亚甲基蓝及 NH_4^+ , Na^+ , K^+ 与 SiO_2 的表面配位常数测定

齐长林 葛东来 朱欣欣 孙中溪*

(济南大学化学化工学院 济南 250022)

摘要 采用动电位、等温吸附方法研究了不同 pH 条件下 SiO_2 的表面电性和对有机染料-亚甲基蓝的吸附行为, 运用 WinSGW 软件计算出亚甲基蓝在 SiO_2 颗粒表面配位常数。研究发现亚甲基蓝通过静电和氢键作用吸附, 相应的化学反应模型和表面配位常数分别为 $\equiv\text{Si}_2\text{O}^- + \text{MB}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{Si}_2\text{OMB}$ ($\lg K=4.48$) 和 $\equiv\text{SiOH} + \text{MB}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SiOHMB}^+$ ($\lg K=2.30$)。在此基础上研究了一价阳离子 NH_4^+ , Na^+ , K^+ 对亚甲基蓝在 SiO_2 表面吸附的影响, 根据 WinSGW 软件模拟得到的 NH_4^+ , Na^+ , K^+ 与 SiO_2 表面的配位常数分别为: $\equiv\text{Si}_2\text{O}^- + \text{M}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{Si}_2\text{OM}$ [$\lg K=3.76, 2.73, 2.58$ ($\text{M}^+=\text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$)]. 在铵根离子浓度高时, 还会在表面上发生 $\equiv\text{SiOH} + \text{NH}_3 + \text{MB}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SiOHNH}_3\text{MB}^+$ ($\lg K=6.69$) 化学反应而生成包含有三种组分的 $\equiv\text{SiOHNH}_3\text{MB}^+$ 表面三元配合物。研究结果可为了解有机染料和氨氮在被污染土壤和水体中的分布提供一定的理论依据。

关键词 SiO_2 ; 亚甲基蓝; NH_4^+ , Na^+ , K^+ ; 表面配位常数

Determination of Surface Complexation Constant of Methylene Blue, NH_4^+ , Na^+ and K^+ with SiO_2 Surface

Qi, Changlin Ge, Donglai Zhu, Xinxin Sun, Zhongxi*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022)

Abstract Understanding and reducing the environmental contaminations of persistent organic pollutants to soil and surface water is the central topic of environmental chemistry. In this study, the adsorption of Methylene Blue (MB), a typical model substance of organic dye, at the surface of silica, the main soil containing substance, may give insights for understanding the theoretical distribution of organic pollutants in the system of soil and surface water. The adsorption of MB and surface charge in SiO_2 system with varying solution pH were characterized by electrokinetic phenomena and adsorption experiments. Testing results confirmed that the adsorption of MB at the silica surface belongs to the Langmuir type *i.e.* monolayer adsorption. Based on the experimental data, complexation constants of MB at the surface of SiO_2 was calculated according to Constant Capacitance Model using computer software WinSGW to be: $\equiv\text{Si}_2\text{O}^- + \text{MB}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{Si}_2\text{OMB}$ ($\lg K=4.48$) and $\equiv\text{SiOH} + \text{MB}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SiOHMB}^+$ ($\lg K=2.3$). These results indicate that the adsorption of MB at the surface of silica includes two types *i.e.* electrostatic interaction and hydrogen bonding. In addition, the effect of monovalent cation (NH_4^+ , Na^+ , K^+) on the adsorption of MB at the surface of SiO_2 was studied, the complexation constants of NH_4^+ , Na^+ or K^+ with SiO_2 surface were established respectively as: $\equiv\text{Si}_2\text{O}^- + \text{M}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{Si}_2\text{OM}$ [$\lg K=3.76, 2.73, 2.58$ ($\text{M}^+=\text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$)]. Furthermore, at higher concentration of NH_4^+ , an additional surface reaction $\equiv\text{SiOH} + \text{NH}_3 + \text{MB}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SiOHNH}_3\text{MB}^+$ ($\lg K=6.69$) was established, which lead to the formation of a ternary surface complex $\equiv\text{SiOHNH}_3\text{MB}^+$. These results suggest that mutual ion exchange reaction between adsorbed and solution monovalent ions can take place. The affinity of monovalent cations studied to the silica surface is in the order of $\text{MB}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. This study has not only provided basic data for quantifying the adsorption of various monovalent cation at the surface of silica but also can hopefully provide theoretical basis for understanding the distribution of organic pollutants and ammonia in the system of contaminated soil and surface water.

