

水环境中溶解态腐殖酸与 Pb^{2+} 络合的 荧光特性研究

杨 毅, 王晓昌, 金鹏康

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要 通过三维激发波长-发射波长-荧光强度矩阵荧光光谱(3DEEMS)的荧光等高线和发射荧光光谱图研究溶解态腐殖酸及其与铅离子络合的荧光特性。结果表明,腐殖酸分子中主要存在两类能够发射荧光的有机物官能团,受 pH、溶液离子强度影响,其中荧光峰 A 所代表的有机物官能团受这两种因素影响尤为显著。腐殖酸分子与 Pb^{2+} 作用结果说明,荧光峰 B 所代表的有机物官能团是与 Pb^{2+} 络合的主要点位,且该点位对 Pb^{2+} 具有较强的络合能力。荧光峰 A 所代表的有机物官能团与 Pb^{2+} 络合较弱,受溶液离子强度影响显著。

关键词 溶解态腐殖酸 Pb^{2+} 荧光特性

中图分类号 X52

文献标识码 A

文章编号 1000-3770(2009)04-039-04

腐殖酸是广泛存在于天然水体和土壤中的天然高分子聚合物,除具有弱酸性以外,还具有较强的吸附、络合和螯合等特性,具有结合重金属离子和有机分子的活性^[1-2],能与金属离子形成稳定的络合物,对重金属元素在环境中的迁移、转化规律、毒性和生态效应起着十分重要的调控作用^[3-5]。

一般而言,水体中的腐殖酸受到一定光线辐射激发后会发射荧光。当水中的重金属离子与腐殖酸发生络合反应后,所发射出来的荧光强度就会有所变化。利用这种特性,许多研究者用激发、发射和同步扫描方式的标准荧光光度法研究从土壤(SHA)、煤炭(PHA)和污泥(CHA)中提取的腐殖酸^[6]、海水有机配位体^[7]、湖水(天然水体)中的有机配位体^[8-9]等不同来源的有机物与重金属络合的荧光特性。基于腐殖酸的上述荧光特性,本文采用三维激发波长-发射波长-荧光强度矩阵荧光方法(3DEEM),分析探讨溶解态腐殖酸与铅离子结合前后的荧光变化情况,揭示腐殖酸与铅离子的络合特性。

1 材料与方法

腐殖酸采用从污泥中提取的天然腐殖酸,提取出

的腐殖酸溶解于无有机物的去离子水中,并通过 0.45 μm 滤膜过滤以保证其为溶解性有机物。试验过程中,用分析纯 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 配制铅溶液,用 HNO_3 和 NaOH 溶液调节 pH,用 NaNO_3 溶液调节溶液的离子强度。试验反应时间为 24 h,反应温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

试验采用的主要仪器为日本分光的 Jasco FP-6500 spectrofluorometer,通过 3DEEMS 的荧光等高线和发射荧光光谱图研究溶解态腐殖酸及其与铅离子络合的荧光特性。荧光等高线图是以平面坐标的横轴表示发射波长,纵轴表示激发波长,则平面上的点即表示由两个波长所决定的样品的荧光强度。将荧光强度相等的各个点连接起来,便在构成的平面上显示了由一系列等强度线组成的等高线光谱图。本文设定激发波长范围为 220~300 nm,发射波长范围为 265~500 nm。

2 结果与讨论

2.1 溶解态腐殖酸的荧光特性分析

2.1.1 pH 对腐殖酸荧光特性的影响

腐殖酸溶液的初始 UV_{254} 为 0.289 cm^{-1} ,在 pH 为 3~10 的条件下分别对其进行三维荧光扫描,观

收稿日期 2008-07-04

基金项目 国家自然科学基金项目(50708088),西安建筑科技大学青年科技基金(QN0712)

