

## $E\%$ -pH 曲线法研究铜 - 酪氨酸 - 金属氧化物体系 \*

张正斌 程风云 \*\*

(青岛海洋大学海洋化学研究所, 青岛 266003)

**摘要** 采用  $E\%$ -pH 曲线法研究铜 - 酪氨酸 - 针铁矿、 $\gamma$ -AlOOH 两个体系三者间的相互作用, 发现其  $E\%$ -pH 曲线为单向上升的峰型曲线, 认为在上述两体系中均有 I 型三元表面络合物生成。

**关键词:** 液 - 固界面, 三元表面络合物,  $E\%$ -pH 曲线法

天然水环境中金属离子、配体、固体粒子三者之间相互作用研究日益受到人们的重视, 其中液 / 固界面三元表面络合物研究尤为引人注目。Schindler 等人<sup>[1-3]</sup>认为液 - 固界面三元络合物可分为两类:  $\equiv S-O-M-L$  (I 型) 和  $\equiv S-L-M$  (II 型)。Davis 和 Leckie<sup>[4]</sup>认为 I 型的  $E\%$ -pH 曲线为 S 型, 称“类金属”交换吸附性质; II 型的  $E\%$ -pH 曲线为“反 S 型”, 称“类配体”交换吸附性质, 可见  $E\%$ -pH 曲线形状在研究三元络合物类型中的重要作用<sup>[6]</sup>。张正斌等<sup>[5]</sup>进而提出用  $E\%$ -pH 曲线法研究液 - 固界面三元络合物的类型, 本文具体选择铜 - 酪氨酸 - 针铁矿、 $\gamma$ -AlOOH 两个体系作进一步研究, 并证实上述两体系中均有 I 型三元络合物生成。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和试剂

仪器: Fisher Scientific 公司产 985 型 pH 计 (美国)、PE3030 原子吸收分光光度计 (美国)、UV260 紫外可见分光光度计 (日本岛津)、往复式大型恒温振荡器 (自制)、实验用玻璃仪器, 在使用前均用 5% HCl 浸泡数天, 然后洗净烘干待用。

试剂: 除自制固体吸附剂外, 所用 L-酪氨酸为生化试剂 (中国科学院生物化学研究所), 其它试剂均为分析纯。针铁矿采用文献 [7] 的方法制备,  $\gamma$ -AlOOH 采用文献 [8] 的方法制备, 经 X-射线衍射分析表明为针铁矿和  $\gamma$ -AlOOH。

#### 1.2 分析方法

铜离子采用原子吸收分光光度法分析, L-酪氨酸采用紫外分光光度法分析, 介质为  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸, 经过酪氨酸紫外吸收光谱扫描, 选择其测定波长为 223nm, 分析方法的实验表明, 在本实验的浓度范围内, 金属与配体的测定相互间无影响。

#### 1.3 吸附实验

准确称取一系列上述固体吸附剂  $0.1000\pm 0.0002$  克于 250 毫升具塞磨口三角瓶中, 分别加入

1997-04-21 收到初稿, 1997-06-27 收到修改稿, 联系人: 张正斌。\* 国家自然科学基金资助项目 \*\* 现在北京师范大学化学系

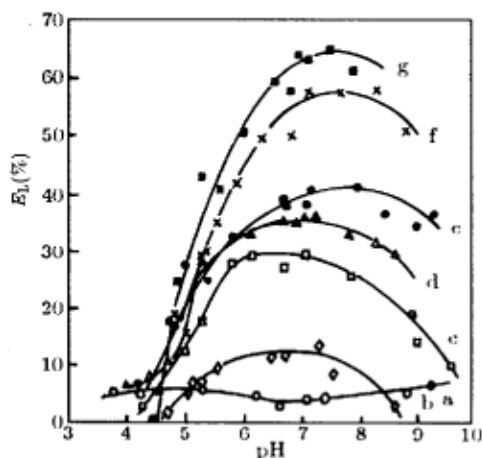


图 1 铜 - 酪氨酸 - 针铁矿体系酪氨酸吸附的  $E\%$ -pH 曲线

Fig.1 The  $E\%$ -pH curves of tyrosine adsorbed on goethite as a function of concentration of copper

$c_L = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; a)  $c_{Cu} = 0$ ;  
 b)  $c_{Cu} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; c)  $c_{Cu} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  
 d)  $c_{Cu} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; e)  $c_{Cu} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  
 f)  $c_{Cu} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  
 g)  $c_{Cu} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