Keywords SiO_2 ; methylene blue; NH_4^+ , Na^+ , K^+ ; surface complexation constant

1 引言

随着工业化的快速发展, 排放到自然水体中的污染物持续增加。由于合成染料的大量使用, 染料已成为一类典型的水体污染物^[1]。据统计, 染料及其中间产品年

产量约为 7×10^8 kg, 主要应用于纺织业、制革、制药、食品包装、油漆和电镀等工业领域^[2]。染料通常具有化学结构稳定和难于生物降解等特性, 往往会通过进入食物链而对人体造成伤害^[3]。

目前染料最常见的去除方法包括生物法和化学沉

* E-mail: sunzx@ujn.edu.cn; Tel.: 0531-82765426

Received January 18, 2013; published March 26, 2013.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51274104, 50874052) and the National Key Basic Research Program of China (973) (No. 2011CB933700).

项目受国家自然科学基金(Nos. 51274104, 50874052)和国家重大科学研究计划(No. 2011CB933700)资助。

淀法,然而它们只有在溶质浓度很高时才会经济有效^[4]. 相比而言,吸附法则以低成本,吸附剂价廉易得,高效、易操作、容易集中处理等突出优点而显示出优越性^[5,6].

活性炭因有多孔结构,大比表面积可以有效吸附水体中的多种污染物,而成为近年来最常用的吸附剂^[7]. 然而活性炭有价格相对较高,在水中抗剪切作用差等不足而使其应用受到限制. 在这些方面,具有大比表面积的草木灰、 SiO_2 凝胶、粘土和沸石材料作为活性炭替代品的研究,受到人们的青睐. 一些材料已经见诸报道, Juang 等^[8]尝试利用沸石 MCM-41 吸附阳离子染料, Bulut 和 Aydin^[5]对亚甲基蓝在贝壳上的吸附进行了动力学研究, Chandrasekhar 等^[9]研究了灰化温度对壳壳吸附染料的影响. 此外 SiO_2 -C 复合材料^[2,3]、天然沸石^[10]、粘土^[11]、珍珠岩^[12]作为染料吸附剂相继被报道出来. 这些吸附剂的主要成分均为 SiO_2 , 其表面均含有不饱和 Si—O 键. 虽然这些吸附剂对有机染料的吸附动力学和热力学研究结果可为探寻有机染料吸附剂提供一定的依据,然而由于天然化合物本身成分复杂及杂质对染料的吸附作用影响的不确定性限制了其作用机理的普适性. 人工合成氧化硅胶体粒子具有纯度高、比表面大等突出优点,研究其对染料的吸附模型和平衡常数应具有普适性,可为有效脱除染料吸附剂的开发提供理论依据,因此具有重要的理论和实际意义.

由于地表水和工业用水水体都含有一定量的 NH_4^+ , Na^+ , K^+ 等一价阳离子,这些阳离子会对吸附剂的作用产生影响. Cao 等^[13]提出一价阳离子(Na^+ , K^+)的加入抑制了漆酶-Cu 协同系统的活性,从而降低 4-硝基酚降解速率. Satyendra 等^[14]研究发现通过改变氮源物质可以控制恶臭假单胞菌的培养环境,进而影响其对单偶氮染料的脱色效率. 关于阳离子(NH_4^+ , Na^+ , K^+)对重金属离子竞争吸附作用已有研究^[15,16]. 而一价阳离子对氧化硅类吸附剂脱除染料影响的定量研究尚未见报道.

本研究采用人工合成的 SiO_2 为吸附剂矿物,因其具有纯度高、比表面大、粒径、结构可控等优点,从而可以尽可能减少杂质和表面键合位低等通常研究中常见的不良影响. 我们已经研究了氧化硅表面的酸碱平衡常数^[17,18]. 在此基础上研究 SiO_2 纳米颗粒表面对阳离子有机染料亚甲基蓝的吸附行为,并用 WinSGW 软件模拟计算得出亚甲基蓝的表面络合反应的平衡常数^[19]. 亚甲基蓝是一种典型的阳离子染料,其溶液化学、光谱化学和吸附行为曾吸引了包括国际顶尖物理化学家 Lewis 在内的许多著名学者^[20-22]的研究兴趣,他们开拓性的研究成果为亚甲基蓝的表面配位化学研究打下了基础. 本工作还研究了不同浓度一价阳离子(NH_4^+ , Na^+ , K^+)对亚甲基蓝在 SiO_2 表面配位反应的影响. 根据不同浓度一价阳离子存在时亚甲基蓝在氧化硅悬浮液中的残余浓度,利用 WinSGW 软件模拟计算得出 NH_4^+ , Na^+ , K^+ 与 SiO_2 纳米颗粒表面的配位平衡常数,并据此分别

导出了 NH_4^+ , Na^+ , K^+ 与亚甲基蓝在 SiO_2 颗粒表面的离子交换常数. 本研究结果不仅可为预防与治理土壤及水环境中有机染料污染和深度开发基于硅氧官能团的吸附剂提供理论依据,也可为通过吸附方法来治理氨氮造成的水环境污染所借鉴.

