

铜和邻苯二胺在水相中和矿物上交互作用的研究

王慎强, 王玉军, 周东美, 陈怀满

(中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008)

摘要:采用室内分析测定方法,研究了铜和邻苯二胺在水相以及高岭石和蒙脱石上的交互作用过程。结果表明,在纯水体系中邻苯二胺与铜发生了明显的络合反应,通过等摩尔法推导得出邻苯二胺与铜的络合系数为 2,表观络合常数约在 10^7 数量级,且随酸度的变化而改变;邻苯二胺的存在降低了铜在高岭石上的吸附量;而在蒙脱石体系中,邻苯二胺的存在则增加了铜的吸附量,并随邻苯二胺浓度的增加这种作用更加明显。与此同时,邻苯二胺均降低了游离态铜在平衡溶液中的含量,而且铜的存在也相应降低了溶液中游离态邻苯二胺的浓度。该研究对于深入理解复杂体系中复合污染物之间交互作用过程具有一定的参考意义。

关键词: 矿物; 铜; 邻苯二胺; 交互作用

中图分类号: X144 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672–2043(2003)06–0656–04

Interaction Between Copper and O – Phenylenediamine in Aqueous, Kaolinite and Montmorillonite

WANG Shen-qiang, WANG Yu-jun, ZHOU Dong-mei, CHEN Huai-man

(Institute of Soil Science, the Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Interaction between copper and o – phenylenediamine in aqueous, kaolinite and montmorillonite was studied. The result showed that complexation reaction between copper and o – PD in aqueous occurred, and mole ratio between copper and o – PD was 0.5. Adsorption quantity of copper on kaolinite was decreased in the presence of o – PD, and so was for Cu^{2+} in solution. Adsorption quantity of copper on montmorillonite increased in the presence of o – PD, but free Cu^{2+} in aqueous solution was decreased.

Keywords: minerals; Cu; o – PD; interaction

邻苯二胺作为一种重要的化工原料,已广泛应用于农药及染料工业^[1]。但由于其具有很强的致癌致畸作用^[2],对环境产生明显的影响,所以是一类非常值得关注的有机污染物。铜是一种典型的重金属,人们对它的研究虽然比较多,但对其环境行为的研究则一般仅局限于铜本身的环境行为^[3,4]和铜与其他重金属形成的复合污染^[5],而对有机污染物和铜的复合污染研究比较少^[6]。

当铜与有机污染物共存时,它们将会发生一定的交互作用过程,从而影响它们环境中的迁移转化行为。有机农药显著改变了铜在矿物^[7,8]上的吸附脱附

过程。我们也研究了邻苯二胺与铜在红壤、青黑土和黑土等 3 种土壤上的交互作用^[9]。为了更加深入地研究其环境过程及其机理,我们以高岭石和蒙脱石等两种典型的土壤粘土矿物为吸附材料,研究了铜和邻苯二胺在其表面的交互作用,以期深入理解有机污染物对重金属的土壤环境行为的影响。

1 实验材料与方法

1.1 水溶液中铜与邻苯二胺的络合作用

在 50 mL 离心管中加入一定体积的铜和邻苯二胺储备液,并定容至 25 mL,使得溶液中铜离子的浓度保持恒定为 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,而配位体邻苯二胺的浓度与铜的比例为 0~7.5,以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 作为支持电解质。当反应平衡达 4 h 后,用铜离子选择电极测定溶液中铜离子的活度。

1.2 酸度对邻苯二胺与铜在水溶液中交互作用的影响

在 50 mL 离心管中加入一定体积的铜和邻苯二

收稿日期: 2002–12–31

基金项目: 中国科学院知识创新项目(KZCX2–401);南京土壤研究所所长基金项目;国家重点基础发展规划项目(2002CB410808)

