

海水中有有机物存在下铜(II)-氧化物离子 交换反应体系的微电泳*

王修林 张正斌 刘莲生 郑士淮
(山东海洋学院, 青岛)

提要 实验结果表明,氧化物表面物种决定了氧化物体系电泳淌度。由于 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面交换位置以 $\text{R}-\text{O}^\ominus$ 为主,针铁矿在低 pH 时以 $\text{R}-\text{OH}$ 为主,故铜(II)使 $\delta\text{-MnO}_2$ 电泳淌度增大,而使针铁矿电泳淌度变得更负。由于组氨酸-针铁矿之间的阳离子交换,组氨酸使针铁矿或铜(II)-针铁矿电泳淌度变得更负。而在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面组氨酸可脱羧成为组胺,组胺- $\delta\text{-MnO}_2$ 之间的阳离子交换使 $\delta\text{-MnO}_2$ 或铜(II)- $\delta\text{-MnO}_2$ 电泳淌度增大。但甘氨酸脱羧产物甲胺对铜(II)- $\delta\text{-MnO}_2$ 电泳淌度无影响。电泳实验进一步证明 $\delta\text{-MnO}_2$ 能将氨基酸氧化为胺,而针铁矿则不能。

海水是一个多相多组分体系,其中不仅存在微量金属元素和悬浮颗粒,还存在总量为 500—2000 $\mu\text{gC/L}$ 的海水有机物^[4]。由于海水中金属离子-有机物-悬浮颗粒三者之间的相互作用,其中任一组分的性质,必然受到其他两组分的影响和制约。实际上,由于海水有机物在固体上的吸附^[5],使悬浮颗粒表面电荷分布高度均匀^[6],正如 Neihof 和 Loeb^[4,3] 所观察到的那样,在无有机物的海水中,无论是带正电荷的还是带负电荷的所有固体,它们在天然海水中都是带负电荷的。这样,吸附有机物必然控制着固体表面物理化学性质^[9]。由于这个结果,海水有机物的存在对金属离子-悬浮颗粒之间离子交换作用将有着重要影响。Balisteriei 等^[4]和张正斌等^[1]亦已从理论上指出,海水有机物控制着金属离子-悬浮颗粒之间的离子交换和(或)表面络合作用。尽管如此,目前还缺乏有机物影响的更有力证据。关于有机物对固体电泳淌度的影响,实验表明天冬氨酸在整个实验 pH 范围内使 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 电泳淌度变得更负^[10];而 DOC 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 电泳淌度的影响也是如此^[6]。但 Dillard 等^[7]发现甘氨酸、赖氨酸和天冬氨酸使钴(II)-水锰矿电泳淌度增大。有机物这两种截然相反的效应决定于什么呢?这是本文的目的所在。实验表明^[1] $\delta\text{-MnO}_2$ 能将氨基酸氧化为胺,而 $\gamma\text{-MnOOH}$ 和针铁矿都没有这种能力。直观上分析,由于氨基酸和胺分子电荷分布不同,那么它们对氧化物表面电荷分布影响可能有差异。因此,通过氧化物电泳淌度的研究,将有助于进一步证明氨基酸能在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面脱羧生成胺,却不能在 $\gamma\text{-MnOOH}$ 和针铁矿表面发生这种化学反应。

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1986年2月26日。

1) 王修林, 1985. 海水中有有机物对铜(II) 锌、(II) 和镉(II)-氧化物离子交换的影响. 山东海洋学院硕士论文。

一、实 验

1. 试剂 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (化学纯, 上海第二试剂厂); 盐酸(化学纯, 青岛四方区化学试剂厂); DL-组氨酸(层析纯, 中国科学院生物化学研究所), 甘氨酸(生化试剂, 上海试剂三厂); $\delta\text{-MnO}_2$ 和针铁矿制备方法详见文献^[3,4]; 海水取自青岛鲁迅公园附近涨潮时近岸水。

2. 仪器 DPM-1 型微电泳仪(上海计量局实验工厂); DDS-11A 型电导率仪(上海第二分析仪器厂); pH-S-3 型酸度计(上海第二分析仪器厂); WDP 型恒温振荡器(山东大学金工厂)。