2 结果与讨论

2.1 SiO_2 的制备及表征

以硅粉为原料,在氢氧化钠作催化剂的条件下,制备二氧化硅胶体. 具体操作步骤参见文献^[23],所得胶体在 100 °C 条件下蒸发干燥得到 SiO_2 纳米颗粒. 经 BET 表征实验制备的介孔 SiO_2 样品的多点 BET 比表面积为 $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,在相对压力 p/p_0 为 0.95 下计算得到的孔容为 $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

材料的吸附性能和其表面带电情况密切相关. 因此对 SiO_2 颗粒的 Zeta 电位进行了测量,结果如图 1 所示.

图 1 合成的 SiO_2 样品 Zeta 电位与溶液 pH 的关系图(支持电解质为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液)

Figure 1 Zeta potential of the SiO_2 sample as a function of pH (the supporting electrolyte is $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ solution)

从图 1 可看出,在 $\text{pH} \approx 2.5$ 时,实验制备的介孔 SiO_2 的 Zeta 电位值为零,表明 SiO_2 的 IEP 在 2.5 左右. 在 $\text{pH} < \text{IEP}$ 时,样品表面带有正电荷. 反之 $\text{pH} > \text{IEP}$ 时,样品表面具有负电荷^[24],且随着 pH 的增加,样品表面的负电性增加^[25]. 亚甲基蓝是一种带有一价正电荷的阳离子染料,当 $\text{pH} > 2.5$ 时,极有可能通过静电作用吸附在 SiO_2 表面. 我们的实验结果也表明,当亚甲基蓝存在时, SiO_2 表面的等电点为 $\text{pH} \approx 6$,即显著地降低了 SiO_2 表面的负电性(见 Supporting information).

2.2 亚甲基蓝在 SiO_2 纳米颗粒表面的吸附与溶液 pH 的关系

在不同 pH 条件下,亚甲基蓝在氧化硅表面的吸附量与溶液 pH 的关系示于图 2.

图2 亚甲基蓝在 SiO₂ 表面的吸附量与溶液 pH 的关系

Figure 2 Adsorption of methylene blue at the surface of SiO₂ as a function of pH

从图 2 可以看出随着 pH 的增加, 亚甲基蓝的吸附量逐渐增大. 根据表面电荷分析可知, SiO₂ 的 IEP 在 2.5 左右, 其表面 Zeta 负值随着 pH 的增加逐渐增加(见图 1). SiO₂ 表面的负电荷会吸引带正电的亚甲基蓝, 这种作用在一定 pH 范围内也会随着 pH 的增加而增强, 导致吸附量逐渐增加. 值得注意的是在图 1 中, 当 pH 介于 5 到 7 之间, 表面电荷变化不大, 而在图 2 中则展示出亚甲基蓝吸附量急剧增加的现象. 显而易见, 静电作用不是引起亚甲基蓝在 SiO₂ 表面吸附过程的唯一作用.

2.3 亚甲基蓝吸附等温线

亚甲基蓝在 SiO₂ 表面吸附等温线如图 3 所示. 显然, 亚甲基蓝在 SiO₂ 表面吸附量随其平衡浓度的增加而迅速增加. 达到吸附平台后不再增加的现象表明其吸附属于 Langmuir 类型. Langmuir 吸附等温线形式如下:

$$q_e = kq_m c_e / (1 + kc_e) \quad (1)$$

式中 q_e 代表固体表面平衡吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_e 代表平衡亚甲基蓝浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), q_m 为表观最大吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k 是 Langmuir 系数($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$). 公式可以写成线性形式:

$$c_e/q_e = 1/kq_m + c_e/q_m \quad (2)$$

k 和 q_m 可以通过线性回归方程求出. 线性回归方程的斜率 R^2 为 0.99. 计算出的 SiO₂ 吸附亚甲基蓝的 q_m 为 $40.65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, k 为 $3.78 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$. 已知亚甲基蓝的吸附容量和样品的比表面 S_{BET} 可以得出每个分子所占据的面积为 $\Phi = (10^{20}/q_m N) S_{\text{BET}}^{[26]}$, 此处 q_m 是溶剂饱和吸附量, N 是阿伏伽德罗常数. 利用氮气吸附脱附法测得的样品比表面 S_{BET} ($140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 和实验测得的亚甲基蓝最大饱和吸附量, 计算得出每个亚甲基蓝占据的面积为 2.14 nm^2 , 对比亚甲基蓝的投影面积 (1.35 nm^2)^[27], 可知吸附的亚甲基蓝为单分子层.