作者简介 杨 毅(1976-),女,讲师,博士研究生,主要从事环境科学及环境工程的教学和科研工作

联系电话:13060371618;E-mail:11z2107@163.com。

察 pH 变化对腐殖酸荧光特性的影响,其三维荧光等高线谱图如图 1 所示。由图 1 可知,溶解态腐殖酸主要存在两个荧光峰,荧光峰 A 的激发波长 λ_{ExA} 的变化范围为 221.5~225 nm,发射波长 λ_{EmA} 的变化范围为 331~347.5 nm; 荧光峰 B 的 λ_{ExB} 的变化范围为 275~281 nm, λ_{EmB} 的变化范围为 332~351 nm。荧光峰 A 的荧光强度比荧光峰 B 的荧光强度大。荧光峰 A、B 的存在说明腐殖酸分子中存在两类发射荧光的有机物官能团。荧光峰 A、B 的荧光强度均随 pH 的增加而逐渐增强,但荧光峰 A 增强的程度高于荧光峰 B,这一结果说明荧光峰 A 所代表的官能团受溶液氢离子的释放影响较大。

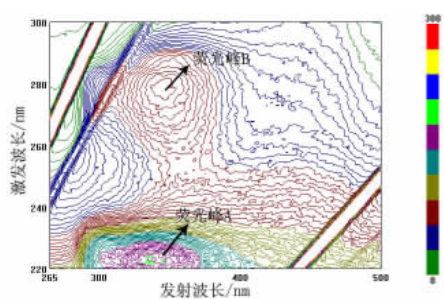


图 1(a) pH=4

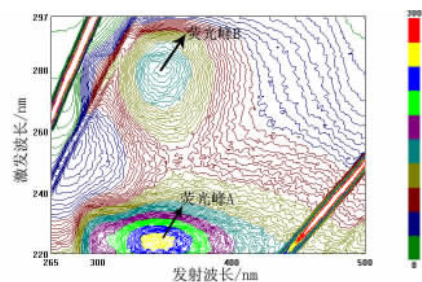


图 1(b) pH=7

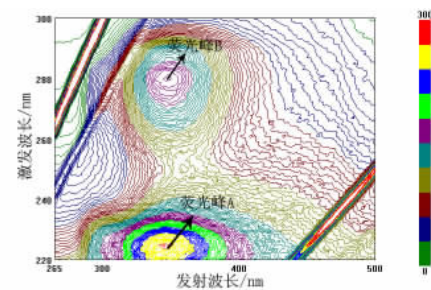


图 1(c) pH=10

图 1 pH 对腐殖酸影响的荧光等高线图

Fig.1 Effect of pH on characteristic of humic acid

2.1.2 离子强度对腐殖酸荧光特性的影响

在 pH 为 7, 离子强度为 $0 \sim 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 同样的腐殖酸浓度条件下, 分析腐殖酸的三维荧光等高线可知, 增加离子强度, 荧光峰 A 的位置逐渐向右上方移动并逐渐消失, 而荧光峰 B 的位置几乎不变。

两种激发波长下, 不同离子强度的腐殖酸溶液

中发射波长与荧光强度的变化情况如图 2、图 3 所示。由图 2、图 3 可知, 无论是荧光峰 A 还是荧光峰 B, 增加腐殖酸溶液的离子强度, 均能显著降低腐殖酸的荧光发射强度, 尤其对荧光峰 A 影响显著。这一结果说明, 荧光峰 A 所代表的有机物官能团受溶液离子强度影响较显著, 而荧光峰 B 所代表的有机物官能团则受溶液离子强度影响较弱。

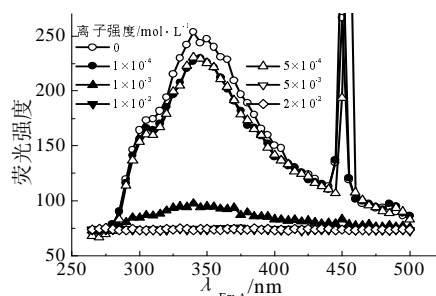


图 2 激发波长为 224 nm 时离子强度对腐殖酸影响的发射荧光谱图(荧光峰 A)

