

亚甲基蓝-酸处理粘土悬浮体系的可见光谱*

陈 秀 琴

(华侨大学化工与生化工程系, 泉州 362011)

摘要 研究亚甲基蓝在经过不同浓度 H_2SO_4 溶液处理的粘土水悬浮液中的可见光谱变化规律。这种变化规律充分反映了酸处理条件对粘土表面和结构的影响。

关键词 粘土, 酸处理, 亚甲基蓝, 可见光谱, 吸附

分类号 O 648. 22

亚甲基蓝(MB)在水溶液中形成一价的有机阳离子, 可用来测定粘土的阳离子交换量和比表面积, 测定方法有滴定法和比色法。但关于测定的可行性和准确性存在许多争议^[1]。MB作为有机染料分子吸附在膨润土上的可见光谱在60年代就展开较深入的研究。研究者发现MB在粘土表面可形成二聚体、三聚体或质子化体而引起变色效应。因易于肉眼观察和测试, 把MB作为指纹分子来探测粘土矿物表面活性被认为是一种有效方法^[2]。另一方面, 通过酸处理改变粘土的结构和性能, 提高其应用价值, 一直是粘土研究的热点^[3]。用MB来检测酸处理条件对粘土的影响在国内外均未见报道。本文揭示了MB在经不同浓度 H_2SO_4 溶液处理的粘土水悬浮液^[1]的光谱变化规律, 指出这种方法可直观地反映出酸处理对粘土表面和结构状态的影响规律

1 实验部分

1.1 样品制备及主要试剂

取福建闽中地区高岭土(K), 闽西凝灰岩, 风化铝羟基膨润土(B), 闽南地区伊利石(I), 经过粉碎, 分散后提取-5 μm 浆液, 压滤、干燥、制得精选粘土。100 g 精选粘土和 400 mL 一定浓度的 H_2SO_4 溶液混合, 加热回流 6 h, 水洗至 pH 为 4~5, 离心弃液, 烘干。在 0~6.0 mol \cdot L⁻¹ 范围内改变 H_2SO_4 溶液浓度, 制备一系列酸处理粘土试样(依次简称 ATK, ATB 和 ATI)。MB 为光谱纯, 上海试剂三厂生产。

1.2 悬浮液制备及光谱测定

分别称取 0.100 0 g 经上述制备的粘土样品放进预先加 50 mL 水的三角烧瓶中, 加入 10 mL 0.015 mol \cdot L⁻¹ ($NaPO_3$)₆ 水溶液, 加热微沸 5 min, 冷却至室温, 移入 100 mL 容量瓶中, 对于不同粘土分别加入不同体积的 0.2 mg \cdot mL⁻¹ MB 水溶液(ATK 加 10.00 mL, ATB

* 本文 1995-04-13 收到

加 60.00 mL,ATI 加 5.00 mL),定容后移入三角烧瓶中.于振荡器里振荡 0.5 h(30℃恒温),立即离心分离(转速为 $5000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)出上层胶体悬浮液,用 UV-VIS 723 光谱仪测定其可见光吸收光谱(没有酸处理及经 $3.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $4.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $5.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $6.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 处理的膨润土 ATB-MB 悬浮液分别经稀释 12,3,3,6,6 倍后测定).

2 实验结果

MB 水溶液的可见光谱图如图 1 所示(MB 为 $4.0\times 10^{-3}\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-2}$).酸处理高岭土的光

