

孙雨婷, 秦文, 李福春, 等. 对碳酸盐矿物合成实验方法的改进研究: 以气体扩散法为例[J]. 中国岩溶, 2019, 38(2): 252-257.
DOI: 10. 11932/karst2018y14

对碳酸盐矿物合成实验方法的改进研究 ——以气体扩散法为例

孙雨婷, 秦文, 李福春, 张宠宏, 吕杰杰, 李学林

(南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

摘 要: 在利用气体扩散法制取碳酸钙的过程中, 样品的叠加摆放会导致不同层位的沉淀过程不同步进而增大实验误差。文章研究了样品在干燥器中摆放高度对实验结果的影响, 并改进了收集沉淀物的方法。结果显示, 随着摆放高度的增加, 溶液 pH 值、电导率和沉淀物重量均呈规律性下降。培养皿之间的相互遮挡也会在一定程度上影响碳酸钙的矿化进程。少量沉淀物残留于培养皿上和/或溶液中是造成沉淀物收集不完全(或重量数据不准确)的主要原因。文章的实验结果对于利用气体扩散法研究碳酸钙仿生合成具有一定的借鉴意义。

关键词: 气体扩散法; 碳酸盐矿物; 沉淀物重量; 改进; 方法

中图分类号: P57

文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2019)02-0252-06

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引 言

碳酸钙作为生物成因矿物中分布最为广泛的一种含钙类矿物^[1], 主要构成无脊椎动物的外骨骼^[2]。基于碳酸钙优异的生物学特性^[3], 它的生物矿化作用近年来引起了材料科学、生物学、矿物学和地质学等多学科的普遍关注^[4]。生物系统是一个极其复杂的“机器”, 其生理过程的复杂性和难观测性决定了难以从生物系统内直接获取有关碳酸钙形成机理方面的丰富信息。因此, 体外合成实验是研究生物矿化机制的重要手段。由于不同应用领域对碳酸钙微粒的晶型和粒度的需求有所不同, 所以对碳酸钙晶体的粒径、形貌以及晶型进行有效调控已成为近年来的研究热点之一^[5]。为了制备具有特殊形貌或特殊性能的碳酸钙材料, 材料科学领域的研究者也经常针对碳酸钙体系进行模拟实验^[6]。

最常采用的碳酸钙合成方法包括沉淀反应法和

气体扩散法。沉淀反应法是指水溶性的钙盐与水溶性碳酸(氢)盐在适宜的条件下直接混合生成碳酸钙沉淀的方法^[7]。该方法可通过改变反应物的浓度和添加有机质等手段来调节碳酸钙的晶体形貌和颗粒大小。沉淀反应法的特点是: (1) 反应速度快, 但这不利于观察和研究反应过程; (2) 反应体系中一般会引入其它离子, 因而反应结束后需要对样品进行洗涤^[7]。气体扩散法实验通常在干燥器中进行, 由 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ^[8] 或 NH_4HCO_3 ^[9] 分解提供 CO_2 或直接通入 CO_2 ^[10]。气体扩散法常常被作为研究碳酸钙系列矿物仿生合成的首选方法, 因为其具有操作简单和便于观察等优点。实际上, 在实验过程中经常能观察到各反应容器中的溶液状态有着肉眼可辨的差别。统计分析结果也表明, 平行样品之间的标准偏差比较大。针对此问题, 本文开展了一系列实验, 以期阐明在实验过程中一些操作上的细节对实验结果的影响并为今后相关的实验研究提供可资参考的操作方法。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41673083 和 41172308); 中国科学院黄土与第四纪地质国家重点实验室开放课题(SKLLQG1309)

第一作者简介: 孙雨婷(1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事土壤地球化学方面的研究。E-mail: 2016103020@njau.edu.cn。

通信作者: 李福春(1964-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤矿物-微生物相互作用和土壤地球化学方面的研究。E-mail: fchli@njau.edu.cn。

收稿日期: 2018-01-26

1 气体扩散法的基本原理和实验方法

气体扩散法的实验原理为:



