

特定 pH 条件下 $\text{Ca}^{2+} / \text{Cu}^{2+}$ 引发胡敏酸胶体 凝聚的比较研究*

高晓丹 李航[†] 朱华玲 田锐

(土壤有机/无机/生物界面交互作用实验室, 西南大学资源环境学院, 重庆 400715)

摘要 土壤腐殖质颗粒与金属离子间的相互作用深刻地影响着土壤中的微观过程和宏观现象的发生。而胡敏酸是土壤腐殖质的主要组成物质, 本文利用光散射技术研究了不同浓度的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中胡敏酸胶体颗粒的凝聚过程和形成凝聚体的结构, 并在此基础上进行比较分析。结果表明: 由于 Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 在带电胶体表面的吸附方式不同而对胡敏酸胶体的凝聚的影响表现出很大差异。(1) 散射光强的稳定与否可以反映体系的稳定性, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 体系中散射光强可以在较宽的电解质浓度范围从 0 mmol L^{-1} 至 20 mmol L^{-1} 内保持稳定, 而 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 体系中光强稳定的电解质浓度范围较窄, 只有 0 mmol L^{-1} 至 3 mmol L^{-1} 。(2) 随电解质浓度的提高, 两种电解质体系中凝聚体的有效粒径随时间先呈线性增长再呈幂函数增长, 但胡敏酸胶体凝聚过程对 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 体系浓度变化的敏感性远大于 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 体系, 并且 1 mmol L^{-1} Cu^{2+} 吸附下胡敏酸胶体的凝聚速率为 $69.55 \text{ nm min}^{-1}$, 近乎是 7.5 mmol L^{-1} Ca^{2+} 吸附下凝聚速率 $23.94 \text{ nm min}^{-1}$ 的 3 倍, 可见 Cu^{2+} 作用下颗粒的平均凝聚速率远远高于 Ca^{2+} 作用的情况。(3) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 体系中, 电解质浓度越高形成凝聚体的结构越开放, 但放置 50 d 后分形维数变小, 结构变得更加疏松, 说明该凝聚过程具有可逆性; 而 Cu^{2+} 作用下形成的凝聚体初期结构开放度较高, 在放置 50 d 后分形维数变大, 结构更加致密紧实, 说明该凝聚过程具有不可逆性。这些信息为研究腐殖质超分子聚合物的形成机制提供了新思路。

关键词 胡敏酸; 电解质; 光散射; 凝聚; 分形维数

中图分类号 S153.3 **文献标识码** A

腐殖质是土壤中结构复杂而且较为稳定的特殊的高分子有机化合物^[1]。新的研究发现, 腐殖质实际为一超分子聚合物^[2]。腐殖质是含有大量活性官能团的胶体, 其主要官能团 ($-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 等) 的氢可以发生电离而使其带负电性。腐殖质的显著特征之一就是能与环境中的金属离子、氧化物、矿物质等发生相互作用, 形成具有不同的物理、化学和生物学稳定性的物质。这些相互作用对于土壤结构形成与稳定、土壤养分保蓄、水土保持、农田面源污染发生及土壤和水环境中有害物质的降低或消除等方面起着重要的作用。

胡敏酸是土壤有机质中含量较高, 组成最稳定的组分^[3], 其电性来源主要是分子表面的羟基和酚羟基的氢离子解离以及氨基的质子化。因此, 本研究选取了提纯的胡敏酸作为实验材料研究胡敏酸

胶体的性质和凝聚特征, 进而为腐殖质的分子结构研究提供依据。

Ikai 和 Osterberg 的研究早就发现, 水体系中腐殖质实际是粒径在 $100 \sim 300 \text{ nm}$ 的颗粒状物质^[4]。胶体颗粒因为扩散层电荷的电性相同而相互排斥, 因此胡敏酸胶体可形成稳定的胶体悬液^[5]。而金属离子在腐殖质表面和周围电场的作用对于腐殖质结构的形成和稳定起到至关重要的作用。根据 DLVO 理论^[6], 胶体聚沉与否由其周围的电场强度决定。 Ca^{2+} 只能通过压缩双电层来降低颗粒周围的电场, 从而降低静电斥力引发胶体凝聚。而对于 Cu^{2+} 而言, 由于它可在胡敏酸胶体上发生专性吸附, 从而降低胶体颗粒的负电荷密度并可能导致胡敏酸分子的电性发生改变, 所以 Cu^{2+} 可通过三个途径, 即通过改变胶体颗粒表面的电荷性质、电荷密

* 国家自然科学基金项目(40971196)、博士点基金课题(20090182110017)和西南大学研究生科技创新基金项目(Ky2011009)资助

[†] 通讯作者, E-mail: hli22002@yahoo.com.cn, Tel.: 023-68250674

作者简介: 高晓丹(1987—), 女, 辽宁葫芦岛人, 博士研究生, 主要从事土壤胶体化学研究。E-mail: wataxi221@126.com

收稿日期: 2011-08-18; 收到修改稿日期: 2012-02-29

度和双电层厚度来引发其凝聚。更加重要的是, Cu^{2+} 通过专性吸附所引发的凝聚有可能使胡敏酸凝聚体借助于 Cu^{2+} 的配位吸附而形成以配位键和氢键为主要键合力的更大分子量的腐殖质超分子聚合物。所以进行 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 引发凝聚的比较研究对于了解腐殖质物理凝聚的机制以及以氢键和配位键为主的腐殖质超分子聚合物的形成机制均有十分重要的意义。

物理凝聚是超分子聚合物形成的前提。因为只有当物理凝聚完成后, 两个腐殖质颗粒之间的配位键和氢键等短程作用力才能发生作用, 超分子聚合物才能形成。目前的研究发现, 物理凝聚包括两种凝聚机制^[7-11]: 一是扩散控制簇团凝聚 (Diffusion-limited cluster aggregation, DLCA); 二是反应控制簇团凝聚 (Reaction-limited cluster aggregation, RLCA)。这两种凝聚机制均可以用来描述腐殖质胶体的多级凝聚机制。

