

文章编号:0253-9950(2000)02-0099-07

# 风化煤富啡酸、红壤富啡酸及胡敏酸 与 $\text{Eu}(\quad)$ 配合物的稳定常数测定

李世红<sup>1</sup>, 张天梅<sup>1</sup>, 董文明<sup>2</sup>, 杜金洲<sup>2</sup>, 高海东<sup>2</sup>, 陶祖贻<sup>2</sup>

(1. 中国科学院 近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2. 兰州大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 73000)

**摘要:**以  $^{152}, ^{154}\text{Eu}$  作示踪剂, 用改进的斯蒂文森 (Stevenson) 阳离子交换平衡法, 测定了河南巩县风化煤富啡酸、广东大亚湾红壤富啡酸和胡敏酸与  $\text{Eu}(\quad)$  生成的配合物稳定常数。实验结果表明, 在离子强度为 0.01 mol/kg, pH 值为 5 时, 在实验所用的腐殖质浓度和  $\text{Eu}(\quad)$  浓度范围内, 主要生成了配位比为 1:1 的配合物。相应配合物稳定常数的对数值  $\lg K_{11}$  的平均值分别为:  $4.76 \pm 0.12$ ,  $3.78 \pm 0.11$  和  $4.48 \pm 0.17$ 。

**关键词:** 富啡酸; 胡敏酸;  $\text{Eu}(\quad)$ ; 配合物; 阳离子交换

**中图分类号:** O615.4 **文献标识码:** A

腐殖质(包括富啡酸 FA 和胡敏酸 HA)是一大类分子量不同、组成结构相似的天然有机高分子聚电解质混合物,是自然界中动植物残体经过微生物分解和一系列复杂的化学过程而形成的从暗棕色到黑褐色的物质。腐殖质在自然界中分布很广,并且其分子具有多种功能基,如羧基、酚羟基、甲氧基等,与金属离子有较强的配位能力,对放射性元素在地质介质中的迁移具有重大影响。因此,腐殖质与金属离子相互作用的研究受到国内外的广泛重视<sup>[1~6]</sup>。本文以放射性核素  $^{152}, ^{154}\text{Eu}$  作示踪剂,用改进的斯蒂文森 (Stevenson) 阳离子交换平衡法,测定  $\text{Eu}(\quad)$  与河南巩县风化煤富啡酸(gxFA)、大亚湾红壤富啡酸(dywFA)和大亚湾红壤胡敏酸(dywHA)生成的配合物的稳定常数。

## 1 实验原理

应用改进的 Stevenson 阳离子交换平衡法。假设体系中,三价自由金属离子 M 与腐植质配体 L 生成  $\text{M}_j\text{L}_i$  型配合物,反应式为:  $j\text{M} + i\text{L} = \text{M}_j\text{L}_i$ 。则配合物  $\text{M}_j\text{L}_i$  的稳定常数为:

收稿日期:1999-10-25; 修订日期:1999-11-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29671016);核工业科学基金资助项目(H7196PY103)

作者简介:李世红(1973-),男,陕西临潼人,硕士研究生,核化学专业

$$j_i = c(M_j L_i) / [c^i(M)_f c^i(L)] \quad (1)$$

式中,  $c(M)_f$  表示溶液中自由金属离子浓度,  $c(L)$  表示溶液中配位体腐殖质解离了的结合位的浓度,  $c(M_j L_i)$  表示  $M_j L_i$  的浓度。当不存在和存在配位体时,  $M$  在树脂相和溶液相之间的分配比分别为:

$$D_0 = Q(M) / c(M)_f \quad (2)$$

$$D = Q(M) / [c(M)_f + j c(M_j L_i)] \quad (3)$$

式中,  $Q(M)$  表示树脂相对金属离子的吸附容量。假定不管配位体浓度如何, 若  $Q(M)$  相等,  $c(M)_f$  也相等。则由式(1)和式(2)、(3)可得到:

$$(D_0/D - 1)/j = j_i c^{i-1}(M)_f c^i(L) \quad (4)$$

令溶液中被配合了的金属离子浓度  $c(M)_b = j c(M_j L_i)$ , 则由(1)式可得:

$$\lg c(M)_b = \lg j + \lg j_i + i \lg c(L) + j \lg c(M)_f \quad (5)$$

实验时, 使体系中配位体的初始浓度远大于金属离子的初始浓度, 这样, 配位体的浓度可认为在平衡前后保持不变。利用放射性示踪法测量离子交换平衡体系中溶液相中  $M$  的总浓度为  $c(M)$ 。以  $L$  不存在以及以一定浓度存在时的  $Q(M)$  对  $c(M)$  作图, 得到同一坐标系中的一系列吸附等温线。在图上作平行于  $x$  轴的间距适当的多条直线。每条直线与各吸附等温线的交点处,  $Q(M)$ 、 $c(M)_f$  相等。按等式  $c(M)_b = c(M) - c(M)_f$ , 求出这些交点处的  $c(M)_b$ 。固定  $c(M)_f$ , 根据式(5), 以  $\lg c(M)_b$  对  $\lg c(L)$  作图, 应得一直线, 其斜率为  $i$ ; 固定  $c(L)$ ,  $\lg c(M)_b$  对  $\lg c(M)_f$  作图, 也应得一直线, 其斜率为  $j$ 。再由  $i$ 、 $j$  以及  $c(M)_b$ 、 $c(M)_f$ 、 $c(L)$ , 根据式(1)或式(5)计算得到  $j_i$ 。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

2.2.1 试剂 <sup>152,154</sup>Eu: 以氧化物状态存在, 购自中国原子能科学研究院, 用浓硝酸溶解, 加热蒸发除  $HNO_3$  后, 用去离子水溶解而成; 河南巩县风化煤富啡酸(记作  $gxFA$ ): 提取方法及表征研究见文献[7]; 广东大亚湾红壤富啡酸(记作  $dywFA$ )及红壤胡敏酸(记作  $dywHA$ ), 中国科学院南京土壤研究所提供, 按国际腐殖质协会建议的方法提取, 详细的表征见文献[8~10]; 001  $\times 7$  强酸型阳离子交换树脂, 上海树脂厂产品, 粒径为 0.63~0.80 mm;  $Eu(NO_3)_3$  及其它试剂均为分析纯。

2.1.2 仪器 HY-4 型调速多用振荡器, 深圳国华公司产品; PHS-3C 型酸度计, 上海第二分析仪器厂产品; 阱型  $NaI(Cs)$  闪烁探测器, 北京核仪器厂产品; 恒温空气浴箱, 自制。

### 2.2 实验方法

2.2.1 001  $\times 7$  强酸型阳离子交换树脂的预处理 经常规方法酸碱处理后, 转化为  $Na^+$  式, 将树脂存放在盛有饱和  $NaCl$  的干燥器中, 25  $^{\circ}C$  恒温下恒重后备用。

2.2.2  $Eu(NO_3)_3$  溶液的配制 配制浓度约为 0.1 mol/L 的  $Eu(NO_3)_3$  溶液, 在六次甲基四胺缓冲液存在下, 以偶氮胂作指示剂, 用 EDTA 滴定得到其准确浓度。然后加入 <sup>152,154</sup>Eu 示踪剂, 并用事先用稀  $HNO_3$  调节 pH 值等于 5 的去离子水稀释至所需浓度。

2.2.3 腐殖质溶液的配制 准确称量计算量的富啡酸粉末, 用去离子水溶解、稀释后, 转移至容量瓶中定容。准确称量胡敏酸粉末, 溶于 0.1 mol/L  $NaOH$  溶液中, 静置 24 h 后, 加入事先

用 1 mol/L HCl 处理过的 001 ×7 强酸性阳离子交换树脂,调节溶液 pH 值约为 5.0,然后用玻璃砂漏斗过滤,滤液转移至容量瓶后定容,用电位滴定法标定其结合位浓度。

**2.2.4 静态平衡实验** 在一系列聚乙烯试管中,加入 50 mg 上述处理过的 001 ×7 树脂、不同体积的含<sup>152,154</sup>Eu 示踪离子的 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 储备液、1.0 mL 用于维持离子强度为 0.01 mol/kg 的 NaNO<sub>3</sub> 溶液,不加入或加入不同体积的腐殖质溶液,最后加入预先调节好的 pH = 5 的去离子水,使水相体积为 10.00 mL,用橡皮塞封口,置于振荡器上,在 (25 ± 1) °C 恒温箱中振荡 2 d 取出,移取上层清液进行活度测量。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 gxFA 对 Eu( ) 在 001 ×7 树脂上吸附行为的影响