为了减小过量的氨气溶于水 ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$) 使 pH 值迅速升高进而导致反应速率过快,通常在干燥器底部放置浓硫酸以吸收氨气 ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)。

实验用试剂主要有:无水 CaCl_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、浓 H_2SO_4 。上述三种试剂均为分析纯,纯度大于 99.0%。实验用水为去离子水。实验用器材主要包括干燥器、培养皿、烧杯和量筒等。

实验的基本流程如下:将配制好的氯化钙溶液 (Ca^{2+} 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值调至 7.0) 分装到直径为 60 mm 的培养皿中,每份 30 mL。然后将培养皿分层放入干燥器中,并在干燥器底部放置分别盛有 10 g 碳酸氨和 100 mL 浓硫酸的烧杯(如图 1 所示)。

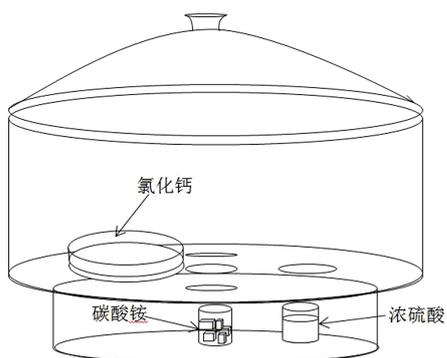


图 1 利用气体扩散法制备碳酸钙的装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a device for preparing calcium carbonate by gas diffusion method

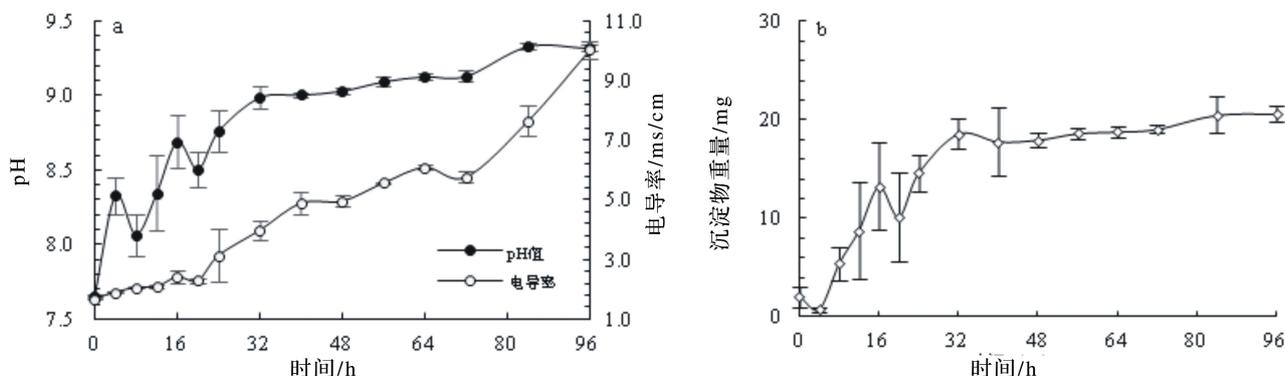


图 2 氯化钙+有机酸盐溶液的 pH 值、电导率 (a) 和沉淀物重量 (b) 的动态变化

Fig. 2 Dynamicl change of the pH value, electrical conductivity (a) and precipitate weight (b) in CaCl_2 solution added with organic acid salt

静置培养 12 h 后取出培养皿。使用精度为 $\pm 0.1\%$ FS 的 pHS-3C 型 pH 计测定溶液 pH 值。利用精度为 $\pm 1\%$ FS 的 DDB-303A 型电导率仪测定电导率。之后,将反应液和颗粒物(包括附着在培养皿壁上与底部的颗粒物)全部置入离心管中,在 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速条件下离心 5 min;倾掉上清液,将收集到的沉淀物涂在载玻片上风干;根据涂样品前后载玻片的重量(使用万分之一天平称量)差计算得到沉淀物重量的数据。