在胶体化学、高分子材料和纳米科学等研究中, 光散射被广泛应用, 并成为胶体和纳米颗粒相互作用机制研究的基本工具^[12-18]。贾明云等对动态/静态激光散射技术引用到土壤这一多分散体系中的应用条件做了研究, 得出结论: 在自相关曲线平滑地衰减至基线及散射光强保持不变的情况下, 光散射技术可以应用于土壤胶体颗粒粒径分布测定和凝聚机制研究及聚合物结构性质研究中^[19]。因此, 本研究将采用动态/静态激光散射方法, 研究 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 两种不同电解质作用下的土壤腐殖质胶体的凝聚动力学, 通过观察凝聚体的有效粒径及散射光强随时间的变化阐明腐殖质胶体的凝聚机制, 并通过分形维数的变化分析所形成的凝聚体的结构特征。

1 材料与方法

1.1 胡敏酸胶体的制备

胡敏酸样品的分离提纯参照国际胡敏酸协会 (IHSS) 的标准方法^[20] 和 Pollo 法^[21] 相结合的方法。用于提取胡敏酸的土壤样品于 2010 年 6 月采自重庆市北碚区缙云山竹林植被下的表层山地土壤 (0~20 cm), 该土壤为须家河组发育的黄壤, 土壤有机质 54.1 g kg^{-1} , 全氮 3.29 g kg^{-1} , 全磷 0.366 g kg^{-1} , 速效钾 100 mg kg^{-1} , 土壤 pH(H_2O) 3.5。

风干后过 1 mm 筛孔, 称取 500 g 风干土样于 5 000 ml 烧杯中, 按土水比 1:5 加入超纯水, 充分搅

拌浮出细根, 弃上清液。加入 0.1 mol L^{-1} NaOH 与 0.1 mol L^{-1} $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的混合溶液 2.5 L, 强力电动搅拌机搅拌 4 h, 静置 20 h, 虹吸出上部黑棕色悬液置于烧杯中备用。再加入 NaOH- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 混合溶液 1 L, 搅拌, 静置, 重复提取 3 次, 虹吸出的黑棕色悬液收集于上述的大烧杯中。

将全部提取出的黑棕色悬液离心 ($2\,000 \text{ r min}^{-1}$, 10 min) 去除细小土粒等杂质后, 加入 1:1 盐酸调节溶液的 pH 在 1.0~1.5 之间, $60\sim70\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温培养箱保温 1~2 h, 静置过夜。次日, 出现胡敏酸凝胶层, 弃去上清液。留胡敏酸凝胶继续提纯。

胡敏酸的纯化: 将胡敏酸沉淀重新分散于少量体积 0.1 mol L^{-1} KOH 溶液中, 并在氮气的保护下用高速离心机在 $7\,000 \text{ r min}^{-1}$ 的速度离心 20 min, 以去除其中含有的杂质。用 HCl 和 KOH 酸碱反复处理沉淀 4 次, 收集所有的胡敏酸沉淀。超纯水洗 3 次后移入 1 L 的大容量瓶中定容。

将定容后的悬液摇匀, 用移液管取 10 ml 于事先烘干并称量后的称量瓶中, 盖好瓶盖置于烘箱中, 在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 72 h。移入干燥器中待降至室温称重, 反复几次直至称重结果为恒重, 计算其颗粒密度为 7.10 g L^{-1} 。取一定量悬液于烧杯中, 用 KOH 溶液调节 pH 为 9, 探针型超声波处理器 20 kHz 振动分散 15 min, 放置 24 h, 再用去离子水将悬液稀释 50 倍至颗粒密度为 0.142 g L^{-1} , 室温下测得 pH 为 7。由于胡敏酸胶体 pH 大于 3.0 时, 其表面羧基、酚羟基等的解离使胶体表面的净负电荷增多, 在静电排斥力的主导作用下体系处于相对稳定状态。因此本研究选取了特定 pH = 7 的条件开展试验。为检测胡敏酸的元素组成, 取一定量的悬液于专用蒸发皿中, 采用 FD-1PF 型冷冻干燥机在 $-61\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥一周, 取干燥后的粉末状样品利用 Elementar Vario EL III 型元素分析仪进行元素分析, 其中 C、H、N、S 元素含量为实测值, O 元素含量采用差减法计算获得^[22], 见表 1。

1.2 动态、静态光散射测定方法

本实验采用仪器为美国 Brookhaven 公司生产的 BI-200SM 广角度激光光散射仪, 数字相关器为 BI-9000AT, 设定激光器功率为 15 mW, 测量温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 入射光波长 532 nm。

动态光散射技术也称光子相关光谱技术, 是通过测量由颗粒的布朗运动所引起的散射光强的随机波动, 采用光子计数相关分析得到自相关

表 1 胡敏酸胶体的元素组成(无水无灰分)

Table 1 Elemental composition of humic acid colloid (free of ash and water)

样品 Sample	元素组成 Elemental composition							
	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	C/N ¹⁾	C/H ¹⁾	O/C ¹⁾
胡敏酸胶体 Humic acid colloid	45.67	6.40	42.04	4.66	1.23	11.43	0.59	0.69

1) 摩尔比 Molar ratio

函数(Autocorrelation function, 简称 ACF), 再利用各种算法反演得到布朗运动颗粒光强加权的有效直径(Effective diameter)及粒径分布等信息的一种技术。对于多分散体系, 运用积累量法拟合得到的有效直径是表观平均的水力直径; 通过跟踪凝聚过程中散射光强(Scattered light intensity, 单位:kcps)和有效直径的变化来研究腐殖质胶体颗粒凝聚机理。凝聚形成的腐殖质凝聚体的结构特征, 用分形维数来描述。通过测定凝聚过程中散射光强随散射矢量的变化, 可以得到散射指数, 在散射指数不变时, 就是凝聚体的分形维数^[19]。分形维数大则表明凝聚体结构致密, 孔隙度小; 分形维数小则表明结构体疏松, 孔隙度大。

