

氨基酸在粘土高岭石上吸附等温线的研究

刘效兰¹ 张正斌²

(¹ 北京工商大学化学与环境工程学院 100037)

(² 青岛海洋大学海洋化学研究所 266003)

摘要 研究了4种氨基酸(甘氨酸、赖氨酸、天冬氨酸、谷氨酸)在粘土高岭石上的吸附等温线以及金属铜离子对其等温线的影响。研究表明,氨基酸在高岭石上的吸附等温线以及金属铜离子存在时的吸附等温线均属Langmuir型等温线;铜离子浓度增加时,其等温线斜率也增加,并认为体系可形成I型三元表面络合物,铜离子对氨基酸在高岭石上等温线影响的规律和在相同体系中它对氨基酸在高岭石上交换吸附百分率 $E(\%)$ -pH曲线的影响规律相一致。

关键词 氨基酸,高岭石, Cu^{2+} , 吸附等温线

有机物在固体粒子上的吸附现象及其规律的研究,是海洋化学中海水化学模型^[1]、液-固界面理论及其应用研究的重要内容之一^[1,2,6],并与海洋生物、海洋环境等方面的一些研究也都有密切的联系。这方面的研究目前还远远不够。原因主要在于以下两大难点:(1)天然水体中有机物分析较复杂,尤其是痕量有机物检测十分困难;(2)影响吸附作用的因素众多,加之海洋有机物种类很多,使有机物与固体粒子相互作用的研究尚无完整的描述。以往的研究所涉及的有机物主要是具有生物学意义的有机物,如有机酸、氨基酸、糖类、腐殖质等,以及近年来对环境污染物中有机物的研究^[4]。其中以氨基酸的有关研究最具代表性,但有关氨基酸吸附的研究及金属离子对其吸附的影响研究不多^[2,5,6],尤其是等温线的研究。本文选择了海洋中固体颗粒物和沉积物主要成分之一的粘土高岭石,对氨基酸在高岭石上的吸附等温线及铜离子的影响进行了初步研究。

1 材料与方法

1.1 仪器

985型pH计;D/Mx/YB型X-射线衍射仪;往复式大型恒温振荡器;MB50型荧光分光光度计。

1.2 材料及处理方法

甘氨酸:生化试剂,邻苯二甲醛:化学纯,配制试剂用水为二次蒸馏的去离子水。实验用玻璃仪器使用前均需用0.1 mol/L NaOH溶液浸泡12 h后,分别用自来水、蒸馏水洗涤干净烘干备用。实验用海水取自

青岛鲁迅公园涨潮时海水,经陈化后用0.45 μm 滤膜过滤后经紫外灯杀菌后使用,盐度为31.85。粘土高岭石取自苏州天然粘土矿,按文献方法纯化转型后,取40~80目待用。纯化后的粘土经 α -射线衍射分析结果为:高岭石77%;石英23%。

1.3 实验方法

1.3.1 等温线

用分析天平称取 0.1000 ± 0.0002 g固体吸附剂于250 ml磨口三角烧瓶中,加入一定体积过滤海水和一定体积已知浓度氨基酸溶液,使氨基酸浓度呈系列增加,并使溶液总体积为100 ml。用氢氧化钠、盐酸溶液精确控制溶液pH值及金属离子浓度。在 25.0 ± 0.5 °C下恒温振荡达到平衡,经过滤除去固体吸附剂,测定平衡液中有氨基酸的浓度,并计算出固体粒子上的吸附量,绘出等温线。

1.3.2 分析方法

采用邻苯二甲醛荧光法测定氨基酸浓度。

1.3.2.1 溶剂配制

A.缓冲液:0.4 mol/L硼酸缓冲液,称取24.7 g分析纯硼酸,溶于蒸馏水中,用1 mol/L NaOH溶液调到

第一作者:刘效兰,出生于1964年,硕士,讲师,研究方向:海洋化学。电话:010-68905706。

收稿日期:2001-11-08;修回日期:2002-06-30

pH = 9.50 ± 0.02, 稀释至 1 L。

B. 缓冲试剂: 称取 0.400 0 g 邻苯二甲醛溶于 4 ml 无水乙醇, 加入缓冲液及 0.5 ml 分析纯 2-巯基乙醇 (HSCH₂CH₂OH), 并用缓冲液定容到 200 ml。该缓冲试剂配制 1 h 后即可使用。

1.3.2.2 氨基酸测定

取 5.0 ml 待测样品溶液于 25 ml 比色管中, 加入 5.0 ml 上述配制的缓冲试剂, 振荡使充分混合反应, 在最大荧光产生时间内于最佳激发波长 (E_x) 和最佳发射波长 (E_m) 处测定其荧光强度 (F_s)。试剂空白值测定为未加氨基酸的海水样品, 在相同条件下所测定的荧光强度 (F_B)。