2 问题的发现

为了研究在添加有机物条件下碳酸盐矿物形态和种类的动态变化,需要在容器中同时放置多个培养皿。同时,考虑到不同干燥器之间在密封程度上可能存在一定的差异,因此,将一组实验用的所有培养皿(共计 60 个,包括平行和对照实验)以层层叠加的方式全部摆放在同一个干燥器中并同时开始实验。具体的摆放方式为:将培养皿分四层放置,每层 15 个。其中,45 个作为实验组(盛添加有机酸盐的 CaCl_2 溶液),另外 15 个作为对照组(仅盛 CaCl_2 溶液)。所有培养皿随机摆放(部分培养皿之间有重叠),定期取样(实验组设有 3 个平行实验,对照组不设平行实验)。实验结果表明,pH 值、电导率和沉淀物重量等主要指标的标准偏差均较大。后进行两次重复实验,标准偏差仍然较大(图 2)。于是,作者推测培养皿摆放的高度和上下样品间的相互遮挡可能影响了氨气和 CO_2 的扩散,进而导致碳酸盐沉淀过程受到影响。为了验证该推测,作者设计并完成了下列实验。

3 验证实验和结果

3.1 培养皿摆放高度对实验结果的影响

基于上述问题,作者进行了一组实验,以期验证培养皿摆放高度对实验结果的影响。具体方法为:将盛有氯化钙溶液的培养皿分四层进行叠加摆放,每层3个(作为平行实验)。以空培养皿作为支架来支撑

实验组的培养皿。培养皿从下往上依次标记为 L1, L2, L3 和 L4(下同)。测定结果表明,pH 值随着高度的增加呈现下降的趋势,电导率和沉淀物重量均未显示出明显的变化规律。尤为明显的是,无论是 pH 值、电导率还是沉淀物重量,三个平行样品之间的标准偏差均较大(图 3),最大值分别为 0.08、0.34 和 1.89。

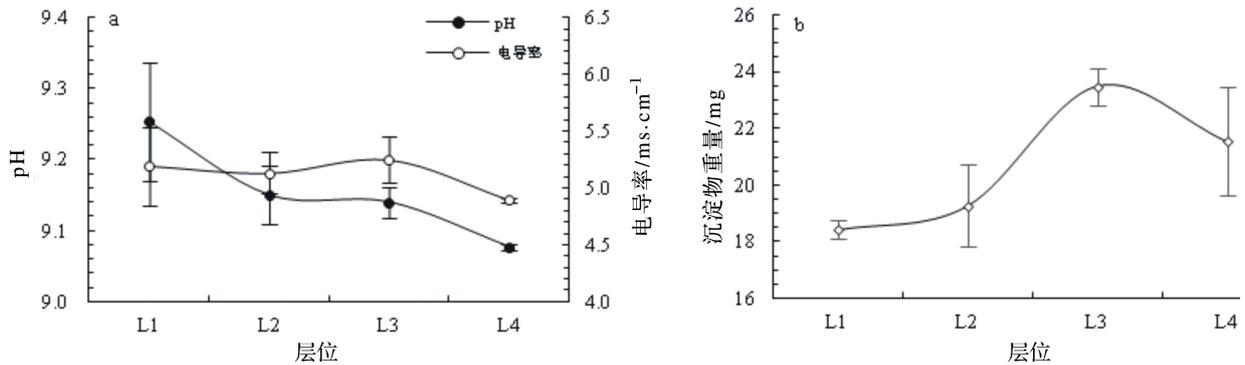


图 3 pH 值、电导率(a)和沉淀物重量(b)与样品摆放高度的关系

Fig. 3 Relationship of the pH value, electrical conductivity (a) and precipitate weight (b) with sample placement height

3.2 培养皿之间的相互遮挡对实验结果的影响

根据 3.1 结果推测,密集摆放的培养皿可能阻碍了氨气的扩散,导致各个培养皿中的溶液吸收氨气的量有明显差异,进而影响了碳酸盐的沉淀过程。为此,作者对培养皿的摆放方式进行了调整:将培养皿依次摆放在固定支架的四个不同层次上(层与层之间的间距相同,相互之间没有遮挡),其他条件与 3.1 相

