

海水中氨基酸-Cd(II), Zn(II)- δ -MnO₂ 体系的表面离子交换作用*

张正斌 刘莲生 王修林 张文生

(山东海洋学院, 青岛)

提要 本文研究了海水中氨基酸对金属离子 M(II)- δ -MnO₂ 离子交换的影响。实验结果表明, 在 pH = 1—8.5 时, 较高浓度 (20.00 ppm) 谷氨酸、甘氨酸和丙氨酸以及低浓度 (0.20 ppm) 组氨酸对 Cd(II), Zn(II)- δ -MnO₂ 离子交换没有影响, 而较高浓度 (20.00 ppm) 组氨酸则有较大影响, 其影响程度是 Cu(II) > Cd(II) > Zn(II), 该序列与胺抑制影响因子 $F_A(\varphi)$ 序列相同。这进一步证明氨基酸在 δ -MnO₂ 表面脱羧成胺, 然后胺通过与 M(II) 络合和表面吸附来抑制 M(II)- δ -MnO₂ 离子交换。加入氨基酸时的 M(II)- δ -MnO₂ 离子交换等温线仍为 L-F-3 型, 且可用表面分级离子交换理论之等温式描述。

尽管海水中有有机物与微量金属元素和悬浮颗粒共存, 且海水有机物总量为 500—2000 $\mu\text{gC/L}$ 海水^[8], 然而海水中, 除 Cd(II) 外的大多数微量金属元素, 包括 Cu(II) 和 Zn(II), 存在形式的分布受有机物的影响极大^[8]。Davis^[4] 和刘国盛等^[9] 的实验结果表明, 海水中有有机物对 Cd(II) 在固体上的表面作用影响极小。那么, 究竟在什么条件下有机物对金属离子-固体表面作用产生较大影响? 这是本文的重要目的之一。一般认为, 有机物通过液相中金属离子-有机物络合反应与固体竞争金属离子来抑制金属离子在固体上的表面作用^[6,9,10], 而形成的固体-有机物-金属离子表面三元络合物则起促进作用^[3,5,7]。那么, 氨基酸-金属离子- δ -MnO₂ 体系的表面作用机理如何? 这是本文的另一目的。此外, 本文还对有机物-金属离子 (II)- δ -MnO₂ 体系离子交换等温线类别以及将表面分级离子交换理论推广到有机物存在下金属离子- δ -MnO₂ 离子交换体系等进行了探讨。

一、实 验

1. 试剂

甘氨酸(生化试剂, 上海试剂三厂), DL-谷氨酸(化学纯, 上海试剂三厂), L-丙氨酸(生化试剂, 杭州丝绸印染联合厂), DL-组氨酸(层析纯, 中国科学院生物化学研究所), 盐酸、硝酸(化学纯, 青岛四方区化学试剂厂), 金属镉粒(分析纯, 广州化学试剂厂), 金属无砷锌粒(上海金山县兴塔化工厂), 海水取自青岛鲁迅公园附近涨潮时近岸水, δ -MnO₂ 制备方法见文献[2]。

* 国家自然科学基金资助课题。

1) 刘国盛、张正斌, 1983。海水中有有机物对金属离子-粘土矿物离子交换的影响。山东海洋学院硕士论文。

收稿日期: 1986年2月26日。

2. 仪器

PE-3030 型原子吸收分光光度计 (美国 PERKIN ELEMER 公司), pH-3 型酸度计 (上海第二分析仪器厂), WDP 型恒温振荡器 (山东大学金工厂)。

3. 实验方法

(1) 氨基酸-Cd(II)- δ -MnO₂ 体系离子交换等温线: 准确称量 0.100ng ($n = 0 - \pm 5$) δ -MnO₂ 于 250ml 三角瓶中, 加入一定量海水、Cd(II) 溶液和氨基酸溶液, 三者总体积为 100.0ml。调节样品 pH = 5.00, 在 $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 下振荡 3 小时后过滤, 取 50ml 1:3 盐酸淋洗 δ -MnO₂ 于容量瓶中, 原子吸收测定 Cd(II) 浓度。