实验方法: 打开激光器预热 30 min, 并使用温控器将测量体系温度控制为 25 °C; 取 1 ml 颗粒密度为 0.142 g L⁻¹ 的胡敏酸胶体于散射瓶中, 加超纯水使得体系总体积为 10 ml, 动态光散射测得其有效直径; 然后再取不同浓度的 Cu(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂, 通过加超纯水控制体系总体积和腐殖质颗粒密度恒定; 加入电解质后摇匀, 放入样品池后开始测定。本研究所有动态光散射实验均在 90° 散射角下连续测定 60 min, 记录腐殖质胶体颗粒有效粒径、散射光强随时间的变化; 所有静态光散射在上机后开始连续扫描, 扫描范围从 15° ~ 135°, 每隔 5° 扫描一次。

2 结果与讨论

2.1 供试胡敏酸的粒径分布测定

图 1 是 25 °C 下颗粒密度为 0.0142 g L⁻¹ 的胡敏酸胶体悬液的粒度分布。从图中可以看出, 制备的胡敏酸胶体有效粒径为 98.2 ± 10 nm, 粒径分布范围 40 ~ 250 nm 左右而集中分布于 70 ~ 130 nm。

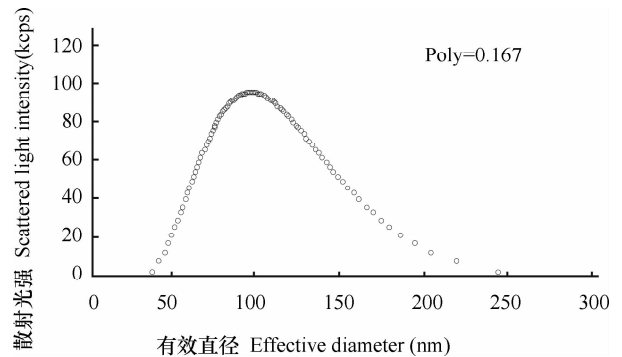


图 1 腐殖质颗粒的粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of humus (poly = polydispersity)

2.2 不同浓度 Ca²⁺ 与 Cu²⁺ 条件下, 胡敏酸胶体凝聚过程中散射光强随时间变化

动态光散射的实质是液体中胶体颗粒的布朗运动引起的 Doppler(多普列)效应使得散射光相对于入射光有一定的频率位移, 这种频率位移在宏观上即表现为散射光强分布随时间的波动^[23]。胶体凝聚过程中光强随时间的变化可以反映凝聚体受到的布朗力与重力的相对强度的动态变化。研究表明, 小粒径颗粒的散射光强要小于大粒径颗粒的散射光强。因此, 光强的这种变化反映了凝聚过程的重要信息: (1) 如果光强维持一个较低的常数, 说明整个时间段内无凝聚现象发生。(2) 如果光强值稳定但随着体系电解质浓度的提高而增大, 说明胡敏酸发生了凝聚现象, 光强值稳定地保持常数表明所形成的凝聚体还不是很大, 重力相对于布朗力而言可以忽略不计。光强值越大, 说明形成的凝聚体越大。(3) 如果光强变得不稳定, 说明悬液中凝聚体受重力作用而剧烈下沉。光强值迅速增加, 说明有较大的凝聚体形成, 并且该凝聚体就在激光检测区域内, 使该区域原始颗粒总数迅速增加。光强值在某时间点开始出现持续下降, 说明在该时间点及

其该时间点以后形成了很大的凝聚体,此时重力显著大于布朗力,凝聚体在重力作用下沉降而离开激光检测区域,检测区域包含的原始颗粒总数持续减少,最终导致光强持续下降。

图 2 为不同浓度 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,胡敏酸胶体凝聚过程中散射光强随时间的动态变化。从图中可以直观地看出:未加入电解质条件下,在测定的 60 min 内体系的散射光强保持一个稳定的值约为 75 kcps,表明此时无凝聚发生。当体系的电解质浓度为 $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ 时,散射光强提升至 90 kcps,但是同样保持稳定不随时间变化,说明在相对低的电解质浓度下,腐殖质

胶体颗粒发生了较小程度的凝聚;直至体系 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 浓度达到 7.5 mmol L^{-1} 时,光强值提升至 150 kcps 以上且稳定时间缩短为 45 min,说明在检测的前 45 min 胶体凝聚形成的凝聚体较小,布朗力仍然属于支配力。但是随着凝聚体的不断增大,重力作用越来越突出,最终克服了布朗力的作用并因重力沉降离开检测区域,导致光强持续衰减。同理,在电解质浓度为 $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $20 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ 时,光强的稳定时间分别为 20 min 和 15 min,说明随着电解质浓度的增加,胶体凝聚速度加快,凝聚过程中形成大凝聚体所需的时间缩短。