作者简介: 王慎强(1965—),男,在职博士,副研究员,现主要从事土壤环境化学工作。

联系人: 周东美, E-mail: dmzhou@issas.ac.cn

胺储备液,并定容至 25 mL,使得溶液中铜离子的浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,改变配位体邻苯二胺的浓度,使得邻苯二胺与铜的比例为 0~3, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 溶液作为支持电解质。溶液酸度用 0.1N 的 HCl 和 NaOH 调节,使得溶液的 pH 分布在 3~7 之间。平衡 4 h 后,用铜离子选择电极测定溶液中铜离子的活度,用 pH 计测定溶液的 pH。

1.3 钙饱和矿物的制备

分别称取 100 g 蒙脱石和高岭石于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 中饱和一段时间,然后将样品离心,用去离子水洗涤,直到没有氯离子为止,将样品在室温下风干,磨碎,过 60 目筛备用。

1.4 铜离子在两种矿物上的吸附等温线

称取 $0.100 \pm 0.001 \text{ g}$ 矿物于离心管中,先加入 5 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 溶液作为支持电解质,再加不同体积的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuCl_2 储备溶液,构成铜离子的浓度系列。然后补充去离子水,使其总体积为 25 mL,铜离子的最终浓度分别为 0、0.01、0.05、0.1、0.25、0.5、0.75、1、1.25、1.5、2、 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。于 25°C 下连续振荡 4 h, $2500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,过滤,用原子吸收分光光度计测定离心液中铜离子的浓度,得到铜的吸附等温线。

1.5 铜与邻苯二胺在矿物上的交互作用

称 $0.100 \pm 0.001 \text{ g}$ 的矿物于 50 mL 的离心管中,向离心管中加入 5 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 溶液,然后分别加入一定量的铜和邻苯二胺溶液,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 NaOH 调节溶液的 pH,补充去离子水到 25 mL,最后使得各个离心管中的处理如下:

$0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜 + $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二胺

$1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜 + $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二胺

$1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜 + $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二胺

$1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜 + $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二胺

$2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜 + $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二胺

溶液的 pH 在 3~7 之间。在 25°C 的条件下,振荡平衡 4 h,然后在 $2500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下,离心 10 h,离心后过滤,最后分别使用 752 紫外分光光度计、pH 计、铜离子选择电极和原子吸收分光光度计测定过滤液中的邻苯二胺浓度、pH、铜离子的活度和滤液中铜的总量。

2 结果与讨论

2.1 水溶液中铜与邻苯二胺的络合反应

当邻苯二胺被加入到含铜的水溶液中时,溶液颜

色发生明显改变,溶液变蓝,并随着邻苯二胺浓度和铜浓度的增加逐渐变深。该现象表明铜与邻苯二胺发生了络合。从图 1 中我们可以明显看到,当邻苯二胺的浓度小于 $0.0008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,络合态铜的含量与邻苯二胺的加入量成正比,直线上升,随着邻苯二胺浓度的增加,络合态铜的生成量趋于稳定。我们分别通过摩尔比法和平衡移动法^[10],得到邻苯二胺与铜的络合比为 2,表观络合常数约在 10^7 数量级,但随酸度变化而变化。溶液 pH 增加,络合常数增加。

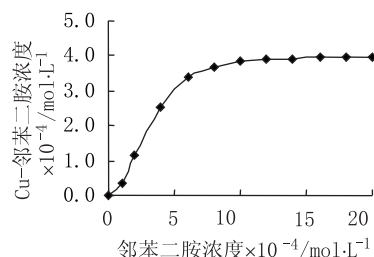


图 1 邻苯二胺浓度变化对络合产物浓度的影响

($C_{\text{Cu}^0} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Figure 1 Effects of O-PD on Cu-O-PD concentration

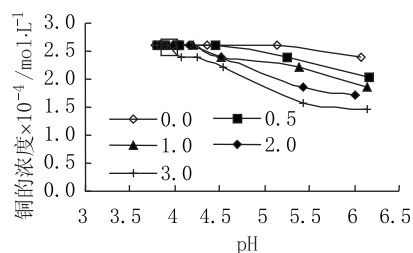
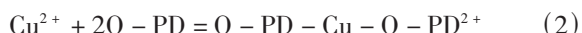
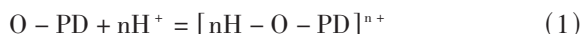