(2) 氨基酸-Cd(II), Zn(II)- δ -MnO₂ 体系的 M(II)%-pH 曲线: 准确称量 0.100ng ($n = 0 - \pm 5$) δ -MnO₂ 于 250ml 三角瓶中, 加入 1ml 200.0ppm Cd(II) 或 Zn(II) 溶液, 一定量不同 pH 的海水和氨基酸溶液, 三者总体积为 100.0ml。25.0 $\pm$ 0.5 $^\circ\text{C}$ 下振荡 3 小时, 过滤, 测平衡液 pH 值, 取 50ml 1:9 盐酸淋洗 δ -MnO₂ 后, 原子吸收法测定 Cd(II) 或 Zn(II) 浓度。

二、结果与讨论

1. 氨基酸-Cd(II), Zn(II)- δ -MnO₂ 体系的 M(II)%-pH 曲线

(1) 实验结果: 由图 1 可知, 20.00ppm 甘氨酸、谷氨酸和丙氨酸存在时的 Cd(II)%-pH 曲线与未加氨基酸时重合, 这表明这些氨基酸对 Cd(II)- δ -MnO₂ 离子交换没有影响。该结论与文献观点^[4,8]一致。同样, 20.00ppm 甘氨酸、谷氨酸和丙氨酸对 Zn(II)- δ -MnO₂ 离子交换也没有影响 (图 2)。图 3 表明, 低浓度 (0.20ppm) 组氨酸对 Cd(II)%-pH,

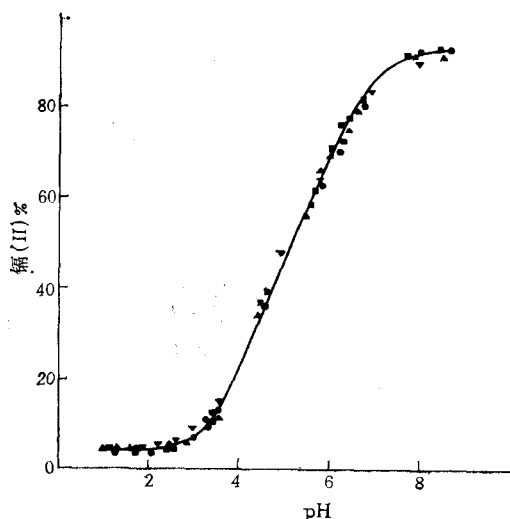


图 1 20.00ppm 氨基酸-Cd(II)- δ -MnO₂ 体系的 Cd(II)%-pH 曲线

Fig. 1 Graph of Cd(II) exchange ratio (%) vs pH for 20.00 ppm amino acids-Cd(II)- δ -MnO₂ System

▼ 未加氨基酸; ● 谷氨酸; ■ 甘氨酸; △ 丙氨酸。

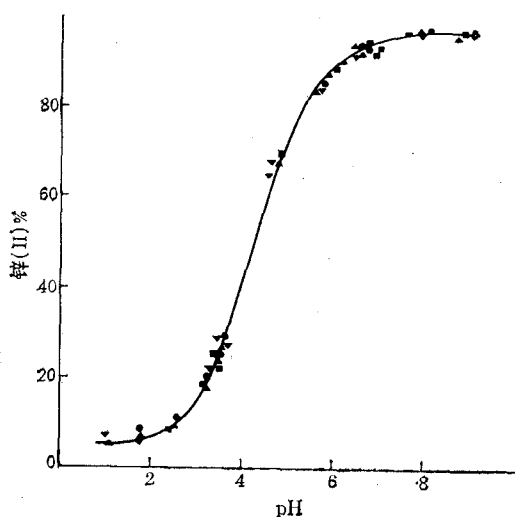


图 2 20.00ppm 氨基酸-Zn(II)- δ -MnO₂ 体系的 Zn(II)%-pH 曲线

Fig. 2 Graph of Zn(II) exchange ratio (%) vs. pH for 20.00ppm amino acids-Cd(II)- δ -MnO₂ System