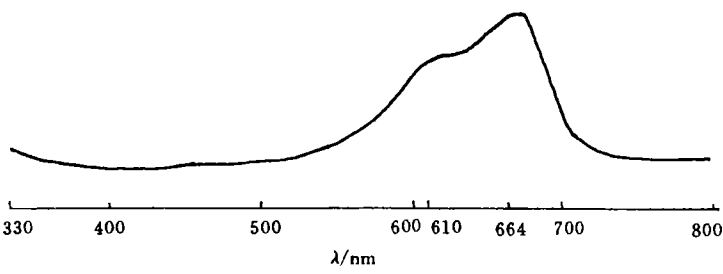


图 1 MB 水溶液的可见光吸收光谱图

谱图如图 2 所示.ATB-MB 系列的光谱图如图 3 所示. ATK-MB 悬浮液用 X. XATK-MB 表

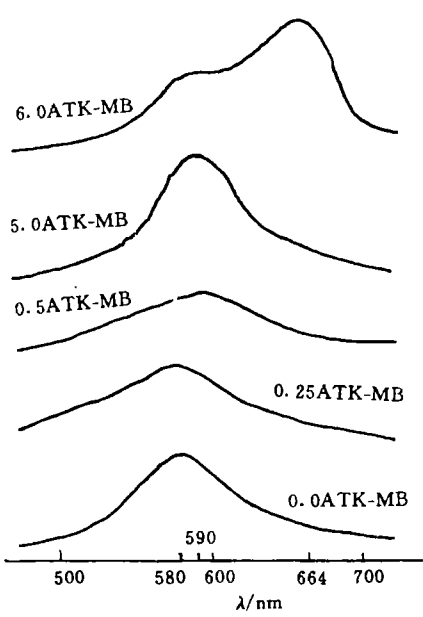


图 2 酸处理高岭土 ATK-MB ATK-MB 悬浮液的可见光吸收光谱图

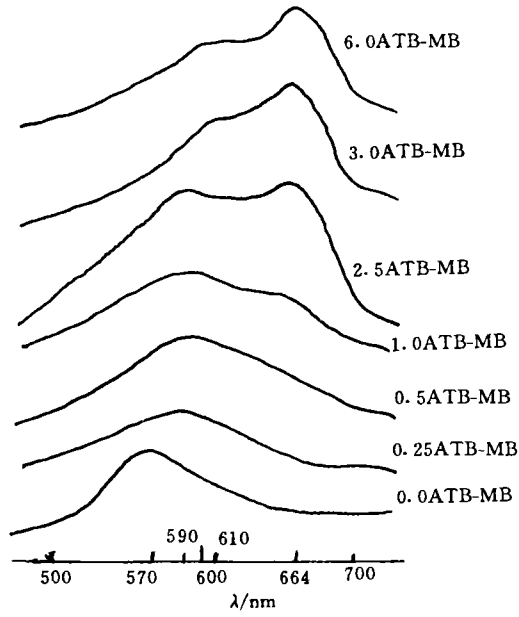


图 3 酸处理膨润土-MB 悬浮液的可见光吸收光谱图

示,其中 X 、 X 为 H_2SO_4 摩尔浓度值). 由于 1.0 ATK-MB, 1.5 ATK-MB, 2.0 ATK-MB, 3.0 ATK-MB 的吸收曲线与 0.5 ATK-MB 的吸收曲线相同,只是 590 nm 处的光密度随 H_2SO_4 浓度增加而增加,所以谱图省略. (图 3 中 0.0 ATB-MB, 3.0 ATB-MB, 6.0 ATB-MB 分别释释 12 倍, 6 倍, 6 倍后测定) 所示. 由于 2.0 ATB-MB 的吸收曲线与 1.0 ATB-MB 的吸收曲线相同,而 4.0 ATB-MB 及 5.0 ATB-MB 的吸收曲线与 3.0 ATB-MB 的吸收曲线相同,谱图略.

