

离子交换法测定稀土元素与巩县 风化煤黄腐酸的络合物的稳定常数*

高焕新 栾新福 辛文达 陶祖贻

(兰州大学现代物理系, 730000)

陆长青

(中科院南京土壤研究所, 210008)

用放射性示踪原子和 Schubert 的离子交换平衡法, 测定了一种国内广泛研究和应用的河南巩县风化煤黄腐酸与 4 种稀土元素的络合物的稳定常数。用放射性示踪原子 ^{160}Tb 和改进的 Ardakani-Stevenson 的离子交换平衡法, 测定了该黄腐酸与 Tb 的络合物稳定常数。

关键词 黄腐酸 稀土元素 络合物 稳定常数 离子交换

腐殖酸与放射性核素的络合物的稳定性研究是核素迁移化学的重要内容之一^[1]。河南巩县风化煤黄腐酸是我国研究较多、应用较广的一种腐殖酸。陆长青^[2]等曾用离子交换法测定过它与镉、锌的络合物的稳定常数。目前, 测定络合物稳定常数的离子交换法可分为 Schubert 法^[3]和 Ardakani-Stevenson^[4]法两种。本文的目的是用放射性示踪原子和 Schubert 法测定 4 种稀土元素与该黄腐酸的络合物稳定常数; 用 ^{160}Tb 与 Ardakani-Stevenson 法测 Tb 与该黄腐酸的络合物的稳定常数。

1 原理

Schubert 法是测定黄腐酸不存在及存在条件下, 示踪原子在钠式阳离子交换树脂与水溶液之间的分配比 λ_0 和 λ , 通过 $\lg(\lambda_0/\lambda - 1)$ 对 $\lg c_L^*$ 作图, 从直线的截距和斜率求得单核络合物 REL_i 的稳定常数的对数 $\lg \beta$ 和 i , 其中 c_L^* 表示处于解离状态的配位位置的浓度, RE 代表稀土元素, i 代表配位位置数。改进的 Ardakani-Stevenson 法是测定在 $c_L^* = 0$ 及若干种不同 c_L^* 条件下, 阳离子交换树脂上稀土元素的摩尔数 n_{RE} 与溶液中稀土元素的分析浓度 c_s , c_s 是游离稀土元素与络合物浓度之和。先以 n_{RE} 对 c_s 作图, 然后在图上作平行于横坐标的间距适当的若干条直线。某一直线与不同 c_L^* 下的 $n_{\text{RE}}-c_s$ 曲线的交点离 $c_L^* = 0$ 时交点的距离, 等于溶液中络

* 中科院南京土壤研究所土壤物质循环开放研究实验室和核工业总公司资助项目

收稿日期: 1992-06-17 收到修改稿日期: 1992-11-02

合物中稀土的浓度 c_{RE} 。该直线与 $c_L^* = 0$ 时 $n_{RE}-c_S$ 曲线的交点离纵坐标的距离,等于游离稀土离子浓度 c_{RE}^* 。因此,在 n_{RE} 不变时, c_{RE}^* 也不变。

在生成络合物 RE_jL_i 的情况下:

$$c_{RE} = j c_{RE_jL_i} \quad (1)$$

根据络合物稳定常数 β 的定义可得:

$$c_{RE} = j \beta (c_{RE}^*)^j \cdot (c_L^*)^i \quad (2)$$

$$\lg c_{RE} = \lg j + \lg \beta + j \lg c_{RE}^* + i \lg c_L^* \quad (3)$$

由式(3)可见,在 c_{RE}^* 固定条件下,以 $\lg c_{RE}$ 对 $\lg c_L^*$ 作图,便可从直线斜率求 i ,在 c_L^* 固定条件下,以 $\lg c_{RE}$ 对 $\lg c_{RE}^*$ 作图,便可从直线斜率求 j 。在已知 i, j, c_{RE}^*, c_{RE} 及 c_L^* 后可从式(3)求得 $\lg \beta$ 。

2 实验部分

2.1 示踪原子和黄腐酸

$^{152,154}\text{Eu}$ 、 ^{153}Gd 、 ^{160}Tb 、 ^{169}Yb 均以氧化物形式,由中国原子能科学研究院供给。氧化物经酸溶解后,蒸发除酸,溶于去离子水中,然后加碱调节到所要求的 pH 值,所得溶液浓度介于 10^{-6} — 10^{-7}mol/l 之间。