图 2 酸度对溶液中铜离子活度的影响

($C_{\text{Cu}^0} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Figure 2 Effect of pH on Cu^{2+} ion in aqueous solution

当邻苯二胺和铜的浓度都一定时,在酸性条件下,溶液中铜离子的活度下降比较小,也就是说此时生成的络合态铜的量很少,但随着邻苯二胺浓度增加铜离子的浓度减少(图 1)。通过图 1 和图 2 的结果可认为邻苯二胺与铜的络合反应方程为:



由于在酸性条件下, H^+ 与邻苯二胺发生了化学反应,导致邻苯二胺与铜的络合作用减弱。但随着邻苯二胺浓度的增加,化学平衡将向右移动。

2.2 铜在蒙脱石和高岭石上的吸附等温线

图 3 显示了外源铜在蒙脱石和高岭石上的吸附等温线。从图 3 可知,铜在两种矿物上的吸附量均随着外源铜浓度的增加而增加,而且铜离子在蒙脱石上

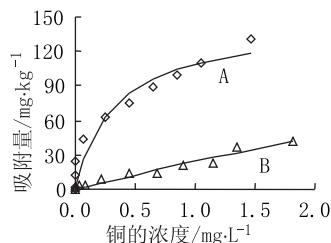


图 3 铜在(A)蒙脱石和(B)高岭石上的吸附等温线

Figure 3 Adsorption isotherm of Cu on montmorillonite (A) and kaolinite (B)

的吸附量要明显高于高岭石,这主要与蒙脱石和高岭石的矿物结构有关。

蒙脱石是一种典型的 2:1 型矿物,在其晶架内普遍存在着同晶替换现象。同晶替换的结果使蒙脱石矿物上带有负电荷,因此蒙脱石一般具有较高的阳离子交换容量和较强的吸附阳离子的能力;而对于高岭石晶架内部水铝片和硅氧片中没有或极少发生同晶替换,其吸附阳离子的能力较弱,但由于高岭石的结构中有一面是水铝片上的 OH 群,这些 OH 群中的 H 在一定酸度条件下能向外解离,使得高岭石矿物表面在一定的酸度下带有负电荷,对阳离子有吸附能力,但较蒙脱石要小得多。

铜在蒙脱石和高岭石上的吸附等温线可以用

Langmuir 吸附方程进行拟合,拟合结果为:

蒙脱石: $Q = 449.19 \times C / (1 + 3.13 \times C)$ $r = 0.9682$

高岭石: $Q = 25.49 \times C / (1 + 0.053 \times C)$ $r = 0.9783$

2.3 铜与邻苯二胺在矿物中的交互作用

图 4(A) 和 (B) 所示分别为邻苯二胺对铜在不同酸度条件下在高岭石和蒙脱石上的吸附量的影响,由图可以看出铜在两种矿物上的吸附量均随溶液酸度的降低而增加,这主要是因为随酸度的降低,矿物表面的 OH 群发生了解离,使得矿物表面的负电荷增加,从而增加了矿物对阳离子铜的吸附量。但铜在高岭石上的吸附量增加要比在蒙脱石上平缓些,平衡溶液 pH 在 3~5 之间,铜在高岭石表面的吸附量增加并不明显;当平衡液 pH 大于 5 时,铜在高岭石表面的吸附量骤然增加,这主要是由于高岭石的结构所决定的。在酸性条件下,高岭石结构中水铝片上的 OH 群发生解离比较小,随着酸度的降低解离程度增加,使得高岭石表面的负电荷增加,铜在其表面的吸附量随之增加。而铜在蒙脱石上的吸附主要是由在其晶架同晶替换现象和 OH 群的解离共同作用而引起矿物表面带负电所决定的,所以表现出与高岭石不同的现象。

