

蒙脱土及腐殖酸的界面动电性质*

薛含斌

(中国科学院环境化学研究所)

SURFACE ELECTROKINETIC BEHAVIOURS MONT- MORILLONITE AND HUMIC ACID

Xue Hanbin

(Institute of Environmental Chemistry, Academia Sinica)

自然界广泛存在的粘土和腐殖酸经常结合在一起,它们直接影响和决定着土壤结构和水/土界面的其它性质^[1-6]。关于土壤胶体动电性质的研究五十年代比较活跃,但在以后却被大大地忽视了^[1]。本工作研究了钠蒙脱土以及蒙脱土结合腐殖酸以后的粒子在水中的界面动电性质,考察了动电性质随 pH 的变化。这种纯粘土及其和腐殖酸结合体系的研究对于土壤胶体性质的认识是必要的。

材料和方法

蒙脱土为钠型,经 X-射线衍射,差热分析和化学分析鉴定^[7]。取小于 2 μ 粒级的部分配成浓的水悬液待用。腐殖酸为不同来源样品共 7 种,编号为 A, B, C, D, E, F, H。除样品 H 为本实验室从河流沉积物中提取^[8]之外,其余 6 种由中国科学院化学研究所四室提供。

粘土和腐殖酸结合粒子为混合悬液吸附饱和以后离心分离除去水相,并洗至上清液无色的固相样品。

测定 Zeta 电位之前将样品配置为 100 毫克/升和 500 毫克/升的水悬液。利用协和光学式精密 Zeta 电位计 ZPOM 测定各种水悬液中粒子的电泳迁移度,并换算成 Zeta 电位。

结果和讨论

(一) 腐殖酸的动电性质 腐殖酸在碱性条件下呈溶解态分散于水中,只有在酸性条件下才有絮状悬浮物出现。我们调节 pH 至开始出现微量絮状物后测定其 pH 和 Zeta 电位。结果列于表 1。

在 pH 3—4 之间各种来源腐殖酸的 Zeta 电位皆为负值,变化范围在 -20 到 -100 毫伏之间。在该 pH 范围内,随着 pH 上升各种腐殖酸的负 Zeta 电位值迅速增大,这可

* 化学研究所郑平、刘康德等提供纯腐殖酸样品;环化研究所雷鹏举帮助制备纯粘土样品;汤鸿霄同志对本工作的指导和帮助,特此一并致谢。

表 1 各种腐殖酸的动电性质

| 样品号 | pH | 电泳迁移度 微米·伏 ⁻¹ ·秒 ⁻¹ ·厘米 | 动电电位 毫伏(负) |
|-----|------|--|---------------|
| A | 2.59 | 2.64 | 37.3 |
| | 3.76 | 6.97 | 98.5 |
| B | 2.82 | 3.00 | 42.4 |
| | 3.79 | 5.99 | 84.6 |
| C | 2.82 | 2.85 | 40.3 |
| | 3.79 | 4.83 | 68.3 |
| D | 2.82 | 2.97 | 42.0 |
| | 3.80 | 5.46 | 77.2 |
| E | 2.60 | 2.86 | 40.7 |
| | 3.83 | 6.61 | 93.4 |
| F | 3.50 | 2.63 | 37.2 |
| | 4.31 | 6.02 | 85.1 |
| H | 2.86 | 1.26 | 17.8 |
| | 4.28 | 5.21 | 73.6 |

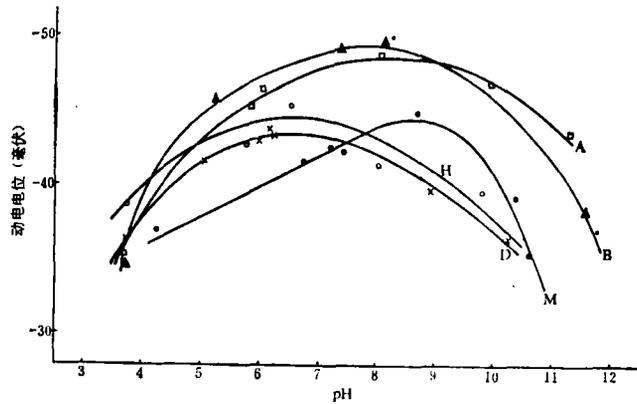


图 1 钠蒙脱土及其与腐殖酸结合粒子的 Zeta 电位随 pH 的变化 (M 为蒙脱土样品; A, B, D, H 代表四种腐殖酸样品)