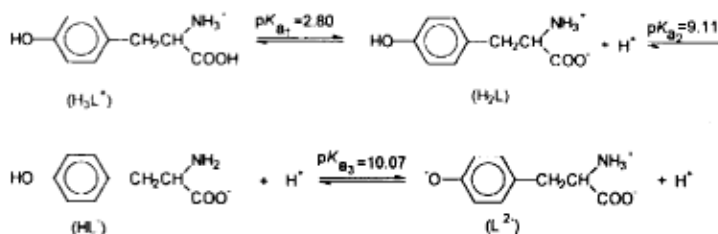
(100-X) 毫升  $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 溶液, 用盐酸或氢氧化钠液调节溶液的 pH 值, 使其分布在实验 pH 范围内, 加入金属离子和配体混合液 X 毫升, 使金属离子和配体溶液达到预定浓度, 在  $25.0 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$  下恒温振荡 8 小时, 过滤后测定平衡液的 pH 值及金属离子和配体的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铜 - 酪氨酸 - 针铁矿三者间相互作用的研究

图 1-a 所示, 不加铜离子, 酪氨酸初始浓度为  $c_L = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 其交换百分率 ( $E\%$ ) 约为 5% 左右, 图形基本上为一平行于 X 轴的直线, 说明酪氨酸的交换百分率在所研究的 pH 范围内基本上不随 pH 改变。图 1-b ~ g 所示, 随着初始铜浓度的增加, 在 pH 约 5 ~ 9 范围内酪氨酸的交换百分率明显增大, 且随着初始铜浓度的逐渐增大, 酪氨酸交换百分率  $E\%$  pH 曲线上升幅度也逐渐增大。

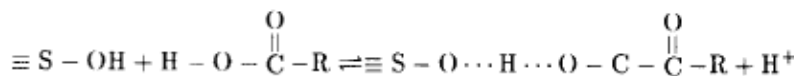
在溶液中, 酪氨酸有如下的酸电离平衡<sup>[11]</sup>



据各不同形态酪氨酸的分布系数绘出的水溶液中酪氨酸的酸度分布图 (如图 2 所示)。在 pH 为 4.7 ~ 9.0 范围内, 酪氨酸的主要存在形式为  $\text{H}_2\text{L}$ 。然而当溶液中有铜离子存在时, 酪氨酸将与铜生成稳定的络合物, 其反应如下<sup>[11]</sup>:



针铁矿为酸性表面, 表面羟基以  $\equiv\text{S}-\text{OH}$  为主, 因此酪氨酸在针铁矿表面主要是通过下述键合进行反应的:



由于酪氨酸在  $\beta$  位有一个体积较大的苯环, 增加了空间位阻效应, 使上述交换反应不易进行, 表现为酪氨酸在针铁矿上吸附很少。

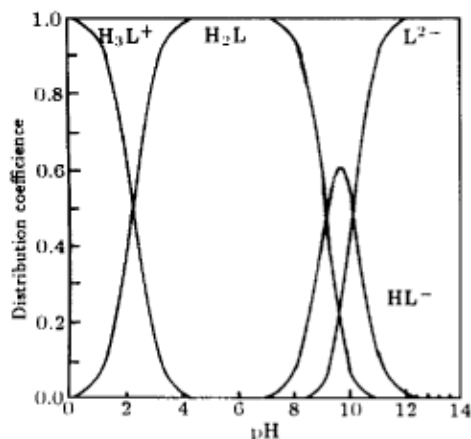


图 2 水溶液中酪氨酸分布曲线  
Fig.2 Distribution curves of tyrosine in aqueous solution

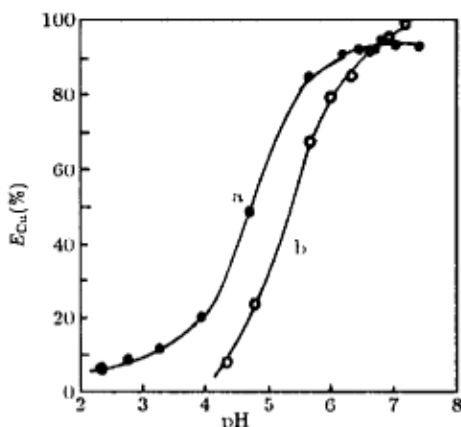


图 3 铜在针铁矿、 $\gamma$ -AlOOH 上离子交换的  $E\%$ - $pH$  曲线  
Fig.3 The  $E\%$ - $pH$  curves of copper adsorbed on goethite,  $\gamma$ -AlOOH  
 $c_{Cu} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; a) goethite system, b)  $\gamma$ -AlOOH system

