

原子力显微镜观测新生态水合二氧化锰与天然有机物的 微观吸附形貌

郭瑾, 马军*, 施雪华

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 采用云母片吸附的方式, 较好地捕捉到了新生态水合二氧化锰的微观结构, 并采用轻敲模式下的原子力显微成像技术, 对其吸附天然有机物(NOM)前后的微观形貌进行了观测. 与陈化 2 h 后的水合二氧化锰相比, 新生态水合二氧化锰呈现出一定形的穿孔层状结构(厚度仅为 0~1.75 nm)和球形颗粒结构, 具有大的比表面积和附着能力. 当向 NOM 中加入 1 mmol/L 新生态水合二氧化锰后, NOM 分子的吸附形貌由松散分布的扁平粒状结构(吸附高度为 5~8.5 nm)转变为密集分布、水平尺寸均匀的球形结构, 表明了 NOM 分子容易以水合二氧化锰为吸附中心包裹在其表面. 从直观上进一步证实了新生态水合二氧化锰的除污染效能, 为高锰酸盐的预氧化助凝机理提供了有力的依据.

关键词: 天然有机物; 新生态水合二氧化锰; 原子力显微镜; 微观形貌; 吸附

中图分类号: X703.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2006)05-0945-05

AFM Study on Microtopography of NOM and Newly Formed Hydrus Manganese Dioxide Adsorbed on Mica

GUO Jin, MA Jun, SHI Xue-hua

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: With the methods of mica adsorbing, the microtopography of the newly formed hydrus manganese dioxide was perfectly captured. The tapping mode AFM study results revealed that the newly formed hydrus manganese dioxide possesses a perforated sheet (with a thickness of 0~1.75 nm) as well as some spheric particle structures compared with the hydrus manganese dioxide with 2 h aging time, which demonstrated that the newly formed hydrus manganese dioxide have a large surface area and adsorption capacity. When 1 mmol/L newly formed hydrus manganese dioxide was added, the microtopography of NOM molecules shifted from loosely dispersed pancake shape (with adsorption height of 5~8.5 nm) to densely dispersed and uniform spheric structure. NOM was prone to adsorb on the surface of the newly formed hydrus manganese dioxide, which provided a valid proof for the coagulation-aid mechanism of permanganate preoxidation.

Key words: NOM; newly formed hydrus manganese dioxide; atomic force microscopy; microtopography; adsorption

高锰酸盐的净水效能受到其自身氧化能力控制的同时, 与其还原产物——水合二氧化锰(Hydrus Manganese Dioxide)的吸附作用有关. 国内学者多年的研究表明^[1~3], 高锰酸盐预氧化具有明显的助凝、助滤作用, 并推测高锰酸盐在发挥氧化效能的同时, 其瞬间还原产物——新生态水合二氧化锰可能吸附地表水中存在的天然有机物(Natural Organic Matter, NOM), 使 NOM 随着二氧化锰胶体进一步被混凝、沉淀、过滤过程所去除. 尽管水合二氧化锰的除污染效能及其界面特性受到一定关注^[4,5], 然而有关水合二氧化锰, 尤其是新生态水合二氧化锰微观形貌的报道尚为数不多, 仍缺乏更加直观的检测手段证明新生态水合二氧化锰具有很强的吸附 NOM 的能力. 对于这一微观界面现象的观测研究, 将为进一步考证新生态水合二氧化锰界面特性与除污染效能间的关系奠定良好的基础.

原子力显微成像技术(Atomic Force Microscope, AFM)的出现, 使人们不仅能够观测环境中颗粒物质的表面结构和微观形貌, 同时能够观察溶解、生长、吸附、异相成核和氧化还原等众多过程中的微观形貌变化^[6]. 本研究采用轻敲模式(Tapping Mode)的原子力显微成像技术, 对新生态、陈化后水合二氧化锰以及松花江水中提取 NOM 的微观形貌进行了观测, 并进一步研究了新生态水合二氧化锰的加入对 NOM 微观吸附形貌的改变情况.