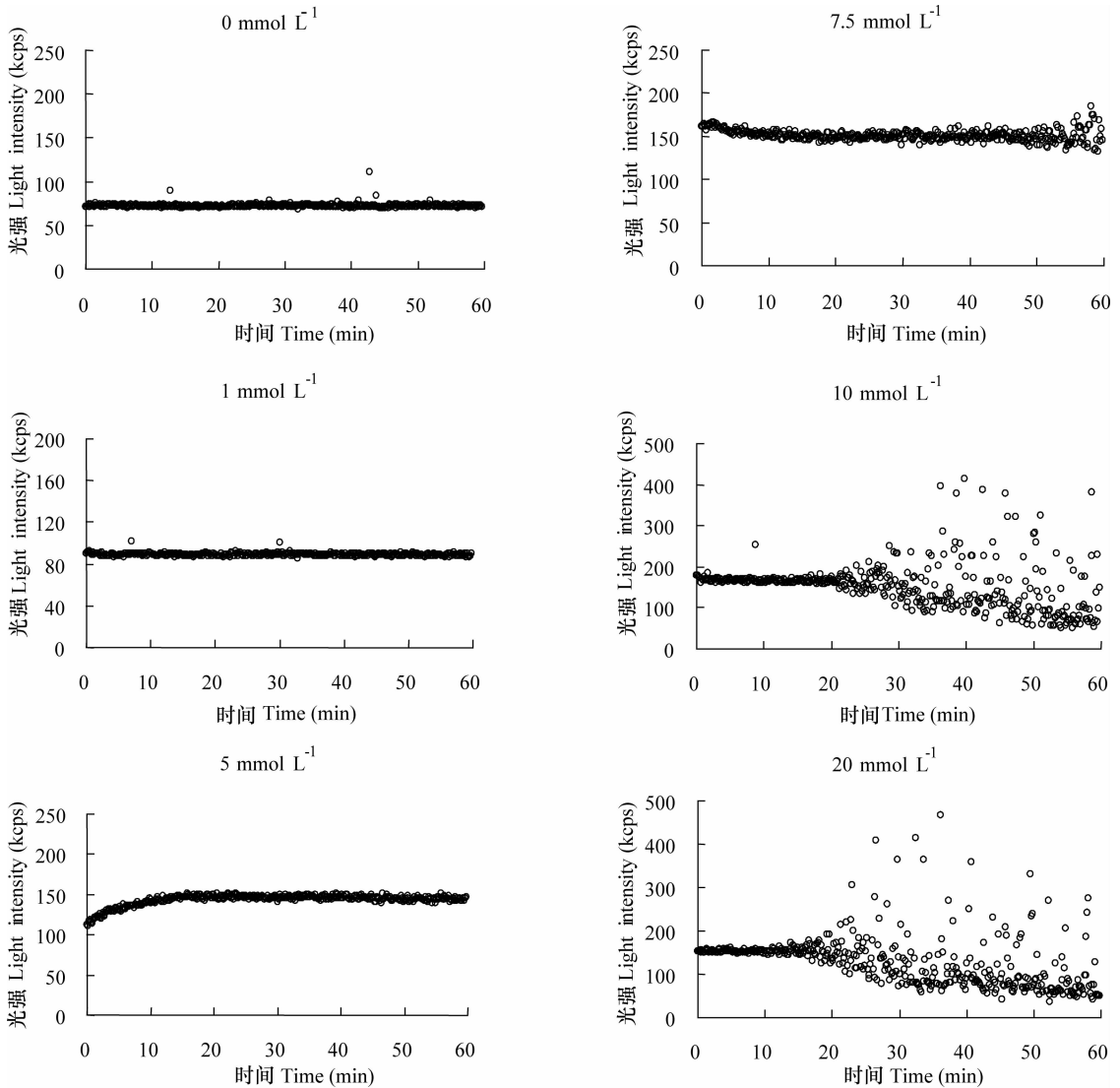


图 2 胡敏酸胶体在不同浓度 Ca^{2+} 作用下凝聚过程中光强随时间的变化

Fig. 2 Variation of scattered light intensity with time as affected by Ca^{2+} concentration during the aggregation process of humic colloids

图3为不同浓度 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,胡敏酸胶体凝聚过程中散射光强随时间的动态变化。从图中可以看出,在 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 作用下胡敏酸胶体发生凝聚的总体变化趋势与 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 基本一致,但二者存在显著的不同:(1)能够保持散射光强值稳定的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度范围较 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 宽。(2)相同浓度下,这两种电解质所引起的光强变化情况完全不同,如 1 mmol L^{-1} 的 Ca^{2+} 溶液中,散射光强始终保持稳定,但在 1 mmol L^{-1} 的 Cu^{2+} 溶液中,散射光强仅仅稳定了 20 min。又比如,在 5 mmol L^{-1} 的 Ca^{2+} 溶液中,散射光强仍能始终保持稳定,但在同样

浓度的 Cu^{2+} 溶液中,实验一开始散射光强就极不稳定,说明该体系中胡敏酸胶体以惊人的速度发生了凝聚。产生这些差异可能的原因是 Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 与胡敏酸胶体表面反应性质的不同。 Ca^{2+} 只在胡敏酸颗粒表面发生静电吸附,因此 Ca^{2+} 仅通过压缩双电层来降低静电排斥势能而导致胶体凝聚。相反, Cu^{2+} 可以在胡敏酸颗粒上同时发生配位吸附和交换吸附,配位吸附的结果导致表面负电荷数量减少,而与此同时 Cu^{2+} 的静电吸附又压缩了双电层,这两个作用可共同导致胡敏酸颗粒间的排斥势能迅速下降,从而使 Cu^{2+} 溶液中