图3 SiO₂ 表面亚甲基蓝的吸附等温线

Figure 3 Adsorption isotherm of methylene blue at the surface of SiO₂. Filled black square and solid line represents experimental data and theoretical model according to Langmuir adsorption isotherm respectively

2.4 亚甲基蓝在 SiO₂ 纳米颗粒表面配位反应模型的建立

SiO₂ 表面存在的酸碱反应平衡直接影响亚甲基蓝在 SiO₂ 表面的吸附. 根据已发表的研究结果^[17], 我们知道 SiO₂ 表面存在 $\equiv \text{Si}_2\text{OH}$ 和 $\equiv \text{SiOH}$ 两种不同类型的表面活性位点, 它们的脱质子反应模型和平衡常数分别为 $\equiv \text{Si}_2\text{OH} \rightleftharpoons \equiv \text{Si}_2\text{O}^- + \text{H}^+$ ($\lg K_1 = -6.78 \pm 0.15$) 和 $\equiv \text{SiOH} \rightleftharpoons \equiv \text{SiO}^- + \text{H}^+$ ($\lg K_1 = -10.25 \pm 0.22$). 根据两类活性位点的酸碱平衡常数可知: 在进行吸附实验的 pH 条件下, $\equiv \text{Si}_2\text{OH}$ 更容易失去一个质子, 而 $\equiv \text{SiOH}$ 则可以稳定存在. 因此, 典型的阳离子染料亚甲基蓝极有可能吸附在带有负电荷的 $\equiv \text{Si}_2\text{O}^-$ 表面位点上. 所以根据不同表面配位反应模型, 运用 WinSGW 软件对吸附试验数据进行了模拟计算验证, 优化模拟结果列于表 1.

表 1 亚甲基蓝在 SiO₂ 固体表面的表面配位平衡常数($\lg K$)

Table 1 The surface complexation constants ($\lg K$) of methylene blue in the suspension of SiO₂

Suspension	Reaction	$C^a/(\text{F} \cdot \text{m}^{-2})$	$\lg K$
SiO ₂	$\equiv \text{SiOH} + \text{MB}^+ \rightleftharpoons \equiv \text{SiOHMB}^+$	0.5	2.30
	$\equiv \text{Si}_2\text{OH} + \text{MB}^+ \rightleftharpoons \equiv \text{Si}_2\text{OMB} + \text{H}^+$	0.5	-2.30

^a Capacitance.

根据实验结果和表面配位反应模型运用 WinSGW 软件计算得到的亚甲基蓝表面配位组分的理论分布曲线示于图 4.

图中实心圆点为吸附试验数据, 虚线和实线分别为根据不同理论吸附模型计算得到的带有亚甲基蓝的表面组分随溶液 pH 分布曲线. 可见, 当表面亚甲基蓝组分为根据单一表面静电反应模型 $\equiv \text{Si}_2\text{O}^- + \text{MB}^+ \rightleftharpoons \equiv \text{Si}_2\text{OMB}$ 计算得到 $\equiv \text{Si}_2\text{OMB}$ 时, 随 pH 的理论分布与试验结果在酸性和碱性 pH 范围偏差均较大. 在酸性 pH

图4 不同 pH 条件下亚甲基蓝在氧化硅表面配位反应的各种理论模型比较

Figure 4 Comparison of various theoretical models for complexation of methylene blue at the surface of SiO₂ as a function of pH

溶液中, 表面配位的亚甲基蓝低于其理论值. 而在碱性 pH 范围, 表面配位的亚甲基蓝远远高于其理论值. 而采用另一单一表面静电反应模型 $\equiv\text{SiO}^- + \text{MB}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SiOMB}$ 时, 在整个实验 pH 范围, 其理论模型与实际测定数值均有较大偏差. 由此看来, 单一静电吸附不能涵盖亚甲基蓝的全部吸附行为. 除静电作用之外, 表面吸附应该还包括其它类型. 亚甲基蓝分子结构中除带有两个甲胺基外还含有一个氮原子, 甲胺基和氮原子都有可能通过氢键而附着在氧化硅表面上, 反应模型也应该包括这类氢键反应. 从图4中可以看出, 根据同时具有静电作用和氢键作用两种表面反应, 即 $\equiv\text{Si}_2\text{O}^- + \text{MB}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{Si}_2\text{OMB}$ 和 $\equiv\text{SiOH} + \text{MB}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SiOHMB}^+$ 计算得到的表面亚甲基蓝组分 ($\equiv\text{Si}_2\text{OMB} + \equiv\text{SiOHMB}^+$) 随 pH 的理论模型分布与实验数据较为一致, 可以合理解释亚甲基蓝在氧化硅表面的配位具有静电和氢键作用两种类型.