1 材料与方法

1.1 实验试剂与方法

收稿日期: 2005-03-31; 修订日期: 2005-06-06

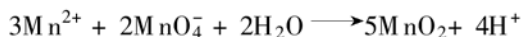
基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2004CB418505)

作者简介: 郭瑾(1979~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为给水深度处理技术, E-mail: guojin@hit.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

松花江原水经超滤和阳离子交换后,采用便携式反渗透系统进行原水中 NOM 的浓缩富集,收集浓缩的 NOM,进一步纯化后于 4℃下保存待用。

水合二氧化锰由等当量的 MnCl_2 和 KMnO_4 按下列反应式生成:



实验用水均采用超纯水,离子强度和 pH 值分别由 NaCl 、 HCl 和 NaOH 调节。

1.2 轻敲模式的 AFM

采用原子力显微镜 (NanoScope™, Veeco Metrology Group, USA) 的轻敲模式进行样品的观测。与接触模式相比,轻敲模式几乎不会对样品产生破坏,并且具有较高水平方向的分辨率(1~5 nm),轻敲模式所采用的探针为 TESP 探针(针尖曲率半径为 5~10 nm)。成像扫描过程中同时生成图像的高度模式(height mode),相模式(phase mode)和振幅模式(amplitude mode),扫描范围(scan size)在 1~1.5 μm 之间,扫描速率(scan rate)为 2Hz,通过设定力参数(set point)调节样品和针尖之间的垂直距离,以确保针尖准确地探测样品表面的特性。增加积分增益(integral gain)和比例增益(proportional gain)直到扫描曲线产生噪声为止,扫描过程中获得的反馈信号用以生成表面微观形貌图像,每一个样品进行 3 次不同位置的 AFM 观测,将捕捉到最具代表性的图像采用 Nanoscope V6.11 软件进行相应的处理和分析。

1.3 样品的制备

天然云母的分子式为 $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$,由于它具有原子级光滑的表面,实验中选用云母片作为吸附载体,使用前用透明胶带剥除云母片的表层。

1.3.1 水合二氧化锰样品的制备

搅拌过程中向 KMnO_4 溶液中加入等当量的 MnCl_2 溶液,在水合二氧化锰生成的瞬间将云母片浸入,室温下(20℃)放置 30 min,取出云母后用超纯水轻轻冲洗,采用滤纸边缘吸干周围多余的水分,并在封闭的皮氏培养皿中进一步干燥。部分水合二氧化锰陈化 2 h 后,采用同样方法进行样品制备。

1.3.2 NOM 样品的制备

将 NOM 稀释为 50mg/L,离子强度控制在 0.1 mol/L, pH 值调节为 7.3,浸入云母片后于室温下(20℃)放置 30 min,取出云母在同样 pH 值和离子强度,不含有机物的溶液中浸泡 30 s 后进一步干燥。在进行新生态水合二氧化锰吸附 NOM 的微观形貌研究时,则需要向含有 NOM 的溶液中均匀加

入瞬间生成的水合二氧化锰,水合二氧化锰的加入量控制在 1 mmol/L 左右,之后将云母片浸入。

待云母表面完全干燥后,采用双面胶将其固定在载玻片上,用原子力显微成像系统的真空装置进行固定,等待成像观测。

2 结果与讨论

2.1 水合二氧化锰的微观形貌

Murray^[5]曾经采用逐滴滴加的方式进行了水合二氧化锰的制备,制备过程中严格控制反应溶液的酸碱度,并采用透射电子显微镜(Transmission electron microscope)对其微观形貌进行了观测,其结果表明水合二氧化锰呈现颗粒状聚集体,尺寸大约在 0.2~1.0 μm 的范围内,由较小的球形颗粒聚集而成,BET 结果表明,水合二氧化锰的表面积约为 258~268 m^2/g 。然而,该方法制备水合二氧化锰过程中的搅拌、冲洗和干燥都有可能对瞬间生成的水合二氧化锰的结构有所破坏。本实验采用云母吸附的方式能够较好地捕捉到瞬间生成的水合二氧化锰,即新生态水合二氧化锰的微观形貌。如图 1(a)所示的原子力显微观测结果,新生态水合二氧化锰具有极大的比表面积和很强的附着能力,呈现出穿孔的层状结构附着在云母的表面,由于附着的水合二氧化锰层极薄(<1.75nm),高度模式图像难以清晰地反映出其微观形貌,因而采用相模式图像,该模式能够根据物质表面粘滞性的差异反映出其材质的不同,图 1(a)中较浅的部分即为新生态水合二氧化锰,箭头标明的地方为球形水合二氧化锰颗粒,球形颗粒以外则为无定形的水合二氧化锰。将图 1(b)所示的陈化 2 h 后水合二氧化锰的微观形貌,与瞬间生成的新生态水合二氧化锰进行对比,陈化后的水合二氧化锰为 nm 级规则的球形颗粒,无定形部分完全消失,云母表面覆盖率也显著降低,表明了陈化后水合二氧化锰表面积和吸附能力的显著下降,陈化过程中,新生成水合二氧化锰的活性部分将在浓缩、脱水作用下转变成更加稳定的形式。以上结果则从直观上证实了高锰酸盐的瞬间还原产物——新生态水合二氧化锰具有很强的吸附能力,很大程度上能够影响高锰酸盐净水效能的发挥。