3. 实验方法 准确称量 0.100ng ($n = 0-5$) 氧化物 ($\delta\text{-MnO}_2$ 或针铁矿) 于 250 ml 三角瓶中; 据不同体系, 分别加入一定量不同 pH 的 1:4 海水, 1ml 200.00ppm 铜(II) 溶液和 1ml 200.00ppm 氨基酸溶液, 三者总体积为 100ml; 恒温 $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 振荡 3 小时; 选取一定量适当粒度的氧化物于一试剂瓶中; 过滤后, 将上清液与上述氧化物颗粒混合; 恒温 $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 下分别测其 pH、电导、电流和相应的电泳速率。

二、结果讨论

本文研究了 pH、铜(II) 离子和氨基酸对氧化物电泳淌度的影响。由图 1 可知, 针铁矿电泳淌度随 pH 增大变得更负; 而 2.00ppm 铜(II) 离子在 pH 小于 5.50 时使针铁矿电泳淌度变得更负, pH 大于 5.50 时使针铁矿电泳淌度略微增大。对于“针铁矿-2.00ppm 铜(II)-20.00ppm 组氨酸”体系, 组氨酸在所有实验 pH 范围内皆使针铁矿或铜(II)-针铁矿电泳淌度变得更负。如图 2 所示, $\delta\text{-MnO}_2$ 电泳淌度随 pH 增大也变得更负; 而 2.00ppm 铜(II) 离子却使 $\delta\text{-MnO}_2$ 电泳淌度增大, 这与针铁矿体系有很大不同。“ $\delta\text{-MnO}_2$ -2.00ppm 铜(II)-20.00ppm 甘氨酸”体系之电泳淌度-pH 曲线与“ $\delta\text{-MnO}_2$ -2.00ppm 铜(II)”体系的重合, 说明甘氨酸对“铜(II)- $\delta\text{-MnO}_2$ ”体系的表面电荷分布没有影响或影响极小; 但 20.00ppm 组氨酸在整个实验 pH 范围内都使 $\delta\text{-MnO}_2$ 或铜(II)- $\delta\text{-MnO}_2$ 电泳淌度增大, 这与组氨酸对针铁矿电泳淌度影响正好相反。Hunter 和 Liss^[9] 发现河口水中悬浮颗粒

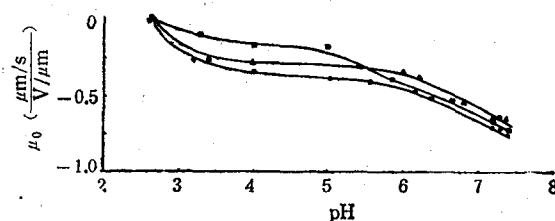


图 1 “氨基酸-铜(II)-针铁矿”体系的电泳淌度-pH 曲线(25°C)

■ 针铁矿; ▲ 2.00ppm 铜(II)-针铁矿; ● 20.00ppm 组氨酸-2.00ppm 铜(II)-针铁矿。

Fig. 1 The electrophoretic mobility-pH curve for “amino acid-Cu(II)-goethite” system (25°C)

■ goethite; ▲ 2.00 ppm Cu(II)-goethite; ● 20.00 ppm histidine-2.00 ppm Cu(II)-goethite.

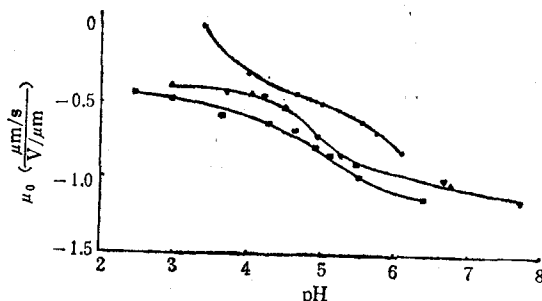


图2 “氨基酸-铜(II)- δ - MnO_2 ”体系的电泳淌度-pH曲线(25°C)

■ δ - MnO_2 ; ▲ 2.00ppm 铜(II)- δ - MnO_2 ; ▼ 20.00ppm 甘氨酸-2.00ppm 铜(II)- δ - MnO_2 ; ● 20.00ppm 组氨酸-2.00ppm 铜(II)- δ - MnO_2 。