能是羧基解离分数随 pH 上升而迅速增大的结果。

(二) 蒙脱土胶粒的动电性质 从图 1 看出, 在测定的 pH 范围内 (pH 3—11) Zeta 电位皆为负值, 未出现等电点, 其值在 -35 毫伏到 -45 毫伏之间。在酸性区内随着 pH 上升, Zeta 电位绝对值缓慢增加, 在 pH 8.5 到 9.0 之间出现极大值。超过此点以后随着 pH 上升 Zeta 电位又迅速下降。这与 Bergna^[7] 测定的结果一致。

利用扩散双电层的近似公式并假设双电层厚度 d 不随 Zeta 电位变化, 可以利用下式估算动电电荷密度 σ_2 的近似值:

$$\sigma_2 = \frac{D}{4\pi d} \xi \quad (1)$$

钠蒙脱土胶体在极稀电解质溶液中的双电层厚度超过 100 \AA ^[3], 若取最小值 100 \AA 估算并且 σ_2 以静电单位·厘米⁻², ξ 以毫伏表示则换算式为:

$$\sigma_2 = 21.23\xi \quad (2)$$

估算结果同时列入表 2 中。在测定的 pH 范围内动电电荷密度在 750 到 950 静电单位·厘米⁻²之间。实际的双电层厚度大于上述值, 则动电电荷密度比上述估算值更小。

测得蒙脱土的阳离子交换量为 92.5 毫当量/100 克, 比表面积为 4×10^2 米²/克。由此估算得表面静电电荷密度 σ_0 为 6.6×10^4 静电单位·厘米⁻²。蒙脱土的表面负电荷是晶格中低价阳离子同晶取代的结果, 即是永久负电荷, 不随 pH 变化。该电荷应当大约等于 Stern 层中的电荷密度 σ_1 和扩散双电层中电荷密度之和:

$$\sigma_0 = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (3)$$

由此算得 Stern 层中的电荷密度大约为 6.5×10^4 静电单位·厘米⁻²。可以看出界面处的电荷主要集中于紧靠表面的 Stern 层中。以该层吸附量代替总吸附量引起的误差很小。

表 2 钠蒙脱土胶粒表面动电性质

| 样品号 | 电泳迁移度 微米·伏 ⁻¹ ·秒 ⁻¹ ·厘米 | 动电电位 毫伏(负) | 动电电荷密度 静电单位/厘米 ² | pH 值 | |
|-----------------|---|---------------|--------------------------------|-------|-------|
| | | | | 溶液 | 表面附近 |
| M ₁ | 2.48 | 35.0 | 742 | 3.71 | 3.15 |
| M ₂ | 2.63 | 37.1 | 787 | 4.25 | 3.66 |
| M ₃ | 2.95 | 41.6 | 883 | 6.76 | 6.10 |
| M ₄ | 2.97 | 41.9 | 889 | 7.15 | 6.48 |
| M ₅ | 3.01 | 42.5 | 901 | 7.24 | 6.56 |
| M ₆ | 2.99 | 42.1 | 893 | 7.47 | 6.78 |
| M ₇ | 3.17 | 44.8 | 952 | 8.71 | 8.00 |
| M ₈ | 2.83 | 39.9 | 847 | 9.52 | 8.88 |
| M ₉ | 2.78 | 39.2 | 832 | 9.95 | 9.32 |
| M ₁₀ | 2.78 | 39.2 | 832 | 10.40 | 9.77 |
| M ₁₁ | 2.52 | 35.5 | 754 | 10.68 | 10.11 |

(三) 蒙脱土与腐殖酸结合粒子的动电性质 图 2 中示出了一例钠蒙脱土及其吸附腐殖酸样品的透射电子显微图片。比较两图差别看出吸附后的样品确有变化。

图 1 中同时绘出了部分蒙脱土和腐殖酸结合粒子的 Zeta 电位随 pH 的变化曲线。其余几个未示出样品的结果与图中的几条线类似。结合粒子与纯蒙脱土粒子比较其动电电位有以下几个异同之点:

(1) 结合粒子在测定 pH 范围内动电电位仍为负值, 也未出现等电点。Zeta 电位随 pH 变化线也呈拱形, 与蒙脱土粒子的变化趋势相似。

(2) 与蒙脱土的情形相比, 所有结合粒子的 Zeta 电位最大时的 pH 值均向酸性方向偏移。样品 MC, MD, MF 和 MH 的最大电位 pH 在 6 到 7 之间, 样品 MA, MB, ME 的最大电位 pH 在 7.5 到 8.5 之间。

(3) 虽然纯粘土和结合粒子的 Zeta 电位变化范围差别不大(前者在 -35 到 -45 毫

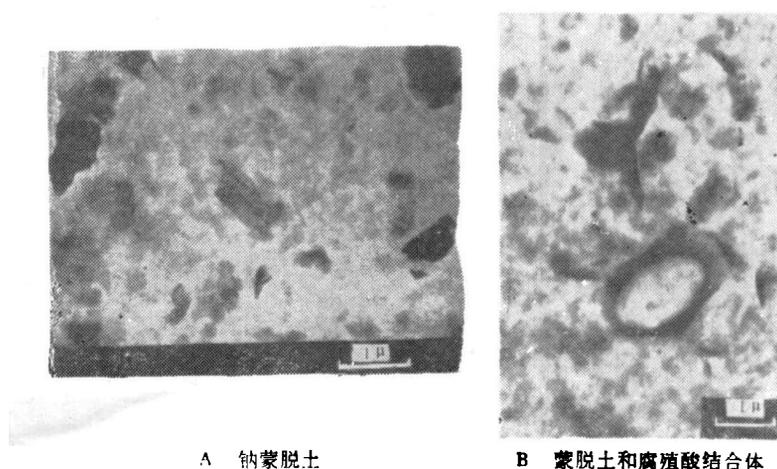


图 2 蒙脱土及其与腐殖酸结合体的透射电子显微图片

伏之间,后者在 -35 到 -50 毫伏之间),但在同一 pH 值时比较两种样品的 Zeta 电位则有明显的差别。有些样品 (MA, MB, ME) 的电位在所有 pH 范围内均比纯粘土样品 (M) 的电位值高。但对其余的大多数样品则在酸性区内 Zeta 电位高于纯粘土的电位,碱性区内反之。纯粘土和结合粒子电位随 pH 变化线在中性区有一交点,此点两种粒子的 Zeta 电位相等。因此比较两种样品的 Zeta 电位时必须规定 pH 。

相对来说腐殖酸样品 A, B, E 的表面电荷密度(以羧基对分子量比值衡量)比其余样品大,因而使蒙脱土动电电位的升高也大一些,在所有 pH 范围内结合粒子的 Zeta 电位均高于纯粘土样品。其余腐殖酸样品的表面电荷密度相对较小,它们对蒙脱土动电电位的影响或许可做如下解释:在弱酸条件下腐殖酸大多以解离态存在,经配体交换进入水合层中与粘土表面结合,因而使扩散层负电位升高;在碱性条件下则以盐的形式(盐桥)被吸附,使扩散层压缩,电位降低。高电荷密度的腐殖酸,即使在碱性条件下低离子强度溶液中钠离子也不足以饱和腐殖酸的负电荷,故使结合粒子的 Zeta 电位仍高于蒙脱土。

关于腐殖酸对粘土界面动电性质的影响,二者结合机理和结构关系以及它们对土壤结构性能的影响还有待深入研究。本工作的研究方法和结果将有助于解决和认识这些问题。

参 考 文 献

- [1] 于天仁等编著,1976: 土壤的电化学性质及其研究法。科学出版社。
- [2] 汤鸿霄、薛含斌等,1981: 粘土矿物吸附镉污染物的基本特征。环境科学学报,第1卷2期,140-155页。
- [3] 薛含斌、田宝珍,1981: 底泥富里酸在粘土矿物上的吸附。环境科学丛刊,第2卷4期,17-24页。
- [4] Greeland, D. J. 1971: Intertaction between humic and fulvic acid and clays. Soil Sci. 111: 34-41.
- [5] Kodama H. and Schnitzer, M. 1974: Further investigations on fulvic acid- Cu^{++} -Montmorillonite interactions. clay, clay Miner.. 22: 107-114.
- [6] Teng, B. K. G. 1976: Interactions between Montmorillonite and fulvic acid. Geoderma 15: 243-252.
- [7] Bergna, H. E., 1950: Electrokinetic behavior of clay minerals Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci., 3: 75-80.