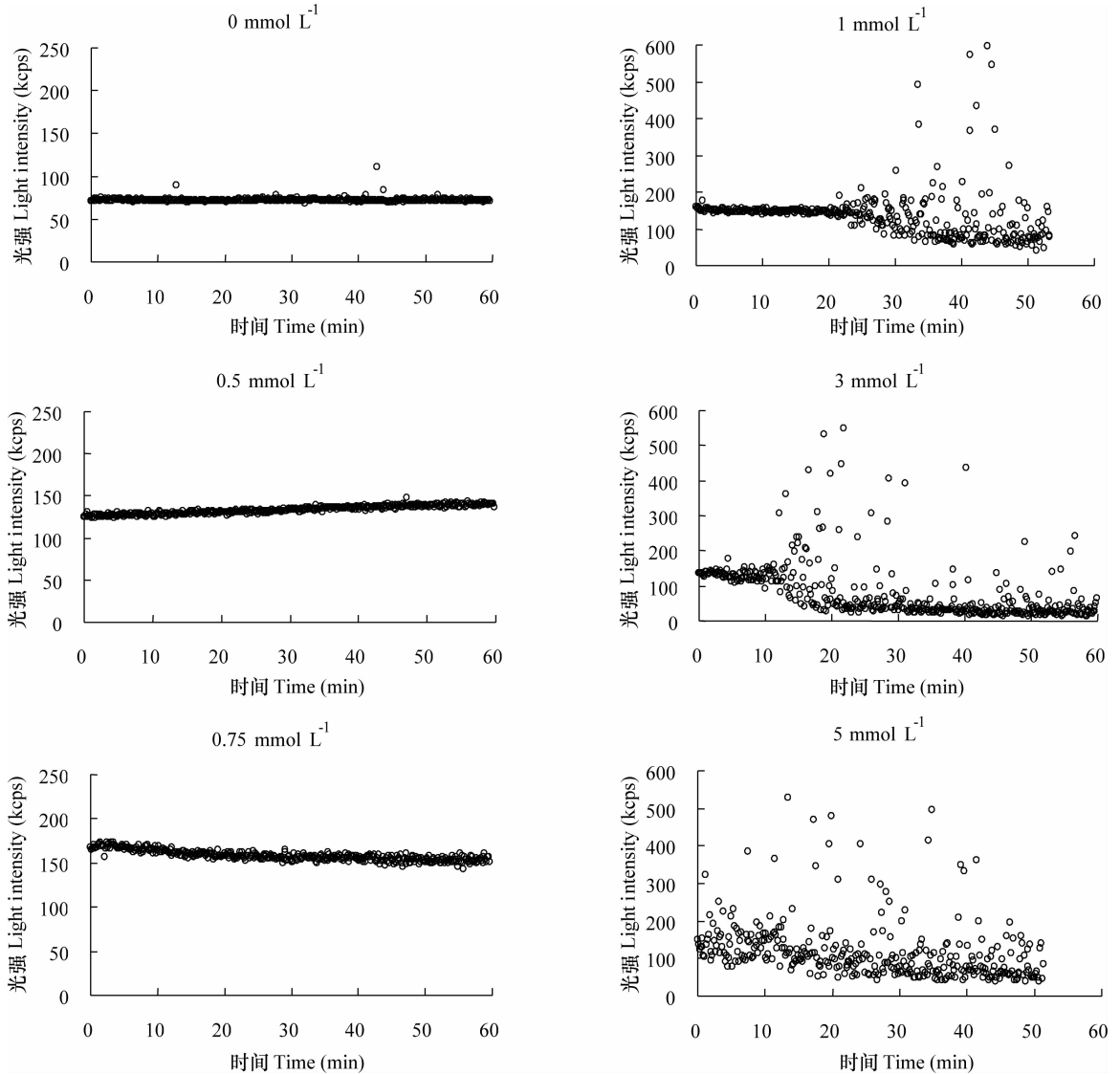


图3 胡敏酸胶体在不同浓度 Cu^{2+} 作用下凝聚过程中光强随时间的变化

Fig. 3 Changes of scattered light intensity with time at different Cu^{2+} concentration

胡敏酸发生很快速的凝聚。另一方面, Cu^{2+} 的配位吸附还可能导致部分胡敏酸颗粒的电荷性质由负电变成正电, 而使正电荷胶体和负电荷胶体颗粒同存于体系。于是, 作为斥力的静电力在这样的情况下反而变成了引力, 凝聚必以惊人的速度发生。田锐等在可变电荷土壤胶体的凝聚实验中已经发现了这样的凝聚现象^[23]。

2.3 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 吸附下凝聚体有效粒径随时间变化

图 4 是在光强稳定的范围内凝聚体有效粒径随时间变化图。从图中可以看出: (1) 加入电解质溶液胡敏酸胶体发生不同程度的凝聚, 随凝聚时间的增加有效粒径逐渐增大。电解质浓度越大, 粒径增长的速度越快, 形成的凝聚粒径越大。(2) 在较低的电质浓度 ($0 \sim 7.5 \text{ mmol L}^{-1}$) 时, 凝聚体的有效粒径随时间呈线性的增长, 其凝聚机制可能为

RLCA 机制; 在较高电解质浓度 ($10 \sim 20 \text{ mmol L}^{-1}$) 时, 凝聚体的有效粒径随时间大致呈幂函数增长, 其凝聚机制可能为 DLCA 机制。

与 Ca^{2+} 相比, Cu^{2+} 作用下胡敏酸胶体凝聚速度飞快, 在 Cu^{2+} 浓度达到 5 mmol L^{-1} 时, 胶体迅速凝聚成大颗粒而离开检测区域, 在检测的开始阶段光强值就开始离散, 体系变得不稳定, 因此只选取了 $0 \sim 3 \text{ mmol L}^{-1}$ 浓度范围的粒径变化数据。图 5 是选取在光强稳定的范围内凝聚体有效粒径随时间变化图, 从图中可以看出, 加入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 胶体发生凝聚, 形成凝聚体的有效粒径随时间逐渐增大, 电解质浓度越高增长的趋势越明显。并且在较低的电质浓度 ($\leq 0.75 \text{ mmol L}^{-1}$) 时, 凝聚体的有效粒径随时间呈线性的增长。在电解质浓度为 $1 \sim 3 \text{ mmol L}^{-1}$ 时, 凝聚体的有效粒径随时间呈幂函数增长。

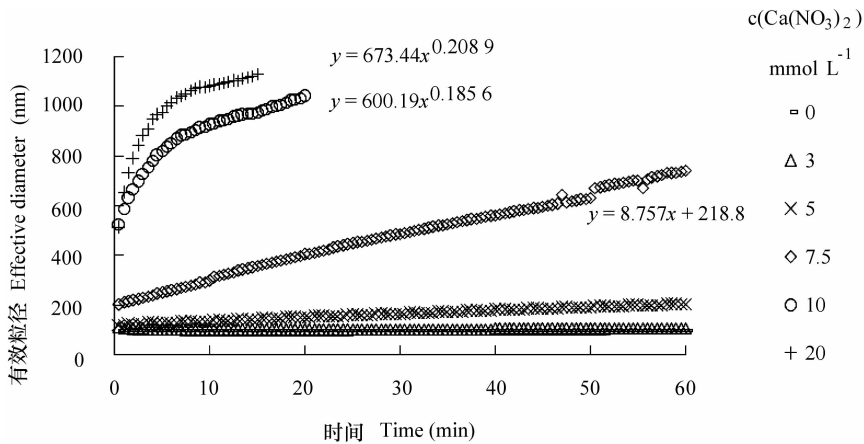


图 4 不同 Ca^{2+} 浓度下胡敏酸胶体凝聚体有效粒径随时间的变化

Fig. 4 Variation of effective diameter of the aggregates of humic colloids with time as affected by Ca^{2+} concentration

2.4 胡敏酸胶体的凝聚速率

胶体颗粒间相互作用的反应速率可以通过凝聚速率的计算来表达。其计算公式为:

$$v = Z_{AB} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (1)$$

式中, $e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$ 为有效碰撞概率, 与温度和活化能 ΔE (此处即为双电层排斥势能) 有关; Z_{AB} 为频率因子, 表示胶体碰撞频率与反应物的浓度 (此处指胡敏酸的初始颗粒密度) 呈正比。在相同的温度和颗粒密度下, 胡敏酸胶体颗粒的凝聚速率由体系的排斥势能决定。因此在相同 pH 条件下, 凝聚速率只与体系的电解质类型及浓度有关。