河南巩县风化煤黄腐酸由河南化学所供给,其分子量、化学元素组成及某些化学性质早有报道^[2]。将所供样品用离子交换法提纯,分别得到灰分为 1.3% 及 0.43% 的两种纯品,前者用于 Schubert 法,后者用于 Ardakani-Stevenson 法。用去离子水配成浓度为 5g/l 的溶液,存放在冰箱中备用。

2.2 电位滴定及离子交换平衡实验

取所配溶液 20.0ml,加入 5ml 浓度为 1mol/l 的 KNO_3 溶液,稀释至 50.0ml。在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温箱中,取一定体积的上述溶液,用一定体积的浓度为 0.2024mol/l 的 NaOH 溶液滴定,并搅拌 3—5min^[5],然后用 231 型玻璃电极、232 型饱和甘汞电极及 pHS-3 型酸度计测定 pH 值。根据一阶导数曲线,求出终点,算出以可滴定 H^+ 的 mol/l 表示的配位位置浓度。

所用离子交换树脂系上海树脂厂产的 001×7 强酸性树脂,经常规方法酸碱处理后,转成 Na^+ 式。在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温箱内,将树脂存放在盛有饱和 NaCl 溶液的干燥器中,达到恒重后备用。在玻璃试管中,称入 1.00g 恒重树脂,加入黄腐酸溶液,使溶液总体积为 25.0ml,以及所要求的 pH 值和 KNO_3 维持的离子强度。经长期振摇,达到平衡后,再测上层清液的 pH 值和放射性比活度。根据平衡前后,溶液的放射性比活度的差,求出树脂相上示踪原子的量。

3 结果和讨论

3.1 Schubert 法测定 4 种稀土元素的 $\lg \beta$ 值

在 $\text{pH}=6.9$, 离子强度为 0.1mol/kg 条件下,4 种稀土元素的 $\lg(\lambda_0/\lambda - 1)$ 对 $\lg c_L^*$ 作图示于图 1。图中每一实验点均为 3 次测定的平均值。由图所得的 $\lg \beta, i$ 和回归系数 r 列入表 1。 i 值表明稀土元素主要生成 1:1 及 1:2 络合物。

表1 4种元素的 $\lg\beta$ 和 i 值

	Gd	Yb	Tb	Eu
$\lg\beta$	13.49 ± 0.21	11.28 ± 0.15	9.38 ± 0.08	8.13 ± 0.06
i	2.3 ± 0.1	2.0 ± 0.1	1.7 ± 0.1	1.4 ± 0.1
r	0.984	0.989	0.996	0.996

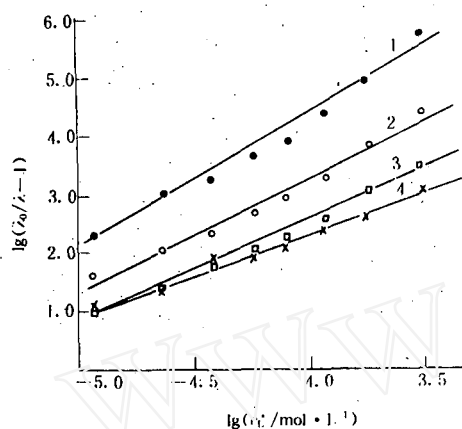


图1 4种元素的 $\lg(\lambda_0/\lambda - 1) - \lg c_L^0$ 关系图
1——Gd; 2——Yb; 3——Tb; 4——Eu。