Fig. 2 The electrophoretic mobility-pH curve for "amino acid-Cu(II)- δ - MnO_2 " system(25°C)

■ δ - MnO_2 ; ▲ 2.00ppm Cu(II)- δ - MnO_2 ; ▼ 20.00 ppm glycine-2.00ppm Cu(II)- δ - MnO_2 ; ● 20.00ppm histidine-2.00ppm Cu(II)- δ - MnO_2 。

电泳淌度开始随盐度增大而变得更负,但当盐度为7‰时变化极小。故本文实验体系的1:4海水(盐度约6.5‰)基本可表示海水中氧化物电泳淌度的变化规律。

影响氧化物电泳淌度的因素很多,主要决定于能改变氧化物表面电荷分布的表面反应。电泳淌度(μ_0)是单位电场强度下的电泳速度。理想情况下

$$\mu_0 = \frac{300^2 \pi C m \eta}{E} \cdot \frac{\nu}{\epsilon} \quad (1)$$

这里 C 是只决定于温度的常数; $m = 4$ 或 6 ; η 为溶液粘度, E 为电场强度,以下讨论中皆假定 η 和 E 不变; ϵ 为切变平面处的介电常数; ν 为电泳速度,决定于质点表面的电荷密度,或决定于质点的表面电荷大小和质点的体积。质点正电荷密度越大,电泳淌度越正;反之,质点负电荷密度越大,电泳淌度越负。表1列出了与本文实验体系有关的表面反应。由于氧化物表面存在多种羟基,故可将氧化物作为多元酸,其酸-碱反应如方程(1)所示。显然,随 pH 增大,氧化物电泳淌度变得更负。铜(II)在氧化物表面即可发生表面络合反应(方程(3)),也可进行阳离子交换反应(方程(2)),两者实质相同,前者使氧化物

电泳淌度增大。虽然 $R-\text{OCuOH}$ 和 $R-\text{OH}$ 电荷大小相同,但实际上由于两者的电荷

分布不同,前者的正电荷密度小于后者,加之生成 $R-\text{OCuOH}$ 有可能使介电常数 ϵ 增

大,故铜(II)-氧化物之间的阳离子交换反应(方程(2))可使氧化物电泳淌度变得更负。氨基酸在固体上的表面反应主要为阳离子交换^[7], Percy 和 William^[44] 的实验也证明了这一点。组氨酸和甘氨酸-氧化物之间的阳离子交换反应(方程(5)和(6))使氧化物电泳淌度变得更负,即使在低 pH 下组氨酸-氧化物之间的阳离子交换反应(方程(4)),由于

表 1 “铜(II)-有机物-氧化物”体系的表面反应及对氧化物电泳淌度的影响

Tab. 1 The surface reaction for “Cu(II)-organic substance-oxide” system and its effects on electrophoretic mobility of oxide

表 面 反 应	对氧化物电泳淌度的影响
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{R}-\text{O} \left\langle \begin{array}{l} \oplus \\ \text{H} \end{array} \right. \rightleftharpoons \text{R}-\text{OH} \rightleftharpoons \text{R}-\text{O}^\ominus \end{array}$	变得更负(1)
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{OH} + \text{CuOH}^\oplus \\ \rightleftharpoons \text{R}-\text{OCuOH} + \text{H}^+ \end{array}$	变得更负(2)
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O}^\ominus + \text{CuOH}^\oplus \\ \rightleftharpoons \text{R}-\text{OCuOH} \end{array}$	增 大(3)
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{OH} + \text{H}_2^+\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^\ominus \\ \rightleftharpoons \text{R}-\text{ONH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^\ominus + \text{H}^+ \end{array}$	变得更负(4)
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{OH} + \text{H}_2^+\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^\ominus \\ \rightleftharpoons \text{R}-\text{ONH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^\ominus + \text{H}^+ \end{array}$	变得更负(5)
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{OH} + \text{H}_3^+\text{NCH}_2\text{COO}^\ominus \\ \rightleftharpoons \text{R}-\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^\ominus + \text{H}^+ \end{array}$	变得更负(6)
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{OH} + \text{H}_2^+\text{NCH}_2\text{CH}_2 \\ \rightleftharpoons \text{R}-\text{ONH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H}^+ \end{array}$	增 大(7)
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{OH} + \text{CH}_3\text{NH}_2^\oplus \\ \rightleftharpoons \text{R}-\text{ONH}_2\text{CH}_3 + \text{H}^+ \end{array}$	极 小(8)