将图 2 中胡敏酸胶体的有效直径大小对凝聚时间求导, 即可得到凝聚速率随时间的变化 ($d(t) \sim t$), 进而可以求得一定时间段内其粒径增长的平均速率 (式 (2))。

$$\bar{v} = \frac{1}{t-1} \int V(t) dt \quad (2)$$

式中, \bar{v} 为胶体颗粒的平均凝聚速率, t 为凝聚时间, $v(t)$ 为拟合得到的胶体凝聚速率方程。根据式 (2) 求得 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 体系中胡敏酸胶体颗粒在测定时间内的平均凝聚速率和拟合方程列于表 2。

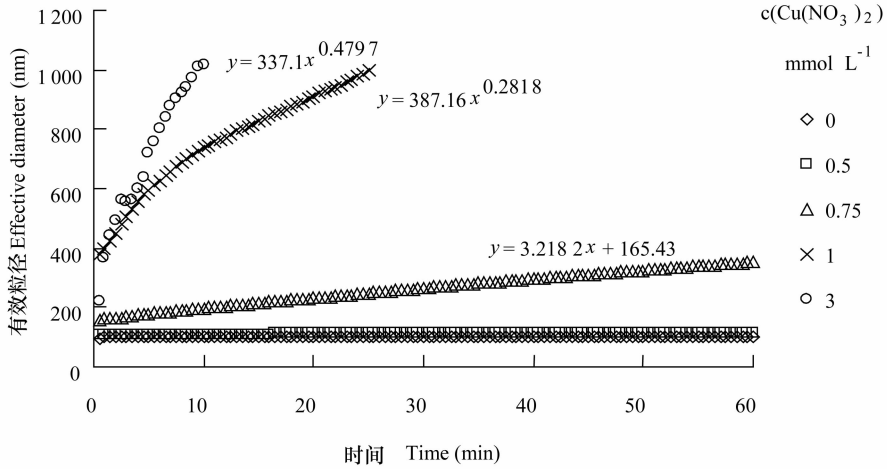


图5 不同 Cu^{2+} 浓度下胡敏酸胶体凝聚体有效粒径随时间的变化

Fig. 5 Variation of effective diameter of the aggregates of humic colloids with time as affected by Cu^{2+} concentration

表2 不同 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 浓度下胡敏酸胶体平均凝聚速率

Table 2 Average aggregation rate for colloids of humic acid in solutions different in $\text{Ca}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ concentration

电解质类型 Electrolyte style	电解质浓度 Electrolyte concentration (mmol L^{-1})	拟合方程 Fitting function	R^2	平均凝聚速率 Average aggregation velocity (nm min^{-1})
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	5	$v(t) = 20.628t^{-0.5371}$	0.9536	4.27
	7.5	$v(t) = 107.32t^{-0.5092}$	0.9496	23.94
	10	$v(t) = 860.66t^{-0.7853}$	0.9994	95.71
	20	$v(t) = 973.11t^{-0.7626}$	0.9943	114.2
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.5	$v(t) = 15.993t^{-0.8832}$	0.9968	1.42
	0.75	$v(t) = 65.747t^{-0.5972}$	0.9677	11.63
	1	$v(t) = 466.7t^{-0.6645}$	0.9966	69.55
	3	$v(t) = 309.42t^{-0.3953}$	0.9437	94.46

通过分析表2可以看出,在两种不同电解质的作用下,体系凝聚过程的平均凝聚速率均是随着离子浓度的增加而增大。其原因是:随着离子浓度升高,胡敏酸胶体表面双电层逐步被压缩,表面电位和颗粒周围的电场强度随之降低,胶体颗粒间的斥力位能也随之减小,有效碰撞概率逐渐增大,最终导致平均凝聚速率随之升高。而不同之处在于 Cu^{2+} 体系的平均凝聚速率高于 Ca^{2+} 体系,如在 $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ 溶液中平均凝聚速率为 $69.55 \text{ nm min}^{-1}$,已远高于 $7.5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ 溶液中的凝聚速率 $23.94 \text{ nm min}^{-1}$ 。 $3 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ 溶液中的凝聚速率为 $94.46 \text{ nm min}^{-1}$,这样的速

率接近于 $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ 溶液作用下的胡敏酸的凝聚速率。凝聚速率的差异也是两种电解质吸附方式的不同导致的:如前所述与 Ca^{2+} 不同, Cu^{2+} 的专性吸附使得胶体颗粒表面的净负电荷量大量减少,排斥势垒降低明显,有效碰撞概率显著提高,因此凝聚更容易发生,速率更快。但是发生在有机胶体表面的这种高速的凝聚机制是传统的扩散控制簇团凝聚(DLCA)机制还是最近的研究中发现的在可变电荷矿物胶体表面存在的引力-扩散联合控制快速凝聚(Attraction-diffusion-limited cluster aggregation)机制(田锐等另文发表)还有待进一步验证。

2.5 胡敏酸凝聚体的稳定性与结构性质

为了了解胡敏酸凝聚体的结构性质和凝聚体的稳定性,分别在凝聚完成时和凝聚完成 50 d 后测定了所形成的凝聚体的分形维数,结果见表 3。

表 3 是不同 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 浓度下的胡敏酸凝聚体的分形维数。从表中可以看出,随离子浓度的增加,凝聚体的分形维数逐渐降低。这表明随电解质浓度的增加,形成的胡敏酸凝聚体结构的自相似程度增加,而且结构也随电解质浓度增加而变得更加开放。这也与前面关于较低电解质浓度下的 RLCA 凝聚机制形成的结构体孔隙度小,较高电解质浓度下的 DLCA 凝聚机制形成的结构体孔隙度高的理论相一致。但是在放置了 50 d 后检测上述凝聚体的分形维数,发现在 Ca^{2+} 作用下形成的凝聚体分形维数出现了明显的降低。出现这种情况可能的原因是:(1)在低浓度下由于形成的凝聚体小,在放置过程中这些凝聚体在布朗力作用下进一步发生了分形凝聚,而形成分形维数更低的凝聚体;(2)在低浓度下,由于有较大的排斥势能存在,所以凝聚过程有一定的可逆性,所以这些凝聚体可能在放置过程中反复经历凝聚和分散的过程,并在物理凝聚过程中伴随有氢键的短程力作用,而借助于氢键的短程力作用而重新调整结构状态而形成自相似特征更加显著的聚合物;(3)低浓度下,分形维数高,说明