当不存在亚甲基蓝时, SiO₂ 纳米体系固体表面组分有 $\equiv\text{SiOH}$, $\equiv\text{Si}_2\text{OH}$, $\equiv\text{SiO}^-$ 和 $\equiv\text{Si}_2\text{O}^-$ 四种形式^[23]. 加入亚甲基蓝以后表面组分分布与溶液 pH 的关系如图5所示, 其中表面组分增加了含有亚甲基蓝的静电配位组分 $\equiv\text{Si}_2\text{OMB}$ 和氢键配位组分 $\equiv\text{SiOHMB}^+$. 为得到真实的亚甲基蓝离子在固体表面的配位常数, 以 $\equiv\text{Si}_2\text{OMB}$ 和 $\equiv\text{SiOHMB}^+$ 加和曲线作为理论曲线, 使之与实验数据进行拟合. 从图5可看出, $\equiv\text{Si}_2\text{OMB}$ 的含量先增大后降低, 在 pH=7.2 的时候达到最大值. 当溶液 pH<8 时, $\equiv\text{SiOHMB}^+$ 的含量较低. 当溶液 pH>8 时, $\equiv\text{SiOHMB}^+$ 明显增加. $\equiv\text{Si}_2\text{OMB}$ 和 $\equiv\text{SiOHMB}^+$ 相比较而言, pH 介于6到10之间时, $\equiv\text{Si}_2\text{OMB}$ 是优势组分, 随 pH 的增加, $\equiv\text{SiOHMB}^+$ 有增加趋势. 图5中的三角符号为实验数据点, 从图中可以直观看出吸附实验数据与理论曲线基本重合. 由 $\equiv\text{Si}_2\text{OMB}$ 和 $\equiv\text{SiOHMB}^+$ 的相对含量可以推测出, 通过静电作用, 亚甲基蓝首先吸附在表面, 达到静电吸附的饱和点. 而后随着 pH 的增加,

虽然 SiO₂ 表面 $\equiv\text{SiO}_2^-$ 的含量的增加会使静电吸引力增强, 导致溶液中游离的亚甲基蓝进一步向表面靠近. 然而由于首先吸附的亚甲基蓝分子可以覆盖较多的表面吸附位点而产生空间位阻作用, 使得其余亚甲基蓝难以通过静电作用与剩余不多的 $\equiv\text{SiO}_2^-$ 表面位点结合, 而是通过氢键作用与尚未反应的 $\equiv\text{SiOH}$ 键合. 氢键结合配位的亚甲基蓝使得 SiO₂ 表面负电荷逐渐降低, 从而减弱相互之间的静电作用. 先前静电作用配位的亚甲基蓝也会解吸到溶液中, 氢键作用吸附的亚甲基蓝量增加, 吸附示意图如图中溶液中游离的亚甲基蓝的吸附过程. 反应生成的 $\equiv\text{Si}_2\text{OMB}$ 由如下反应得到:

(1)+(2)得到反应:

根据化学反应自由能和平衡常数的关系式

$$\Delta G = -2.303RT \lg K$$

可以得出 $\equiv\text{SiOHMB}^+$ 和 $\equiv\text{Si}_2\text{OMB}$ 通过氢键和静电作用在 SiO₂ 表面配位反应的自由能分别为 -13.12 和 -25.56 kJ·mol⁻¹, $\equiv\text{SiOHMB}^+$ 中亚甲基蓝和表面可能是通过 O—H···N 氢键相互作用吸附在表面, 作用力较弱, 而 $\equiv\text{Si}_2\text{OMB}$ 中亚甲基蓝和表面虽然静电作用力较强, 但能量还不足以形成共价键, 仍然属于物理吸附范畴.

图5 亚甲基蓝-SiO₂ 体系的表面组分分布

Figure 5 Surface speciation in SiO₂-methylene blue system

The half-black triangles denote the experimental data, and the total concentration of surface methylene blue species is expressed as the sum of $\equiv\text{Si}_2\text{OMB}$ and $\equiv\text{SiOHMB}^+$.

2.5 NH₄⁺, Na⁺, K⁺等一价阳离子对亚甲基蓝在 SiO₂ 纳米颗粒表面吸附的影响

在确立了亚甲基蓝在 SiO₂ 表面配位常数的基础上, 通过了解一价阳离子对亚甲基蓝表面配位的影响可以研究不同种类一价阳离子 (NH₄⁺, Na⁺, K⁺) 在氧化硅表面的配位常数. 采用吸附后亚甲基蓝的残余浓度与一价阳离子总浓度作图, 结果示于图6.