$$\begin{array}{c} \text{H}_2^+ \\ \text{R}-\text{ONH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \right. \end{array}$$
 的体积比 $\text{R}-\text{OH}$ 大得多,加之介电常数 ϵ 可能增大,故表面

反应(4)使氧化物电泳淌度变得更负。Kumanomido 等^[11]发现天冬氨酸使 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 电泳淌度变得更负。Davis^[6] 的实验表明含羧基和氨基的 DOC 也使 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 电泳淌度变得更负。同样,胺与固体之间的表面反应主要也是阳离子交换^[12]。这样,组胺-氧化物之间的阳离子交换(方程(7))使氧化物电泳淌度增大。而甲胺-氧化物之间的阳离子交换(方程

(8)对氧化物电泳淌度几乎没有影响。Dillard 等^[7]结果表明乙二胺、联吡啶和二氮杂菲能使二氧化锰电泳淌度增大。令人惊奇的是, Dillard 等^[7]还发现甘氨酸和赖氨酸也能使二氧化锰电泳淌度增大。进一步分析可知, 组胺-氧化物之间阳离子交换反应增大电泳淌度的主要原因是在氧化物表面存在质子氮; 而甲胺-氧化物之间阳离子反应对电泳淌度没有影响的主要原因是在氧化物表面缺少质子氮。Mortland 等^[12]实验证明粘土表面的氨和乙二胺分子由于强极性分子的作用而质子化。Dillard 等^[7]实验结果表明二氧化锰表面的氨和乙二胺分子能质子化, 并且 Dillard 等^[7]还发现蒙脱土表面的联吡啶和二氮杂菲由于强极化水分子作用而质子化; 但二氧化锰表面的联吡啶和二氮杂菲却只有非质子氮。那么, 由于 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面组胺分子的极性比甲胺强得多, 故 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面组胺能质子化, 而甲胺则不能。

如上所述, 氧化物体系的表面反应(表 1) 改变了氧化物自身的表面电荷分布, 从而使氧化物电泳淌度发生了变化。很自然地可通过氧化物电泳淌度在各种条件下的变化, 了解各种体系的表面作用机理。由于氧化物表面酸-碱反应所致(方程(1)) 使针铁矿和 $\delta\text{-MnO}_2$ 的电泳淌度随 pH 增大而变得更负。 $\delta\text{-MnO}_2$ 为酸性表面, 在较低 pH 时表面交换

位置就以 $\text{R}-\text{O}^\ominus$ 为主, 则铜(II)- $\delta\text{-MnO}_2$ 之间进行表面络合反应(方程(3)), 这样铜(II)

使 $\delta\text{-MnO}_2$ 电泳淌度增大。而针铁矿为碱性表面, 在较低 pH (<5.5) 时, 表面交换位置以 $\text{R}-\text{OH}$ 为主, 铜(II)-针铁矿之间进行阳离子交换(方程(2)), 这样使针铁矿电泳淌度