聚合物紧密,聚合物紧密则有利于氢键的短程力发生作用,所以低浓度的凝聚体易于导致氢键对凝聚体结构进行重组,而形成自相似特征更明显的结构体。如果这种过程发生,则新的分子量更大的腐殖质超分子聚合物形成了。为此,我们将在下一步研究中对这些可能原因进行更深入的研究。而在 Cu^{2+} 作用下的情况却截然相反,放置 50 d 后分形维数普遍提高,说明凝聚体的结构变得更加紧密,开放程度降低。这样的结果反映出 Cu^{2+} 作用下发生的凝聚过程具有不可逆性。这种不可逆性存在的可能原因是,在凝聚发生之时,因 Cu^{2+} 的配位吸附导致了依赖于配位键的键合力作用的新的腐殖质超分子聚合物已经形成。由于配位键的作用力较分子引力强,所以当这种聚合发生之后,该聚合物较 Ca^{2+} 引发凝聚形成的聚合物稳定。因此大的结构调整在聚合完成之后就不会像 Ca^{2+} 体系那样易于发生。但是随放置时间增加,聚合物内部在一些局部位置可能有氢键的形成,所以氢键可以使结构发生一定程度的“微调”。但由于配位键已经使聚合物具有较分子力作用更坚硬的骨架,所以这时氢键的作用不可能膨胀整个聚合物,反而只能在局部空间内将结构体“拉”得更加紧实。显然,对这些问题的进一步研究,对于阐明腐殖质超分子聚合物的形成机制是十分重要的。

表 3 不同 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 浓度下胡敏酸凝聚体的分形维数

Table 3 Fractal dimension of humic acid aggregates as affected by concentrations of electrolytes

电解质类型 Electrolyte style	电解质浓度 Electrolyte concentration (mmol L ⁻¹)	凝聚完成时凝聚体分形维数 Fractal dimension after aggregation (df_1)	50 d 后凝聚体分形维数 Fractal dimension after 50 days (df_2)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	5	2.38	1.57
	7.5	2.13	1.91
	10	1.96	1.85
	20	1.88	1.81
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.75	1.76	1.79
	1	1.73	1.86
	3	1.79	1.83
	5	1.74	1.75

3 结 论

通过比较研究, Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 这两种阳离子所引发的胡敏酸胶体凝聚, 不仅其凝聚动力学过程而且所形成的凝聚体的结构性质均有显著的不同。表现在:

1) 相同的颗粒密度条件下, 两种电解质不同浓度作用时, 散射光强值的稳定范围均是从 75 kcps 至 170 kcps。但是引起上述变化的 Ca^{2+} 的浓度范围 ($0 \sim 20 \text{ mmol L}^{-1}$) 远远超过 Cu^{2+} 的浓度范围 ($0 \sim 3 \text{ mmol L}^{-1}$)。根据凝聚过程中光强的稳定与否, 可以判断整个体系的稳定性和凝聚体受到布朗力和重力的支配情况。

2) 两种电解质作用下胡敏酸胶体凝聚特征相似, 均表现为低浓度下的线性增长和高浓度下的幂函数增长。但胶体凝聚过程对 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 体系浓度变化的敏感性远远大于 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 体系。并且 Cu^{2+} 作用下胡敏酸胶体颗粒的平均凝聚速率远远高于 Ca^{2+} 作用的情况, $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ 吸附下胡敏酸胶体的凝聚速率几乎是 $7.5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ 吸附下的 3 倍。

3) Ca^{2+} 作用下形成的凝聚体初期结构较致密, 在放置 50 d 后分形维数变小, 结构变得相对开放疏松; Cu^{2+} 作用下形成的凝聚体初期结构开放度较高, 在放置 50 d 后分形维数变大, 结构更加致密坚实。这种结构的变化可用来反映凝聚过程的可逆性, 它可为研究腐殖质超分子聚合体的形成机制提供新思路。

参 考 文 献

[1] 林大仪. 土壤学. 北京: 中国林业出版社, 2005: 85. Lin D Y. Soil science (In Chinese). Beijing: China Forestry Press, 2005: 85

[2] Rebecca S, Garrison S. Molecular structure in soil humic substances; The new view. Environmental Science & Technology, 2005, 39(23): 9 009—9 015

[3] 斯尼茨尔 M, 汉 S U. 吴奇虎. 译. 环境中的腐殖物质. 北京: 化学工业出版社, 1979: 36—37. Schnitzer M, Khan S U. Wu Q H. trans. Humic substances in the environment (In Chinese). Beijing: Chemistry Industry Press, 1979: 36—37

[4] Ikai A, Osterberg R. Atomic force microscopy of humic acids discussion. Scanning Microscopy, 1996, 10(44): 947—951

[5] 杨兴伦, 李航. 三种紫色土表面电荷性质的研究. 土壤学报, 2004, 41(4): 577—583. Yang X L, Li H. Surface charge properties of acidic, neutral and calcareous purplish soils (In

Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2004, 41(4): 577—583

[6] 胡纪华, 杨兆禧, 郑忠. 胶体与界面化学. 广州: 华南理工大学出版社, 1997: 254—330. Hu J H, Yang Z X, Zheng Z. Colloid and interface chemistry (In Chinese). Guangzhou: South China University of Technology Press, 1997: 254—330

[7] Lin M Y, Lindsay H M, Weitz D A, et al. Universality in colloid aggregation. Nature, 1989, 339: 360—362

[8] Lin M Y, Lindsay H M, Weitz D A, et al. Universality of fractal aggregates as probed by light scattering. Proceedings of the Royal Society of London Series A, 1989, 423: 71—87

