

电位滴定法研究巩县风化煤 黄腐酸的解离与配位作用*

杜金洲 高焕新 栾新福 井 琦 陶祖贻

(兰州大学现代物理系, 730000)

陆长青

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

用电位滴定法研究了河南巩县风化煤黄腐酸的解离和配位作用。重点研究了用于维持离子强度的中性盐的浓度及黄腐酸上功能基非均一性对表观解离常数的影响。测定了该黄腐酸分别与Cu(Ⅱ)、La(Ⅲ)、Th(Ⅳ)共存条件下的滴定曲线,研究了不同元素的配位作用的差别。

关键词 黄腐酸 电位滴定 解离 配位作用

在文献[1,2]中,我们用离子交换平衡法研究了河南巩县风化煤黄腐酸与稀土元素、铀(VI)的配位作用。而电位滴定法一直是研究腐殖酸解离及配位作用的重要方法之一^[3]。因为该法简便易行,特别是近年来 Marinsky^[4,5]及其合作者的工作,使该法成为研究腐殖酸这种天然聚电解质的静电性质和功能基非均一性的主要手段。用电位滴定法研究在我国应用广泛、表征充分的巩县风化煤黄腐酸的解离及配位性质,是因为这两种性质对环境中的核素迁移至关重要。

1 实验部分

黄腐酸粗品由河南化学所用离子交换法^[6]从巩县风化煤中提取,含量约70%。取粗品约20g溶于2l去离子水中,24h后,用4000r/min离心机离心分离50min,弃去沉淀,保留上层清液。将上层清液流过H⁺式001×7强酸性阳离子交换树脂(上海树脂厂产品)柱,以除去金属离子。流出液调节pH值到2,离心分离,然后将上层清液流过装有H⁺式D751亚胺二乙酸功能基的螯合树脂(上海树脂厂产品)柱,以吸附黄腐酸。用去离子水及0.1mol/l NaOH解吸黄腐酸。解吸液又通过H⁺式001×7树脂柱。将流出液的pH值调到5-6后,再通过一个Na⁺式

* 核工业总公司及中国科学院土壤研究所土壤圈物质循环开放研究实验室资助项目

收稿日期:1993-03-19 收到修改稿日期:1993-05-13

D751 树脂柱,进一步除去金属离子。最后将此流出液通过 H^+ 式 001×7 树脂柱,得到 H^+ 式黄腐酸溶液。该溶液经减压低温浓缩得到纯品。将纯品放在盛有饱和 NaCl 水溶液的保干器中,恒重后备用。纯品经 750℃ 下灰化,测得灰分含量 0.43%。

在 N_2 气氛保护下进行电位滴定。用 231 型玻璃电极及 232 型甘汞电极(均为上海光电器件厂产品)以及 pHS-3 酸度计(上海第二分析仪器厂产品)测定溶液的 pH 值。用 0.1 或 0.05ml 精密微量进样器加入浓度为 0.1036mol/l 的除过 CO_2 的 NaOH 滴定液。每次加入后,经 2—4min 后读数。

实验温度为 25℃。所用化学试剂均为分析纯。用 $NaNO_3$ 维持离子强度。

2 结果和讨论

2.1 解离作用

2.1.1 滴定曲线 分别用浓度为 1.99、0.99 和 0.199g/l 的黄腐酸溶液 25、25 和 50ml 进行滴定,所得不同离子强度下的滴定曲线分别示于图 1((a)、(b)、(c))。图中 V_b 为加入的 NaOH 溶液的体积。由图 1 可见,所得曲线与其它腐殖酸^[7]一样,均无明显突跃,为弯曲不显著的 S 形。作一阶导数曲线($\Delta pH/\Delta V_b - V_b$),也与大多数腐殖酸^[7]一样,在 pH=4 左右有一不太明显的极大,在 pH=8 左右有一明显的极大。这就可近似地将此黄腐酸看成含有两种强度不同的羧酸基。按后一极大的位置,可算出每克黄腐酸所含的总羧酸基的毫摩尔数。虽然在不同离子强度及不同黄腐酸浓度下,所得后一极大的位置不尽相同——有随离子强度及黄腐酸浓度增加而增加的趋势,但其平均值均为 $7.51 \pm 0.08 \text{ mmol/g}$ 。

