

# 一种改进的盐滴定法测定氧化锰矿物的电荷零点\*

陆泗进<sup>1, 2</sup> 谭文峰<sup>1†</sup> 刘 凡<sup>1</sup> 冯雄汉<sup>1</sup>

(1 华中农业大学农业部亚热带农业资源与环境重点实验室, 武汉 430070)

(2 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875)

**摘 要** 以针铁矿为对照, 采用电位滴定法(PT)、快速电位滴定法(RPT)、盐滴定法(ST)和改进的盐滴定法(IST)研究了两种氧化锰矿物的电荷零点(PZC)。结果表明: PT 法测得酸性水钠锰矿、锰钾矿和钙锰矿的 PZC 分别为 1.18、1.98 和 3.98, RPT 法的结果分别为 1.75、2.10 和 3.50。而 ST 法测得氧化锰矿物的  $\Delta\text{pH}$  与横轴没有交点, 但延长加入 0.5 ml 2 mol L<sup>-1</sup> KCl 溶液后的平衡时间至 24 h, 获得上述样品的 PZC 分别为 0.98、1.72 和 3.31。经典 ST 法通过改进, 可以测定氧化锰矿物的 PZC, 其方法简单, 结果与 PT、RPT 法有可比性。

**关键词** 电荷零点; 盐滴定法; 氧化锰矿物

中图分类号 S153.1; S153.3 文献标识码 A

氧化锰矿物是土壤与沉积物中最常见的活性氧化物。与氧化铁不同, 它们主要带可变负电荷并以胶膜或细颗粒状存在于土壤与沉积物表面, 对重金属的吸附和土壤中物质的氧化还原起着重要的作用<sup>[1~6]</sup>。电荷零点(PZC)是表征胶体表面电荷性质的特征参数, 是氧化锰矿物最重要的电化学性质之一<sup>[7, 8]</sup>。

有关 PZC 测定的方法较多, 其中报道测定氧化锰矿物 PZC 值最多的是电位滴定法(PT)<sup>[9~11]</sup>, 其次为絮凝法<sup>[12, 13]</sup>, 至于电泳法<sup>[14, 15]</sup>、离子吸附法(IA)<sup>[16]</sup>或快速电位滴定法(RPT)<sup>[17]</sup>只在少数锰矿物 PZC 的测定中有报道(见表 1)。现有资料显示氧化锰矿物 PZC 值的获得存在以下不足: (1) 某种锰

表 1 几种氧化锰矿物的电荷零点(PZC)

Table 1 Point of zero charge (PZC) of several manganese oxides

类型 Type	电荷零点 PZC	测定方法 Methods	引用文献 References
酸性水钠锰矿 Acid birnessite	1.5~1.8	电位滴定法 <sup>①</sup>	McKenzie, 1981 <sup>[10]</sup>
碱性水钠锰矿 Alkaline Birnessite	3.0	电位滴定法	McKenzie, 1981 <sup>[10]</sup>
黑锰矿 Hausmannite	< 5	电位滴定法	Bades, et al., 1995 <sup>[9]</sup>
黑锰矿 Hausmannite	> 10	电位滴定法	Shaughnessy, et al., 2003 <sup>[11]</sup>
水锰矿 Manganite	7.4	电位滴定法	Shaughnessy, et al., 2003 <sup>[11]</sup>
锰钾矿 Cryptomelane	< 3.0	电位滴定法	Bades, et al., 1995 <sup>[9]</sup>
锰钾矿 Cryptomelane	1.5~2.0	电位滴定法	McKenzie, 1981 <sup>[10]</sup>
碱性水钠锰矿 Alkaline birnessite	1.9	快速电位滴定法 <sup>②</sup>	Tripathy, et al., 2001 <sup>[17]</sup>
酸性水钠锰矿 Acid birnessite	1.4	电泳 <sup>③</sup>	Loganathan & Bureau, 1973 <sup>[14]</sup>
碱性水钠锰矿 Alkaline birnessite	2.25	电泳	Murry, 1974 <sup>[15]</sup>
$\delta\text{-MnO}_2$	1.5	离子吸附法 <sup>④</sup>	Balstrieri & Murry, 1982 <sup>[16]</sup>
$\delta\text{-MnO}_2$	1.5	絮凝法 <sup>⑤</sup>	Healy, et al., 1966 <sup>[12]</sup>
锰钡矿 Hollandite	4.6	絮凝法	Healy, et al., 1966 <sup>[12]</sup>
自然水钠锰矿 Natural birnessite	2.8	絮凝法	Kim, et al., 2002 <sup>[13]</sup>
锂硬锰矿 Lithiophite	6.9	絮凝法	Kim, et al., 2002 <sup>[13]</sup>
钙锰矿 Todorokite	3.2	絮凝法	Kim, et al., 2002 <sup>[13]</sup>
软锰矿 Pyrolusite	7.2	絮凝法	Kim, et al., 2002 <sup>[13]</sup>
酸性水钠锰矿 Acid birnessite	2.5	理论计算 <sup>⑥</sup>	Tripathy, et al., 2001 <sup>[17]</sup>
碱性水钠锰矿 Alkaline birnessite	2.4	理论计算	Tripathy, et al., 2001 <sup>[17]</sup>

① Potentiometric titration (PT); ② Rapid potentiometric titration (RPT); ③ Electrokinetic mobility; ④ Ion adsorption (IA); ⑤ Flocculation; ⑥ Theory calculation