2.2 NOM 的微观形貌

国外研究人员曾经对来源于国际腐殖酸协会的标准腐殖酸(Suwannee River Humic Acid, SRHA)、富里酸(Suwannee River Fulvic Acid, SRFA)以及泥煤、土壤中提取腐殖酸的形貌特性(尺寸、构造)进行

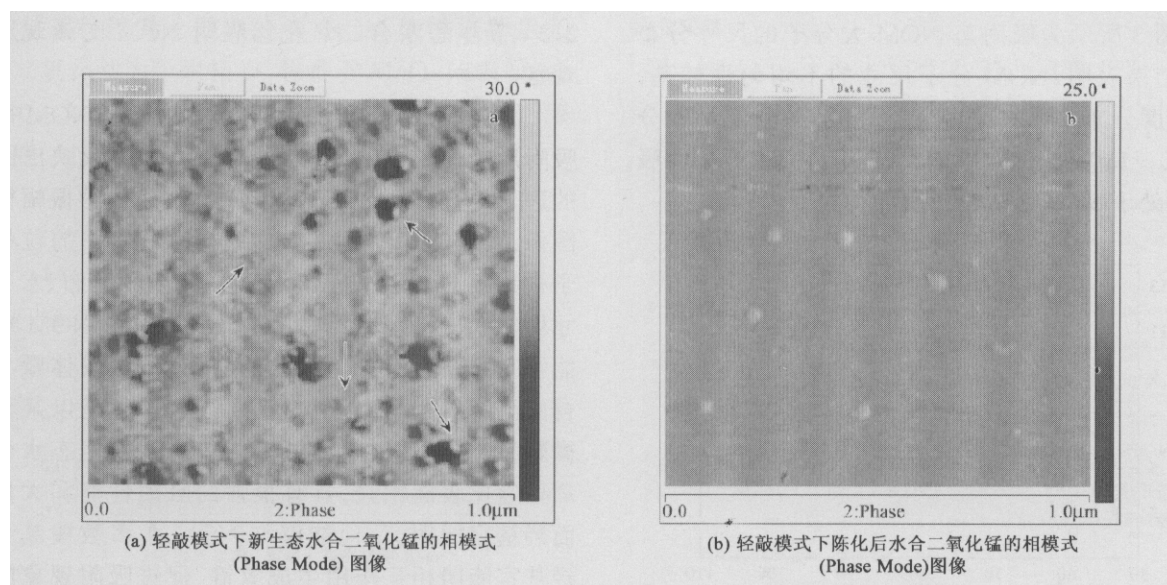


图 1 新生态水合二氧化锰与陈化后水合二氧化锰的微观形貌比较

Fig. 1 Microtopography comparison between the newly formed and aged hydrous manganese dioxide

了观测研究,其分子半径大小从零点几个到几十个 nm 不等^[7~11],微观形貌则存在球状^[7]、环状^[8]、锥形^[9]等多种结构.此外,一些研究表明溶液性质对腐殖质的形貌同样产生较大的影响^[7,10,11]:随着腐殖质浓度的增加,会有多种结构形态出现.例如,海绵状环形结构、小球体结构、枝状或链状的球形聚集体和穿孔的片状结构^[10].随着 pH 值的逐渐降低,腐殖质大分子逐渐呈现出花托状、扁平颗粒状、链状球形聚集、网状等结构形态^[11].对于憎水性较强的腐殖质,随着离子强度的增加,会有明显的聚集现象发生^[7].总体而言,样品来源、溶液性质、制备方法以及观测模式的差异都会对观测结果产生较大的影响.