变得更负; 而在较高 pH (>5.5) 时, 表面交换位置逐渐以 $\text{R}-\text{O}^\ominus$ 为主, 铜(II)-针铁矿之

间进行表面络合反应(方程(2)), 加之表面物种 $\text{R}-\text{OCuOH}$ 间的横向作用有助于减小表

面负电荷密度, 以及反应(3)可能增加反应(1)向右移动的倾向, 这样各种因素叠加的结果使针铁矿电泳淌度略微增大。组氨酸-针铁矿之间主要进行阳离子交换反应, 反应(5)随 pH 增大愈来愈比反应(4)重要, 这样组氨酸使针铁矿电泳淌度变得更负。如果在“ $\delta\text{-MnO}_2$ -2.00ppm 铜(II)-20.00ppm 组氨酸、20.00ppm 甘氨酸”两体系中, 组氨酸和甘氨酸- $\delta\text{-MnO}_2$ 之间也发生如反应(4)、(5)和(6)所示的阳离子交换, 那么加入组氨酸和甘氨酸都应使 $\delta\text{-MnO}_2$ 电泳淌度变得更负。但实验结果(图 2)表明, 20.00ppm 组氨酸使 $\delta\text{-MnO}_2$ 或铜(II)- $\delta\text{-MnO}_2$ 电泳淌度增大, 而 20.00ppm 甘氨酸对铜(II)- $\delta\text{-MnO}_2$ 电泳淌度没有影响。如何解释这一似乎反常的实验现象呢? “铜(II)-氨基酸- $\delta\text{-MnO}_2$ ”体系离子交换实验和氨基酸分析¹⁾, 以及“镉(II)、锌(II)-氨基酸- $\delta\text{-MnO}_2$ ”体系离子交换实验¹⁾都已证明氨基酸可在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面脱羧生成胺, 这样实际上是胺- $\delta\text{-MnO}_2$ 之间进行表面反应。显然, 组胺- $\delta\text{-MnO}_2$ 之间的阳离子交换(方程(7))使 $\delta\text{-MnO}_2$ 或铜(II)- $\delta\text{-MnO}_2$ 电泳淌度增大, 而甲胺- $\delta\text{-MnO}_2$ 之间阳离子交换(方程(8))对 $\delta\text{-MnO}_2$ 电泳淌度没有影响。这些结果都与“铜(II)-氨基酸- $\delta\text{-MnO}_2$ ”体系离子交换实验结果¹⁾相吻合。并进一步证明 $\delta\text{-MnO}_2$ 能

1) 王修林, 1985. 海水中有有机物对铜(II)、锌(II)和镉(II)-氧化物离子交换的影响。山东海洋学院硕士论文。

附表“氨基酸-铜(II)-氧化物”体系的微电泳

Appendix Micro-electrophoresis for "amino acid-Cu(II)-oxide" system

pH	电流 ($A \times 10^3$)	电导 ($\Omega^{-1} \times 10^3$)	电泳速度 ($\mu m \cdot s^{-1}$)	电泳淌度	pH	电流 ($A \times 10^3$)	电导 ($\Omega^{-1} \times 10^3$)	电泳淌度 ($\mu m \cdot s^{-1}$)	电泳淌度
$\delta\text{-MnO}_2$					针 铁 矿				
2.44	5.25	10.0	-3.25	-0.446	3.27	6.01	8.00	-1.10	-0.105
2.96	5.12	9.50	-3.57	-0.477	3.99	5.82	8.60	-1.84	-0.174
3.64	5.00	9.00	-4.59	-0.595	4.98	5.66	8.10	-1.65	-0.177
4.24	4.76	8.73	-4.88	-0.645	5.86	5.34	8.00	-3.69	-0.398
4.65	4.76	8.82	-5.18	-0.691	6.34	5.66	8.40	-4.95	-0.533
4.95	4.88	8.70	-6.06	-0.778	6.64	5.76	8.66	-5.00	-0.538
5.10	4.76	8.84	-5.59	-0.748	7.19	5.41	8.00	-5.97	-0.636
5.50	4.88	8.70	-7.69	-0.987	7.30	5.04	7.50	-5.89	-0.631
6.40	4.64	8.50	-8.69	-1.15	7.37	5.33	7.95	-6.87	-0.738
20.00ppm 甘氨酸-2.00ppm 铜(II)- $\delta\text{-MnO}_2$					20.00ppm 组氨酸-2.00ppm 铜(II)-针铁矿				
3.70	4.98	8.90	-3.36	-0.432	2.58	5.72	7.60	0.584	0.056
4.23	4.80	8.70	-3.52	-0.459	3.22	5.95	8.60	-2.55	-0.265
4.88	4.82	8.82	-5.63	-0.742	3.98	5.85	8.20	-3.39	-0.342
5.20	4.76	8.82	-6.36	-0.849	5.01	5.64	8.20	-3.75	-0.393
6.66	4.76	8.70	-7.75	-1.02	5.54	5.39	7.40	-4.05	-0.400
7.75	4.76	7.50	-10.2	-1.16	6.17	5.66	8.20	-3.83	-0.400
2.00ppm 铜(II)- $\delta\text{-MnO}_2$					2.00ppm 铜(II)-针铁矿				
2.93	5.37	8.90	-3.42	-0.428	6.68	5.79	7.60	-6.61	-0.600
3.46	5.00	8.84	-3.44	-0.438	7.17	5.44	7.30	-6.92	-0.667
4.10	4.95	8.80	-3.61	-0.462	7.33	5.40	7.20	-7.26	-0.697
4.47	4.92	8.75	-4.17	-0.534	7.40	5.38	7.70	-7.25	-0.747
5.45	4.76	8.83	-5.62	-0.803					
6.47	4.76	8.75	-7.89	-1.045					
20.00ppm 组氨酸-2.00ppm 铜(II)- $\delta\text{-MnO}_2$									
4.01	4.64	8.60	-2.34	-0.452					
4.65	4.76	8.60	-3.47	-0.452					
5.00	4.76	8.60	-3.98	-0.518					
5.56	4.76	8.60	-4.85	-0.631					
5.75	4.76	8.60	-5.36	-0.700					
6.08	4.88	8.82	-6.41	-0.834					