\* 国家自然科学基金项目(No. 40471071, 40471070)和教育部科学技术研究重点项目(No. 104131)资助

† 通讯作者: E-mail: tanwf@mail.hzau.edu.cn, Tel: 027-87280271, Fax: 027-87282138

作者简介: 陆泗进(1979~), 男, 现为北京师范大学博士生, 主要从事水土环境污染控制与修复的研究。E-mail: vopt976@yahoo.com.cn

收稿日期: 2005-06-06; 收到修改稿日期: 2005-11-23

矿物的 PZC 值可能仅源于某一种方法的测定结果, 数据的获得较为单一, 而非多种方法的相互印证, 特别是简便快速的 PZC 测定方法应用不多; (2) 絮凝法和电泳法实质上测定的是矿物胶体表面的等电点 (IEP), 而且是一种间接方法; (3) IA 法的操作比较复杂, 需要一定的仪器设备, 应用有限。因此, 氧化锰矿物 PZC 的确定一直是其研究的一个难点, 特别是不同方法之间的比较及通用性存在某些不足。

经典盐滴定法 (ST 法) 自 Uehara 和 Gillman<sup>[18]</sup> 提出以来, 已被成功应用于土壤、矿质胶体等表面 PZC 的测定。与 PT 法相比, 该方法具有操作简便快捷、使用样品量少、结果准确等优点, 并与 PT 法有可比性, 因而应用广泛。但用该法测定氧化锰矿物 PZC 值的报道则不多见。这可能与该方法在测定氧化锰矿物时,  $\Delta\text{pH}$  与横轴或没有交点, 或滴定曲线会很平缓、交点不准确等有关。因此, 本文期望通过采用改进的盐滴定法 (延时 ST 法), 以针铁矿作对照来测定酸性水钠锰矿、锰钾矿和钙锰矿的 PZC 值, 并同时采用 PT 和 RPT 法进行对比。该实验可为氧化锰矿物表面的电化学性质提供基础数据和丰富可变电荷样品电荷零点的测定方法, 具有重要的理论和实际意义。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料

供试样品为人工合成的酸性水钠锰矿 (Birnessite-h)、锰钾矿 (Cryptomelane)、钙锰矿 (Todorokite) 和针铁矿 (Goethite)。所用的试剂均为分析纯。

**1.1.1 酸性水钠锰矿的合成<sup>[17]</sup>** 将 500 ml 0.4 mol L<sup>-1</sup> 的 KMnO<sub>4</sub> 溶液在恒温油浴加热下煮沸, 机械搅拌, 按一定的速率逐滴加入 35 ml 的浓盐酸 (12 mol L<sup>-1</sup>) 和 15 ml 水的混合溶液, 滴加完毕后再在沸腾条件反应 30 min, 不断搅拌。反应结束后, 悬液自然冷却至室温。根据实验需要将悬液在 60 °C 下老化。最后悬液经高速离心机 (Beckman J2 MC) 离心后, 用去离子水洗涤至无氯离子反应, 产物经冷冻干燥机 (LABCOMCO-FREEZONE) 冻干、密封保存。

**1.1.2 锰钾矿的合成<sup>[19]</sup>** 将 80 ml 0.437 5 mol L<sup>-1</sup> 的 KMnO<sub>4</sub> 溶液加热到 60 °C 后, 倒入温度为 60 °C、100 ml 0.5 mol L<sup>-1</sup> MnSO<sub>4</sub> 和 2 mol L<sup>-1</sup> 醋酸溶液中, 混合液在搅拌下加热至沸腾, 保温反应 20 min, 反应过程中补充适量 2 mol L<sup>-1</sup> 的醋酸, 反应结束后自然冷却。离心后产物经去离子水充分洗涤至电导

降为 2  $\mu\text{S cm}^{-1}$  以下, 再在 50 °C 下保温老化 24 h, 可得到结晶较好的锰钾矿。反应产物经冷冻干燥后密封保存。

**1.1.3 钙锰矿的合成<sup>[20]</sup>** 分为两步, 首先在碱性介质中合成水钠锰矿, 将 250 ml 5.5 mol L<sup>-1</sup> NaOH 溶液快速加入 200 ml 0.5 mol L<sup>-1</sup> MnCl<sub>2</sub> 溶液, 立即通入一定流量 (1 或 2 L min<sup>-1</sup>) 的氧气, 并不断搅拌, 保温氧化 5 h。悬液经高速离心后用蒸馏去离子水洗涤沉淀物, 纯化至无氯离子反应。然后取 10 g 洗净的水钠锰矿分散于适量的 1 mol L<sup>-1</sup> MgCl<sub>2</sub> 溶液中, 在振荡条件下充分交换 12 h 后, 离心水洗, 制成 Mg-水钠锰矿 (或称布塞尔矿)。再将洗净的 Mg-布塞尔矿分散在一定量的水中, 把悬液转移至三角瓶中, 边搅拌边加热回流。回流结束后冷却, 将生成的矿物水洗至电导小于 2  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 。反应产物经冷冻干燥后密封保存。