本研究采用的 NOM 样品源自松花江中段水源,样品制备过程及溶液性质已于前文中介绍,其微

观吸附形貌如图 2 所示.图 2(a) 为高度模式的显微成像结果,纳米级颗粒状 NOM 大分子均匀松散地分布于云母表面,与切割线相对应的截面分析如图 2(b) 所示,NOM 这种扁平的粒状结构,主要是由于有机物分子在吸附、空气干燥过程中的变形,或者是测量过程中产生的误差 3 种情况造成的:①从热力学角度而言,NOM 分子将以最大的接触面积吸附在云母的亲水表面,从而使吸附自由能降低到最小;②采用非液态轻敲测量模式,NOM 分子在干燥过程中将在重力的作用下产生塌陷;③TESP 针尖的几何形状将会造成水平测量的误差,使水平测量尺寸偏大.以上分析表明,原子力显微成像所示颗粒的水平测量尺寸并不能代表 NOM 分子半径的大小,高度测量尺寸与 NOM 分子半径具有较好的相

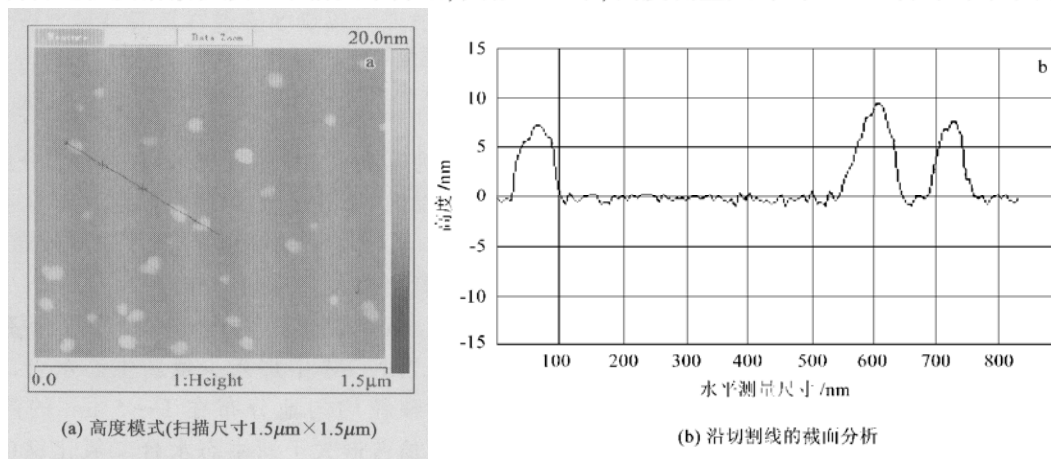


图 2 原子力显微镜观测 NOM 的微观吸附形貌(50mg/L, 0.1mol/L NaCl, pH 7.3)

Fig. 2 AFM study on the sorbed microtopography of isolated NOM (50mg/L, 0.1mol/L NaCl, pH 7.3)

关性. 图 3 所示为吸附态 NOM 大分子的尺寸分布情况, 结果表明, NOM 分子尺寸的不均匀性较高, 吸附高度分布在 2~12 nm 之间, 水平测量尺寸分布在 50~110 nm 的范围内, 大部分 NOM 分子的吸附高度处于 5~8.5 nm 的范围内.