ATI-MB 悬浮液的光谱图如图 4 所示,因为 2.0 ATI-MB, 3.0 ATI-MB, 4.0 ATI-MB,

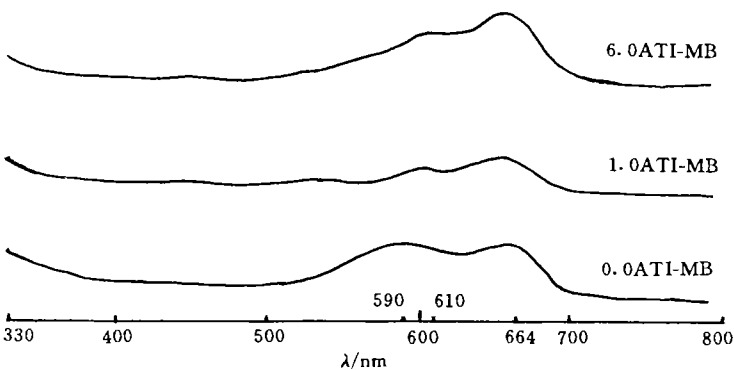


图 4 酸处理伊利石-MB 悬浮液的可见光吸收光谱图

5.0 ATI-MB 的吸收曲线与 1.0 ATI-MB 的啄收曲线相同,只是 610nm 和 664nm 处的光密度随 H_2SO_4 浓度增加而增加,谱图略.

3 讨论

3.1 亚甲基蓝的可见光谱特性

Cenens^[4]等总结了 MB 的单体 MB^+ , 二聚体 $(\text{MB}^+)_2$ 和三聚体 $(\text{MB}^+)_3$ 的吸收峰位置和消光系数. 其数值又因在水溶液中,或在粘土内表面,或在粘土外表面而异(附表). 他们认为,由于粘土表面负的电荷交换中心和 MB^+ 发生作用力,接着随着载量增加 MB^+ 和 MB^+ 之间缔合成二聚体甚至三聚体^[2],光谱相对于单体的发生了蓝移,这种现象叫变色效应. 他们还指出,有时 MB 载量不大时,也有缔合体产生,认为是由于缔合体存在特殊的选择活性.

附表 MB 的吸收峰位置和消光系数^[4]

物种	在水溶液中		吸附在粘土表面	
	λ/nm	$\epsilon/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	λ/nm	$\epsilon/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
MB^+	664	95,000	{ 653 673	{ 100,000(在内表面) 100,000(在外表面)
$(\text{MB}^+)_2$	{ 605 690	{ 132,000 22,000	{ 596 718	{ 80,000(在内表面) 30,000(在外表面)
$(\text{MB}^+)_3$	580	110,000	570	114,000

MB 在粘土表面的光谱特性除了与粘土表面性质及介质酸度等因素有关外,还与悬浮液中粘土与 MB 的相对含量有关^[2]. 确定 MB 加入量时,要保证在前述操作条件下上层悬浮液中 MB 浓度适中,便于测试. 对于所有 ATB-MB 体系,在统一用量的情况下,有的需要经过稀释才能测试.

本试验中共出现 590 nm, 664 nm, 580 nm, 570 nm 四种吸收峰. 590 nm 一定是归属于二聚体 $(MB^+)_2$, 664 nm 归属于单体 MB^+ .

由于体系中一部分可逆的物理吸附或的亚甲基蓝会在机械力作用下离开粘土表面到水溶液中,因此笔者认为:测试的悬浮液实际上包括吸附态和自由态(即水溶液中的)亚甲基蓝,但在本实验条件下吸收峰未能被分辨出来. 然而,未酸处理的高岭土-MB 悬浮液出现 580 nm 吸收峰,而未酸处理的膨润土-MB 悬浮液出现 570 nm,根据附表,前者是水溶液中的 $(MB^+)_3$,后者是在粘土表面的 $(MB^+)_3$. 猜测是因为膨润土的吸附力大得多,能把所有的或绝大部分的 $(MB^+)_3$ 吸附于表面,而高岭土吸附力较小,不能吸住庞大的 $(MB^+)_3$. 这个问题有待于进一步探讨.