图6 一价阳离子 (NH_4^+ , Na^+ , K^+) 浓度对 SiO_2 吸附亚甲基蓝的影响
Figure 6 Effect of concentration of monovalent cation (NH_4^+ , Na^+ , K^+) on the adsorption of methylene blue at the surface of SiO_2

一价阳离子如碱金属 Na^+ 离子和 K^+ 离子不能在 SiO_2 颗粒表面形成氢键, 故只能通过静电吸引在氧化硅表面产生吸附. 当有亚甲基蓝存在时, 高浓度的碱金属 Na^+ 离子或 K^+ 离子会从溶液中向氧化硅表面扩散, 与同是一价阳离子的亚甲基蓝在氧化硅表面产生竞争吸附. 因此, 如果碱金属离子能够取代吸附在 SiO_2 表面的亚甲基蓝, 会使得亚甲基蓝的残余浓度随 Na^+ 离子或 K^+ 离子而增加. 当存在一价 NH_4^+ 离子或 NH_3 分子时, 情况有所不同. 因氨水中的氮原子也如亚甲基蓝一样会在氧化硅表面形成氢键, 因此反应会复杂一些. 根据同样原理, 通过测定残余的亚甲基蓝浓度和体系中一价阳离子总浓度的关系, 经过和亚甲基蓝的配位常数的加和计算, 可以得出一价阳离子在氧化硅表面的配位常数. 显然在图 6 中可看出, 随着一价阳离子浓度的增加, 溶液中游离的亚甲基蓝浓度逐渐增加. 将实验数据运用 WinSGW 软件进行计算, 得到一价阳离子在 SiO_2 颗粒表面的配位常数列于表 2 中.

在相近的 pH 条件下, NH_4^+ , Na^+ , K^+ 与亚甲基蓝进行例子交换试验的 pH 的范围分别选在 8.5, 7.8 和 7.5 左右. 亚甲基蓝的初始浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 为了方便模拟一价阳离子对 SiO_2 表面亚甲基蓝吸附的影响, 以通过平衡常数计算得出的曲线作为理论曲线, 使之与实验数据进行拟合. 图 6 中不同种类的圆点分别为亚甲基蓝残余浓度在存在不同浓度 NH_4^+ , Na^+ , K^+ 时的实验数据点, 实线为亚甲基蓝残余浓度随不同浓度 NH_4^+ , Na^+ , K^+ 的理论分布. 从图 6 中可直观看出测定的亚甲基蓝残余浓度随 NH_4^+ , Na^+ , K^+ 的不同浓度变化与理论曲线一致(试验点误差范围为 2%). 反应生成的 $\equiv\text{Si}_2\text{OM}$ 由如下反应得到:

其中 M 代表一价阳离子 (NH_4^+ , Na^+ , K^+).

由(4)+(5)-(3)可以得到 SiO_2 表面一价阳离子与亚甲基蓝的离子交换反应为:

对 NH_4^+ , Na^+ , K^+ 来说, 反应的平衡常数分别为 -0.73 , -1.75 和 -1.90 . 由此可知一价阳离子在氧化硅表面的配位能力顺序为: $\text{MB}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$.

在氨分子浓度高时, 还会在表面上发生如 $\equiv\text{Si}_2\text{O}^- + \text{NH}_4^+ + \text{MB}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{Si}_2\text{ONH}_3\text{MB}^+$ 的表面反应. 将这一反应的平衡常数与铵根离子反应的脱质子反应 $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ ($\lg K = -9.24$) 加合可得出氨分子-亚甲基蓝-氧化硅表面三元配合物的生成反应和平衡常数为:

$$\lg K = 6.69$$

从图 6 中可以看出, NH_4^+ 浓度大于 $0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中亚甲基蓝的残余浓度不再随 NH_4^+ 浓度的增加而增加, 这是与碱金属 Na^+ , K^+ 离子显著不同之处, 其原因就在于这种表面三元配合物的生成.

$\equiv\text{Si}_2\text{OH}$ 失去质子形成的 $\equiv\text{Si}_2\text{O}^-$ 可能通过静电作用与亚甲基蓝结合, 而 $\equiv\text{SiOH}$ 则可能通过氢键作用与亚甲基蓝结合, 亚甲基蓝和 NH_4^+ , Na^+ , K^+ 与 SiO_2 的表面配位反应简图如图 7 所示.