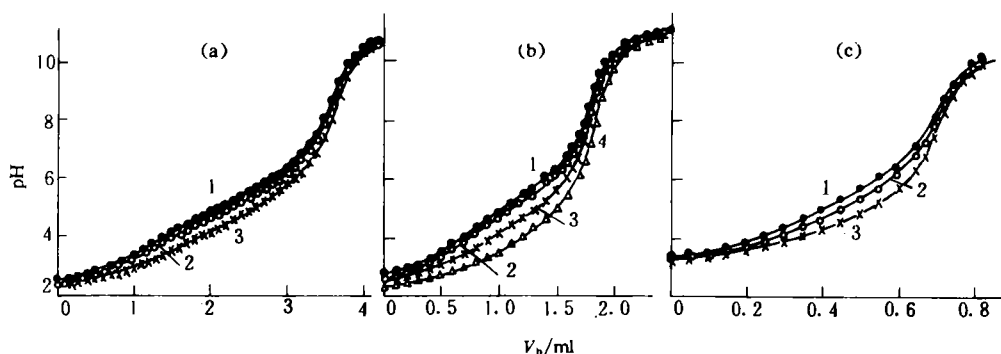


图1 滴定曲线

黄腐酸浓度/ $g \cdot l^{-1}$: (a)——1.99, (b)——0.99, (c)——0.199;

黄腐酸体积/ml: (a)——25, (b)——25, (c)——50;

离子强度/ $mol \cdot l^{-1}$: 1——0.001, 2——0.01, 3——0.1, 4——1。

2.1.2 表观解离常数 根据适用于弱酸性聚电解质的 Henderson-Hasselbalch 方程:

$$pK_a = pH - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (1)$$

可计算表观解离常数 K_a 。式中 α 为总解离度。利用图 1((a)、(b)、(c)) 的滴定数据,计算得到的

pK_a 与 α 的关系曲线相应地示于图2((a)、(b)、(c))。由图2可见,在同一黄腐酸浓度及同一离子强度下, pK_a 随 α 而变化的趋势相同,且与文献[7]的结果相同。在低 α 值时, pK_a 先略有下降,有一极小值,随后在相当宽的 α 范围内, pK_a 随 α 增加而上升。在同一 α 及同一黄腐酸浓度下, pK_a 随离子强度的增加而下降。这显示了该黄腐酸的聚电解质性质。然而,与弱酸性和弱碱性的阳离子和阴离子交换树脂^[8,9]相比,有三点不同:(1)在文献[8,9]中,没有低 α 值时的下降部分和极小值,而本实验不但有低 α 值时的下降部分和极小值,而且极小值的位置随着黄腐酸浓度减小而右移。因此可以认为,这种现象与该黄腐酸在低 pH 值时构象的变化有关。(2)在文献[8,9]中,不同离子强度下的 pK_a - α 图之间的距离,比腐殖酸时大得多^[4,5]。这是由于对这种数均分子量仅为1300^[10]的黄腐酸来说,许多低分子量部分是不能象离子交换树脂那样用Donnan膜平衡来表示其两相性质的。(3)本实验中,黄腐酸的 pK_a - α 图的斜度比文献[8,9]的大,这是由于其功能基非均一性造成的。另外,由图2可见,不同离子强度下的曲线部分都有在 $\alpha \approx 0$ 时

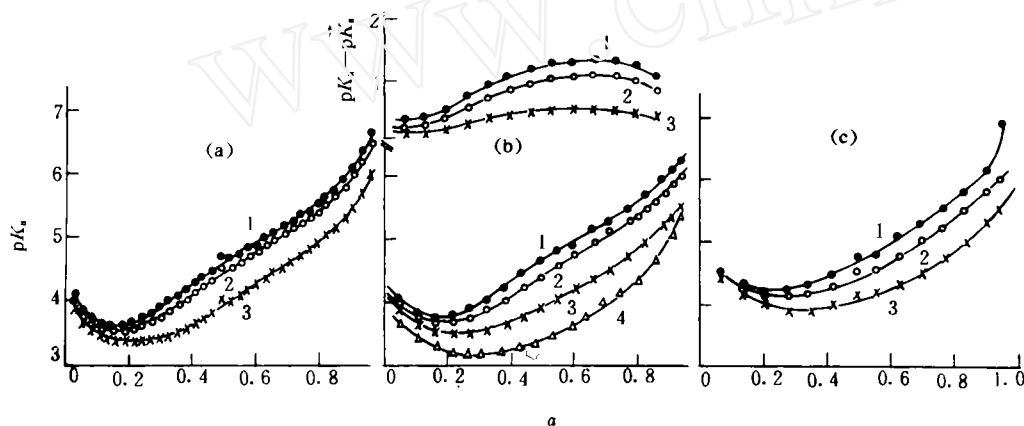


图2 黄腐酸的 pK_a - α 关系图

黄腐酸浓度/ $g \cdot l^{-1}$: (a) — 1.99, (b) — 0.99, (c) — 0.199;

黄腐酸体积/ml: (a) — 25, (b) — 25, (c) — 50;