3.2 粘土和 MB 的相互作用随 H_2SO_4 浓度变化规律

由测定结果可见,未经 H_2SO_4 处理的高岭土使 MB 转变成三聚体,可见光谱吸收峰相应发生蓝移. H_2SO_4 浓度提高到 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,只有部分 MB 变成二聚体,变色作用减弱. 未用 H_2SO_4 处理的膨润土使 MB 变成三聚体而变色,经过浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 处理后,则使 MB 变成二聚体; H_2SO_4 浓度提高到 $1.0 \sim 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,只可使部分 MB 产生二聚体,其余以单体形式存在;当 H_2SO_4 浓度提高到大于等于 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,酸处理膨润土对 MB 没有变色作用. 伊利石未经 H_2SO_4 处理时,可使部分 MB 转变成二聚体,经过 H_2SO_4 处理后,变色作用消失. 因此,不同粘土经 H_2SO_4 处理后变色作用随 H_2SO_4 浓度变化规律不完全相同,但有一个共同点,即随着 H_2SO_4 浓度增加,粘土对 MB 的变色作用逐步减小,甚至失去.

3.3 影响变色作用变化规律的粘土结构因素

MB 和粘土作用时,首先和粘土表面负电荷中心上的阳离子之间发生交换吸附作用(对于酸处理粘土,阳离子主要是 H^+),这种等当量的交换吸附关系也可看成是由于粘土表面负的电荷交换点和 MB^+ 之间作用力,是强作用,这是第一层吸附. 随即,MB 离子之间发生相互作用,使更多的 MB 继续吸附在粘土表面,这是物理吸附,可以是多层的. 当某些微小区域 MB 载量足够高时,MB 离子之间即聚集成二聚体、甚至三聚体,于是变色作用发生.

粘土未经酸处理时表面存在许多可交换点,对 MB 的吸附聚集变色作用较大,经过 H_2SO_4 处理后,粘土表面可交换离子逐步被 H^+ 代替,同时由于结构 Al 溶出,造成整个粘土结构中层电荷增加,为保持电中性,必须从溶液中吸附 H^+ 在表面上. 而 MB^+ 较不容易与 H^+ 发生离子交换,故强吸附点减少,导致 MB 在粘土表面分布趋向于均匀化,不利于局部区载量增加的现象发生. 因而酸处理后粘土对 MB 的吸附聚集变色作用减弱,当 H_2SO_4 浓度提高到一定值(对于膨润土为 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,对于高岭土为 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)变色作用大大减弱或完全失去. 我们的前期工作表明,在该条件下酸处理后,粘土结构已遭破坏. 由以上分析说明,MB 的光谱变化规律能充分反映酸处理条件对粘土表面和结构状态的影响规律.

3 结束语

由于经不同浓度 H_2SO_4 处理的粘土对 MB 的吸附聚集变色作用不同,可见光吸收谱图不同,并且当几种形态的亚甲基蓝同时存在时,吸收峰会互相重叠,故实际上难以确定统一的波长、用简单的比色法测定酸处理粘土的吸蓝量。因此,用亚甲基蓝不能方便地准确地测定酸处理粘土的比表面积和阳离子交换量。但是,由于亚甲基蓝在酸处理粘土表面的分布、形态与酸处理程度密切相关,测定亚甲基蓝和酸处理粘土作用后的可见光谱图可反映酸处理对粘土的结构和表面状态及性质的影响规律。

参 考 文 献

- 1 Taylor R K. Cation exchange in clays and mudrocks by methylene blue. J. Chem. Tech. Biotechnol., 1985,35A:195~207
- 2 Cenens J, Schoonheydt R A. Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B, and barasym in aqueous suspension. Clays and Clay Minerals., 1988,36(3):214~224
- 3 Tarlor D R, Jenhins D B. Acid-activated clays. Trans. soc. Min.

Visible Spectrum of Methylene Blue-Acid treated Clay Suspension

Chen Xiuqin

(Dept. of Chem. & Biochem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract With respect to the visible spectrum of methylene blue in aqueous suspension of clay treating by sulfuric acid of different concentration, a study is made on the regular pattern of its change. The change fully reflects the influence of acid treatment on surface and structure of clay.

Keywords clay, acid treatment, methylene blue, visible spectrum, adsorption