将氨基酸氧化为胺,而针铁矿则没有这种能力。

总之,氧化物表面物种决定了氧化物电泳淌度。对海水中任何实验体系,几乎在任何实验 pH 条件下,氧化物电泳淌度皆为负值,这与 Neihof 等^[13]观察到的结果一致。任何 pH 下 δ -MnO₂ 电泳淌度(图 2)皆比针铁矿(图 1)更负的实验结果进一步证明, δ -MnO₂

表面交换位置以 $\begin{array}{c} \equiv \\ | \\ \text{R}-\text{O}^{\ominus} \\ | \\ \equiv \end{array}$ 为主,而针铁矿在较低 pH(<5.5) 时以 $\begin{array}{c} \equiv \\ | \\ \text{R}-\text{OH} \\ | \\ \equiv \end{array}$ 为主,这样 δ -MnO₂ 表面酸性比针铁矿强。故铜(II)使 δ -MnO₂ 电泳淌度增大,而使针铁矿电泳淌度变得更负。由于 δ -MnO₂ 能将氨基酸氧化为胺,而针铁矿不能。所以,加入组氨酸使 δ -MnO₂ 电泳淌度增大,而使针铁矿电泳淌度变得更负。氧化物之氧化性的差异,是有机物对氧化物电泳淌度影响不同的本质所在。就其氧化性而言,Cr(OH)₃ 和 γ -Al₂O₃ 与针铁矿类同;而 Dillard 等^[7]所使用二氧化锰与 δ -MnO₂ 类同。故氨基酸和 DOC 分别使 Cr(OH)₃ 和 γ -Al₂O₃ 电泳淌度变得更负^[6,10];而氨基酸使二氧化锰电泳淌度增大^[7]。