**1.1.4 针铁矿的合成<sup>[21]</sup>** 称取 50 g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 于 825 ml 去离子水中, 剧烈搅拌下, 以 5 ml min<sup>-1</sup> 的速度滴入 200 ml 2.5 mol L<sup>-1</sup> 的 KOH 溶液, 使溶液 pH 为 12。在 60 °C 下老化 24 h, 沉淀用 pH = 9 的 KOH 溶液洗涤 2 次, 再分别用去离子水和 95% 的酒精洗涤 3 次, 110 °C 下干燥 24 h, 密封保存。

上述合成样品经 X 射线衍射仪 (日本电子 D/Max-3B) 鉴定确定为水钠锰矿、锰钾矿、钙锰矿和针铁矿, 且结晶程度较好。

### 1.2 电荷零点 (PZC) 测定

**1.2.1 电位滴定法 (PT)<sup>[22]</sup>** (1) 在一系列 50 ml 离心管中, 各称入相当于烘干重 0.5 g 的样品。将离心管分为 3 组, 在各组离心管中分别加入 10 ml 浓度为 1、0.1、0.01 mol L<sup>-1</sup> 的 KCl 溶液, 再向各管中加入适量 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl 或 NaOH 溶液 (使各组管中样品悬液的 pH 值分布在适宜区间), 并加适量去离子水, 使管中溶液的最终体积为 20 ml。(2) 将离心管塞紧, 在 25 °C 下平衡 3~4 d, 其间每天在恒温摇床 (型号为 HYA, 中科院武汉科学仪器厂生产) 上振荡 1 h。然后测各管中悬液的 pH 值。(3) 同上不加样品作空白试验。(4) 计算各管中的矿物在所测 pH 及介质浓度下吸附 H<sup>+</sup> 或 OH<sup>-</sup> 的量 (等于加入各管中的 HCl 或 NaOH 的量, 减去相同 pH 值和介质浓度时空白所消耗的酸或碱的量)。(5) 以每种介质浓度下土壤悬液的 pH 为横坐标, 以各管中土壤对 H<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 的吸附量为纵坐标作图。3 种介质浓度吸附曲线的交点对应的 pH 值, 即是该土壤的电荷零点。

**1.2.2 快速电位滴定法(RPT)**<sup>[23]</sup> 称取相当于烘干重 0.5 g 的样品 2 份, 分别加入 10 ml 0.02、2 mol L<sup>-1</sup> NaCl 溶液, 置于磁力搅拌器上, 接通 pH 计, 加入 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl 或 NaOH 溶液 0.25、0.5、1.0、2.0、3.0……ml, 每次加完片刻, 记录其 pH 值; 同时作酸碱滴定空白各 1 个; 然后用加入样品溶液中的 HCl 或 NaOH 溶液量减去空白溶液所需的酸碱的量, 即为样品在一定 pH 值下所吸附的 H<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 的量, 以此为纵坐标, pH 为横坐标, 绘出快速电位滴定曲线。

**1.2.3 盐滴定法(ST)**<sup>[18]</sup> (1) 在若干 50 ml 的离心管中, 各加入相当于烘干重 0.5 g 的样品, 加适量去离子水和 0.01 mol L<sup>-1</sup> HCl 或 NaOH, 使 pH 分布在适当的范围(1~6), 同时保持离心管中溶液的最终体积为 10 ml。(2) 在 25℃ 下平衡 3~4 d, 其间每天振荡 1 h, 然后测定各管中悬液的 pH 值, 记为 pH。(3) 在各管中加入 0.5 ml 2 mol L<sup>-1</sup> 的 KCl 溶液, 振荡

4 h, 然后测其 pH 值, 记为 pH<sub>1</sub>。(4) 计算每支离心管悬液的  $\Delta\text{pH}$  ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_1 - \text{pH}$ )。以 pH 为横坐标,  $\Delta\text{pH}$  为纵坐标作图,  $\Delta\text{pH} = 0$  时所对应的 pH 值, 即是该样品的电荷零点。

所用 pH 计为 Thermo Orion pH-meter (model 410), 玻璃电极型号为 9165BN, 可精确到 0.01 pH 单位。

## 2 结果与分析

### 2.1 电位滴定法(PT)

由图 1 供试样品的电位滴定(PT) 曲线可见, 在不同电解质浓度(0.01、0.1、1 mol L<sup>-1</sup> KCl 溶液) 下的 3 条滴定曲线相交于一点, 该交点所对应的 pH 值即为 PZC。由各图曲线的交点得到酸性水钠锰矿、锰钾矿、钙锰矿和针铁矿的 PZC 依次为: 1.18、1.98、3.98 和 8.00。