同。测定结果显示,pH 值和电导率随着样品摆放高度的增加而呈下降趋势(图 4-a)。该结果在理论上可以得到解释。但是,沉淀物重量仍未显示出明显的变化规律(图 4-b)。三个平行样品之间的 pH 值、电导率和沉淀物重量的标准偏差最大值分别为 0.03、0.33 和 1.74。

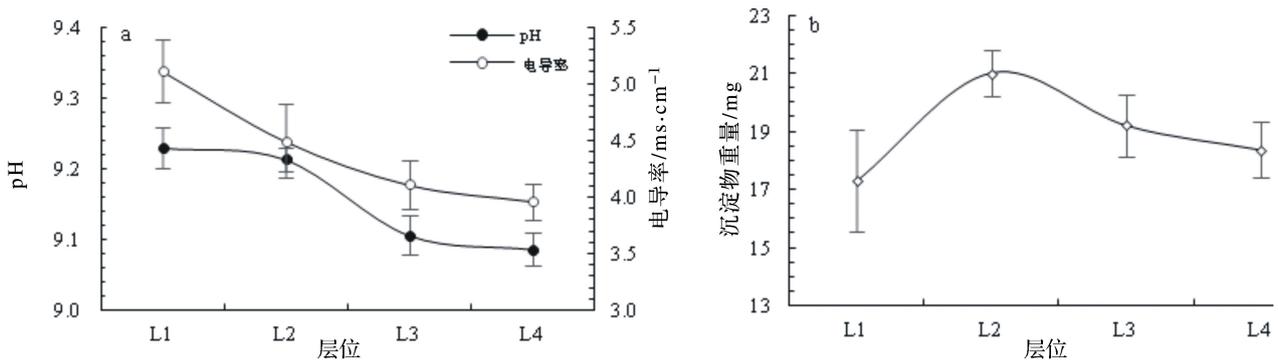


图 4 pH 值、电导率(a)和沉淀物重量(b)随高度增加的变化趋势

Fig. 4 Tendency of the pH value, electrical conductivity (a) and precipitate weight (b) with the increase of the sample placement height

3.3 收集方法对沉淀物重量的影响

从图 3b 和图 4b 可以看出,沉淀物重量随着样品摆放高度的增加并没有明显的变化规律,这样的结果

在理论上无法得到解释。作者在分析实验流程后推测,在收集沉淀物的过程中对某些细节的疏忽可能是导致沉淀物重量误差较大的主要原因。在前述的实

验中,沉淀物重量的获取方法是:离心—涂片—称重—利用差减法计算。其中,从培养皿底部和壁部刮取沉淀物过程中不可避免地会有一些的损失。于是,在 3.2 实验方法的基础上对沉淀物的收集方法进行改进。具体方法为:实验前称量培养皿重量,实验

结束并除干液相组分后再次称量培养皿重量,再用差减法计算沉淀物重量。pH 值和电导率的测定结果同 3.2 基本一致(最大标准偏差分别为 0.03 和 0.24),但沉淀物重量仍无明显的变化规律,平行样品间的标准偏差(最大达 3.49)仍然较大。