参 考 文 献

- [1] 张正斌、刘莲生, 1984. 海洋化学中的直线自由能关系 II. 海水中元素的液-固分配. *海洋与湖沼* 15(2): 105—115.
- [2] 张正斌、刘莲生、郑士准等, 1984. 海水中铜(II)在 δ -MnO₂, γ -MnO₂ 和水锰矿液-固分配的一类新型等温线. *海洋学报* 6(3): 334—342.
- [3] 张正斌、刘莲生、郑士准等, 1985. 海水中锌在针铁矿、赤铁矿和无定形氧化铁上液-固分配的一种新的化学模型. *海洋与湖沼* 16(3): 207—221.
- [4] Balistrieti, L. P. G. Brewer and J. W. Murray, 1981. Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the ocean. *Deep-Sea Res.* 28A: 101—121.
- [5] Davis, J. A., 1984. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48: 679—691.
- [6] Davis, J. A., 1982. Adsorption of natural organic matter at the oxide/water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46: 2381—2393.
- [7] Dillard, J. G., A. B. Emerson and E. H. Koppelman et al., 1983. Adsorption of metal ion and metal complexes on clay minerals: A study of the nature of bonding by X-ray photoelectron spectroscopy. PB. 83-167882.
- [8] Hunter, K. A., 1980. Microelectrophoretic properties of natural surface-active organic matter in coastal seawater. *Limnol. Oceanogr.* 25: 807—822.
- [9] Hunter, K. A. and P. S. Liss, 1982. Organic matter and the surface charge of suspended particles in estuarine water. *Limnol. Oceanogr.* 27(2): 322—335.
- [10] Kresok, M., E. C. Moreno and R. T. Zahrdnik, et al., 1977. Adsorption of amino acid onto hydroxyapatite. *J. Collo. Inter. Sci.* 59(2): 283—292.
- [11] Kumanomido, H., R. C. Patel and E. Matijevic, 1978. Interaction of amino acid with hydrous metal oxides. *J. Collo. Inter. Sci.* 66(1): 183—191.
- [12] Martland, M. M., J. J. Fripiot, J. Chaussidon et al., 1963. Interaction between ammonia and the expanding lattices of montmorillonite and vermiculite. *J. Phy. Chem.* 67: 248—258.
- [13] Neihof, R. A. and G. I. Loeb, 1972. The surface charge of particulated matter in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 17(1): 7—16.
- [14] Percy, R. K. and A. B. William, 1977. Adsorption of amino acid derivatives by d- and l-quartz. *J. Amer. Chem. Soc.* 99(1): 44—50.
- [15] Posselt, H. S., F. J. Andersson and W. J. Weber, 1968. The cation exchange between amino and solid. *Environ. Sci. Tech.* 2: 1087—1093.
- [16] Riley, J. P. and G. Skirrow, 1974. *Chemical Oceanography*. Academic Press. London, pp. 673.
- [17] Zhang Zhengbin and Liu Liansheng, 1985. *Theory of interfacial stepwise ion/coordination particle exchange and its application*. China Ocean Press, pp. 356.

MICRO-ELECTROPHORESIS OF Cu(II)-OXIDE ION-EXCHANGE SYSTEM IN THE PRESENCE OF ORGANIC SUBSTANCE IN SEAWATER

Wang Xiulin, Zhang Zhengbin, Liu Liansheng and Zheng Shihuai

(Shandong College of Oceanology, Qingdao)

ABSTRACT

It is shown by experiments that the electrophoretic mobility of goethite and δ -MnO₂ is negative within the experimental range of pH, and become more negative with the increase of pH. 2.00 ppm Cu(II) ion causes the electrophoretic mobility of goethite to become more negative at pH <5.5 and to increase at pH >5.5. Within the all experimental range of pH, the electrophoretic mobility of goethite and Cu(II)-goethite is caused to be become more negative by 20.00 ppm histidine. The electrophoretic mobility of δ -MnO₂ increase with the addition of 2.00 ppm Cu(II) ion. The electrophoretic mobility of δ -MnO₂ and Cu(II)- δ -MnO₂ increase in the presence of 20.00 ppm histidine, but not in the presence of glycine. The surface species of oxide dominates the electrophoretic mobility of oxide system. Because the surface exchange site of δ -MnO₂ is $\begin{matrix} \equiv \\ \equiv \\ \equiv \end{matrix} \text{R-O}^-$, and that of goethite essentially $\begin{matrix} \equiv \\ \equiv \\ \equiv \end{matrix} \text{R-OH}$ at lower pH, so the Cu(II) ion causes the electrophoretic mobility of δ -MnO₂ to increase, and that of goethite to become more negative. The electrophoretic mobility of goethite and Cu(II)-goethite is caused to become more negative due to cation exchange between histidine and goethite. The electrophoretic mobility of δ -MnO₂ and Cu(II)- δ -MnO₂ increases because of the cation exchange between δ -MnO₂ and histamine resulted from histidine on the surface of δ -MnO₂. But methylamine, the decarboxylating product of glycine, doesn't affect the electrophoretic mobility of Cu(II)- δ -MnO₂. The electrophoretic experiments further prove that the δ -MnO₂ can oxidize amino acid to amine, but goethite cannot.