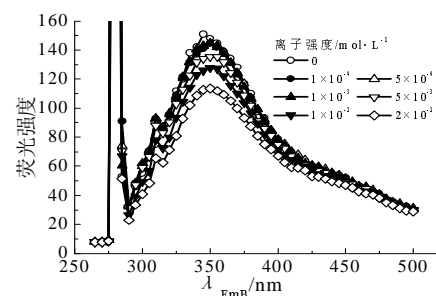
Fig.2 Effect of ion strength on characteristic of humic acid by fluorescent emission spectra($\lambda_{\text{ExA}}=224 \text{ nm}$)

图 3 激发波长为 280 nm 时离子强度对腐殖酸影响的发射荧光谱图(荧光峰 B)

Fig.3 Effect of ion strength on characteristic of humic acid by fluorescent emission spectra($\lambda_{\text{ExB}}=280 \text{ nm}$)

2.2 溶解态腐殖酸与 Pb^{2+} 络合的荧光特性分析

2.2.1 pH 对腐殖酸与 Pb^{2+} 络合的荧光特性影响

在腐殖酸 UV_{254} 为 0.289 cm^{-1} , Pb^{2+} 浓度为 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 离子强度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 3~10 的条件下, 分析 pH 变化对腐殖酸与 Pb^{2+} 络合影响的三维荧光等高线可知, 腐殖酸溶液中加入 Pb^{2+} 后, 荧光峰 A 消失, 荧光峰 B 在 pH 为 3 的条件下才消失, 在 pH 为 3~10 范围内, 其荧光强度随着 pH 降低逐渐降低。这一结果说明, 荧光峰 B 所代表的有机物官能团与 Pb^{2+} 的络合配位具有强 pH 依赖性, 受 pH 影响显著。

2.2.2 Pb^{2+} 浓度对腐殖酸与 Pb^{2+} 络合荧光特性的影响

在腐殖酸 UV_{254} 为 0.284 cm^{-1} , pH 为 8, 离子强度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, Pb^{2+} 浓度在 $5 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 荧光峰 A 激发波长为 246 nm 时, Pb^{2+} 投加浓度对腐殖酸与 Pb^{2+} 络合影响的发射

荧光谱图如图 4 所示, 荧光峰 B 激发波长为 280 nm 时, Pb^{2+} 投加浓度对腐殖酸与 Pb^{2+} 络合影响的发射荧光谱图如图 5 所示。

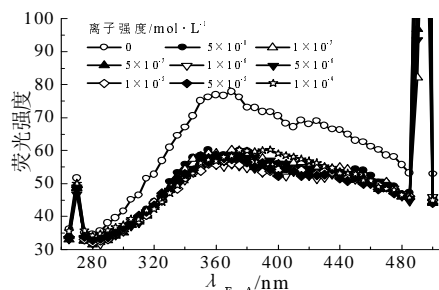


图 4 Pb^{2+} 投加浓度对腐殖酸与 Pb^{2+} 络合影响的发射荧光谱图(荧光峰 A)

Fig.4 Effect of Pb^{2+} dosage on complexation of humic acid and Pb^{2+} by fluorescent emission spectra(peak A)

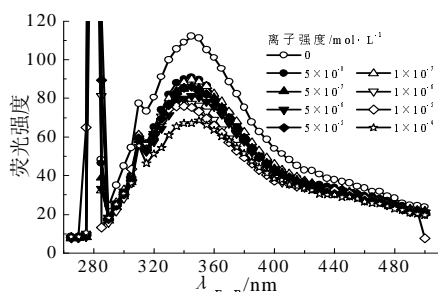


图 5 Pb^{2+} 投加浓度对腐殖酸与 Pb^{2+} 络合影响的发射荧光谱图(荧光峰 B)

Fig.5 Effect of Pb^{2+} dosage on complexation of humic acid and Pb^{2+} by fluorescent emission spectra(peak B)