1.3.2.3 工作曲线和吸附动力学曲线

A. 工作曲线

取处理的海水配制不同浓度甘氨酸、天冬氨酸、谷氨酸和赖氨酸标准溶液, 按上述测定方法在各自荧光强度稳定时间内测定其最大荧光强度, 分别绘制其校准工作曲线。结果计算:

水样中氨基酸浓度 C (mmol/L) = $(F_s - F_B) F$,

经波长扫描可分别得知 4 种氨基酸 E_x, E_m 值; F 为校准工作曲线斜率, 可用最小二乘法计算出。

B. 吸附动力学曲线

在称量好粘土的若干三角烧瓶中, 加入一定量氨基酸及处理过的海水, 使总体积为 100 ml, 于振荡器中恒温振荡, 于不同时间取样品过滤, 测定平衡液中氨基酸含量并作图 1。

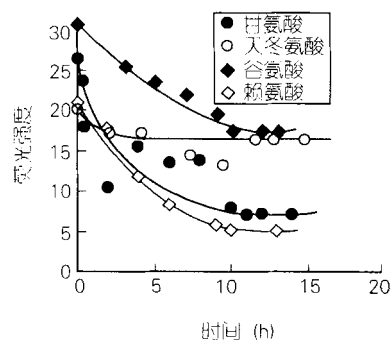


图 1 甘氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、赖氨酸吸附动力学曲线
Fig. 1 Adsorption curve of Gly., Asp., Glu., Lys. with time on kaolinite

由上述吸附动力学曲线可知甘氨酸、天冬氨酸振荡分别为 11 h 和 12 h, 其吸附可达平衡。同理可测知谷氨酸和赖氨酸振荡 10 h 后可达吸附平衡。

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

海水中甘氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、赖氨酸在高岭石上的吸附等温线及金属铜离子对其等温线的影响分别如图 2、图 3、图 4、图 5 所示。

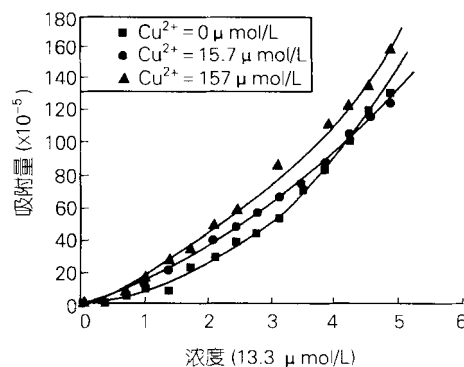


图 2 甘氨酸在高岭石上的吸附等温线
pH = 7.89 ± 0.05

Fig. 2 Adsorption isotherm of Gly. on kaolinite

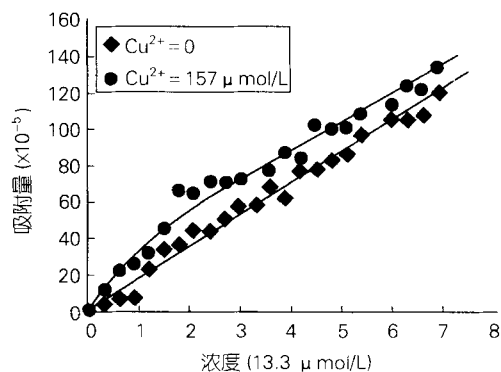


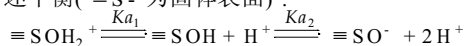
图 3 天冬氨酸在粘土高岭石上的吸附等温线
pH = 7.70 ± 0.05

Fig. 3 Adsorption isotherm of Asp. acid on kaolinite

由图可见, 各氨基酸在高岭石上的吸附等温线基本为直线; 加入铜离子后, 随铜离子浓度增加, 相应等温线斜率也增加即吸附量增大, 各等温线基本上是直线型的。

2.2 讨论

高岭石是一种天然含铝硅酸盐结构的粘土矿物, 两层结构, 无夹层离子。水溶液中其表面羟基为两性, 有下述平衡 (S- 为固体表面):