▼ 未加氨基酸; △ 谷氨酸; ● 甘氨酸; ■ 丙氨酸。

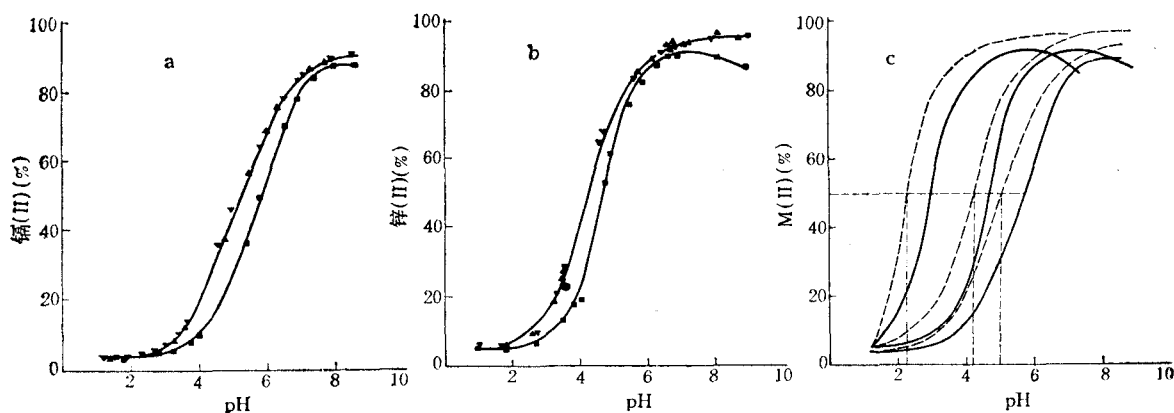


图3 组氨酸分别对 Cd(II)%-pH, Zn(II)%-pH, M(II)%-pH 曲线的影响

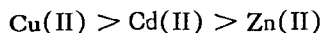
Fig. 3 The effect of histidine on the Cd(II)%-pH, Zn(II)%-pH Curves

a. Cd(II)%-pH 曲线; b. Zn(II)%-pH 曲线; c. 20.00ppm 组氨酸对 M(II)%-pH 曲线的影响。

▼ 未加氨基酸; ▽ 0.20ppm. ■ 20.00ppm.

Zn(II)%-pH 曲线没有影响;而高浓度 (20.00ppm) 组氨酸却使 Cd(II)%-pH, Zn(II)%-pH 曲线右移,即海水中高浓度组氨酸抑制了 Cd(II), Zn(II)- δ -MnO₂ 之间的离子交换。该实验结果首次表明海水中有机物对 Cd(II) 在固体上的表面作用有较大影响。

(2) 氨基酸-金属离子 (II)- δ -MnO₂ 体系表面作用机理: 由图 3c 可知, 20.00ppm 组氨酸抑制 Cu(II), Zn(II), Cd(II) 离子交换的程度不同。在未加氨基酸条件下, 当 Cu(II)% = Zn(II)% = Cd(II)% 时, 表明在相应 pH 条件 Cu(II), Zn(II) 和 Cd(II)- δ -MnO₂ 之间离子交换能力相同。根据对应 pH 条件下, 加入氨基酸时 Cu^{org}(II)%, Zn^{org}(II)% 和 Cd^{org}(II)% 的大小, 可度量氨基酸对 M(II)- δ -MnO₂ 离子交换影响程度的强弱。例如, 当未加氨基酸、M_i(II)% 为 50% 时, 相应 pH 值分别为 pH_{Cu}2.4, pH_{Zn}4.3 和 pH_{Cd}5.1; 在对应 pH 条件下, 加入 20.00ppm 组氨酸时, Cu^{org}(II)% 为 27%, Zn^{org}(II)% 为 35% 和 Cd^{org}(II)% 为 32%, 可见 20.00ppm 组氨酸抑制 M_i(II)- δ -MnO₂ 离子交换程度按以下次序减弱:



其它对应 pH 条件下, 有相同的抑制序列。如何解释呢? 假定实验体系中只含有机物(如氨基酸)、M_i(II) 和 δ -MnO₂ 三种主要组分, 以及无机配位体 Y_j, 三者之间的主要化学反应如表 1 所示:

$$\begin{aligned} \text{则 } M_i^{\text{org}}(\text{II})\% &= \frac{\{\text{ROM}_i Y_j\}}{T_{M_i}} \\ &= \frac{K_{M_i Y_j}^i K_{M_i Y_j} \{\text{ROH}\} [Y_j]}{[\text{H}^+]} \left/ \left(1 + K_{M_i Y_j} [Y_j] + \frac{K_{M_i Y_j}^s K_{M_i Y_j} \{\text{ROH}\} [Y_j]}{[\text{H}^+]} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{n=1}^N \frac{\beta_{M_i L_n} [\text{HL}]^n}{K_a^n [\text{H}^+]^n} \right) \right. \end{aligned} \quad (1)$$