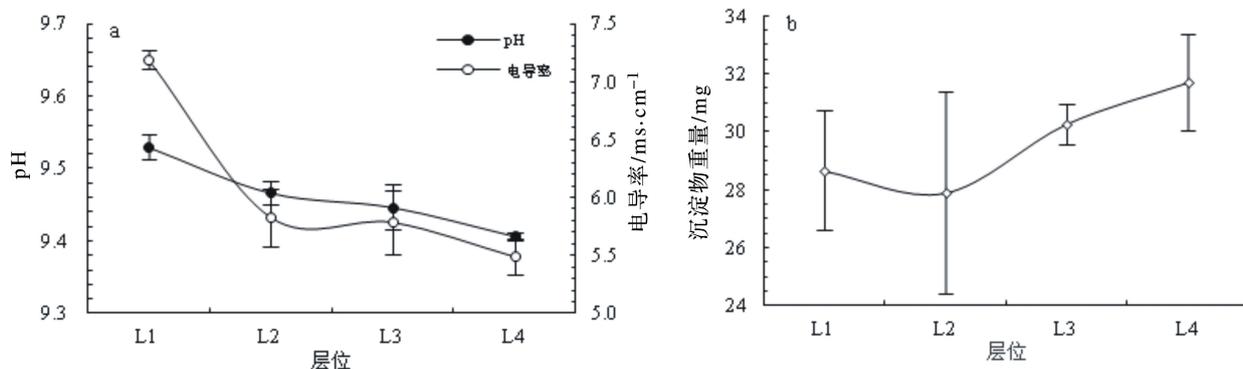


图 5 pH 值、电导率(a)和沉淀物重量(b)随高度增加的变化趋势

Fig. 5 Tendency of the pH value, electrical conductivity (a) and precipitate weight (b) with the increase the sample placement height

3.4 悬浮于溶液中的细颗粒对沉淀物重量的贡献

根据图 5 推测,在沉淀物收集过程中可能仍有部分损失。通过细心观察可以发现,离心处理后获得的溶液之中以及其表面仍存在少许细颗粒物质。为此,在 3.3 方法的基础上,用滤纸过滤—差减法确定了离心处理后残存于溶液中的沉淀物的量(W_L),将其与从培养皿中获得的沉淀物重量(W_S)之和作为沉淀物重量。经过这样的改进后,pH 值和电导率的测定结

果同 3.2 和 3.3 基本一致(最大标准偏差分别为 0.02 和 0.33),所获得的沉淀物重量随着样品高度的增加而呈有规律的下降。其中, W_L 占沉淀物总量的 20%~32%(图 6),可见其是不容忽视的一部分。此外,平行样品之间的沉淀物重量标准偏差与先前的实验相比也明显减小(最大值为 1.15)。因此,可以认为 3.4 所采用的实验方法和沉淀物收集(测定)方法能够比较真实地反映碳酸钙的矿化过程。

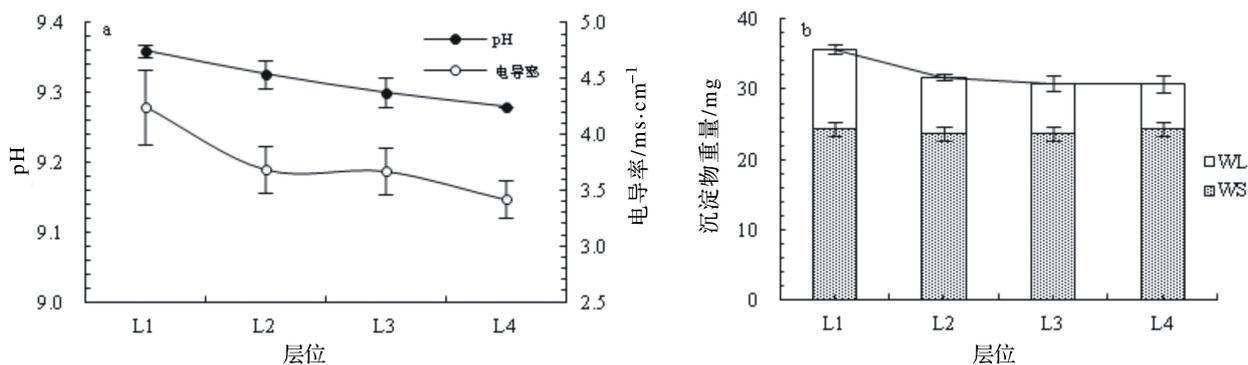


图 6 pH 值、电导率(a)和沉淀物重量(b)随高度增加的变化趋势

Fig. 6 Tendency of the pH value, electrical conductivity (a) and precipitate weight (b) with the increase of the sample placement height