离子强度/ $mol \cdot l^{-1}$: 1 — 0.001, 2 — 0.01, 3 — 0.1, 4 — 1。

汇集的趋势,且汇集点随黄腐酸浓度增加而下降,但都在 $pK_a = 4 - 5$ 之间。由 Marinsky^[4,5]等的研究及以前研究离子交换树脂的经验可知,当离子强度达到1mol/l时,再增加离子强度对 pK_a - α 曲线就没有影响了。这就表明,在1mol/l 中性盐浓度下,由于在聚电解质分子周围形成了足够厚的离子氛,从而就消除了由于电离程度的变化而引起的 pK_a 的变化。在1mol/l 中性盐浓度下, pK_a 随 α 的变化仅显示了功能基的非均一性。将离子强度为1mol/l 时的图称为 $p\vec{K}_a$ - α 图。作 $(pK_a - p\vec{K}_a)$ - α 图(图2(b)),此图单独显示了静电效应引起的 pK_a 的变化。这就将引起 pK_a 随离子强度及 α 值而变化的静电效应及功能基的非均一性分解开了。

2.1.3 离散模型处理 根据离散模型^[10],将该黄腐酸看成由三种不同强度的酸性功能基构成,它们的条件解离常数:

$$K_i = \frac{[L_i][H^+]}{[HL_i]} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (2)$$

每一功能基的解离度:

$$\alpha_i = \frac{K_i}{K_i + [\text{H}^+]} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (3)$$

总的解离度:

$$\alpha = \sum_{i=1}^3 n_i \alpha_i = \sum_{i=1}^3 n_i \frac{K_i}{K_i + [\text{H}^+]} \quad (4)$$

式中 n_i 是每一功能基所占的分数。如果取 $\text{p}K_i$ 的初始值分别为 2.73、7.00 及 11.37, n_i 分别为 0.4、0.4 及 0.2, 定义目标函数:

$$S = \sum_j (\alpha_{\text{calc}} - \alpha_{\text{exp}})^2 / \alpha_{\text{exp}} \quad (5)$$

式中: α_{calc} 为计算解离度, α_{exp} 为实验值。用计算机拟合实验结果, 得到 S 为最小值时各种条件下的 $\text{p}K_i$ 、 n_i , 结果列入表 1。表 1 中数据充分显示了该黄腐酸的功能基的非均一性。尽管所得 $\text{p}K_i$ 、 n_i 只能看作经验参数, 而且还有多参数问题, 但所得 $\text{p}K_i$ 、 n_i 毕竟反映了非均一性。

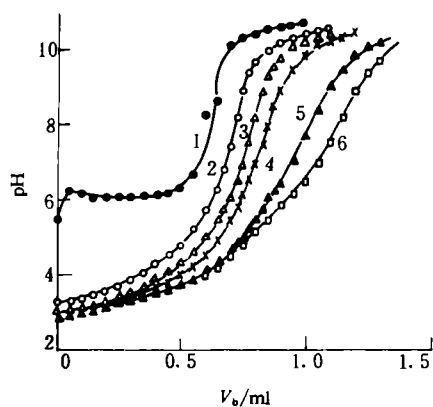
表 1 用离散模型计算的 $\text{p}K_i$ 和 n_i

黄腐酸浓度/ $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$		离子强度/ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$								
		0.001			0.01			0.1		
1.99	$\text{p}K_i$	2.46	4.97	7.03	2.27	4.83	6.88	1.82	4.44	6.55
	n_i	0.38	0.45	0.17	0.40	0.43	0.17	0.44	0.40	0.16
	S	0.0004			0.0003			0.0003		
0.99	$\text{p}K_i$	2.55	5.09	7.06	2.39	4.95	6.90	1.78	4.53	6.54
	n_i	0.38	0.44	0.18	0.40	0.43	0.17	0.45	0.40	0.15
	S	0.0001			0.0001			0.0001		
0.199	$\text{p}K_i$	2.54	5.10	6.90	2.58	5.04	6.87	1.04	4.70	6.55
	n_i	0.39	0.39	0.22	0.43	0.39	0.18	0.49	0.36	0.15
	S	0.0000			0.0000			0.0000		

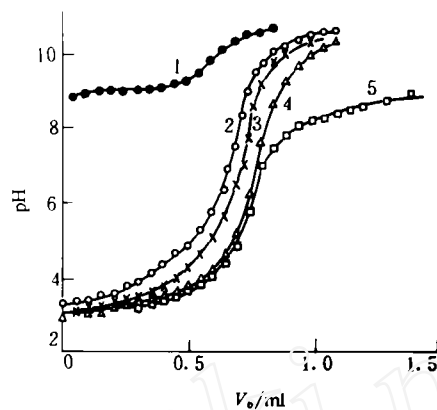
2.2 配位作用

在 50ml 去离子水中, 分别含有 0.038mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、0.025mmol $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 及 0.019mmol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 时的滴定曲线示于图 3—5。在这些图中, 均画出了离子强度为 0.1mol/l、黄腐酸浓度为 0.199g/l 时的滴定曲线。在黄腐酸浓度为 0.199g/l 的溶液中, 分别加入不同摩尔数的 Cu^{2+} 、 La^{3+} 、和 Th^{4+} 后的滴定曲线也示于图 3—5。