邻苯二胺的加入对铜在两种矿物上的吸附影响

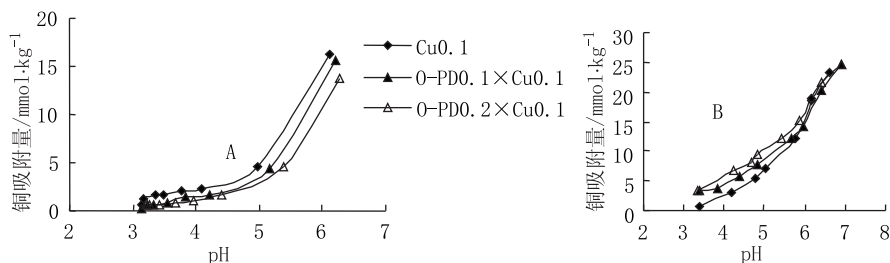


图 4 邻苯二胺对铜在(A)高岭石和(B)蒙脱石上的吸附的影响

Figure 4 Cu adsorption on kaolinite (A) and montmorillonite (B) in the absence and in the presence of o-PD

不同,在高岭石上,邻苯二胺的加入降低了铜在其表面的吸附量,而且随着邻苯二胺浓度的增加铜的降低量也随之增加。但在蒙脱石上,邻苯二胺的存在增加了铜在其表面的吸附量,并且随着邻苯二胺浓度的增加进一步增加。这主要是由于铜与邻苯二胺发生了络合反应,生成了铜-邻苯二胺络合物,但由于蒙脱石和高岭石的表面结构与性质不同,导致了这种络合物在两种矿物表面的分配比例不同。在蒙脱石表面这种络合物较铜离子更容易被吸附,而在高岭石表面则较铜离子更难被吸附。

我们同时用铜离子选择电极对平衡溶液中的游离铜离子进行了测定,图 5(A)和(B)所示为邻苯二胺

对不同酸度条件下游离态铜含量的影响。研究发现,在没有邻苯二胺存在的条件下,随着溶液酸度的降低,游离的铜离子浓度逐渐降低。这主要是因为随着酸度的降低,矿物表面的负电荷增加。铜在矿物表面的吸附量增加,由于铜的总量一定,游离态铜自然就降低了。

在铜-邻苯二胺-矿物体系中,我们观察到虽然溶液中的总铜浓度随邻苯二胺浓度的增加在蒙脱石上表现为减少,而在高岭石上则为增加,但是溶液中游离态铜浓度均随邻苯二胺浓度增加而减少。对于蒙脱石来说,邻苯二胺的存在降低了平衡溶液中总铜浓度,同时对溶液来说,邻苯二胺起始浓度的增加必然

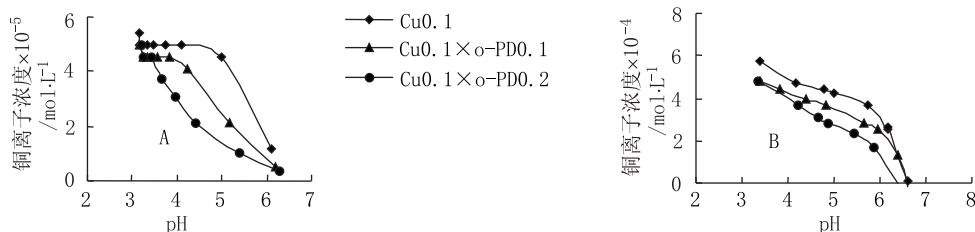


图 5 邻苯二胺对游离态铜在(A)高岭石和(B)蒙脱石中的影响

Figure 5 Effect of o-PD on Cu adsorption on kaolinite (A) and montmorillonite (B)

