

海水中天然溶解有机物在针铁矿上的吸附^{*}

王江涛 赵卫红[†] 张正斌

(青岛海洋大学化学化工学院 青岛 266003)

[†](中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

提要 于 1996 年 3 月在青岛小麦岛采得天然海水样品,在实验室合成针铁矿样品。用振荡平衡实验和紫外 / 过硫酸钾法测定了海水中溶解有机物在针铁矿上吸附的等温线和交换率——pH 曲线,并讨论了天然溶解有机物的吸附对海水中溶解有机碳分布的可能影响。测定结果表明,溶解有机物在针铁矿上的吸附等温线为 Langmuir 型,当吸附达到最大值时,在针铁矿表面能够形成有机物单覆盖层。pH 能影响溶解有机碳(DOC)在针铁矿上的吸附,在 pH 值为 5—6 时,DOC 的吸附百分率最大。在海水 pH 为 8.1 下,DOC 在针铁矿上的吸附百分率超过 50%,因此这种吸附作用将对海水中 DOC 的分布产生一定的影响。DOC 在针铁矿上的吸附是静电作用和特性吸附共同作用的结果。

关键词 吸附 溶解有机物 针铁矿 海水

学科分类号 P734

天然水中有机物在水 / 颗粒物界面间的重要性已为一些研究者所强调(Davis *et al*, 1981; Tipping *et al*, 1982),然而海水体系中天然溶解有机物在颗粒物上吸附行为的研究还很少。针铁矿在海洋沉积物和悬浮颗粒物中是广泛存在的,可以代表悬浮颗粒物来模拟其与海水中溶解有机物的相互作用(Day *et al*, 1994)。本文研究了影响海水中天然溶解有机物在针铁矿上吸附的一些因素,并探讨了有机物的吸附对海水中溶解有机碳分布的可能影响。

1 材料与方法

1.1 针铁矿的合成和性质

针铁矿的合成与 Atkinson 等(1967)描述的方法类似,X-衍射分析证明所合成物质是针铁矿。经电泳测定,其等电点 pH_{iep} 为 pH7.2,其表面积用 BET 方法进行测定,所得结果为 $95.7\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1.2 天然溶解有机物

本实验中所用的天然溶解有机物样品有两种,一种是 1996 年 3 月取自青岛小麦岛附近的天然海水,经 GF/F 玻璃纤维膜过滤,其溶解有机碳浓度为 $220\mu\text{mol/L}$ 。另一种是由青岛近海海水中提取的 FA,在实验中用上述经 GF/F 玻璃纤维膜过滤的天然海水配成所需

^{*} 国家自然科学基金资助项目,49606074号。王江涛,男,出生于1967年6月,博士,副教授,E-mail:jtwang@mail.ouqd.edu.cn

收稿日期:1998-08-23,收修改稿日期:1999-12-18

要的浓度,本文称之为 FA-海水。

1.3 吸附实验

由于海水中溶解有机物组成的复杂性,一般用溶解有机碳(DOC)的浓度来代表溶解有机物的含量,因此溶解有机物在颗粒物上的吸附,可以用溶解有机碳在固/液两相间的分配来表征。天然有机物在针铁矿上吸附程度的大小,是通过海水中有有机物质与针铁矿平衡后,平衡液中溶解有机碳浓度的减小进行测定的。将 100ml 的过滤海水或不同 DOC 浓度的 FA-海水加入到一系列磨口玻璃三角瓶中,用 HCl 和 NaOH 溶液调节其 pH 至一适当的值,然后与 0.1g 针铁矿混合,所得的悬浮液再次调节 pH 到所需要的值。在 25℃ 下恒温振荡 1h,用 GF/F 玻璃纤维膜过滤,测定滤液中溶解有机碳的浓度,并计算吸附量。动力学实验证明恒温振荡 1h 吸附即可达到平衡。对比实验表明,25℃ 下恒温振荡 1h,溶解有机碳的降解可以忽略不计。

1.4 溶解有机碳的测定

采用紫外/过硫酸钾法,测定精度为 2% (Wang *et al*, 1997; 王江涛等, 1999)。

2 结果和讨论

2.1 反应动力学——平衡时间的测定

pH 为 8.0 时测定天然溶解有机物在针铁矿上吸附的动力学,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,天然溶解有机物在针铁矿上的吸附速度很快,几十分钟即可达到平衡。因此海水中有外来溶解有机物加入时,这些有机物能很快转移到颗粒相中,从而对溶解有机污染物起到清除作用。实验中海水初始 DOC 浓度为 220 $\mu\text{mol/L}$,达到平衡后溶液中 DOC 的浓度为 90 $\mu\text{mol/L}$,约有 60% 的 DOC 转移到颗粒相中。