4 讨论和结论

在利用气体扩散法进行实验的过程中,沉淀物的量随着样品摆放高度的增加而逐渐减少。这是因为:

碳酸铵分解产生的氨气溶解于 CaCl_2 溶液中生成氨水,氨水又部分地发生电离产生 NH_4^+ 和 OH^- ,这一过程导致 pH 值升高。在实验过程中,碳酸铵置于干燥器的最底部,其分解产生的氨气优先溶解于底层的

CaCl₂溶液(氨气极易溶于水,1体积的水中能溶解700体积的氨),因而底层的pH值升高相对最快。氨气在标准状态下的密度为0.771 0 kg·m⁻³,远低于空气的密度(1.292 8 kg·m⁻³),因而未溶解的氨气逐渐向上扩散。这导致pH值从下向上逐渐降低。与此同时,碳酸铵分解产生的CO₂主要聚集于容器的下部,因为CO₂密度(1.977 0 kg·m⁻³)明显大于空气。这样,CO₂溶解于水(先形成HCO₃⁻,之后HCO₃⁻电离产生CO₃²⁻)的量由下向上降低(CO₂略溶于水,在常温常压下,1体积的水中仅能溶解0.759

体积的CO₂)。下层溶液中NH₄⁺浓度高于上层,致使电导率也由下到上逐渐降低(碳酸钙结晶消耗的Ca²⁺对电导率的贡献远低于NH₄⁺。但这不是本文关注的主要问题,因而在此不做进一步的讨论)。在偏下的部位,高pH值和高CO₃²⁻浓度均有利于碳酸盐矿物的结晶,因而从下至上沉淀物的量也依次降低。值得一提的是,本实验所形成的碳酸盐矿物均为菱面体形方解石(如图7,以3.1实验结果为例),样品摆放高度似乎对矿物种类和形态无明显的影响。

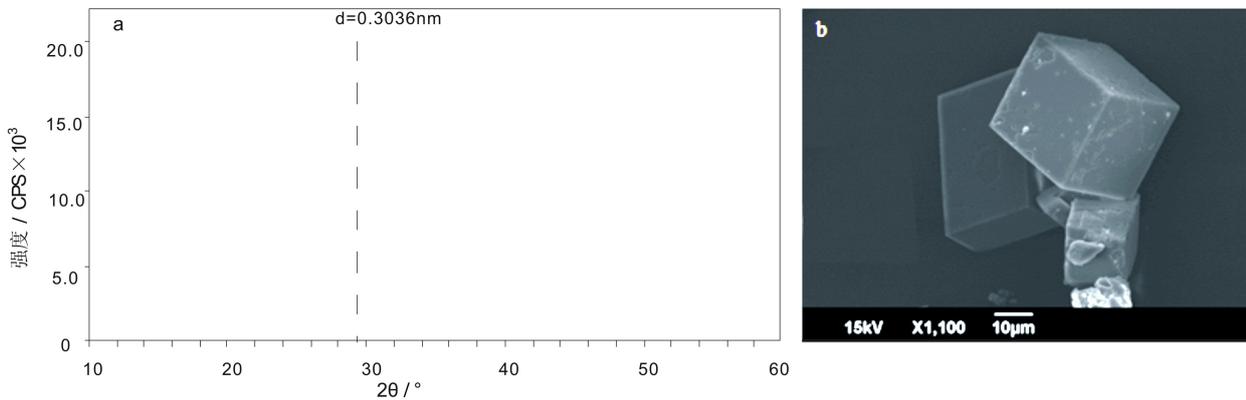


图7 利用气体扩散法合成碳酸钙的XRD图谱(a)和SEM照片(b)

Fig. 7 X-Ray Diffraction(XRD) pattern and Scanning Electron Microscope(SEM) image of calcium carbonate bionic synthesis by gas diffusion method