从图 4、图 5 中可以看出, 两种激发波长下, 随 Pb^{2+} 投加浓度的增加, 荧光峰 A、荧光峰 B 的荧光强度均有所下降。在不同 Pb^{2+} 浓度下, 荧光峰 A 的荧光强度随着 Pb^{2+} 浓度增加下降甚微, 而荧光峰 B 的荧光强度随 Pb^{2+} 浓度增加迅速下降。这一结果说明, 荧光峰 A 所代表的有机物官能团在与 Pb^{2+} 络合配位时, 对 Pb^{2+} 的络合能力有限。由于荧光峰 B 与 Pb^{2+} 具有强的络合能力, 从而造成 Pb^{2+} 投加浓度越高, 荧光强度降低越显著。进一步说明与 Pb^{2+} 发生络合配位的点位主要是荧光峰 B 所代表的有机物官能团。

2.2.3 离子强度对腐殖酸与 Pb^{2+} 络合荧光特性的影响

在腐殖酸 UV_{254} 为 0.284 cm^{-1} pH 为 8 的条件下, 离子强度从 $0 \sim 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内变化, 分析离子强度对腐殖酸与 Pb^{2+} 络合影响的等高线可知, 离子强度对荧光峰 A 的 λ_{ExA} 和 λ_{EmA} 影响较大, 其位置逐渐向右上方移动, 当离子强度 $\geq 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 荧光峰 A 消失, 荧光峰 B 的位置基本不变。

离子强度对腐殖酸与 Pb^{2+} 络合荧光特性的影响如图 6、图 7 所示。由图 6 可知, 荧光峰 A 激发波长

为 225 nm 时, 当离子强度在 $0 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围时, 荧光峰 A 的荧光强度随着离子强度的增强而降低; 当离子强度在 $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围时, 荧光强度不随离子强度的增强而变化。从图 7 中可以看出, 荧光峰 B 激发波长为 280 nm 时, 随着离子强度的增加, 荧光峰 B 的荧光强度逐渐降低。结果表明, 离子强度对荧光峰 A 的影响显著, 而对荧光峰 B 的影响相对较弱。这一结果说明荧光峰 A 所代表的有机物官能团与 Pb^{2+} 络合作用较弱, 荧光峰 B 所代表的有机物官能团与 Pb^{2+} 络合作用很强, 大量的 Pb^{2+} 在此处与其发生配位。

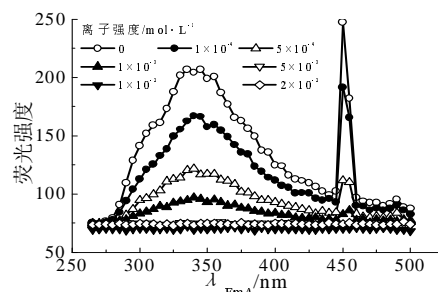


图 6 离子强度对腐殖酸与 Pb^{2+} 络合的发射荧光谱图(荧光峰 A)

Fig.6 Effect of ion strength on complexation of humic acid and Pb^{2+} (peak A)

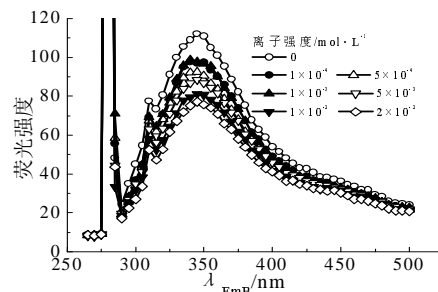


图 7 离子强度对腐殖酸与 Pb^{2+} 络合的发射荧光谱图(荧光峰 B)

Fig.7 Effect of ion strength on complexation of humic acid and Pb^{2+} (peak B)

3 结 论

通过 3DEEMS 的荧光等高线和发射荧光谱图方法, 探讨了溶解态腐殖酸及其与 Pb^{2+} 的络合情况, 结果表明, 腐殖酸分子主要存在两类能够发射荧光的有机物官能团, 其受 pH、溶液离子强度影响, 其中荧光峰 A 所代表的有机物官能团受这两种因素影响更显著。