不存在及存在不同浓度 gxFA 时,在 pH = 5.0 ± 0.2 及离子强度为 0.01 mol/kg 条件下, Eu( ) 在树脂上的吸附等温线示于图 1。由图 1 可见,随着 gxFA 浓度增大,吸附等温线依次右移。

#### 3.2 Eu( ) 与 gxFA 的配合物稳定常数

分别在图 1 的  $Q(M) = 37.5, 75, 112, 150$  nmol/g 处,作平行于横轴的直线,直线与各吸附等温线相交,依据上述原理,作  $c(M)_f$  不变时的  $\lg c(M)_b \sim \lg c(L)$  关系曲线,  $c(L)$  不变时的  $\lg c(M)_b \sim \lg c(M)_f$  关系曲线,并分别示于图 2、3。对图 2、3 中的曲线分别做线性拟合,斜率应分别为  $i$  值及  $j$  值。由于由斜率得到的  $i$  值及  $j$  值偏离整数较大,故由它们的平均值的比值确定配合物的配位比。 $\bar{i}$  (表示  $i$  的平均值) 与  $\bar{j}$  (表示  $j$  的平均值) 之比等于 0.94。即可以认为,在 pH = 5.0 ± 0.2、 $I = 0.01$  mol/kg 时,在本实验所用的 Eu( ) 及巩县风化煤富啡酸浓度范围内,主要生成了 M<sub>1</sub>FA<sub>1</sub> 型配合物,由每个实验点求得配合物的稳定常数  $K_{11}$  列入表 1。由表 1 可见,稳定常数的对数平均值  $\lg K_{11} = 4.76 \pm 0.12$ 。

#### 3.3 Eu( ) 与 dywFA 的配合物稳定常数

同理,按改进的 Stevenson 法对不存在及存在不同浓度 dywFA 时, Eu( ) 在树脂上的吸附等温线进行处理。由相应的  $\bar{i}$  及  $\bar{j}$  值之比(等于 1.37),可以认为在 pH = 5.3 ± 0.2、 $I = 0.01$  mol/kg 时,在本实验所用的 Eu( ) 及富啡酸浓度范围内,主要生成了 M<sub>1</sub>FA<sub>1</sub> 型配合物。实验结果列入表 2,从表 2 可看出,  $\lg K_{11} = 3.78 \pm 0.11$ 。

#### 3.4 Eu( ) 与 dywHA 的配合物稳定常数

对不同 dywHA 浓度条件下, Eu( ) 在树脂上的吸附等温线进行处理。结果可以认为,在 pH = 5.0 ± 0.2、离子强度为 0.01 mol/kg 及本实验所用的 Eu( ) 及胡敏酸浓度范围内,生成

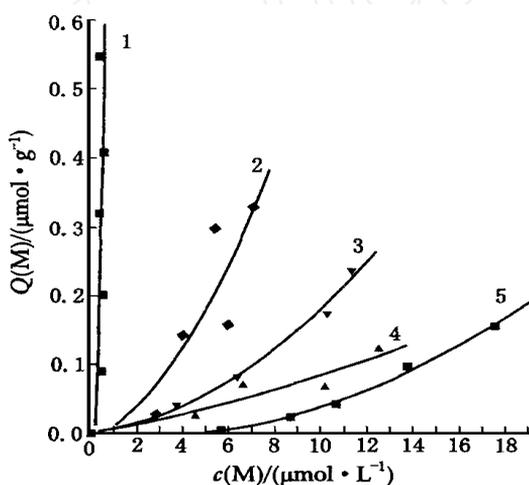


图 1 gxFA 浓度不同时, Eu( ) 在 001 ×7 树脂上的吸附等温线

Fig. 1 The isotherms of Eu( ) in the 001 ×7 resin of gxFA at different concentrations  
 $c(L)$ : 1 — 0.00 mmol/L, 2 — 0.20 mmol/L,  
 3 — 0.40 mmol/L, 4 — 0.80 mmol/L,  
 5 — 1.59 mmol/L