未加有机物条件下:

表 1 有机物-金属离子(II)- δ -MnO₂ 体系的主要化学反应¹⁾Tab. 1 The main reactions for organic matters-metal ions- δ -MnO₂ system

$M_i^{2+} + nL = M_iL_n$	$\beta_{M_iL_n} = \frac{[M_iL_n]}{[M_i^{2+}][L]^n}$
$H^+ + L = HL$	$K_a = \frac{[HL]}{[H^+][L]}$
$M_i^{2+} + Y_j = M_iY_j$	$K_{M_iY_j} = \frac{[M_iY_j]}{[M_i^{2+}][Y_j]}$
$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{R-OH} + M_iY_j \\ \parallel \end{array} = \begin{array}{c} \parallel \\ \text{R-OM}_i\text{Y}_j \\ \parallel \end{array} + H^+$	$K'_{M_iY_j} = \frac{\{\text{ROM}_i\text{Y}_j\}[H^+]}{\{\text{ROH}\}[M_iY_j]}$

1) L: 有机配位体; Y_j: j 种无机配位体; M_i: i 种金属。ROH: 固体; [: 液相浓度; {}: 固相浓度。

$$M_i(\text{II}) \% = \frac{K'_{M_iY_j}\{\text{ROH}\}[Y_j]}{[H^+]} \bigg/ \left(1 + K_{M_iY_j}[Y_j] + \frac{K'_{M_iY_j}K_{M_iY_j}\{\text{ROH}\}[Y_j]}{[H^+]} \right) \quad (2)$$

在较高 pH 时,因

$$\frac{K'_{M_iY_j}K_{M_iY_j}\{\text{ROH}\}[Y_j]}{[H^+]} \gg K_{M_iY_j}[Y_j] \quad (3)$$

则

$$M_i(\text{II}) \% = \frac{K'_{M_iY_j}K_{M_iY_j}[Y_j]\{\text{ROH}\}}{[H^+]} \bigg/ \left(1 + \frac{K'_{M_iY_j}K_{M_iY_j}\{\text{ROH}\}[Y_j]}{[H^+]} \right) \quad (4)$$

或

$$\frac{K'_{M_iY_j}K_{M_iY_j}[Y_j]}{[H^+]} = \frac{M_i(\text{II}) \%}{\{\text{ROH}\}(1 - M_i(\text{II}) \%)} \quad (5)$$

方程(5)表明在未加有机物条件下,当 $M_i(\text{II}) \%$ 一定时, $K'_{M_iY_j}K_{M_iY_j}[Y_j]/[H^+]$ 项与金属离子 $M_i(\text{II})$ 、离子交换物存在形式 M_iY_j 和对应 pH 值无关。这样,若加入有机物条件下满足方程(3),

$$\begin{aligned} \text{则 } M_i^{\text{org}}(\text{II}) \% = & \frac{K'_{M_iY_j}K_{M_iY_j}[Y_j]\{\text{ROH}\}}{[H^+]} \bigg/ \left(1 + \frac{K'_{M_iY_j}K_{M_iY_j}[Y_j]\{\text{ROH}\}}{[H^+]} \right. \\ & \left. + \sum_{n=1}^N \frac{\beta_{M_iL_n}[HL]^n}{K_a^n[H^+]^n} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

由方程(6)和(5)知,当氧化物一定、 $T_{\text{ROH}} \gg T_{M_i}$ 以及未加有机物时, $M_i(\text{II}) \%$ 皆相等之对应 pH 条件下,令

$$\begin{aligned} \frac{K'_{M_iY_j}K_{M_iY_j}\{\text{ROH}\}[Y_j]}{[H^+]} &= A = \text{常数} \\ 1 + \frac{K'_{M_iY_j}K_{M_iY_j}\{\text{ROH}\}[Y_j]}{[H^+]} &= B = \text{常数} \end{aligned}$$

且令

$$\sum_{n=1}^N \frac{\beta_{M_iL_n}[HL]^n}{K_a^n[H^+]^n} = F_{\text{org}}(\varphi)$$