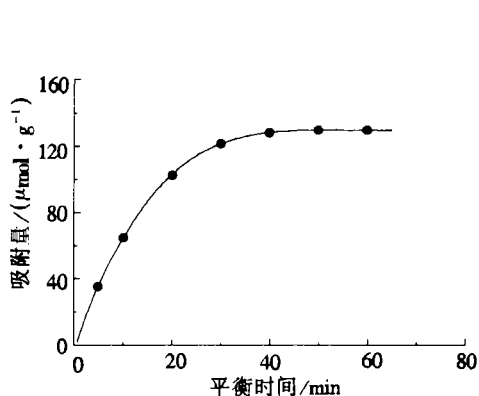


图1 平衡时间的测定

Fig.1 The determination of equilibrium time

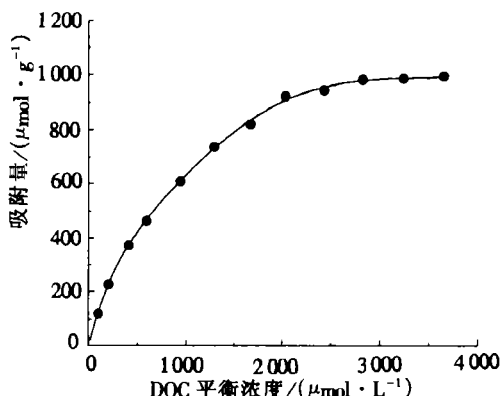


图2 DOC在针铁矿上的吸附等温线(pH=8.0)

Fig.2 Isotherm of DOC adsorption on goethite (pH=8.0)

2.2 FA-海水在针铁矿上的吸附等温线

FA-海水中 DOC 在针铁矿上的吸附等温线为 Langmuir 型,如图 2 所示。当平衡液中 DOC 浓度大于 3 000 $\mu\text{mol/L}$ 时,等温线达到吸附最大值,此时所有表面位置均被天然有机物分子所占据。

Langmuir 吸附等温式为:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m k c_{eq}}{1 + k c_{eq}} \quad (1)$$

其中 Γ 为吸附量, Γ_m 为饱和吸附量, c_{eq} 为平衡浓度, k 为吸附常数。将上面的吸附等温式进行线性化处理,可得:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m} + \frac{1}{\Gamma_m k c_{eq}} \quad (2)$$

以 $1/\Gamma$ 对 $1/c_{eq}$ 作图可得一条直线,如图3所示。根据直线的斜率和截距,可以计算得到饱和吸附量 Γ_m 和吸附常数 k 。

根据图3,得到溶解有机碳在针铁矿上的吸附常数 $k = 0.001\text{ l}$,饱和吸附量 $\Gamma_m = 1\,245.3\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。根据每个有机碳分子在针铁矿表面占据的最小面积,并将这一数据与一个碳原子的半径相比较,可以判断在针铁矿表面是否形成了单层覆盖。针铁矿的表面积为 $95.7\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,DOC在针铁矿上的最大吸附量是 $1\,245.3\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$,由此可计算得到每平方米针铁矿表面吸附了 7.8×10^{18} 个碳原子,因此每个碳原子在针铁矿表面占据的面积为 $12.8\text{\AA}^2$ 。碳原子的半径为 $2.6\text{\AA}$,由此可计算得到每个碳原子至少约占有 $22\text{\AA}^2$ 的表面积,这说明有机物中并不是每个碳原子都直接吸附到针铁矿表面上。在吸附达到最大值时,针铁矿表面能够被吸附的有机物单层覆盖而形成有机膜。