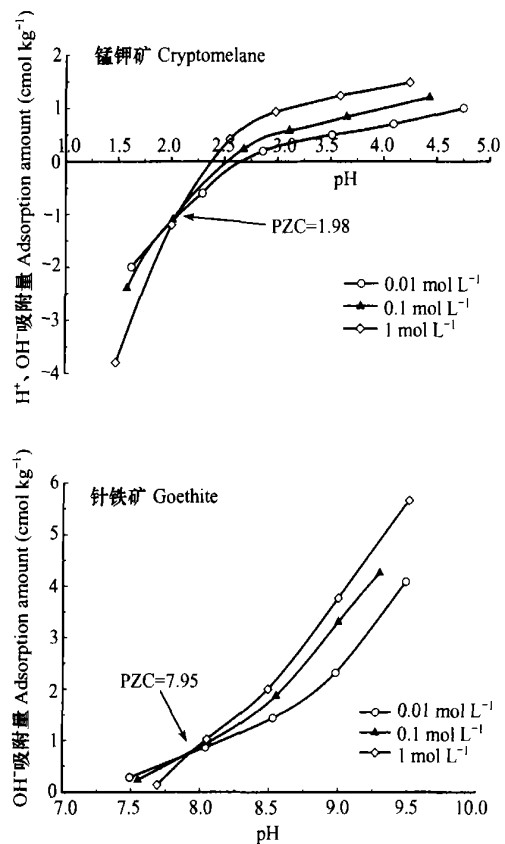
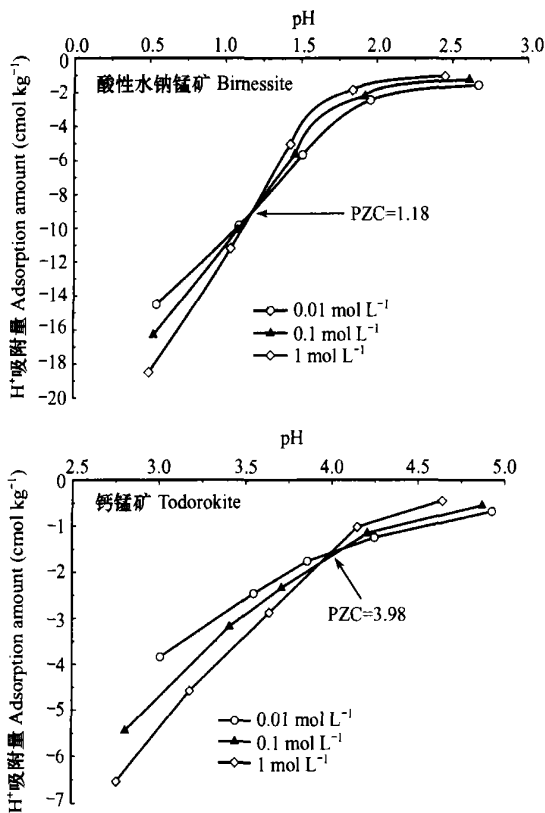


图 1 供试样品电位滴定曲线

Fig. 1 Potentiometric titration (PT) curves of the tested samples

### 2.2 快速电位滴定法(RPT)

在 0.02 mol L<sup>-1</sup> 和 2 mol L<sup>-1</sup> NaCl 溶液中, 两条滴定曲线的交点所对应的 pH 值即为 PZC。由图 2