3 结论

亚甲基蓝在 SiO_2 表面配位作用存在两种形式: 氢键和静电作用. 依据表面配位理论恒电容模型, 利用 WinSGW 软件计算得出亚甲基蓝在 SiO_2 纳米颗粒表面配位的平衡常数为:

静电作用:

氢键作用:

NH_4^+ , Na^+ , K^+ 与 SiO_2 表面配位平衡常数为:

($\text{M} = \text{NH}_4^+$, Na^+ , K^+)]

在氨分子浓度高时, 还会在表面上发生:

$$\lg K = 6.69$$

反应生成包含有三种组分的 $\equiv\text{SiOHNH}_3\text{MB}^+$ 表面三元配合物.

研究结果表明: 一价阳离子在氧化硅表面的配位能力顺序为: $\text{MB}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. 所模拟计算出的表面配位反应平衡常数大小与根据实验测定的亚甲基蓝吸附残余浓度数据一致, 证明了它们表面配位反应模型的合理性及相应平衡常数的可靠性.

表2 一价阳离子在 SiO₂ 固体表面的表面配位模型及相关平衡常数(lg K)Table 2 The surface complexation models and corresponding equilibrium constants (lg K) of monovalent cation at the surface of SiO₂

Reaction considered in simulation	Monovalent cation solution	lg K	C ^a /(F·m ⁻²)
$\equiv\text{Si}_2\text{OH} + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \equiv\text{Si}_2\text{ONH}_4^+ + \text{H}^+$	NH ₄ Cl	-3.03	0.5
$\equiv\text{SiOH} + \text{NH}_4^+ + \text{MB}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SiOHNH}_3\text{MB}^+ + \text{H}^+$		-2.55	0.5
$\equiv\text{Si}_2\text{OH} + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{Si}_2\text{ONa}^+ + \text{H}^+$	NaCl	-4.05	0.5
$\equiv\text{Si}_2\text{OH} + \text{K}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{Si}_2\text{OK}^+ + \text{H}^+$	KCl	-4.20	

^a Capacitance. 图7 亚甲基蓝和 NH₄⁺, Na⁺, K⁺ 在 SiO₂ 表面吸附示意图(A-静电作用; B-氢键作用)Figure 7 Schematic diagram of the complexation of methylene blue at SiO₂ surfaces (A denotes electrostatic interaction; B denotes hydrogen bonding)

4 实验部分

4.1 样品表征

样品由德国 Bruker 公司 D8 Focus 型粉末 X 射线衍射仪, 美国 Quantachrome 公司的 Nova 2000e 型比表面孔径分析仪, 中国上海中晨数字技术设备有限公司的 JS94H 型微电泳仪进行表征. 日本岛津的 UV-2450 型紫外-可见分光光度计用来测定吸附完成后剩余亚甲基蓝的浓度. 实验所用主要仪器、试剂及样品的 X 射线粉末衍射(XRD)、BET 比表面表征详细结果见 supporting information.

4.2 不同亚甲基蓝初始浓度对 SiO₂ 吸附的影响

在 25 °C 恒定温度的条件下, 配制一系列不同浓度的亚甲基蓝溶液, 浓度范围为 $4.00 \times 10^{-5} \sim 6.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 将 25.00 mL 上述溶液分别移入装有 SiO₂ 样品的 50.00 mL 的各离心管中(固体吸附剂浓度均为 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节 pH 在 6.6 附近, 震荡 3 h, 再次测定 pH 值, 即为溶液平衡 pH. 样品经离心后, 分别取适量上清液与 5 mL pH=8 的磷

酸缓冲液混合, 定容至 25.00 mL. 进行紫外-可见分光光度计测试后记录实验数据, 确定吸附后亚甲基蓝的残余浓度.

4.3 不同 pH 对 SiO₂ 吸附亚甲基蓝的影响

在 25 °C 恒定温度的条件下, 配制浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液, 将 25.00 mL 上述溶液分别移入装入 SiO₂ 样品的 50.00 mL 的离心管中(固体吸附剂浓度均为 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO₃ 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节 pH 在 2~10 之间, 震荡 2 h, 再次测定 pH 值, 即为溶液平衡 pH. 样品经离心后, 分别取适量上清液与 5 mL pH=8 的磷酸缓冲液混合, 定容至 25.00 mL. 进行紫外-可见分光光度计测试, 记录实验数据, 确定吸附后亚甲基蓝的残余浓度.

4.4 不同一价阳离子(NH₄⁺, Na⁺, K⁺)对 SiO₂ 表面吸附亚甲基蓝的影响

在 25 °C 恒定温度的条件下, 利用 NH₄Cl, NaCl, KCl 配制一系列不同浓度的一价阳离子亚甲基蓝溶液, 其中一价阳离子浓度在 $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 亚甲基蓝浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 将 25.00 mL 上述溶

液的亚甲基蓝分别移入装入 SiO₂ 样品的 50.00 mL 的离心管中(固体吸附剂浓度均为 0.8 g·L⁻¹), 用 1 mol·L⁻¹ HNO₃ 和 1 mol·L⁻¹ NaOH 调节 pH 在 8 附近, 震荡 2 h, 再次测定 pH. 样品经离心后, 分别取适量上清液与 5 mL pH=8 的磷酸缓冲液混合, 定容至 25.00 mL. 进行紫外-可见分光光度计测试, 记录实验数据, 确定吸附后亚甲基蓝的残余浓度.