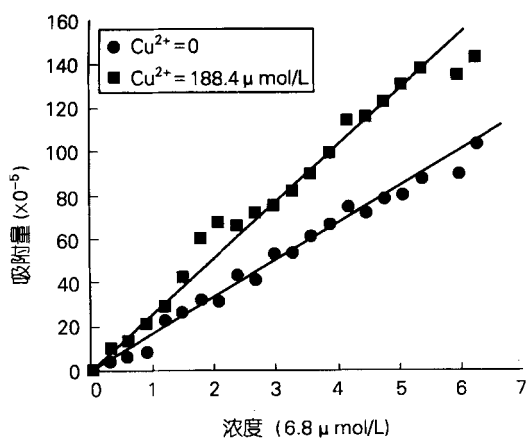


图4 谷氨酸在粘土高岭石上的吸附等温线
pH = 7.70 ± 0.05

Fig.4 Adsorption isotherm of Gu. acid on kaolinite

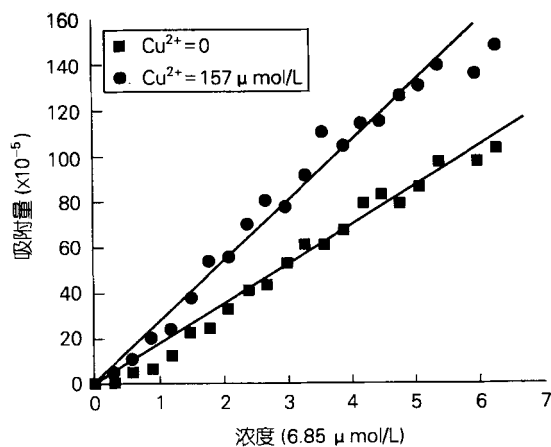


图5 赖氨酸在高岭石上的吸附等温线
pH = 8.00 ± 0.05

Fig.5 Adsorption isotherm of Lys. on kaolinite

固体表面性质与溶液 pH 有关。固体表面具有零电荷 pH_{Hpzc} 当 pH > pH_{Hpzc}, 固体表面带净的负电荷, 粘土同时为阴离子和阳离子交换剂。高岭石主要性质

为: 内禀酸常数 $pK_{a1} = 4.66$, $pK_{a2} = 9.28$; pH_{Hpzc} = 6.82; 与 Cu^{2+} 交换 pH 范围 5.0 ~ 9.0。

氨基酸络合稳定常数见表 1。

表 1 氨基酸络合稳定常数

Fig.1 Stability constants of amino acids

离子及平衡		氨基酸(分子量)			
		甘氨酸(75)	天冬氨酸(133)	谷氨酸(147)	赖氨酸(146)
H ⁺	HL/ L• H	9.75	9.63	9.67	10.53
	H ₂ L/ H L• H	2.36	3.70	4.25	8.95
	H ₃ L/ H ₂ L• H		1.93	2.19	2.18
Cu ²⁺	ML/ M• L	8.15	8.57	7.87	
	ML ₂ / M• L ₂	15.03	15.35	14.16	

根据氨基酸络合物稳定常数及其存在形式变化的分布图可知实验 pH 时, 各氨基酸主要存在形式分别

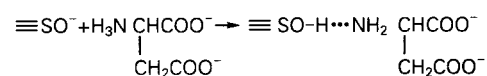
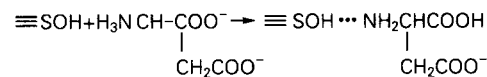
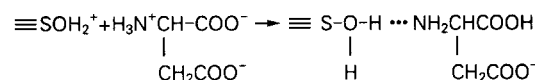
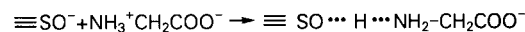
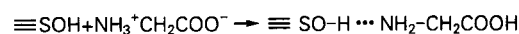
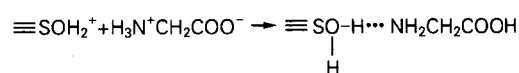
别是甘氨酸 $\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COO}^-$; 天冬氨酸

谷氨酸 $\text{H}_3\text{N}^+ \text{CH}(\text{COO}^-) \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, 赖氨酸 $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_4 \text{CH}(\text{COO}^-) \text{NH}_3^+$

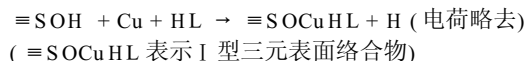
它们可以氢键、静电作用、配位作用及离子交换等方式在粘土表面发生吸附作用, 如甘氨酸、天冬氨酸吸附作用可表示如下:

谷氨酸、赖氨酸吸附作用可类似表示。

当加入金属铜离子后, 在实验 pH 值时, 粘土高



岭石表面对金属铜离子有明显吸附,游离氨基酸除通过上述作用方式在固体表面吸附外,还可通过与固体表面吸附的铜离子的络合作用而吸附,随着加入铜离子及增加浓度氨基酸吸附量增加,吸附等温线斜率也增大。络合过程可表示如下:



根据实验结果及上述分析认为体系形成了 I 型三元表面络合物^[1,6]。加入铜离子,铜离子通过离子交换被吸附,并通过与氨基酸结合形成络合物而使氨基酸吸附量增加,随着铜离子浓度的增加,吸附量增加,则等温线斜率增大。但并非成比例增加;不同的氨基酸与铜离子在相同或相近浓度比下等温线斜率变化程度有差异。比较而言加入相同或相近浓度铜离子对氨基酸吸附的促进程度表现为:赖氨酸 > 天冬氨酸 ≈ 谷氨酸 > 甘氨酸

显然氨基酸及加入铜离子后的吸附应受到多种作用的共同影响:离子交换、配位作用、氢键作用、库仑作用及加入金属铜离子后溶液中铜离子与氨基酸的结合作用(解吸作用)、已吸附铜离子对游离氨基酸的结合作用(促进吸附)等。当然各种氨基酸吸附及结合能力是有一定差异的,从实验结果来看,在本实验条件下以增加铜离子后,通过形成 I 型三元表面络合物形式而增加了氨基酸吸附这一影响是主要的。在溶液铜离子浓度不过高的情况下,氨基酸与铜离子在固体表面络合作用强,有利于形成 I 型三元表面络合物,从而使吸附量增加及等温线斜率增大。

根据实验所得吸附等温线形状可判断,氨基酸在一定浓度范围内,在粘土高岭石上的吸附等温线基本上属 Langmuir 型等温线。

3 结语

通过对甘氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、赖氨酸等 4 种氨基酸在粘土高岭石上吸附等温线的研究及金属铜离子对其等温线的影响研究表明,氨基酸吸附等温线应属 Langmuir 型等温线,金属铜离子存在及浓度增加可促进或增加各氨基酸在高岭石表面的吸附量,主要通过形成 I 型三元表面络合物而增加吸附。该实验结果与有关氨基酸在高岭石上的交换吸附百分率 $E(\%)$ -pH 曲线受金属铜离子影响的变化规律相一致^[1]。

参考文献

- 1 张正斌,刘蓬生.海洋物理化学.北京:科学出版社,1991.410~449
- 2 德斯马 E.K.,道森 R.主编;纪明候、钱佐国等译.海洋有机化学.北京:海洋出版社,1992.576~594
- 3 张正斌,刘效兰.海水中铜离子对氨基酸-粘土体系液-固界面作用的影响,青岛海洋大学学报,1999,29(2):325~331
- 4 Yang G.P., Zhang Z.B., Zhang J.W. et al.. Analysis and distribution features of benzothiophene in sediments of Nansha Islands sea area, Chinese J. of Oceanol. Limnol., 1997, 15(3), 198~203
- 5 Lauro T., Kubota et al.. Study of the adsorption of some amino acids by silica chemically modified aminobenzenesulfonic and phosphate groups, J. Colloid & Interface Sci., 1996, 183: 453~457
- 6 Zhang Z.B., Liu L.S., Liu G.S. et al.. The determination of the stability constant of ternary surface complexes at liquid-solid interface in natural water, J. Colloid & Interface Sci., 1996, 182(2): 492~500

STUDY OF ADSORPTION ISOTHERM CURVES OF AMINO ACIDS ON THE KAOLINITE

LIU Xiao-lan¹ ZHANG Zheng-bin²

(¹ College of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology And Business University 100037)

(² Institute of Marine Chemistry, Ocean University of Qingdao, 266003)

Received: Nov., 8, 2001

Key Words: Amino acids, Kaolinite, Copper ion Cu^{2+} , Adsorption isotherm.

Abstract

This paper studied the adsorption isotherm curves of four amino acids (glycine, aspartic acid, glutamic acid, and lysine) and the effects of different concentrations of Cu^{2+} on them. The type of these adsorption isotherm curves of the amino acids on the kaolinite belongs to Langmuir type. The slopes of these adsorption isotherm curves increased with increasing concentrations of Cu^{2+} added. It can be explained in terms of formation of I type ternary surface complexes in these systems.

(本文编辑:张培新)