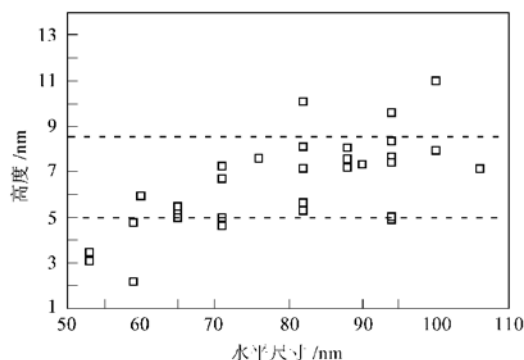


图 3 吸附态 NOM 大分子的尺寸分布

Fig. 3 The molecular size distribution of the adsorbed NOM

2.3 新生态水合二氧化锰吸附 NOM 的微观形貌观察

图 4 所示为新生态水合二氧化锰对 NOM 微观吸附形貌的影响结果, 为了更加清晰地反映出图像的边界轮廓, 图 4(b) 显示了原子力成像的振幅模式图像. 可以看出, 与 NOM 松散分布、扁平的粒状分子构型不同, 云母表面吸附物质为密集分布、水平尺寸均匀的扁平球状结构. 自然水体中的 NOM 通常能够吸附在悬浮胶体颗粒的表面, 干扰胶体颗粒的自然沉降过程, 这一点说明了 NOM 容易以某种细微颗粒为核心进行吸附的可能, 由于新生态水合二氧化锰比表面积大, 具有很强的吸附性能和大量表面羟基官能团, 因而能够与 NOM 大多数羧基和酚羟基官能团相互作用生成氢键, 促进吸附现象的发生. 水合二氧化锰这一新相的引入, 将使得 NOM 分子以水合二氧化锰为吸附中心, 包裹在其表面, 推测图 4 中扁平的球形颗粒结构就是表面包裹着 NOM

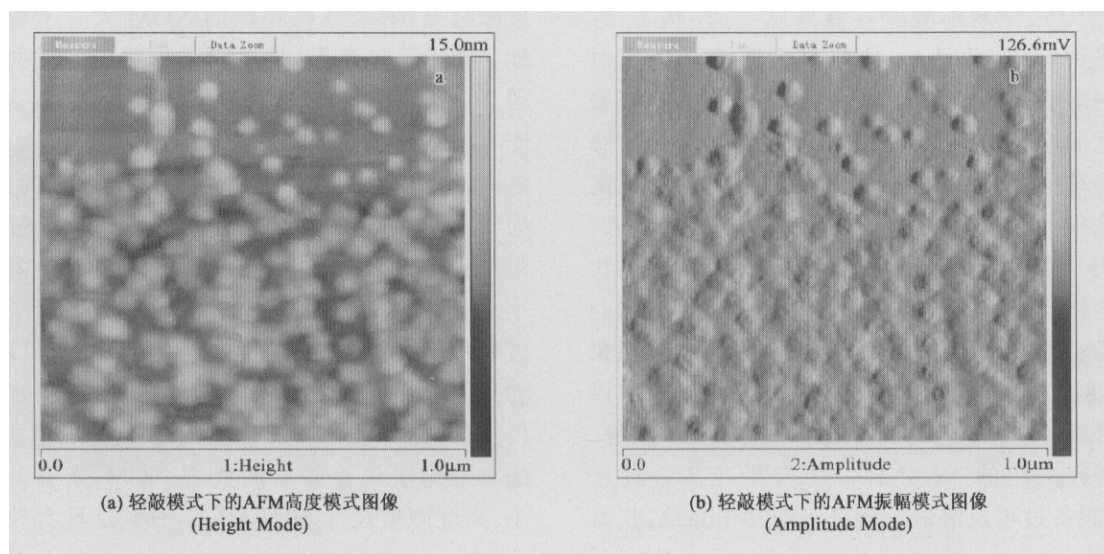


图 4 新生态水合二氧化锰对 NOM 微观形貌的影响

Fig. 4 Microtopography of NOM after the addition of newly formed hydrous manganese dioxide

的水合二氧化锰.

为了进一步证实上述现象, 对图 1~4 的原子力显微成像结果进行了分析, 图 5 为高度模式原子力成像的深度分析结果 (depth analysis). NOM、新生态水合二氧化锰、陈化后水合二氧化锰、NOM 中加入新生态水合二氧化锰等 4 个图像中, 最高峰值分别为 11.2 nm、1.75 nm、5.06 nm 和 6.06 nm, 如图 5 所示. 相对于各个图像中的最高峰值将 2 峰间的距离按等间距 (0.1 nm、0.5 nm 或 1 nm) 不断增大, 峰的相对数量则不断减小, 最高峰减去 2 峰间的