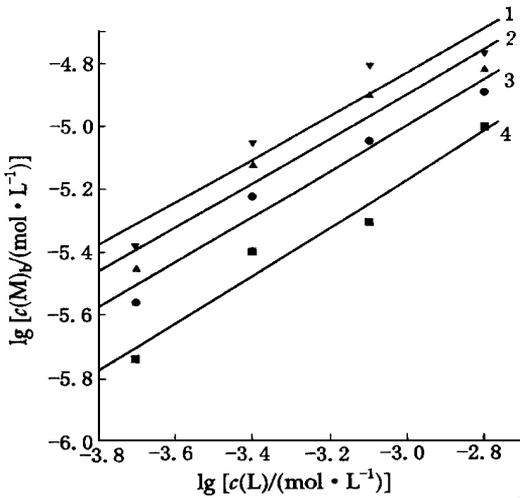


图 2 溶液相中自由金属离子浓度一定时,  $c(M)_b$  与  $c(L)$  的关系

Fig. 2 The curves of  $c(M)_b$  towards  $c(L)$  at the constant concentration of gxFA  
 $c(M)_f:1$  — 0.11  $\mu\text{mol/L}$ , 2 — 0.20  $\mu\text{mol/L}$ ,  
 3 — 0.27  $\mu\text{mol/L}$ , 4 — 0.34  $\mu\text{mol/L}$

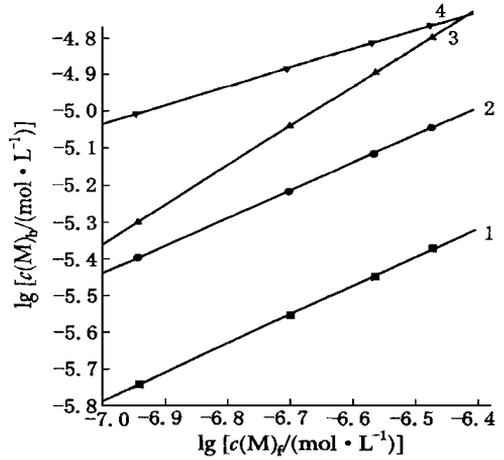


图 3 gxFA 浓度一定时,  $c(M)_b$  与  $c(M)_f$  的关系

Fig. 3 The curves of  $c(M)_b$  towards  $c(M)_f$  at the constant concentration of gxFA  
 $c(L):1$  — 0.20 mmol/L, 2 — 0.40 mmol/L,  
 3 — 0.80 mmol/L, 4 — 1.59 mmol/L

了  $M_1HA_1$  型配合物。具体实验结果列入表 3。由表 3 可见,  $\lg K_{11} = 4.48 \pm 0.17$ 。

表 1 gxFA 与  $\text{Eu}(\text{III})$  的配合物稳定常数

Table 1 Stability constant of  $\text{Eu}(\text{III})$  complexes with gxFA

$c(L) / (\text{mmol L}^{-1})$		0.20	0.40	0.80	1.59	
$Q(M) / (\text{nmol g}^{-1})$	$c(M)_f / (\mu\text{mol L}^{-1})$	$c(M)_b / (\mu\text{mol L}^{-1})$				斜率 $i$
37.5	0.11	1.82	4.02	4.97	9.88	0.76
75.0	0.20	2.76	6.02	9.00	12.80	0.72
112	0.27	3.53	7.57	12.46	15.07	0.7
150	0.34	4.70	8.90	15.55	16.98	0.69
	斜率 $j$	0.76	0.73	1.05	0.49	
	$\bar{i} \cdot \bar{j}$	0.94				
	$\lg K_{11}$	4.76 $\pm$ 0.12				

注 (notes):  $I = 0.01 \text{ mol/kg}$ ,  $\text{pH} = 5.0 \pm 0.2$ ,  $t = (25 \pm 1)$

表 2 dywFA 与 Eu( ) 的配合物稳定常数

Table 2 Stability constant of Eu( ) complexes with dywFA

$c(L)/(mmol L^{-1})$		0.12	0.23	0.47	0.70	
$Q(M)/(nmol g^{-1})$	$c(M)_f/(\mu mol L^{-1})$	$c(M)_f/(\mu mol L^{-1})$				斜率 $i$
200	0.42	0.53	0.89	1.23	1.58	0.60
400	0.67	0.58	1.10	1.61	2.31	0.74
600	0.87	0.63	1.26	1.89	2.99	0.84
800	1.03	0.66	1.39	2.12	3.72	0.92
斜率 $j$		0.24	0.48	0.60	0.93	
$\bar{i}:\bar{j}$		1.37				
$\overline{\lg}_{11}$		3.78 $\pm$ 0.11				