腐殖酸分子与 Pb^{2+} 作用结果说明, 荧光峰 B 所代表的有机物官能团是与 Pb^{2+} 络合的主要点位, 而且该点位对 Pb^{2+} 具有显著的络合作用, 受 pH 影响

显著。荧光峰 A 所代表的有机物官能团与 Pb^{2+} 络合较弱,受溶液离子强度影响显著。

参考文献:

- [1] J A Leenheer, R L Wershaw, G K Brown, *et al.* Characterization and diagenesis of strong-acid carboxyl groups in humic substances[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(3): 471-482.
- [2] David G Kinniburgh, *et al.* Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 151: 147-166.
- [3] Edward Tipping, Carlos Rey Castro, *et al.* Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66 (18): 3211-3224.
- [4] Ashok K Pandey, *et al.* Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmental detoxification [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2000, 47(2): 195-200.
- [5] V Tsiridis, *et al.* Interactive toxic effects of heavy metals and humic acids on *Vibrio fischeri* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, 63: 158-167.
- [6] Maria Rosaria Provenzano, Valeria D'Orazio, Maria Jerzykiewicz, *et al.* Fluorescence behaviour of Zn and Ni complexes of humic acids from different sources [J]. *Chemosphere*, 2004, 55(6): 885-892.
- [7] Takashi Midorikawa, Eiichiro Tanoue. Molecular masses and chromophoric properties of dissolved organic ligands for copper () in oceanic water [J]. *Marine Chemistry*, 1998, 62(3-4): 219-239.
- [8] Feng-chang Wu, Eiichiro Tanoue. Geochemical characterization of organic ligands for copper () in different molecular size fractions in lake Biwa, Japan [J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32(11): 1311-1318.
- [9] F Wu, Eiichiro Tanoue. Molecular mass distribution and fluorescence characteristics of dissolved organic ligands for copper () in lake Biwa, Japan [J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32(1): 11-20.

STUDY ON FLUORESCENCE CHARACTERISTICS OF DISSOLVED HUMIC ACID AND COMPLEXION OF IT AND LEAD ION

YANG Yi, WANG Xiao-chang, JIN Peng-kang

(School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The contour plot of three-dimensional excitation wavelength-emission wavelength-matrix fluorescence intensity fluorescence spectroscopy and fluorescent emission spectra were used to study the fluorescence characteristics of the dissolved humic acid and the complexation of dissolved humic acid and lead ion. The results showed that there were two types of functional group of organic matters in humic acid molecules which could launch fluorescence. These two types of functional group of organic matters were significantly affected by the pH, ionic strength. The functional group of organic matters represented by the fluorescence peak A were more visible by these two factors. The results with humic acid molecules and Pb^{2+} Interaction showed that the functional group of organic matters represented by the fluorescence peak B were the main binding sites of humic acid and Pb^{2+} complexation. These binding sites had a strong complexing power to Pb^{2+} . The functional group of organic matters represented by the fluorescence peak A was complexed weakly with Pb^{2+} , which were affected by ionic strength significantly.

Keywords: dissolved humic acid; lead ion; fluorescence characteristics

(上接第 26 页)

STUDY ON THE EXTRACTION KINETICS MODEL OF CHROMIUM (VI) IN THE WASTEWATER BY THE LIQUID MEMBRANE

ZHANG Xue-qiao, YANG Yi-jin, XIN Xin

(Department of Resource and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract: According to the mechanism of extraction chromium(VI) by the liquid membrane and the improved advancing front model, a simple and practical kinetics model for mass transfer was established. The results showed that the resistance of boundary surfactant, surface reaction and membrane phase were main mass transfer resistance. External phase pH and carrier concentration were major effect factors.

Keywords: liquid membrane; chromium(VI); mass transfer mechanism; mathematical model