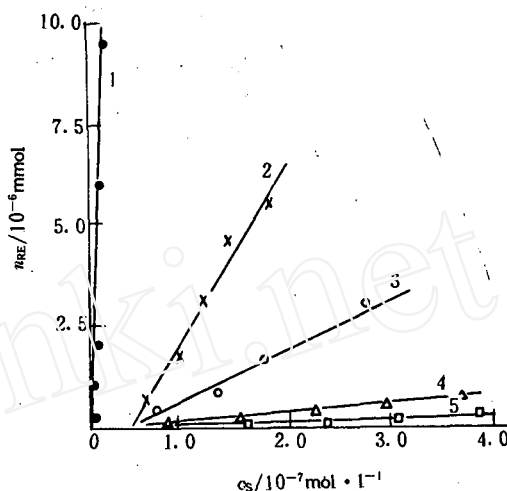


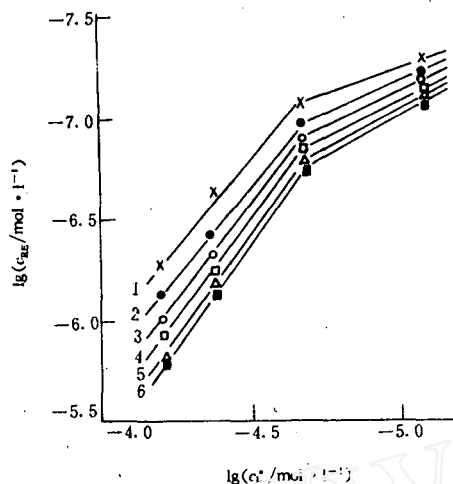
图2 $n_{RE} - c_S$ 关系图
 c_L^0 : 1——0; 2—— $8.3 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$; 3—— $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$;
4—— $4.2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$; 5—— $6.2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 。

3.2 Ardakani-Stevenson 法测定 Tb 的 $\lg\beta$ 值

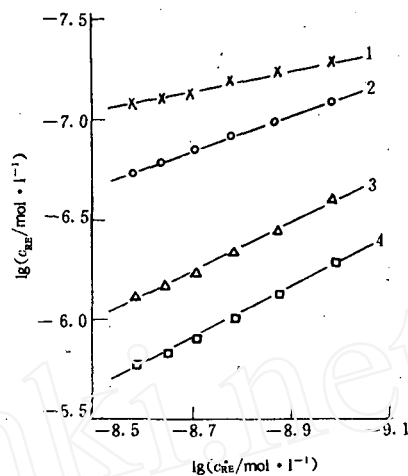
在 $\text{pH} = 4.7 \pm 0.1$ 及离子强度等于 0.1 mol/kg 的条件下,在该黄腐酸不存在,即 $c_L^0 = 0$ 和 c_L^0 分别为 8.3×10^{-6} 、 2.1×10^{-5} 、 4.2×10^{-5} 、 $6.2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 时所得的 n_{RE} 和 c_S 示于图2。然后分别选 n_{RE} 等于 0.50×10^{-6} 、 0.75×10^{-6} 、 1.00×10^{-6} 、 1.25×10^{-6} 、 1.50×10^{-6} 及 $1.75 \times 10^{-6} \text{ mmol}$ 时,求在不同 c_L^0 下的 c_{RE} 。根据所得 c_{RE} ,分别作 n_{RE} 或 c_{RE}^0 不变时的 $\lg c_{RE} - \lg c_L^0$ 关系图(图3),和 c_L^0 不变时的 $\lg c_{RE} - \lg c_{RE}^0$ 关系图(图4)。由图3可见,在每一固定的 n_{RE} 或 c_{RE}^0 下, $\lg c_{RE} - \lg c_L^0$ 均分成两段直线,为折线,前一段斜率较大,后一段斜率较小;在不同 n_{RE} 或 c_{RE}^0 下,斜率均略有不同。因此, $c_L^0 = 8.3 \times 10^{-6}$ 、 4.2×10^{-5} 、 $6.2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 时的 i 值只能是求平均值,而 $c_L^0 = 2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 时的 i 则是取两段直线斜率的平均值,因为 $c_L^0 = 2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 正处于折线的拐点。图4得到了不同 c_L^0 下的4条斜率不同的直线。由图3、图4算出的 i 和 j 值列入表2。由表2可见,尽管 i 和 j 值随 c_L^0 而变,但 i/j 值均近似等于2。由此可知,体系中只生成1:2类型络合物, i 和 j 分别等于2和1。

表2 不同 c_L^0 下的 i 和 j 值

$c_L^0 / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	8.3×10^{-6}	2.1×10^{-5}	4.2×10^{-5}	6.2×10^{-5}
j	0.45	0.77	1.13	1.20
i	0.80	1.40	2.01	2.01
i/j	1.8	1.8	1.8	1.7

图3 $\lg c_{RE}-\lg c_L^0$ 关系图

n_{RE} : 1 $0.50 \times 10^{-6} \text{ mmol}$; 2 $0.75 \times 10^{-6} \text{ mmol}$;
3 $1.00 \times 10^{-6} \text{ mmol}$; 4 $1.25 \times 10^{-6} \text{ mmol}$;
5 $1.50 \times 10^{-6} \text{ mmol}$; 6 $1.75 \times 10^{-6} \text{ mmol}$.