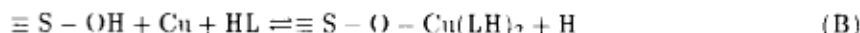
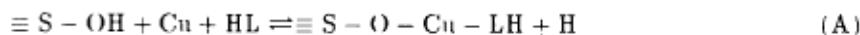
图 3 所示为铜离子在针铁矿和  $\gamma$ -AlOOH 上的吸附曲线, 为“S-型”, 表明铜与针铁矿表面进行的是阳离子交换反应, 其离子交换的  $\Delta pH$  范围约为 4. 根据公式 [9],

$$pH_{\text{范围}} = -\frac{1}{m} \{ \log [K(RB_m)] \pm 2 \}$$

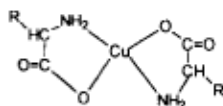
可求得  $m=1$ , 即铜与针铁矿的离子交换是以一价阳离子进行的并生成了稳定的表面络合物, 推测其机理为:



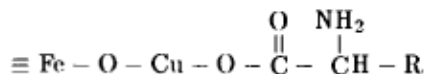
据此我们认为之所以会产生铜的加入使本来在针铁矿上不吸附的酪氨酸之交换百分率增大的现象, 是由于在该体系中生成了 I 型三元表面络合物, 其可能的表面反应为:



之所以生成峰型曲线是因为在  $pH$  较低时 ( $pH > 4.7$ ), 溶液中络合物  $CuHL$  随  $pH$  升高逐渐增多, 生成的表面络合物  $\equiv S - O - CuLH$  也逐渐增多, 表现为酪氨酸的交换百分率上升, 当  $pH$  上升到一定程度, 溶液中络合物  $Cu(LH)_2$  成为主要组分, 它是具有稳定的 4 配位的且含有两个五圆环的结构:

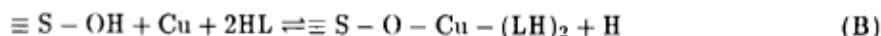
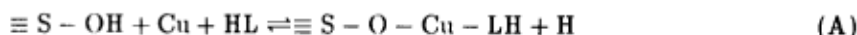


此络合物再与针铁矿的表面氧配位, 由于空间位阻的影响将变得较为困难, 因此高 pH 值时铜与酪氨酸在溶液中生成了稳定的螯合物, 使酪氨酸的吸附百分率下降, 表现为在 pH=4.7-9.0 范围内酪氨酸交换百分率的单峰曲线, 由此也可以推断生成的两种三元表面络合物中 (A) 是主要产物, 其可能的结构为



## 2.2 铜 - 酪氨酸 - $\gamma$ -AlOOH 三者间相互作用的研究

图 4 所示为铜 - 酪氨酸 -  $\gamma$ -AlOOH 体系中酪氨酸交换百分率  $E\%$ -pH 曲线, 与图 1 针铁矿体系的  $E\%$ -pH 曲线基本相似, 说明上述两体系具有类似的实验结果, 根据上面的讨论可知, 在  $\gamma$ -AlOOH 体系中也生成 I 型三元表面络合物, 其可能的表面反应为:



考虑到空间位阻和溶液中  $\text{Cu}(\text{HL})_2$  的稳定性, (A) 为主要产物, 其可能的结构:

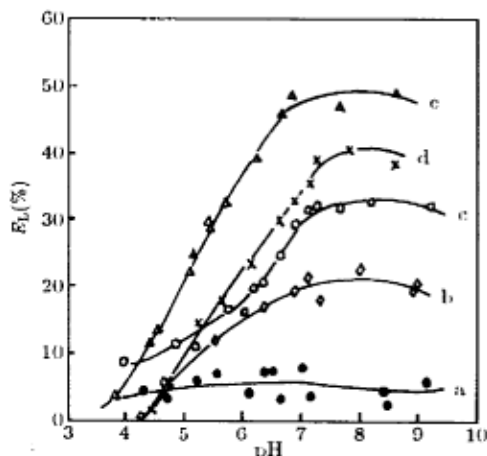
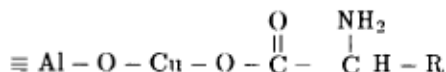


图 4 铜 - 酪氨酸 -  $\gamma$ -AlOOH 体系酪氨酸吸附的  $E\%$ -pH 曲线

Fig.4  $E\%$ -pH curves of tyrosine adsorbed on  $\gamma$ -AlOOH as a function of concentration of copper