这里 $F_{\text{org}}(\varphi)$ 称作有机物抑制影响因子。这样

$$M_i^{\text{org}}(\text{II})\% = A/(B + F_{\text{org}}(\varphi)) \quad (7)$$

显然, $F_{\text{org}}(\varphi) \ll B$ 时

$$M_i^{\text{org}}(\text{II})\% = M_i(\text{II})\% = A/B \quad (8)$$

即有机物对 $M_i(\text{II})$ - δ - MnO_2 离子交换没有影响。而 $F_{\text{org}}(\varphi)$ 愈大, $M_i^{\text{org}}(\text{II})\%$ 愈小, 即有机物抑制 $M_i(\text{II})$ - δ - MnO_2 离子交换能力愈强。

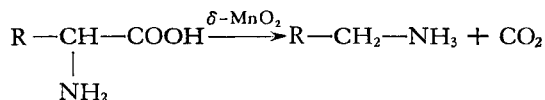
氨基酸- $\text{Cu}(\text{II})$ - δ - MnO_2 离子交换实验和氨基酸分析以及微电泳实验亦已证明¹⁾, 氨基酸在 δ - MnO_2 表面脱羧生成的胺在 δ - MnO_2 表面上吸附使表面交换位置减少, 以及液相中 $\text{Cu}(\text{II})$ -胺络合反应与 δ - MnO_2 的竞争抑制了 $\text{Cu}(\text{II})$ - δ - MnO_2 离子交换。那么, 氨基酸- $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ - δ - MnO_2 体系的表面作用机理如何? 一般认为^[6,9,10], 液相中有机物-金属离子络合反应与固体竞争金属离子, 抑制了金属离子在固体上的表面作用。同样, 有机物在固体上吸附使表面交换位置减少也可起抑制作用。若假定在 $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ -有机物- δ - MnO_2 三个体系中, 有机物在 δ - MnO_2 上的吸附作用相同, 则根据 $F_{\text{org}}(\varphi)$ 序列可判断实验体系的表面作用机理。已知未加氨基酸条件下 $M_i(\text{II})\%$ 为 50% 之相应 pH 值分别为 $\text{pH}_{\text{Cu}}2.4$, $\text{pH}_{\text{Zn}}4.3$ 和 $\text{pH}_{\text{Cd}}5.1$ 。加入 20.00ppm 组氨酸之对应 pH 条件下, 氨基酸抑制影响因子 $F_{AA}(\varphi)$ 按以下次序减小:

$$\text{Zn}(\text{II}) > \text{Cd}(\text{II}) > \text{Cu}(\text{II})$$

可见 $F_{AA}(\varphi)$ 序列与 $M_i^{\text{org}}(\text{II})\%$ 序列不同。而胺抑制影响因子 $F_A(\varphi)$ 的次序为:

$$\text{Cu}(\text{II}) > \text{Cd}(\text{II}) > \text{Zn}(\text{II})$$

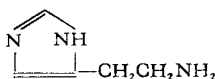
该序列与 $M_i^{\text{org}}(\text{II})\%$ 序列相同。在其它 $M_i(\text{II})\%$ 值对应 pH 条件下也有相同的结果。这表明在 $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ -氨基酸- δ - MnO_2 体系中, δ - MnO_2 同样可将氨基酸氧化为胺:



具体产物如表 2 所示。由于甲胺、乙胺和 γ -氨基丁酸对 $\text{Cd}(\text{II})$ 和 $\text{Zn}(\text{II})$ 的络合能力很

表 2 氨基酸在 δ - MnO_2 表面的脱羧产物胺

Tab. 2 Decarboxylate amine of amino acid on δ - MnO_2 surface

氨基酸	分子式	名称
甘氨酸	CH_3NH_2	甲胺
丙氨酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	乙胺
谷氨酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{NH}_2$	γ -氨基丁酸
组氨酸		组胺