本实验采用气体扩散法进行了碳酸钙的合成实验,探讨了样品摆放高度对实验结果的影响,同时对沉淀物的收集和获取重量数据的方法进行了改进。实验结果表明:

(1)样品摆放高度对实验结果具有明显的影响。随着摆放高度的增加,溶液pH值、电导率和沉淀物重量均呈逐渐下降的趋势。

(2)当培养皿叠加摆放时,会在一定程度上阻碍气体与反应液的接触,进而影响碳酸钙的矿化进程。

(3)在沉淀物的收集和获取重量数据过程中,对一些细节的疏忽也会影响对矿化实验结果的评价。

因此,在利用气体扩散法进行模拟实验时,应将同一批样品摆放在同样的高度上,同时应注意收集残留于培养皿底部和壁上以及溶液中的矿物颗粒。

参考文献

[1] Kabalah-Amitai L, Mayzel B, Kauffmann Y, et al. Vaterite crystals contain two interspersed crystal structures [J]. Science, 2013, 340(6131): 454-457.

[2] Politi Y, Metzler R A, Abrecht M, et al. Transformation mechanism of amorphous calcium carbonate into calcite in the sea urchin larval spicule [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008, 105(45): 17362-17366.

[3] Bosio V E, Cacicedo M L, Calviganac B, et al. Synthesis and characterization of CaCO₃-biopolymer hybrid nonporous microparticles for controlled release of doxorubicin [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 158-169.

[4] 冯庆玲, 侯文涛. 碳酸钙生物矿化的体外研究进展 [J]. 清华大学学报(自然科学版), 2006, 46(12): 2019-2023.

[5] 任丽英, 张群, 李倩倩. 超细碳酸钙粉体的制备 [J]. 应用化工, 2014, 43(5): 850-852.

[6] 翟相林, 王成毓, 徐杨, 等. 仿生合成的功能性纳米碳酸钙在造纸中的应用 [J]. 东北林业大学学报, 2009, 37(8): 48-49, 52.

[7] Sedlak M, Antonietti M, Colfen H. Synthesis of a new class of double-hydrophilic block copolymers with calcium binding capacity as builders and for biomimetic structure control of minerals [J]. Macromolecular Chemistry Physics, 1998, 199(2): 247-254.

[8] Liu X, Zhang L, Wang Y, et al. Biomimetic crystallization of unusual Macro porous Calcium Carbonate Spherules in the Presence of Phosphatidylglycerol Vesicles [J]. Crystal Growth & Design, 2008, 8: 759-762.

- [9] Qiao L, Feng Q, Lu S. In vitro growth of nacre-like tablet forming; from amorphous calcium carbonate, nanostacks to hexagonal tablets [J]. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8(5), 1509-1514.
- [10] Zhang C, Zhang J, Feng X, et al. Influence of surfactants on the morphologies of CaCO_3 by carbonation route with compressed CO_2 [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 324(1-3):167-170.

Study on the improvement of experimental methods for carbonate mineral bionic synthesis: A case of gas diffusion method

SUN Yuting, QIN Wen, LI Fuchun, ZHANG Chonghong, LYU Jiejie, LI Xuelin

(College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing, Jiangsu 210095, China)

Abstract In preparing calcium carbonate solution samples by gas diffusion method, the stacking of samples will lead to asynchronous precipitation of dissolved constituents at different layers that in turn cause the increase of experimental error. In this paper, the effect of sample placement height on experimental results was studied, and the method of collecting sediment was optimized. The results showed that the pH, the electrical conductivity and the precipitate weight decreased with the increase of the placement height of the solution. When the Petri dishes are placed in super position, it will affect the mineralization process of the calcium carbonate to a certain extent. In the sediment collection process, the small amount of sediments residue on Petri dishes and/or solution is the main cause of incompleteness of sediment collection (or inaccuracy of weight data). The experimental results of this paper have some reference for bionic synthesis of calcium carbonate using gas diffusion method.

Key words gas diffusion method, carbonate mineral, precipitate weight, improvement, collection method

(编辑 张玲)