

pH 值对纳米金在伊利石表面吸附的影响

傅宇虹^{1, 2}, 万 泉¹, 覃宗华¹, 李姗姗^{1, 2}, 杨美稚^{1, 2}, 罗宿星^{1, 2}

1. 中国科学院地球化学研究所/矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

2. 中国科学院大学, 北京 100049

探索纳米粒子在矿物表面的吸附和沉积规律对研究纳米粒子的环境影响及纳米金属矿床成因有重要意义。纳米材料全球产量到 2016 年估计将高达 44 267 t。这些纳米材料在生产、使用和排放过程中, 可能会进入大气、水体和土壤等环境要素, 对环境和人类健康造成潜在危害。纳米粒子在矿物表面的吸附和沉积会直接影响纳米粒子在环境中的迁移和归趋。另一方面, 自然界中存在纳米贵金属矿床。例如在卡林型金矿中, 存在以黄铁矿、毒砂和黏土作为主要载体矿物的纳米金。研究纳米金属矿物与载体矿物的相互作用机制有助于进一步理解纳米金属矿床的成因及纳米金属矿物在成矿过程中发挥的作用。纳米粒子与矿物的作用规律较为复杂, 影响因素主要包括纳米粒子自身性质(如尺寸、带电性、表面稳定剂)、矿物性质、体系 pH、有机物、离子强度等。纳米金是研究最广泛的纳米材料之一, 伊利石的丰度约占全球土壤母质一半以上。因此本项目以 pH 为主要变量, 通过对纳米金和伊利石吸附行为的实验研究揭示纳米金在吸附过程中的纳米效应及相关规律, 为研究纳米粒子在环境中的归趋提供实验依据, 也为研究纳米金属矿床成因提供新视角。

本研究采用 Frens 法合成酒红色纳米金溶胶。利用透射电子显微镜(TEM)和软件 imageJ 分析表明近似球形纳米金粒子的直径约为 15 nm。伊利石采自贵州金沙(使用前用超纯水清洗)。吸附实验在 25 °C 常压下进行。取 20 ml 纳米金溶胶和一定量(0.07~1 g)的伊利石置于 25 ml 具塞三角烧瓶中, 用少量盐酸或氢氧化钠溶液调节 pH 值至 2~10。将样品放在恒温水浴振荡器中振荡 4~7 d。振荡结束后, 测试悬浊液 pH。取少量悬浊液做 TEM, 剩余样品通过离心(1500 rpm, 15 min)进行固液分离。所得上清液经王水消解后用原子吸收分光光度计(AAS)测试金的浓度。通过 TEM 观测到, 初始 pH=2 时纳米金融合成纳米线而与伊利石没有明显相互作用, 这可能是由于体系 pH 接近纳米金 PZC 点使纳米金表面带电性减弱而发生团聚融合; 初始 pH=2~4 时可以观察到几乎所有纳米金都吸附在伊利石端面; 初始 pH>4 时只有个别纳米金出现在伊利石端面, 大多数纳米金与伊利石相对独立。吸附后上清液中金浓度随 pH 也有规律性变化: 初始 pH≤4 时上清液中金浓度基本为 0, 表明几乎所有纳米金都发生了吸附或沉积。pH=4~8 金浓度随 pH 逐渐升高。pH>8 金浓度与初始浓度接近, 纳米金与伊利石作用不明显。通过对比混匀初始和振荡结束后的 pH 值可以看出, 初始 pH<7 时体系 pH 升高, 初始 pH>7 时体系 pH 降低。进一步计算对应氢离子浓度的变化(ΔC_{H^+} , $\Delta C_{H^+} = C_{H^+}^{\text{振荡初始}} - C_{H^+}^{\text{振荡结束}}$)发现: 初始 pH≤4, pH 越低 ΔC_{H^+} 越大, 伊利石端面 Si-OH 和 Al-OH 位点质子化作用越强; 初始 pH>4, ΔC_{H^+} 接近 0, 伊利石端面位点质子化程度减弱或发生去质子化。体系 H⁺ 浓度变化规律与上清液金浓度随初始 pH 变化规律一致, 均在初始 pH=4 时出现拐点。研究结果表明, pH 对纳米金在伊利石表面的吸附行为有重要影响。一方面, pH 影响纳米金稳定性, 当 pH 接近纳米金 PZC 点时会造成纳米金团聚融合。另一方面, pH 影响伊利石端面带电性。初始 pH=2~4 时, 伊利石端面质子化程度强, 使端面带正电。由于纳米金表面具有柠檬酸钠保护层而带负电, 二者因静电作用而产生吸附。pH>4 时, 伊利石端面质子化程度弱, 二者之间的引力不足, 因此吸附现象不明显。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41173074/D0306)

作者简介: 傅宇虹(1987—), 女, 博士研究生, 主要从事纳米地球化学实验研究, E-mail: fuyuhong@mail.gyig.ac.cn

通信作者: 万泉, E-mail: wanquan@vip.gyig.ac.cn。