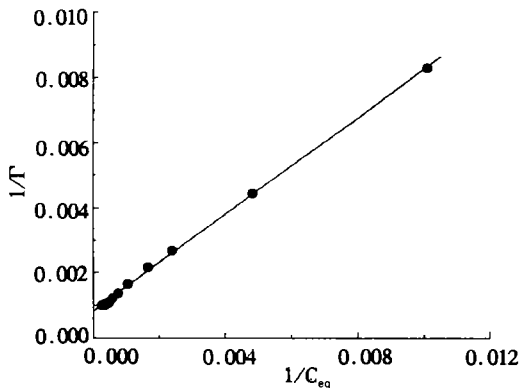


图3 $1/\Gamma$ 与 $1/c_{eq}$ 的关系

Fig.3 The relationship between $1/\Gamma$ and $1/c_{eq}$

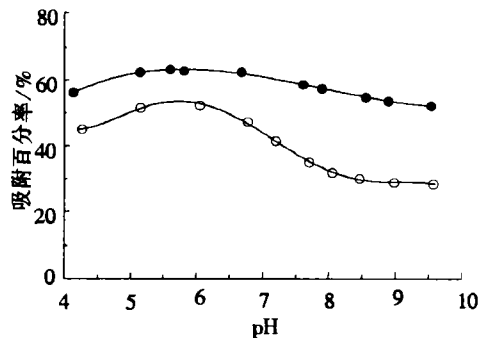


图4 pH对DOC在针铁矿上吸附的影响

Fig.4 The relationship between pH and adsorption percentage of DOC

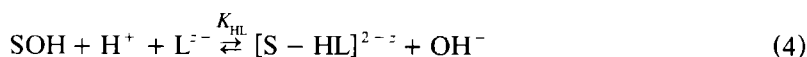
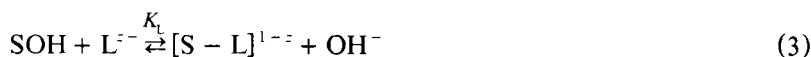
(● 天然海水, DOC为 0.22mmol/L ; ○ FA-海水, DOC为 2.0mmol/L)

2.3 pH对天然有机物在针铁矿上吸附的影响

pH对天然海水和FA-海水有机物在针铁矿上吸附的影响如图4所示。由图4可见,在pH为5—6之间,溶解有机碳在针铁矿上的吸附达到最大值。随着pH的增加,有机物的吸附百分率逐渐减小。此外,由pH对天然海水和FA-海水中DOC在针铁矿上的吸附影响还可以看出,当海水中初始DOC浓度增加时,吸附百分率降低。

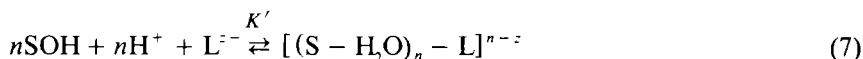
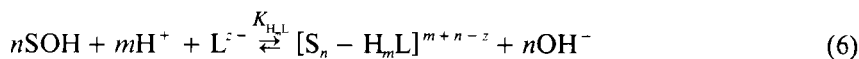
天然溶解有机物在针铁矿上的吸附,可能涉及到下面几种作用:(1)静电作用,是固体颗粒的带电表面与有机物所带相反电荷之间的库仑力作用的结果,由静电作用导致的吸附为非特性吸附;(2)化学作用,即有机物在固体颗粒表面发生了化学反应,如离子交换、

表面络合等,这种吸附为化学(特性)吸附;(3)在有机物与固体颗粒之间可形成氢键,其与化学作用相似,也可产生特性吸附;(4)非极性有机物的疏水作用。在 pH 为 5—6 时,针铁矿表面羟基带有正电荷,而天然有机物上的羧基等功能团开始解离,负电荷增加,因而天然有机物负功能团与表面羟基之间的静电引力增加,这是导致吸附百分率在 pH 为 5—6 之间出现极大值的主要原因。如果静电作用是影响有机物在针铁矿上吸附的唯一因素,则在接近并高于针铁矿表面等电点(pH 为 7.2)后,吸附密度应迅速减小,这是因为在 pH 接近针铁矿等电点时,针铁矿对有机物分子的静电吸引作用随着针铁矿表面电荷趋近于零而减小,当 pH 大于针铁矿等电点后,由于有机物分子和针铁矿表面电荷都越来越负,它们之间的静电排斥力逐渐增加。但事实上,从图 4 可以看出,在 pH > 7.2 时,针铁矿表面虽为负电荷,但仍有相当部分的溶解有机物被针铁矿吸附,这表明在有机物与针铁矿之间存在着很强的特性吸附,因此除了静电作用外,还有其它反应在控制着溶解有机物在针铁矿表面的吸附。海水中 DOC 在针铁矿上的吸附百分率——pH 曲线为峰型,属于典型的阴离子吸附百分率——pH 曲线。无机阴离子在固/液界面上的吸附是通过分级离子/配位子交换反应进行的,固体表面位置是质子化的羟基,这些表面羟基被吸附的阴离子所置换,其反应可通过下面的方程式来表达:



⋮

其中 S 是固体晶格上的金属原子, L 是吸附的阴离子, z 是阴离子的电荷, K_L 和 K_{HL} 为平衡常数。作者认为在针铁矿表面和天然有机物之间同样发生了离子/配位子交换反应,有机阴离子以类似的方式进行吸附反应,但是由于天然有机物分子的体积比较大,功能团也较多,每个有机分子可能要覆盖数个表面羟基:



其中式(5)和式(6)为离子/配位子交换反应,式(7)相应于氢键形成机理。因此海水中溶解有机物在针铁矿上的吸附是静电作用和特性吸附共同作用的结果。在纯净的氧化物表面,疏水作用与上述两种作用相比,相对要小。从图 4 还可以看出,在天然海水 pH(pH 为 8.1)下,海水中溶解有机物在针铁矿上的吸附百分率可达到 50% 以上,因此海洋中氧化铁颗粒物的存在,可能会影响水体中溶解有机碳的浓度和分布。1993 年春季(4 月),Zhang 等(1997)对东海北纬 32°N 断面的溶解有机碳的分布进行了测定,结果发现在东经 126°E 附近,存在一个 DOC 极小值区。胡敦欣等(1980)认为在 31°—32.30°N、125.30°—126.30°E 范围内,存在一个永久或半永久性的涡旋,由于近底层是辐聚区,悬浮物随海水