中各曲线的交点可知, 酸性水钠锰矿、锰钾矿、钙锰矿和针铁矿的 PZC 依次为: 1.75、2.10、3.50 和 8.00。与 PT 法有一定的可比性。

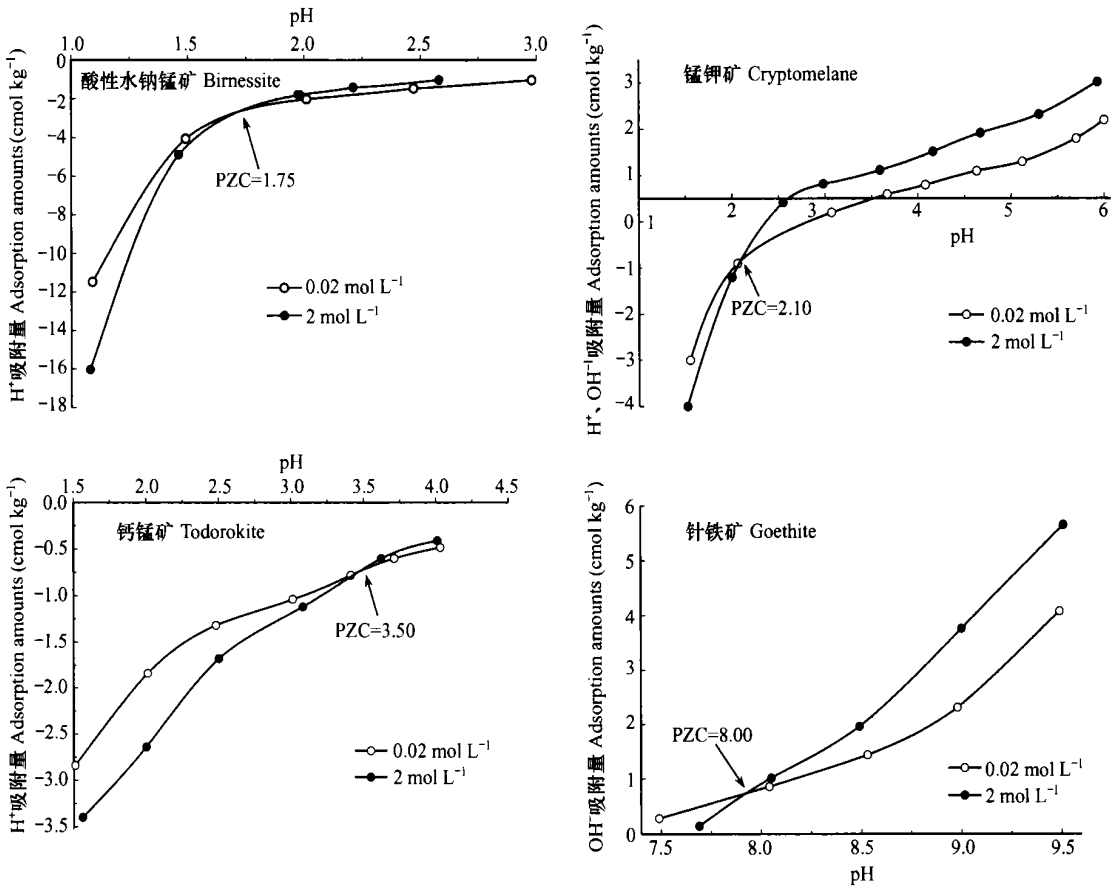


图2 供试样品快速电位滴定曲线

Fig 2 Rapid potentiometric titration (RPT) curves of the tested samples

### 2.3 盐滴定法(ST)

经典 ST 法测定供试样品  $\Delta\text{pH} = 0$  时的 pH 值即为样品的 PZC。由图 3 可见, 在加入 KCl 溶液恒温振荡 4 h 后立即测定 pH 值, 得到针铁矿的 PZC 为 8.31, 该数值与相关文献报道的针铁矿电荷零点的数值基本吻合。但 ST 法在测定供试氧化锰矿物 PZC 时, 滴定曲线与  $\Delta\text{pH} = 0$  的横轴都没有交点, 即用此方法没有测得氧化锰矿物电荷零点。这表明经典 ST 法比较适合针铁矿这类在酸碱条件下性质较稳定、电荷零点较高样品的测定, 而对于 PZC 较低、在酸性介质中不稳定的锰矿物不合适。为此, 我们对 ST 法中盐溶液种类、浓度及振荡时间等条件进行改变。

**2.3.1 改变加入盐溶液浓度** 分别加入  $2, 4 \text{ mol L}^{-1}$  KCl 溶液, 其他操作同 1.2.3。以酸性水钠锰矿为例, 平衡 3~4 d 后, 测得体系 pH 值为 2.38, 随着加入的 KCl 溶液浓度由  $2 \text{ mol L}^{-1}$  增加到  $4 \text{ mol L}^{-1}$ , pH<sub>1</sub> 由 1.82 变为 1.85; 当体系 pH 为 1.03 时, 随着加入 KCl 溶液浓度的增加, pH<sub>1</sub> 没有变化(为 0.97)。可见, KCl 溶液浓度的改变, pH<sub>1</sub>-pH 仍为负值, 滴定曲

线与  $\Delta\text{pH} = 0$  的横轴没有交点。

**2.3.2 改变电解质种类** 将加入的 KCl 溶液分别改为  $\text{KNO}_3$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaNO}_3$  和  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 其他操作同 1.2.3。以酸性水钠锰矿为例, 盐滴定曲线仍然与横轴没有交点(图省略)。说明改变盐溶液种类也难以获得氧化锰矿物的 PZC。

**2.3.3 改变振荡后的平衡时间** 传统的 ST 法中振荡分两个阶段, 首先是悬液开始的平衡时间, 通常为 3~4 d, 然后所测定的 pH 值记为 pH<sub>1</sub>; 其次是加入盐溶液后, 振荡 4 h, 测定的 pH 值记为 pH<sub>2</sub>。用此方法只得到了针铁矿的 PZC 为 8.31, 而没有测得氧化锰矿物的 PZC(图 3)。因此本实验在振荡 4 h 后, 将悬液放置时间分别设为 12 h、24 h、60 h 进行 pH 测定。我们将这种条件下的盐滴定法简称改进盐滴定法(或延时 ST 法)。

由图 3 可见, 放置时间延至 12 h 时, 滴定曲线依然与横轴没有交点; 但当放置时间延至 24 h 时, 滴定曲线与横轴开始出现交点, 且随着放置时间的延长(24 h、60 h), 几条滴定曲线与  $\Delta\text{pH} = 0$  横轴的交