1) 王修林、张正斌, 1985。海水中有有机物对铜(II)、锌(II)和镉(II)-氧化物离子交换的影响。山东海洋学院硕士论文。

小,满足方程(8)条件,故它们对 Cd(II), Zn(II)- δ -MnO₂ 之间离子交换几乎没有影响;而 Cd(II), Zn(II)-组胺之间络合能力强,由此使 $F_A(\varphi)$ 较大,对 Cd(II), Zn(II)- δ -MnO₂ 离子交换有较大的影响。因此, Cd(II), Zn(II)-氨基酸- δ -MnO₂ 体系的表面作用机理为: 首先氨基酸在 δ -MnO₂ 表面脱羧生成胺,然后液相中胺-Cd(II), Zn(II) 之间的络合作用与 δ -MnO₂ 竞争 Cd(II) 和 Zn(II), 从而抑制了 Cd(II), Zn(II)- δ -MnO₂ 离子交换。此外,胺在 δ -MnO₂ 上吸附使表面交换位置减少,对 $M_i(\text{II})$ - δ -MnO₂ 离子交换所产生的抑制作用太小,故在 Cu(II), Zn(II), Cd(II)- δ -MnO₂ 三个体系比较中表现不出。

2. 氨基酸-Cd(II)- δ -MnO₂ 体系离子交换等温线

(1) 实验结果: 图4表示分别在未加氨基酸、20.00ppm 甘氨酸、20.00ppm 组氨酸条件下, Cd(II)- δ -MnO₂ 之间离子交换等温线。按 Gills-张正斌等温线分类法^[11], 三者皆属 L-F-3 型,说明加入氨基酸不改变等温线类别。由图4可见,加入 20.00ppm 甘氨酸时等温线与未加氨基酸时基本重合,说明甘氨酸对 Cd(II)- δ -MnO₂ 离子交换没有影响;而加入 20.00ppm 组氨酸时离子交换等温线与未加氨基酸时比较,其拐点向右平移,即第一、第二饱和离子交换量减小,但相应的平衡浓度基本不变,说明组氨酸对 Cd(II)- δ -MnO₂ 离子交换有较大影响。由 Cd(II)-氨基酸- δ -MnO₂ 体系离子交换等温线所得结论与由 Cd(II)-pH 曲线所得完全一致。

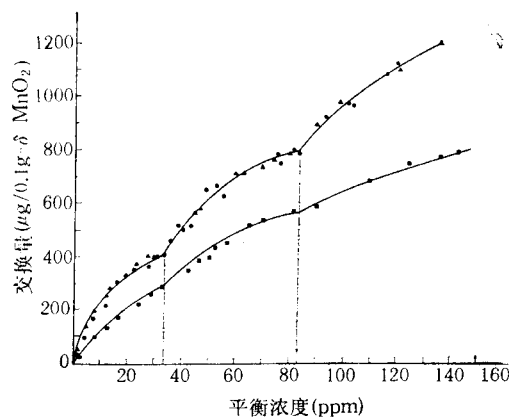


图4 氨基酸-Cd(II)- δ -MnO₂ 体系的离子交换等温线

Fig. 4 Ion exchange isotherms for amino acid-Cd(II)- δ -MnO₂ System

▲ Cd(II)- δ -MnO₂ 体系; ● 20.00 ppm 甘氨酸-Cd(II)- δ -MnO₂ 体系;
■ 20.00 ppm 组氨酸-Cd(II)- δ -MnO₂ 体系。

(2) 表面分级离子交换理论对于 Cd(II)-氨基酸- δ -MnO₂ 体系离子交换等温线的描述: 表面分级离子交换理论^[1,2]已成功地应用到有机物不存在时金属离子-固体离子交换等温线。那么,该理论是否适应于有机物存在时的离子交换等温线? 据表面分级离子交换理论:

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^N i \mathcal{K}_i a_M^i}{\sum_{i=0}^N \mathcal{K}_i a_M^i} \quad (9)$$

由图 4 知, $N = 3$

$$\theta = \frac{\mathcal{K}_1 a_M + 2\mathcal{K}_2 a_M^2 + 3\mathcal{K}_3 a_M^3}{1 + \mathcal{K}_1 a_M + \mathcal{K}_2 a_M^2 + \mathcal{K}_3 a_M^3} \quad (10)$$

重排得:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)a_M} = \mathcal{K}_1 + \frac{\mathcal{K}_2(2-\theta)a_M}{1-\theta} + \frac{\mathcal{K}_3(3-\theta)a_M^2}{1-\theta} \quad (11)$$

作 $\frac{\theta}{(1-\theta)a_M} \sim \frac{(2-\theta)a_M}{1-\theta}$ 图, 当 $a_M \rightarrow 0$ 时, 应得一直线。由直线的截距和斜率可分别求得 $\mathcal{K}_1$ 和 $\mathcal{K}_2$ 值。由方程 (10) 亦得:

表 3 氨基酸-Cd(II)- δ -MnO₂ 体系的表现表面络合稳定常数

Tab. 3 The surface complex apparent stability constants of amino acid-Cd(II)- δ -MnO₂ system

体 系	$\mathcal{K}_1$	$\mathcal{K}_2$		$\mathcal{K}_3$
		斜 率 值	截 距 值	
Cd(II)- δ -MnO ₂ , 20.00ppm 甘氨酸-Cd(II)- δ -MnO ₂	5.70×10^{-2}	9.87×10^{-4}	8.40×10^{-4}	1.22×10^{-5}
20.00ppm 组氨酸-Cd(II)- δ -MnO ₂	11.8×10^{-2}	9.53×10^{-4}	4.80×10^{-4}	1.98×10^{-5}

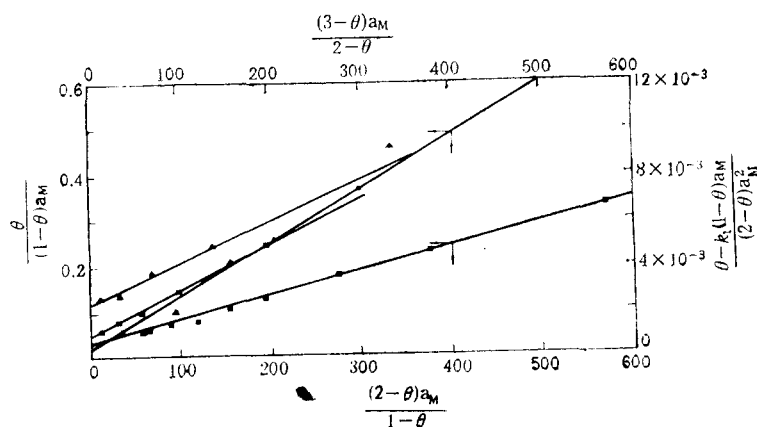


图 5 氨基酸-Cd(II)- δ -MnO₂ 体系的 $\frac{\theta}{(1-\theta)a_M} \sim \frac{(2-\theta)a_M}{1-\theta}$ 图和

$$\frac{\theta - \mathcal{K}_1(1-\theta)a_M}{(2-\theta)a_M^2} \sim \frac{(3-\theta)a_M}{2-\theta} \text{ 图}$$

Fig. 5 Graphs of $\frac{\theta}{(1-\theta)a_M}$ vs. $\frac{(2-\theta)a_M}{1-\theta}$ and $\frac{\theta - \mathcal{K}_1(1-\theta)a_M}{(2-\theta)a_M^2}$ vs. $\frac{(3-\theta)a_M}{2-\theta}$ for amino acid-Cd(II)- δ -MnO₂ system

- Cd(II)- δ -MnO₂, 20.00ppm 甘氨酸- δ -MnO₂-Cd(II) 体系;
▲ 20.00ppm 组氨酸- δ -MnO₂-Cd(II) 体系。

$$\frac{\theta - \mathcal{K}_1(1-\theta)a_M}{(2-\theta)a_M^2} = \mathcal{K}_2 + \frac{\mathcal{K}_3(3-\theta)a_M}{2-\theta} \quad (12)$$

因 $\mathcal{K}_1$ 已求得, 作 $\frac{\theta - \mathcal{K}_1(1-\theta)a_M}{(2-\theta)a_M^2} \sim \frac{(3-\theta)a_M}{2-\theta}$ 图, 由直线的截距和斜率分别可求得 $\mathcal{K}_2$ 和 $\mathcal{K}_3$ 值。根据作图得直线的线性相关性, 以及两种作图法求得的斜率 $\mathcal{K}_2$ 值和截距 $\mathcal{K}_2$ 值符合的程度可验证表面分级离子交换理论是否适应于有机物存在下金属离子-固体离子交换等温线。由图 5 直线的相关性和表 3 中 $\mathcal{K}_2$ 值可知, 表面分级离子交换理论应用氨基酸-Cd(II)- δ -MnO₂ 体系离子交换等温线是成功的。并且由表 3 可知, 有机物存在下的表观表面络合稳定常数变化很小。

