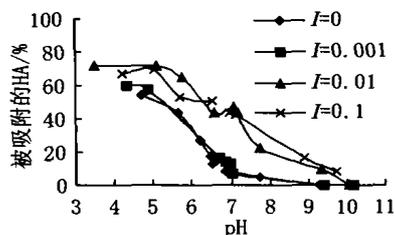


图3 不同离子强度下,高岭土对腐植酸的吸附随pH的变化  
Figure 3 The influence of pH on the adsorption of HA towards kaolin at different ionic strength ( $I$ )

### 2.2.3 吸附等温线

腐植酸吸附在高岭土上的吸附等温线见图4。可看出随溶液中腐植酸含量的增加,高岭土对腐植酸的吸附也增加,且增加的趋势并没有因含量的增加而变得平缓。这主要是因为溶液中高岭土的含量 $\gg$ 腐植酸含量,从而使加入的腐植酸没有完全覆盖高岭土的吸附位点。但在固液比为50( $5\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  铝土,  $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  富里酸)时,因只有少量固体可利用,即使在低pH时(pH为3),也仅有7%~8%的富里酸被吸附<sup>[7]</sup>。同时,当固液含量相当(铝土为 $20\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,胡敏酸或富里酸为 $0 \sim 10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )时,吸附等温线表现为随腐殖

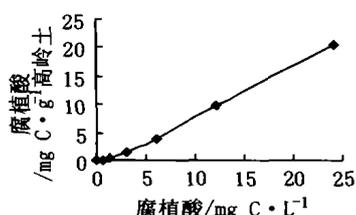


图4 腐植酸吸附在高岭土上的吸附等温线  
( $I=0.01$ , pH=6.0)

Figure 4 Adsorption isotherm at pH6 of HA on  $1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  kaolin at  $I=0.01$

物质的增加而被吸附的量增加,但达到最大吸附后,曲线变得平坦<sup>[1]</sup>。

将高岭土与铝土进行比较是因为有机物被高岭土的吸附,与其被硅的氧化物和铝的氧化物吸附的结合类似,而硅氧化物并不吸附有机物,高岭土上主要的吸附位点是铝位点<sup>[9]</sup>。因此,在大多数pH条件下有机物被高岭土的吸附类似于被铝氧化物的吸附。

## 3 结论

在溶液离子强度不变的条件下,随pH值的增加,腐植酸(HA)在高岭土上的吸附率降低。当pH固定时,随离子强度的增加,HA的吸附量呈现增加的趋势,在中性到碱性条件下表现尤为明显。由于溶液中高岭土的含量 $\gg$ 腐植酸含量,HA的吸附等温线显示出随HA的增加吸附量增加。无论何种溶液组成,配位体交换均为重要的吸附反应。

溶液组成对高岭土/腐植酸界面上吸附行为的研究结果表明,溶液化学(如pH、离子强度和矿物/腐植酸)是影响有机物对矿物表面覆盖的形成和属性的重要因素。因为NOM的覆盖使得微粒表面改变了其物理化学属性,从而极大地影响着固-液界面的属性。因此上述的研究结果对于进一步研究高岭土-腐植酸体系控制微量金属的行为有重要意义。

### 参考文献:

- [1] Schlautman M A and Morgan J J. Adsorption of aquatic humic substances on colloidal - size aluminum oxide particles: Influence of solution chemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(20): 4 293 - 4 303.
- [2] Fairhurst A J, Warwick P, Richardson S. The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, 99: 187 - 199.
- [3] Zachara J M, Resch C T, and Smith S C. Influence of humic substances on  $\text{Co}^{2+}$  sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(2): 553 - 566.
- [4] Thurman E M. *Organic Geochemistry of Natural Waters*[M]. Martinus Nijhoff/Dr W Junk Publishers, 1985.
- [5] Murphy E M, Zachara J M, Smith S C and Philips J L. The sorption of humic acids to mineral surfaces and their role in contaminant binding[J]. *The Science of the Total Environment*, 1992, 117/118: 413 - 423.
- [6] Norden M, Ephraim J H and Allard B. The influence of a fulvic acid on the adsorption of Europium and strontium by alumina and quartz: Effects of pH and ionic strength[J]. *Radiochimica Acta*, 1994, 65: 265 - 270.
- [7] Chen Y and Schnitzer M. Scanning electron microscopy of a humic acid and of a fulvic acid and its metal and clay complexes[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1976, 40: 682 - 686.
- [8] Schulthess C P and Huang C P. Humic and fulvic acid adsorption by silicon and aluminum oxides surfaces on clay minerals[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1991, 55: 34 - 42.