注(notes):  $I=0.01 mol/kg$ ,  $pH=5.3 \pm 0.2$ ,  $t=(25 \pm 1)$

表 3 dywHA 与 Eu( ) 的配合物稳定常数

Table 3 Stability constant of Eu( ) complexes with dywHA

$c(L)/(mmol L^{-1})$		0.09	0.17	0.35	0.59	
$Q(M)/(nmol g^{-1})$	$c(M)_f/(\mu mol L^{-1})$	$c(M)_f/(\mu mol L^{-1})$				斜率 $i$
100	0.25	1.35	1.85	2.44	3.21	0.47
200	0.42	1.93	2.36	3.37	4.65	0.48
300	0.55	2.37	2.75	4.09	5.42	0.47
400	0.67	2.73	3.08	4.69	5.96	0.45
斜率 $j$		0.72	0.52	0.67	0.64	
$\bar{i}:\bar{j}$		0.73				
$\overline{\lg}_{11}$		4.48 $\pm$ 0.17				

注(notes):  $I=0.01 mol/kg$ ,  $pH=5.0 \pm 0.2$ ,  $t=(25 \pm 1)$

#### 4 结 论

在以上  $c(M)_f$  的计算中,由于水相中  $OH^-$  的浓度很小,且  $[Eu(OH)_i]^{(3-i)+}$  ( $i=1,2,3$ ) 的稳定常数<sup>[11]</sup>不大,故忽略了 Eu( ) 的水解反应对  $c(M)_f$  带来的影响。

在 pH 值、离子强度、腐殖酸浓度及金属离子浓度很相近的条件下, Eu( ) 与巩县风化煤富啡酸、大亚湾红壤富啡酸及大亚湾红壤胡敏酸都主要生成了配位比为 1:1 的配合物。

对于从同一土壤中分离得到的胡敏酸和富啡酸,虽然它们的化学结构有许多相似性<sup>[10]</sup>,但分子量高的胡敏酸,其配合物更稳定。这一结果与文献[5]的结果是一致的。Eu( ) 与风化煤富啡酸生成的配合物比与土壤富啡酸生成的配合物更稳定,这可能是因为这种风化煤富啡酸的腐殖化程度很高<sup>[7~10]</sup>的原因。

考虑到 Eu( ) 与三价镧系元素在化学性质上的相似性,可以认为腐殖物质对三价稀土及镧系元素在水体及土壤中的迁移会产生很大的影响。

## 参考文献:

- [1] Ardakani MS, Stevenson FJ. A Modified Ion Exchange Technique for the Determination of Stability Constants of Radiotracers in Solutions[J]. Soil Sci Soc Am Proc, 1972, 36: 884~ 890.
- [2] 高焕新, 栾新福, 辛文达, 等. 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[J]. 核化学与放射化学, 1993, 15(3): 139~ 143.
- [3] 杜金洲, 陶祖贻, 陆常青. 离子交换法测定双氧铀与巩县风化煤黄腐酸络合物的稳定常数[J]. 核化学与放射化学, 1994, 16(1): 38~ 42.
- [4] Tao Zuyi, Du Jinzhou. Use of the Ion Exchange Methods for Determination of Stability Constants of Uranyl Ions With Three Soil Humic Acids[J]. Radiochim Acta, 1994, 64: 225~ 228.
- [5] Tao Zuyi, Du Jinzhou, Li Jun. Use of the Ion Exchange Methods for Determination of Stability Constants of Uranyl Ions With Three Soil Fulvic Acids [J]. Radiochim Acta, 1996, 72: 51~ 54.
- [6] 董文明, 杜金洲, 陶祖贻, 等. 巩县风化煤黄腐酸与 Co( ) 的配合物稳定常数测定[J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(1): 8~ 13.
- [7] Tao Zuyi, Yang Yuhui, Sheng Fenling. Spectroscopic and Structural Characterization of a Fulvic Acid From Weathered Coal[J]. Toxicol Environ Chem, 1995, 49: 45~ 46.
- [8] Tao Zuyi, Liu Shifang, Zhai Jianjun, et al. Studies of Thermal Transformation of Humic and Fulvic Acids in Soils . Infrared Spectroscopy and Temperature-programmed Pyrolysis Mass Spectrometry [J]. Chem Ecology, 1997, 13: 237~ 248.
- [9] Tao Zuyi, Liu Shifang, Zhao Fanzhi, et al. Studies of Thermal Transformation of Humic and Fulvic Acids in Soils . Thermogravimetry [J]. Chem Ecology, 1997, 14: 21~ 30.
- [10] Tao Zuyi, Liu Shifang, Zhao Fanzhi, et al. Studies of Soil Humic Substances by Cross-polarization Magic Angle Spinning  $^{13}\text{C}$  Nuclear Magnetic Resonance and Pyrolysis Capillary Gas Chromatography [J]. Anal Chim Acta, 1999, 378: 177~ 182.
- [11] Kragten J. Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution [M]. New York: John Wiley & Sons, 1978. 272.