图4 $\lg c_{RE}-\lg c_{RE}^0$ 关系图

c_L^0 : 1 $8.3 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$; 2 $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$;
3 $4.2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$; 4 $6.2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$.

在求得 i 和 j 后,就可将 $\lg c_{RE}$ 、 $\lg c_{RE}^0$ 及 $\lg c_L^0$ 代入(3)式,得到 $\lg \beta$,列入表3。由表3可见,在同一 c_L^0 条件下,在 $c_{RE}^0 = 1.0 \times 10^{-9} - 2.6 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$ 范围内,所得 $\lg \beta$ 非常接近,所求样品标准偏差较小;随 c_L^0 的增加, $\lg \beta$ 有下降趋势,但随 c_L^0 逐渐增大, $\lg \beta$ 下降不明显。

表3 不同 c_{RE}^0 和 c_L^0 下的 $\lg \beta$ 值

$\lg(c_{RE}/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$	$\lg(c_L^0/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$			
	-5.08	-4.68	-4.38	-4.21
-8.99	11.93	11.30	11.17	11.15
-8.88	11.83	11.28	11.21	11.19
-8.79	11.78	11.25	11.23	11.21
-8.71	11.74	11.23	11.23	11.23
-8.65	11.71	11.23	11.24	11.23
-8.59	11.68	11.21	11.24	11.23
平均值	11.77±0.08	11.25±0.03	11.22±0.03	11.20±0.03

参 考 文 献

- 1 陶祖貽, 陆长青. 核素迁移与腐殖酸. 核化学与放射化学, 1992, 14(2): 120.
- 2 (a) 陆长青, 朱熾婉. 腐殖酸-镉络合物稳定常数. 环境化学, 1982, 1(5): 365.
(b) 朱熾婉, 陆长青. 腐殖酸-锌络合物稳定常数. 土壤学报, 1982, 19(1): 55.
(c) 陆长青, 朱熾婉. 腐殖酸的数均分子量测定. 土壤学报, 1982, 19(2): 194.
- 3 Schubert J. The Use of Ion Exchange for Determination of Physical-Chemical Properties of Substances Particularly Radiotracers in Solution. J Phys Coll Chem, 1948, 52(2): 340-350.
- 4 Ardakani M S, Stevenson F J. A Modified Ion-Exchange Technique for the Determination of Stability Constants of Metal-Soil Organic Matter Complexes. Soil Sci Soc Am Proc, 1972, 36(6): 884-890.
- 5 Borggard O K. Titrimetric Determination of Acidity and pK Values of Humic Acid. Acta Chem Scand, 1974, A28 (1): 121.

USE OF THE ION EXCHANGE METHOD FOR THE DETERMINATION OF STABILITY CONSTANTS OF RARE EARTH WITH FULVIC ACID

GAO HUAXIN LUAN XINFU XIN WENDA TAO ZUYI

(Department of Modern Physics, Lanzhou University, 730000)

LU CHANGQING

(Institute of Soil Science, Academia Sinica. Nanjing, 210008)

ABSTRACT

The stability constants of complexes of Eu, Gd, Tb, Yb with fulvic acid from weathered coal are determined using Schubert's ion exchange method and radioactive tracers. The range of stability constants is $10^8 - 10^{14}$, and the 1:1 and 1:2 binding sites complexes are the predominant species.

Calculation methods based on Ardakani-Stevenson's ion exchange equilibrium method are developed for determining stability constants of metal with humic and fulvic acids. The methods are verified using Tb(III)-fulvic acid from weathered coal. The stability constants range from $10^{11.93} - 10^{11.15}$ at pH 4.7 and ionic strength 0.1 mol/kg.

Key words Fulvic acid Rare earth Complex Stability constant Ion exchange