[9] Lin M Y, Lindsay H M, Weitz D A, et al. Universal diffusion-limited colloid aggregation. Journal of Physics: Condensed Matter, 1990, 2: 3 093—3 113

[10] Lin M Y, Lindsay H M, Weitz D A, et al. Universal reaction-limited colloid aggregation. Physical Review A, 1990, 41: 2 005—2 020

[11] 朱华玲. 土壤有机/无机胶体颗粒凝聚的激光散射研究. 重庆: 西南大学资源环境学院, 2009: 9—11. Zhu H L. Laser scattering study of soil organic/inorganic colloidal particles aggregation (In Chinese). Chongqing: Resource and Environment College, Southwest University, 2009: 9—11

[12] Joo Y N, Mari F. Light scattering studies on the crystalline morphology of stretched poly (ethylene 2, 6-naphthalate) film. Polymer, 2007, 48(8): 2 395—2 403

[13] Abdelkader H S. Characterisation of sodium caseinate as a function of ionic strength, pH and temperature using static and dynamic light scattering. Food Hydrocolloids, 2008, 22: 1 460—1 466

[14] Ariyaprakai S, Dungan S R. Solubilization in monodisperse emulsions. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 314 (2): 673—682

[15] Tomsic M, Jamnik A, Fritz-Popovski G, et al. Structural properties of pure simple alcohols from ethanol, propanol, butanol, pentanol, to hexanol: Comparing monte carlo simulations with experimental SAXS data. Journal of Physical Chemistay B, 2007, 111(7): 1 738—1 751

[16] Mohanty P S, Tata B V R, Toyotama A, et al. Gas-solid coexistence in highly charged colloidal suspensions. Langmuir, 2005, 21(25): 11 678—11 683

[17] Derrendinger L, Sposito G. Flocculation kinetics and cluster morphology in illite/NaCl suspensions. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 222: 1—11

[18] 田锐, 刘艳丽, 李航, 等. Zn^{2+} 吸附引发腐殖质分子凝聚的激光散射研究. 西南大学学报: 自然科学版, 2010, 32(11): 118—123. Tian R, Liu Y L, Li H, et al. A light scattering study on Zn^{2+} -adsorption induced humic molecule aggregation (In Chinese). Journal of Southwest University: Natural Science Edition, 2010, 32(11): 118—123

[19] 贾明云, 朱华玲, 李航. 光散射技术在土壤胶体颗粒相互作用研究中的应用. 土壤学报, 2010, 47(2): 253—261. Jia M Y, Zhu H L, Li H. Application of light scattering technology in study on interactions between soil colloidal particles in suspension (In Chinese). Acta Pedologica Sinica,

- 2010, 47(2):253—261
- [20] Kuwatsuka S. Comparison of two methods of preparation of humic and fulvic acids. IHSS method and NAGOYA method. *Soil Sci Plant Nutri*, 1992, 38(1):23—30
- [21] 申晋, 郑刚, 李梦超, 等. 用光子相关光谱法测量多分散颗粒系的颗粒粒度分布. *光学仪器*, 2003, 25(4):3—6. Shen J, Zheng G, Li M C, et al. Particle sizing in polydisperse system with photon correlation spectroscopy (In Chinese). *Optical Instruments*, 2003, 25(4):3—6
- [22] 窦森, 张晋京, 李凯, 等. 土壤胡敏酸与富里酸热力学稳定性及其驱动因素初步研究. *土壤学报*, 2010, 47(1):71—75. Dou Sen, Zhang J J, Li K, et al. Thermodynamic stability of humic acid and fulvic acid in soil and its driving factors (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(1):71—75
- [23] 郭凤岐, 刘秋霞. 动态光散射中的多普勒效应. *光散射学报*, 1997, 9(2):96—98. Guo F Q, Liu Q X. Doppler effect in dynamic light scattering (In Chinese). *The Journal of Light Scattering*, 1997, 9(2):96—98

AGGREGATION OF HUMIC COLLOIDAL PARTICLES AS AFFECTED BY ELECTROLYTE AND pH

Gao Xiaodan Li Hang[†] Zhu Hualing Tian Rui

(Laboratory of Soil Mineral-Organic-Biological Interfacial Interaction, College of Resource and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract The interactions between humus particles and metal ions profoundly affect occurrence of some soil micro- and macro-phenomena. As humic acid is the main component of soil humus, process of the aggregation of humic colloidal particles and structure of the resultant aggregates as affected by concentrations of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in the solution was studied for comparison analysis in this research project using the light scattering technique. Results show that the difference between $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in adsorption to the surface of charged colloids greatly affected aggregation of humic colloids. The stability of scattered light intensity reflected stability of the system. Scattered light intensity could remain steady in the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ system with the electrolyte varying in a wide range from 0 mmol L^{-1} to 20 mmol L^{-1} in concentration, but in the $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ system, the range was much narrower, from 0 mmol L^{-1} to 3 mmol L^{-1} only. In the two electrolyte systems, with rising electrolyte concentration, effective diameter of the humic aggregates increased linearly first and then as a power function of time, but the process of humic aggregation is much more sensitive to the variation of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ concentration than to that of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentration. The mean aggregation rate of humus colloids in the solution of 1 mmol L^{-1} Cu^{2+} reached 69.55 nm min^{-1} , which is nearly 3 times as high as that (23.94 nm min^{-1}) in the solution of 7.5 mmol L^{-1} Ca^{2+} . Obviously the mean aggregation rate is much higher under the action of Cu^{2+} than under the action of Ca^{2+} . In the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ system, the higher the electrolyte concentration, the more open, the structure of the resultant aggregates, which became more open or loose in structure and smaller in fractal dimension after being set aside for 50 days, suggesting that the aggregation process is reversible. However, in the $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ system, the aggregates formed under the action of Cu^{2+} were quite open in structure at their initial stage, but they became higher in fractal dimension and more compact in structure after being set aside for 50 days, suggesting that the aggregation process is irreversible. All the findings provide a new way of thinking for understanding the mechanism of the formation of humic supermolecular aggregates.

Key words Humic substance; Electrolyte; Light scattering; Aggregation; Fractal dimension