向中心输送,同时不断沉入海底。由于涡旋的存在,这一区域的颗粒态铁浓度很高(马锡年等,1983)。在上面的讨论中,已经得到结论,海水中的溶解有机碳能强烈地吸附到针铁矿上,因此可推测这个区域 DOC 浓度偏低的一个原因,可能与 DOC 吸附到氧化铁颗粒物表面从而被颗粒物清除有关。

3 结语

3.1 海水中溶解有机物在针铁矿上的吸附,可用 Langmuir 等温线来描述,当有机物在针铁矿上的吸附达到最大值时,吸附的有机物可在针铁矿表面形成单层覆盖。

3.2 pH能够影响溶解有机物在针铁矿上的吸附,pH在 5—6 之间,吸附量最大。天然有机物在针铁矿上的吸附是特性吸附和静电作用综合作用的结果。在海水 pH下,溶解有机物能强烈地吸附在针铁矿上,从而可能影响 DOC 在海水中的浓度和分布。

参 考 文 献

- 王江涛,赵卫红,谭丽菊,1999. 高温燃烧法测定海水中的溶解有机碳. 海洋与湖沼,30(5):546—551
- 马锡年,李全生,沈万仁等,1983. 济州岛西南冷水区海水中的粒状铁. 海洋与湖沼,14(3):279—285
- 胡敦欣,丁宗信,熊庆成,1980. 东海北部一个气旋型涡旋的初步分析. 科学通报,25(1):29—31
- Atkinson R J, Posner A M, Quirk J P, 1967. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. J Phys Chem, 71:550—558
- Davis J A, Gloor R, 1981. Adsorption of dissolved organic in lake water by aluminum oxide: Effect of molecular weight. Environ Sci Tech, 15:1 223—1 229
- Day G M, Hart B Y, McKelvie I D *et al*, 1994. Adsorption of natural organic matter onto goethite. Colloids and Surfaces, 89:1—13
- Tipping E, Cooke D, 1982. The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite (α -FeOOH) in freshwaters. Geochim Cosmochim Acta, 46:75—80
- Wang Jiangtao, Zhang Zhengbin, Liu Liansheng, 1997. Determination of dissolved organic carbon in seawater using UV/persulphate method and HTO method. Chin J Oceanol Limnol, 15(1):25—31
- Zhang Zhengbin, Wang Jiangtao, Liu Liansheng, 1997. Dissolved organic carbon in the East China Sea in autumn. Chin J Oceanol Limnol, 15(2):137—144

ADSORPTION OF NATURAL DISSOLVED ORGANIC MATTER ONTO GOETHITE IN SEAWATER

WANG Jiang-tao, ZHAO Wei-hong[†], ZHANG Zheng-bin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of Qingdao, Qingdao, 266003)

[†](Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Science, Qingdao, 266071)

Abstract The adsorption of dissolved organic matter onto goethite in seawater and its possible affects on distribution of dissolved organic carbon (DOC) were investigated. The seawater was collected at Xiaomaidao in Qingdao in March, 1996. Goethite was synthesized at the same time. Adsorption equilibrium was achieved by shaking and UV/persulphate method was used to determine adsorption percentage-pH curves and isotherm of DOC on goethite. Sorption of DOC onto goethite occurred very rapidly, implying that mineral surfaces in seawater would not remain uncoated by natural organic matter for long. The isotherm of DOC on goethite showed Langmuir-type. The saturated adsorption amount is $1\,245.3\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ goethite. It was calculated that an area of around $12.8\text{\AA}^2$ is available to each organic carbon atom over the goethite surface. On the basis of the radius of carbon atom, the amount of area actually required for each carbon atom would be approximately $22\text{\AA}^2$. Therefore, a monolayer of sorbed natural organic matter exists over the goethite surface as adsorption maximum values are achieved. The adsorption of DOC on goethite were affected by solution pH. Adsorption percentage was high at pH5—6 and decreased with an increasing pH value. The adsorption percentage of natural organic matter also appears to decrease as initial the DOC concentration increases. Over 50% of DOC was adsorbed by goethite at pH of natural seawater (pH8.1). This indicated that adsorption of DOC would affect the distribution of DOC in seawater. The mechanism of DOC adsorption on goethite is a combination of special adsorption and electrostatic interaction.

Key words Adsorption Dissolved organic matter Goethite Seawater

Subject classification number P734