距离则为峰高值, 因此, 曲线中平滑的部分反映了该高度范围内, 峰数量较少的现象. 新生态水合二氧化锰在 1~1.75 nm 的高度范围内均匀分布; 陈化后水合二氧化锰大多均匀分布在 1~2 nm, 少量分布在 3~4 nm 的高度范围内; NOM 分子分布的不均匀性较高; 当 NOM 中加入少量新生态水合二氧化锰后, 球形颗粒均匀地分布在 1~5 nm 的高度范围内, 该数值普遍大于新生态水合二氧化锰 (1~1.75 nm) 和陈化后水合二氧化锰颗粒的高度 (1~2 nm, 3~4 nm), 同时又小于 NOM 的分子半径 (5~8.5

nm), 从某种程度上可以证明, NOM 能够以新生态水合二氧化锰为吸附核心, 包裹于 MnO_2 的表面, 高度差 0~ 3 nm 则能从某种程度上代表 NOM 吸附层的厚度。

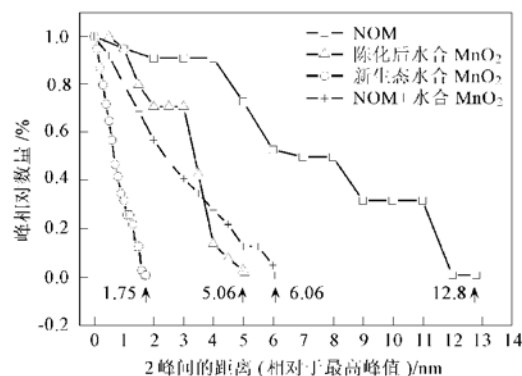


图 5 原子力显微成像的深度分析结果

Fig. 5 Depth analysis of the height mode AFM images

3 结论

采用原子力显微成像技术对新生态水合二氧化锰、陈化后水合二氧化锰、松花江水中 NOM 以及 NOM 中加入新生态水合二氧化锰的微观吸附形貌进行了观测。结果表明, 云母片吸附的方式能够很好地捕捉到瞬间生成新生态水合二氧化锰的形貌特点, 其微观形貌呈现出不定型的穿孔层状结构(厚度仅为 0~ 1.75 nm) 和球形颗粒结构, 具有巨大的表面积和附着能力; 陈化 2 h 后水合二氧化锰的不定形成分完全消失, 水合二氧化锰球体颗粒松散地分布在云母的表面; NOM 分子表现为松散分布的扁平粒状结构, 吸附高度约为 5~ 8.5 nm; 当向 NOM 中加入 1 mmol/L 新生态水合二氧化锰后, 图像呈现出密集分布、水平尺寸均匀的扁平球状结构, 表明了新生态水合二氧化锰具有较强的吸附性能和大量的表面羟基官能团, 能够与 NOM 的羧基和酚羟基官能团相互作用生成氢键, 促使 NOM 分子以水合二氧化锰为吸附中心, 包裹在其表面, 从直观上进一步证实了新生态水合二氧化锰的吸附除污染效能。

参考文献:

- [1] Ma J, Li G B. Laboratory and fullscale plant studies of permanganate oxidation as an aid to the coagulation [J]. *Journal of Water Science and Technology*, 1993, **27**(11): 47~ 54.
- [2] Ma J, Graham N, Li G B. Effect of permanganate preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters: laboratory case studies [J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 1997, **46**(1): 1~ 10.
- [3] Ma J, Graham N. Controlling the formation of chloroform by permanganate preoxidation: destruction of precursors [J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 1996, **45**(6): 308~ 315.
- [4] Colthurst J M, Singer P C. Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption [J]. *Journal of American Water Works Association*, 1982, **74**(2): 78~ 83.
- [5] Murray J W. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1974, **46**(3): 357~ 371.
- [6] Maurice P A. Applications of atomic force microscopy in environmental colloid and surface chemistry [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, **107**: 57~ 75.
- [7] Balnois E, Wilkinson K J, Lead J R, *et al.* Atomic force microscopy of humic substances: effects of pH and ionic strength [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(21): 3911~ 3917.
- [8] Maurice P A, Namjesnik-Dejanovic K. Aggregate structure of sorbed humic substances observed in aqueous solution [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(9): 1538~ 1541.
- [9] Liu A, Wu R C, Eschenazi E, *et al.* AFM on humic acid adsorption on mica [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, (174): 245~ 252.
- [10] Namjesnik-Dejanovic K, Maurice P A. Atomic force microscopy of soil and stream fulvic acids [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1997, (120): 77~ 86.
- [11] Plaschke M, Römer J, Klenze R, *et al.* In situ AFM study of sorbed humic acid colloids at different pH [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, (160): 269~ 279.