## DETERMINATION OF STABILITY CONSTANTS OF WEATHERED COAL FULVIC ACID, RED EARTH FULVIC ACID AND HUMIC ACID WITH Eu( )

LI Shi-hong<sup>1</sup>, ZHANG Tian-mei<sup>1</sup>, DONG Wen-ming<sup>2</sup>, DU Jin-zhou<sup>2</sup>,  
GAO Hai-dong<sup>2</sup>, TAO Zu-yi<sup>2</sup>

(1. Institute of Modern Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract :** Stability constants of weathered coal fulvic acid, red earth fulvic acid and humic acid with  $\text{Eu}(\text{III})$  are determined by the modified Stevenson's cation exchange method. It is found that 1:1 type complexes of the three humic substances with  $\text{Eu}(\text{III})$  are mainly formed, respectively under the experimental conditions ( $\text{pH} = 5 \pm 0.2$ ,  $I = 0.01 \text{ mol/kg}$ , the concentrations of three humic substances range from  $10^{-4} \text{ mol/L}$  to  $10^{-3} \text{ mol/L}$  and free  $\text{Eu}(\text{III})$  concentrations range from  $10^{-7} \text{ mol/L}$  to  $10^{-6} \text{ mol/L}$ ). The averages of stability constants of  $\text{Eu}(\text{III})$  complexes with the weathered coal fulvic acid, the red earth fulvic acid and the humic acid are  $4.76 \pm 0.12$ ,  $3.78 \pm 0.11$  and  $4.48 \pm 0.17$ , respectively.

**Key words :** fulvic acid; humic acid;  $\text{Eu}(\text{III})$ ; complex; cation exchange

### “中日核废物管理及后处理研讨会”在京召开

2000年4月5日,中国核学会核化工分会、核化学和放射化学分会以及日本原子能学会核燃料循环及环境部共同主办的“中日核废物管理及后处理研讨会”在房山区良乡中经信会议服务中心召开。日本东京大学 S. Tanaka 教授主持了开幕式;中国核工业集团公司科技和国际合作局傅满昌局长、中国原子能科学研究院樊民武院长出席了开幕式。在开幕式上,傅局长、樊院长分别致欢迎词和贺词,中国核学会核化工分会理事长何建玉研究员和日本京都大学 T. Ohe 教授分别致开幕词。中国核学会致电预祝研讨会圆满成功。

这次研讨会的内容涉及乏燃料后处理和核素分离、锕系元素化学、核废物的地质处置以及核素的迁移、吸附和扩散等。来自北京核工程研究设计院、清原公司、清华大学核能技术设计研究院、北京大学技术物理系、核工业北京地质研究院、华东地质学院、陕西师范大学化学系、天津大学和中国原子能科学研究院等单位的 32 位代表以及来自日本的东京大学、京都大学、东海村大学、北海道大学、日本核燃料循环开发所、日本原子能研究院等单位的 11 位代表参加了研讨会。会议收到论文 34 篇,交流了 33 篇,并编印了论文全集。与会的中、日学者认为,报告内容丰富,是近年来上述领域的最新研究成果,学术气氛很浓,起到了学术交流和研讨的预期效果。因此,这次研讨会是十分成功的。中、日双方一致认为,类似会议应继续进行,以促进中、日科学技术的发展。

四月七日中国核学会核化工分会何建玉理事长主持了闭幕式,日本东京大学 S. Nagasaki 博士和中国核学会核化工分会王显德副理事长分别致闭幕词,他们分别总结了会议盛况并宣布研讨会胜利闭幕。

中国核学会核化工分会  
章泽甫供稿