参 考 文 献

- [1] 张正斌、刘莲生, 1974。海水中无机离子交换的分级平衡理论研究。中国科学 3(3): 270—282。
- [2] 张正斌、刘莲生、郑士淮等, 1984。海水中铜(II)在 δ -MnO₂、 γ -MnOOH 和水锰矿上液/固分配的一种新型等温线。海洋学报 6(3): 334—342。
- [3] Bourg, A. C. M. and P. W. Schindler, 1979. Effect of ethylenediaminetetraacetic acid on the adsorption of copper (II) at amorphous silica. *Inorg. Nucl. Let.* 15: 225—229.
- [4] Davis, J. A., 1984. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geoch. Cosmoch. Acta* 48: 679—691.
- [5] Davis, L. A. and L. O. Leckie, 1978. Effect of adsorbed complexing ligand and trace metal uptake by hydrous oxides. *Envir. Sci. Tech.* 12: 1309—1315.
- [6] Leckie, J. O., J. A. Davis and M. M. Benjamin, 1978. Adsorption/desorption of heavy metals at hydrous oxide interface: Influence of solution and solid characteristics. 175th National Meeting of the American Chemical Society. Anaheim Calif..
- [7] Pleysier, J. and A. Cremers, 1975. Stability of silverthiourea complexes in montmorillonite clay. *J. Chem. Soc. Faraday* 7: 256—264.
- [8] Riley, R. O. and W. L. Williams, 1974. Chemical Oceanography Vol. I. Academic Press. London, 712pp.
- [9] Richter, R. O. and T. L. Theis, 1978. Adsorption reaction of nickel species at oxides surface. 175th National Meeting of the American Chemical Society. Anaheim..
- [10] Weaver, J. F. and F. B. Birkner, 1978. Sorption of cadmium on silica and kaolin in the presence of organic and inorganic ligand. 12th Meeting Middle Atlantic Region of American Chemical Society. Haut Balley Md..
- [11] Zhang Zhengbin and Liu Liansheng, 1985. Theory of Interfacial Stepwise Ion/Coordination Particle Exchange and its Applications China Ocean Press, 356pp.

THE INTERFACIAL ION-EXCHANGE OF "AMINO ACID- Cd(II), Zn(II)- δ -MnO₂" SYSTEM IN SEAWATER

Zhang Zhengbin, Liu Liansheng, Wang Xiulin and Zhang Wensheng

(Shandong College of Oceanology, Qingdao)

ABSTRACT

This paper studies the effect of amino acids on Cd(II), Zn(II)- δ -MnO₂ ion-exchange in seawater. The experimental results indicate that the alanine, glycine and glutamic acid influence not the Cd(II), Zn(II)- δ -MnO₂ ion-exchange, and that the histidine of higher concentration displaces Cd(II)%, Zn(II)%-pH curve rightward, that is to say, inhibits Cd(II), Zn(II)- δ -MnO₂ ion-exchange, which have not been reported in literature. The sequence-inhibiting of histidine on Cu(II), Zn(II) and Cd(II)- δ -MnO₂ ion-exchange can be explained by effect-inhibiting factor of organics $F_{org}(\varphi)$, which was induced from chemical equilibrium principle. The mechanism that the amino acid inhibits M(II)- δ -MnO₂ ion-exchange includes two steps. The amino acid first changes into amine on surface of δ -MnO₂. The M(II)-amine complex in liquid, which competes with δ -MnO₂ for M(II), then inhibits the M(II)- δ -MnO₂ ion-exchange, thus decreasing the surface site-exchanging of δ -MnO₂ due to absorption of amine on δ -MnO₂ which also inhibits the M(II)- δ -MnO₂ ion-exchange. The Cd(II)- δ -MnO₂ ion-exchange isotherm in existence of amino acid is also classed by Gills-zhang Zhengbin classification. The ion-exchange isotherm in existence of glycine is the same as that without amino acid, while isotherm in existence of histidine of higher concentration displaces isotherm without the existence of amino acid downward, that is to say, the histidine inhibits Cd(II)- δ -MnO₂ ion-exchange. The ion-exchange isotherm in existence of all amino acids can be estimated by theory of interfacial stepwise ion-exchange. The conclusions resulted from ion-exchange isotherm is consistent with M(II)%-pH curve, and the conclusion that the histidine influences greatly Cd(II), Zn(II)- δ -MnO₂ ion-exchange is very important.