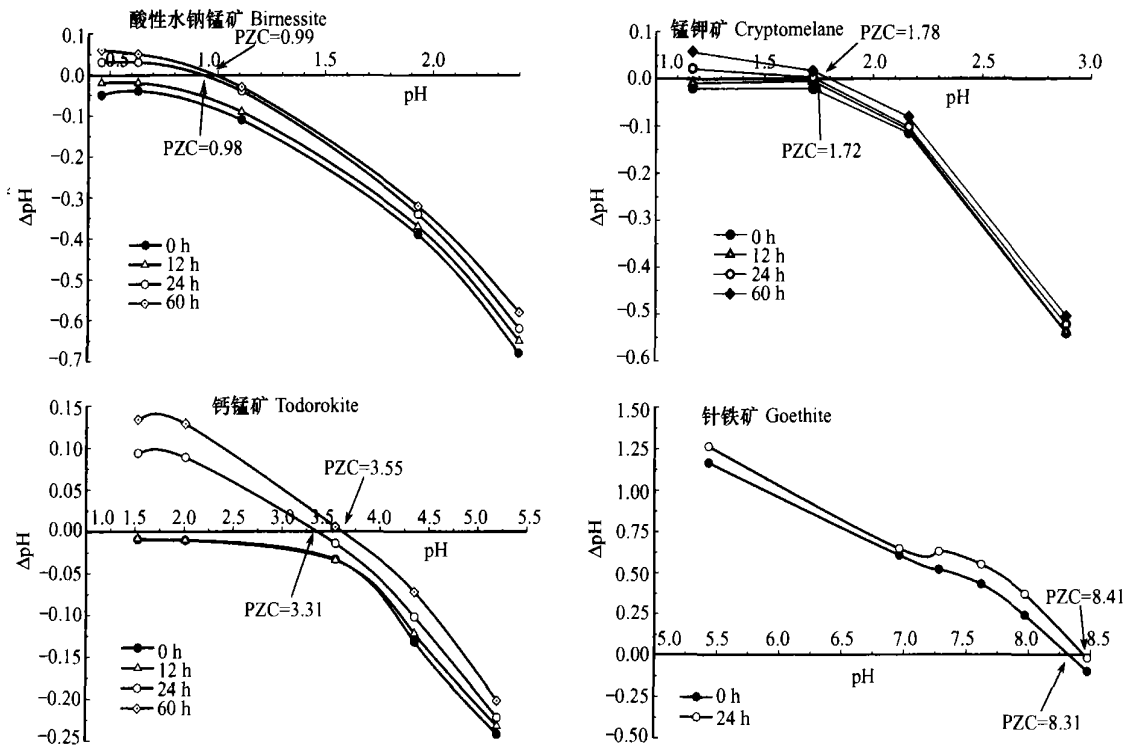


图3 供试样品延时盐滴定曲线

Fig 3 Improved salt titration (IST) curves of the tested samples

点基本一致。放置 24 h 所得到的酸性水钠锰矿、锰钾矿、钙锰矿和针铁矿电荷零点依次为 0.98、1.72、3.31 和 8.41。改进的 ST 法测得针铁矿的 PZC 为 8.41，与经典 ST 法测得针铁矿的 PZC = 8.31 相比，二者仅相差 0.1，可以认为在误差范围内；所得到的锰矿物 PZC 数值也与目前报道的相近。延时 24 h、60 h 所得到的 PZC 数值基本一致，表明改进的盐滴定法 (IST) 稳定，可较好地获得供试氧化锰矿物的 PZC，结果也较为可靠。

## 2.4 不同方法测定 PZC 的比较

将以上方法测得的酸性水钠锰矿、锰钾矿、钙锰

矿和针铁矿的 PZC 列于表 2。由表可见，除针铁矿外，采用延时 ST 法测得的各锰矿物 PZC 数值略小于用 PT 法和 RPT 法测定所得的数值。通过  $t$  检验可知，ISF-PZC 与 PF-PZC、RPF-PZC 的  $t$  值分别为  $-0.079$  和  $-0.105$ ，差异不显著 ( $n = 8$ ,  $t_{0.05} = 0.245$ ;  $t_{0.01} = 3.71$ )，它们之间显然是有其可比性的，其差异可能是由于方法本身差异造成的；并且 ISF-PZC 与 PF-PZC 之间的  $p$  值 ( $p = 0.939$ ) 略高于 ISF-PZC 与 RPF-PZC 的 ( $p = 0.919$ )，表明 IST 所测得的 PZC 与 PT 测定的 PZC 更接近些。

表 2 几种方法测得供试样品的 PZC 比较

Table 2 Comparison between the methods in PZC determination

测定方法 Methods	酸性水钠锰矿 Birnessite	锰钾矿 Cryptomelane	钙锰矿 Todorokite	针铁矿 Goethite
电位滴定法 <sup>①</sup>	1.18	1.98	3.98	8.00
快速电位滴定法 <sup>②</sup>	1.75	2.10	3.50	8.00
盐滴定法 <sup>③</sup>	— <sup>1)</sup>	—	—	8.31
延时盐滴定法 <sup>④</sup>	0.98	1.72	3.31	8.41

① Potentiometric titration (PT); ② Rapid potentiometric titration (RPT); ③ Salt titration (ST); ④ Improved salt titration (IST). 1) “—”表示没有交点 “—” means no cross point

### 3 讨论

由于氧化铁属水合氧化物型表面, 其表面羟基具有路易斯酸碱行为, 所以表面的羟基是缔合质子还是解离质子依赖于溶液的 pH 值。当溶液  $\text{pH} > \text{PZC}$  时, 可变电荷表面带净负电荷, 加入盐溶液后, 当氧化铁表面带净负电荷时, 氧化铁表面吸附阳离子, 扩散层中的阳离子逐渐增多, 根据静电学原理, 此时氧化铁表面电位的负值必下降。为了保证表面电位恒定, 其可变电荷表面只有释放  $\text{H}^+$ , 这样溶液 pH 就会下降; 相反, 当溶液  $\text{pH} < \text{PZC}$  时, 氧化铁表面带净正电荷, 吸附阴离子, 为了保证表面电位恒定, 其可变电荷表面只有释放  $\text{OH}^-$ , 这样溶液 pH 将会上升。当其可变电荷表面所带净负电荷为零时, 溶液 pH 将不会受到加入盐溶液的影响。正是基于此, ST 法曲线才会与  $\Delta\text{pH} = 0$  的横轴有交点。经典 ST 法测得针铁矿电荷零点, 而未能测得供试氧化锰矿物电荷零点, 这可能与其表面所带电位决定离子有关。对针铁矿而言, 电位决定离子只有  $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ , 氧化锰矿物则可能除  $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  外, 还有其他离子。