$c_{\text{L}} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; a)  $c_{\text{Cu}} = 0$ ;  
 b)  $c_{\text{Cu}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; c)  $c_{\text{Cu}} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  
 d)  $c_{\text{Cu}} = 6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  
 e)  $c_{\text{Cu}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

在上述两体系中之所以有类似的实验结果, 可能与针铁矿、 $\gamma$ -AlOOH 的晶体结构有关。  $\gamma$ -AlOOH 为双层八面体的斜方晶系, 铝离子在其中心, 针铁矿 ( $\alpha$ -FeOOH) 属于八面体的斜方晶系, 但  $\text{Fe}^{3+}$  位于八面体的配位位置<sup>[10]</sup>, 两种固体颗粒均属八面体的斜方晶系, 使得酪氨酸在两个体系中的交换百分率  $E\%$ -pH 曲线均属单峰型。由于两个固体颗粒中金属离子所处的位置不同, 从而导致单峰曲线  $E\%$  单调下降时的幅度不同。

比较图 3 中铜在两个固体上的  $E\%$ -pH 曲线可见,  $\text{Cu}(\text{II})$  在针铁矿上的交换百分率大于它在  $\gamma$ -AlOOH 上的交换百分率, 说明铜在针铁矿上的离子交换能力大于它在  $\gamma$ -AlOOH 上的吸附百分率。比较图 1 及图 4 可见, 实验结果与理论推断完全一致, 从而进一步验证了用  $E\%$ -pH 曲线法研究三元表面络合物生成的可靠性。

## 参 考 文 献

- 1 Liu Liansheng(刘莲生), Zhang Zhengbin(张正斌), Liu Guosheng(刘国盛). *Adsorptive Chemistry of Aqueous Solution(水溶液吸附化学)*. Beijing(北京): Science Publishing House(科学出版社), 1989
- 2 Schindler P W, Review in Mineralogy, (Mineral-Water Interface Geochemistry), 1990, 23:281
- 3 Schindler P W, Stumm W. The Surface Chemistry of Oxides, Hydroxides and Oxide Minerals in Aquatic Surface Chemistry, StummW(ed), New York: Wiley-Interscience, 1987
- 4 Davis J A, Leckie J O. *Environ. Sci. Technol.* 1978, 12:1309
- 5 Zhang Zhengbin, Liu Liansheng, Zhao Hongbin, et al. *J. Colloid & Interface Sci.*, 1986, 182:158
- 6 Zhang Zhengbin(张正斌), Liu Liansheng(刘莲生), Liu Guoshen(刘国盛), Yu Zhiming(俞志明). *Sci. China, Ser. B(中国科学 B)*, 1996, 26:375
- 7 Zhang Zhengbin, Liu Liansheng. Theory of interfacial stepwise ion/coordination particle exchange and its application, China Ocean Press, 1985
- 8 Brauer G. Tran. He Zeren(何泽人编译), Handbook of Inorganic Preparation Chemistry(无机制备化学手册). Beijing(北京): Science Publishing House(科学出版社), 1989
- 9 Zhang Zhengbin(张正斌), Liu Liansheng(刘莲生). Marine Physicochemistry(海洋物理化学), Beijing(北京): Science Publishing House(科学出版社), 1989
- 10 StummW, Morgan J J, Tran. Tang Hongxiao(汤鸿霄译), *Aqueous Chemistry-Introduction to Natural Aqueous Chemical Equilibria(水化学 - 天然水体化学平衡导论)*, Beijing(北京): Science Publishing House(科学出版社), 1987
- 11 Marrell A E. Smith. Critical Stability Constants, Vol.1, amino acid, plenum press, 1974, 469

### Studies of Ternary Complexes Formation of Copper-tyrosine-oxides Using Method of $E\% - pH$ Curve\*

Zhang Zhengbin Cheng Fengyun

(Institute of marine chemistry, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003)

**Abstract** The interaction of copper-tyrosine-goethite and  $\gamma\text{-AlOOH}$  are investigated by the method of  $E\% - pH$  curve. The  $E\% - pH$  curves of the ion exchange percentage of tyrosine adsorbed on goethite or  $\gamma\text{-AlOOH}$  are peaked. It is suggested that there is a type I ternary surface complex formation.

**Keywords:** Ternary complex, Liquid/solid interface,  $E\% - pH$  curve

---

Received 1997-04-21, revised 1997-06-27. Correspondent: Zhang Zhengbin. \* The Project Supported by NSFC