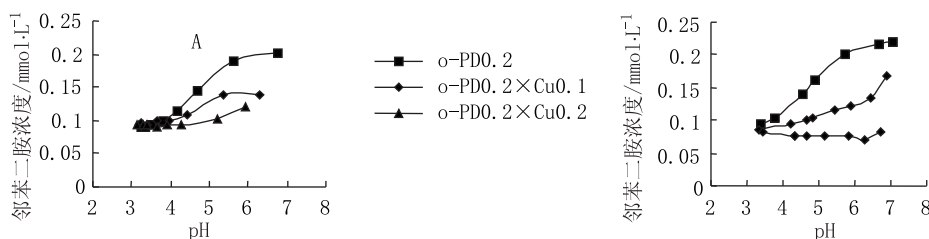


图 6 铜对邻苯二胺在(A)高岭石和(B)蒙脱石中的影响

Figure 6 Effect of Cu on adsorption of o-PD on kaolinite (A) and montmorillonite (B)

增加平衡溶液中邻苯二胺的浓度,从而将必然减少溶液中离子态铜浓度;而对于高岭石来说,邻苯二胺的存在络合了溶液中的铜离子,也相应地降低了离子态铜的活度。

图 6(A) 和 (B) 显示了酸度对邻苯二胺以及铜对邻苯二胺在平衡溶液中的影响。随着溶液 pH 的增加,平衡溶液中邻苯二胺的浓度逐渐增加,也就是说随着溶液酸度的减少,邻苯二胺在矿物表面的吸附量逐渐减少,两种矿物上表现为相同的规律。由于矿物表面存在负电荷,而在酸性条件下邻苯二胺与 H^+ 反应生成了带正电荷的化合物,从而增加了邻苯二胺在其表面的吸附量,降低了溶液中游离的邻苯二胺浓度。

铜的加入降低了平衡液中邻苯二胺的浓度,随着铜浓度的增加,这种现象更加显著。对于蒙脱石而言,由于铜和邻苯二胺发生了络合反应生成了更容易被蒙脱石表面吸附的络合物,降低了游离的邻苯二胺的浓度;而对高岭石而言,虽然铜和邻苯二胺的络合物在其表面的吸附量比较小,但由于络合物的生成同样也降低了游离的邻苯二胺的浓度。

3 结论

(1) 铜与邻苯二胺在水溶液中发生了较为强烈的络合反应。

(2) 邻苯二胺的存在降低了铜在高岭石上的吸

附量,但增加了铜在蒙脱石上的吸附量。

(3) 无论在哪一种体系中,邻苯二胺的存在均降低了平衡溶液中游离态铜的含量,同时,铜的存在也降低了游离态邻苯二胺的浓度。

参考文献:

- [1] 齐 斌,俞珊珊. 液膜法处理邻苯二胺废水[J]. 环境保护,2000,4: 15-16.
- [2] 彭超盼,邓穗兴,吴玉玺. 测定染发剂中苯二胺的气相色谱法[J]. 分析测试学报,1998,19(1): 79-80.
- [3] 刘文彩,孙典兰. 铜对黄瓜生长及过氧化物酶和吲哚乙酸氧化酶活性的影响[J]. 植物生理学报通讯,1985,3:22-24.
- [4] 倪才英. 铜对紫云英根系生长发育的影响[J]. 江西师范大学学报(自然科学版),2000,24(2): 176-180.
- [5] 郑春荣,陈怀满. 复合污染对水稻生长的影响[J]. 土壤,1989,21: 10-14.
- [6] 周东美. 土壤中有机污染物-重金属的交互作用及其机理研究[D]. 南京:中国科学院南京土壤研究所博士后研究报告,1999.
- [7] 司友斌,岳永德,曹德菊,等. 苄嘧磺隆对 Cu^{2+} 在粘土矿物上吸附-脱附的影响[J]. 环境科学学报,2001,21(5):587-591.
- [8] 王 果,Bourgeois S, Bermond A. 三种农药对 Cu^{2+} 在蒙脱石和 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上吸附的影响[J]. 土壤学报,1996,33(4):344-350.
- [9] 王慎强,周东美,王玉军,等. 邻苯二胺对铜在红壤中形态的影响[J]. 农业环境保护,2002,21(5):421-423,427.
- [10] 慈云祥,周天泽编. 分析化学中的配位化合物[M]. 北京:北京大学出版社,1986.