由于氧化锰矿物是难溶的 ( $K_{\text{sp}} = 10^{-56}$ ), 当  $\text{pH} > 3.5$  时, 溶液中检测不到  $\text{Mn}^{2+}$  存在, 而当  $\text{pH} < 3.5$  值时, 溶液中却可以检测出  $\text{Mn}^{2+}$ 。结合不同初始 pH 值下锰矿物  $\text{Mn}^{2+}$  释放量与时间关系图(图 4)可以看出, 当  $\text{pH} < 3.5$  时, 由于溶液中  $\text{Mn}^{2+}$  浓度随时间延长而增高,  $\text{Mn}^{2+}$  的释放不仅是由于  $\text{H}^+$  和  $\text{Mn}^{2+}$  的交换, 可能还存在着以下反应<sup>[24]</sup>:

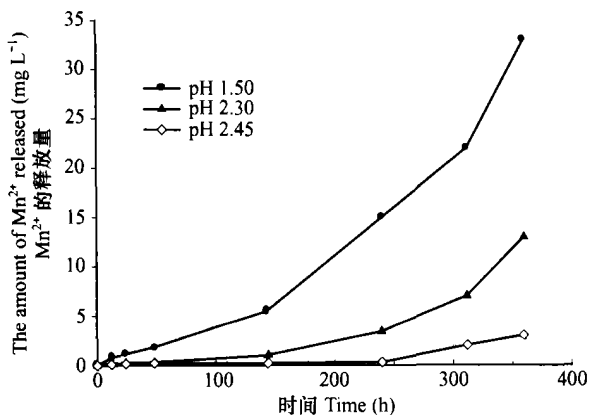
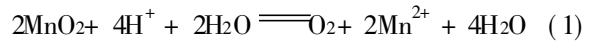
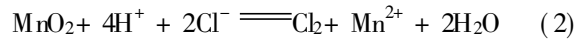


图 4 不同 pH 下酸性水钠锰矿  $\text{Mn}^{2+}$  释放量与时间的关系曲线图

Fig 4 Release of  $\text{Mn}^{2+}$  from birnessite as a function of time in different pH solutions



在有  $\text{Cl}^-$  离子存在时, 反应将会加剧:



释放出的  $\text{Mn}^{2+}$  将会很快被专性吸附到锰矿物表面, 并成为了电位决定离子。也就是说, 在低 pH 值条件下, 锰矿物电位决定离子除  $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  外, 还有  $\text{Mn}^{2+}$ 。

从前面讨论可知, 当溶液  $\text{pH} > \text{PZC}$ , 加入 KCl 后溶液的 pH 将会小于初始 pH 值;  $\text{pH} < \text{PZC}$  时, 加入 KCl 后溶液的 pH 将会大于初始 pH 值。但是在供试氧化锰矿物中, 当  $\text{pH} < \text{PZC}$  时, 加入 KCl 溶液振荡 4 h 后立即测定溶液 pH, 其值仍小于初始溶液 pH 值, 而将溶液放置 24 h 后再测定 pH, 其值上升而大于初始溶液 pH 值。其原因可能是: 由于反应 (1) 和反应 (2) 释放出的  $\text{Mn}^{2+}$  很快被专性吸附到锰矿物表面, 成为电位决定离子, 同时向溶液中释放质子, 造成溶液 pH 值下降, 这掩盖了加入 KCl 溶液引起的 pH 上升趋势, 从而使溶液 pH 值整体呈下降趋势。由于  $\text{Mn}^{2+}$  被吸附在锰矿物表面, 短时间内很难离开锰矿物表面而进入溶液, 但随时间延长, 可能由于溶液中  $\text{K}^+$  的置换作用, 部分  $\text{Mn}^{2+}$  将会离开锰矿物表面而进入溶液, 这时, 为了保持其表面电位的恒定性, 锰矿物表面  $\text{H}^+$  数量将会增加, 导致溶液中  $\text{OH}^-$  数量相对增多, 以致溶液 pH 值上升, 使得  $\Delta\text{pH}$  与横轴有交点, 测得锰矿物的 PZC。但其机理还需进一步深入研究。

综上所述, 经典盐滴定法测定一般胶体的 PZC 已得到大家的公认, 但将该方法用于氧化锰矿物胶体时, 其适应性受到影响。本文通过改进, 延长加入 KCl 溶液后的平衡时间, 可以测得氧化锰矿物电荷零点, 这是目前文献尚未报道的一种新的实验结果。由于其方法简单, 与 PT、RPT 法有可比性, 因此, 在胶体化学研究中, 当测定与氧化锰矿物相似的其他胶体 PZC 时, 该方法可能具有重要的参考和应用价值。

### 参考文献

- [1] McKenzie R M. Manganese oxides and hydroxides. In: Dixon J B, Weed S B. eds. Minerals in Soil Environments. Madison WI, SSSA Book Ser. 1. 1989, 439~ 465
- [2] Huang P M. Kinetics of redox reactions on manganese oxides and its impact on environmental quality. In: Sparks D L, Suarez D L. eds. Rate of Soil Chemical Processes. SSSA Madison, WI, SSSA Apec. Publ. 27. 1991, 191~ 230
- [3] Dixon J B, Skinner H C W. Manganese minerals in surface environ-