References

- [1] Gürses, A.; Dogarc, C.; Yalçın, M.; Açıkyıldız, M.; Bayrak, R.; Karaca, S. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *131*, 217.
- [2] Nityanand, S. M.; Atul, K. M.; Cornel, P.; Rother, E. *Bioresource Technol.* **2006**, *97*, 512.
- [3] Mittal, A.; Thakur, V.; Gajbe, V. *Environ. Sci. Pollut. R.* **2012**, *19*, 2438.
- [4] Vadivelan, V.; Vasanth Kumar, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *286*, 90.
- [5] Bulut, Y.; Aydın, H. *Desalination* **2006**, *194*, 259.
- [6] Meshko, V.; Markovska, L.; Mincheva, M.; Rodrigues, A. E. *Water Res.* **2001**, *35*, 3357.
- [7] Mui, L. K. E.; Cheung, W. H.; Valix, M.; McKay, G. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *130*, 287.
- [8] Juang, L. C.; Wang, C. C.; Lee, C. K. *Chemosphere* **2006**, *64*, 1920.
- [9] Chandrasekhar, S.; Pramada, P. N. *Adsorption* **2006**, *12*, 27.
- [10] Han, R. P.; Zhang, J. J.; Han, P.; Wang, Y. F.; Zhao, Z. H.; Tang, M. S. *Chem. Eng. J.* **2009**, *145*, 496.
- [11] Elaiss, K.; Laachach, A.; Aloui, A.; Azzi, M. *Appl. Ecol. Env. Res.* **2010**, *8*, 153.
- [12] Mehmet, D.; Mahir, A.; Yavuz, O. *Water Air Soil Pollut.* **2000**, *120*, 229.
- [13] Lu, C.; Cao, L.; Liu, R.; Lei, Y. R.; Ding, G. J. *J. Environ. Manage.* **2012**, *113*, 1.
- [14] Satyendra, K. G.; Manikant, T.; Santosh, K. S.; Jitendra, K. T. *Int. Biodeter. Biodegr.* **2012**, *74*, 24.
- [15] Inglezakis, V. J.; Zorpas, A. A.; Loizidou, M. D.; Grigoropoulou, H. P. *Sep. Purif. Technol.* **2005**, *46*, 202.
- [16] Carlo, P.; Roberto, B.; Macro, T.; Rodolfo, V. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *166*, 37.
- [17] Zhang, W. M.; Yang, Z. D.; Liu, J.; Sun, Z. X. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 2109. (张卫民, 杨振东, 刘嘉, 孙中溪, 物理化学学报, **2010**, *26*, 2109.)
- [18] Liu, J.; Zhang, W. M.; Huang, P. P.; Fan, J. N.; Sun, R. G.; Sun, Z. X. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2011**, *27*, 186. (刘嘉, 张卫民, 黄佩佩, 樊佳妮, 孙仁贵, 孙中溪, 物理化学学报, **2011**, *27*, 186.)
- [19] Wu, Z. S.; Zhang, W. M.; Sun, Z. X. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 769. (吴震生, 张卫民, 孙中溪, 化学学报, **2010**, *68*, 769.)
- [20] Lewis, G. N.; Bigeleisen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1144.
- [21] Lewis, G. N.; Goldschmid, O.; Magel, T. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1150.
- [22] Bergmann, K.; O'Konski, C. T. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2169.
- [23] Yu, C. J.; Liao, Y. L.; Lu, Y. H.; Sun, Z. X. *J. Univ. Jinan (Nat. Sci. Ed.)* **2009**, *23*, 233. (于长江, 廖永亮, 路英杭, 孙中溪, 济南大学学报(自然科学版), **2009**, *23*, 233.)
- [24] Urbanus, J.; Laven, J.; Roelands, C. P. M.; ter Horst, J. H.; Verdoes, D.; Jansens, P. J. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2762.
- [25] Davis, C. C.; Chen, H. W.; Edwards, M. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 582.
- [26] Zhang, X. L.; Hong, H. L.; Li, Z. H.; Guan, J. F.; Schulz, L. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *170*, 1064.
- [27] Hang, P. T.; Brindley, G. W. *Clays Clay Miner.* **1970**, *18*, 203.

(Zhao, C.)