- ments. In: Skinner H C W, Fitzpatrick R W. eds. *Bio-mineralization Processes of Iron and Manganese—Modern and Ancient Environments*. Cremlingen: Catena Verlag., 1992, 21: 31~ 50
- [ 4 ] Tan W F, Liu F, Li Y H, *et al.* Mineralogy of Mn oxides in iron-manganese nodules of several main types of soils in China. *Pedosphere*, 2000, 10(3): 265~ 274
- [ 5 ] Tan W F, Liu F, Feng X H, *et al.* Adsorption and redox reactions of heavy metals on Fe-Mn nodules from Chinese soils. *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, 284: 600~ 605
- [ 6 ] 刘冬碧, 贺纪正, 刘凡, 等. 中南地区几种土壤的表面电荷特性 IV. 氧化铁铝对土壤表面电荷性质的影响. *土壤学报*, 2001, 38(1): 123~ 127. Liu D B, He J Z, Liu F, *et al.* Surface charge characteristics of soils in central and southern China IV. The effect of Fe and Al oxides on surface charge characteristics of soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2001, 38(1): 123~ 127
- [ 7 ] 李学垣主编. *土壤化学*. 北京: 高等教育出版社, 2001. Li X Y. ed. *Soil Chemistry* (In Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2001
- [ 8 ] 熊毅, 陈家坊, 等编著. *土壤胶体*. 第 3 册. 北京: 科学出版社. 1990. Xiong Y, Chen J F, *et al.* eds. *Soil Colloid* (In Chinese). Volume 3. Beijing: Science Press, 1990
- [ 9 ] Backes C A, McLaren R G, Rate A W, *et al.* Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1995, 59: 778~ 785
- [ 10 ] McKenzie R M. The surface charge on manganese dioxides. *Aust. J. Soil Res.*, 1981, 19: 41~ 50
- [ 11 ] Shaughnessy D A, Nitsche H, Booth C H, *et al.* Molecular interfacial reactions between Pu(IV) and manganese oxide minerals magnetite and hausmannite. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37(15): 3367~ 3374
- [ 12 ] Healy T W, Herring A P, Fuerstenau S W. The effect of crystal structure on the surface properties of a series of manganese oxides. *J. Colloid Interface Sci.*, 1966, 21: 435~ 444
- [ 13 ] Kim J G, Dixon J B, Chusuei C C, *et al.* Oxidation of chromium (III) to (VI) by manganese oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2002, 66: 306~ 315
- [ 14 ] Loganathan P, Burau R G. Sorption of heavy metals by a hydrous manganese oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, 37: 1277~ 1293
- [ 15 ] Murry J W. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *J. Colloid Interface Sci.*, 1974, 46: 357~ 371
- [ 16 ] Balistrieri L, Murray J W. The surface chemistry of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> in major ion seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46: 1041~ 1052
- [ 17 ] Tripathy S S, Kanungo S B, Mishra S K. The electrical double layer at hydrous manganese dioxide/ electrolyte interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 241: 112~ 119
- [ 18 ] Uehara G, Gilman G P. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals. I. Theory. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1980, 44: 250~ 252
- [ 19 ] McKenzie R M. The synthesis of cryptomelane and some other oxides and hydroxides of manganese. *Mineral Mag.*, 1971, 38: 493~ 502
- [ 20 ] Feng X H, Tan W F, Liu F, *et al.* Synthesis of todorokite at atmospheric pressure. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(22): 4330~ 4336
- [ 21 ] Atkinson R J, Posner A M, Quirk J P. Adsorption of potential determining ions on the ferric oxide aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.*, 1967, 71: 550~ 558
- [ 22 ] Van Raij G, Peech M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1972, 36: 587~ 593
- [ 23 ] Laverdier M R, Weaver R M. Charge characteristics of spodic horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1977, 41(3): 505~ 510
- [ 24 ] Krishnamurti G S R, Huang P M. Dynamics of potassium chloride-induced manganese release in different soil orders. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1992, 56: 1115~ 1123

## POINT OF ZERO CHARGE (PZC) OF MANGANESE OXIDES DETERMINED WITH AN IMPROVED SALT TITRATION METHOD

Lu Sijin<sup>1, 2</sup> Tan Wenfeng<sup>1†</sup> Liu Fan<sup>1</sup> Feng Xionghan<sup>1</sup>

(1 Faculty of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

(2 College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**Abstract** Points of zero charge (PZC) of goethite as control and several ores of manganese oxides were determined with different methods, e.g. potentiometric titration (PT), rapid potentiometric titration (RPT), salt titration (ST) and the improved salt titration (IST). Results showed PZC of birnessite, cryptomelane, todorokite was 1.18, 1.98 and 3.98 respectively with PT and 1.75, 2.10 and 3.50 respectively with RPT. With ST there was no point of intersection of  $\Delta\text{pH}$  of manganese oxides and x-axis. However, when 0.5 ml 2 mol L<sup>-1</sup> KCl was added into the solution and its equilibrium duration was set at 24 h, PZCs of the manganese oxides were determined to be 0.98, 1.72 and 3.31, respectively. The PZCs of goethite obtained with the PT and RPT methods were both 8.00 showing no difference between the two methods, and with the ST and IST methods were 8.31 and 8.41 respectively, showing a minor difference. After the ST method was improved, it could be used to determine PZC of manganese oxides. This method was reliable, simple and convenient compared with the PT and RPT methods.

**Key words** Point of zero charge (PZC); Salt titration method; Manganese oxide