由图 3 可见, 在大部分 pH 值范围内, 0.008、0.016mmol Cu^{2+} 和 0.199g/l 黄腐酸共存时的滴定曲线与单一的 0.199g/l 黄腐酸的滴定曲线平行。在该范围内, 这两条曲线与黄腐酸的曲线间的距离, 即为达到同一 pH 值所必须多消耗的 NaOH 的毫升数。而这多消耗的 NaOH 是由于 Cu^{2+} 与黄腐酸发生配位作用放出 H^+ 造成的。由此可以算得因配位作用而放出的 H^+ 的摩尔数与加入的 Cu^{2+} 的摩尔数之比, 大多数情况下, 其值介于 0.8—1 之间。当 Cu^{2+} 增加到 0.032 及 0.041mmol 时, 滴定曲线不再与单一黄腐酸的相平行, 而是随着 pH 升高, 间距加大。这显然是由于 Cu^{2+} 的水解而从水中放出 H^+ 。在 $\text{pH} < 5$ 时, 含 0.032 及 0.041mmol Cu^{2+} 时的两条曲线重叠, 这是因部分 Cu^{2+} 水解造成的。

图3 黄腐酸、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 及其共存时的滴定曲线

- 1——0.038mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 2——0.199g/l 黄腐酸;
3——0.008mmol Cu^{2+} +0.199g/l 黄腐酸;
4——0.016mmol Cu^{2+} +0.199g/l 黄腐酸;
5——0.032mmol Cu^{2+} +0.199g/l 黄腐酸;
6——0.041mmol Cu^{2+} +0.199g/l 黄腐酸。

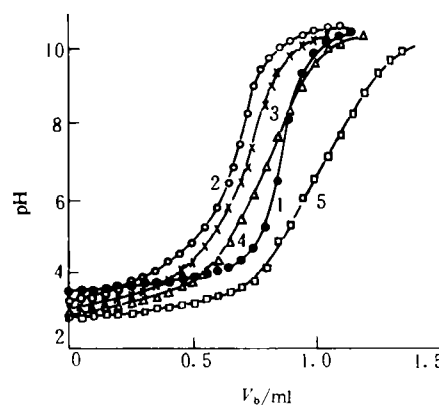
图4 黄腐酸、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 及其共存时的滴定曲线

- 1——0.025mmol $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; 2——0.199g/l 黄腐酸;
3——0.0092mmol La^{3+} +0.199g/l 黄腐酸;
4——0.022mmol La^{3+} +0.199g/l 黄腐酸;
5——0.062mmol La^{3+} +0.199g/l 黄腐酸。

由图4可见,在含有0.0092及0.022mmol La^{3+} 时的滴定曲线大体上与单一黄腐酸的平行。同样,根据相互间的距离可算出因配位作用而放出的 H^+ 的摩尔数与加入的 La^{3+} 的摩尔数之比,大多数情况下,其值为0.5—0.6。当 La^{3+} 增加到0.062mmol时,则有部分 La^{3+} 发生水解。

由图5可见,当含有0.005mmol Th^{4+} 时,滴定曲线与单一黄腐酸的平行。当 Th^{4+} 增至0.010mmol时,则在 $\text{pH} < 7$ 时平行。 $\text{pH} > 7$ 后间距增大。由间距算得因配位作用而放出的 H^+ 的摩尔数与加入的 Th^{4+} 的摩尔数之比,大多数情况下,其值为1.2—1.4。高 pH 时,间距增大,显然是水解作用的结果。当 Th^{4+} 增至0.020mmol时,滴定曲线的前半部分与含0.019mmol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 的水溶液的滴定曲线相似,后半部分的间距逐步加大,水解作用明显。

根据上述金属离子与黄腐酸共存时的滴定曲线,用 Gregor 和 Stevenson^[11-13] 等提出的方法计算该黄腐酸 HF 与 Cu^{2+} 、 La^{3+} 、 Th^{4+} 的配合

图5 黄腐酸、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 及其共存时的滴定曲线

- 1——0.019mmol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$; 2——0.199g/l 黄腐酸;
3——0.005mmol Th^{4+} +0.199g/l 黄腐酸;
4——0.01mmol La^{4+} +0.199g/l 黄腐酸;
5——0.02mmol Th^{4+} +0.199g/l 黄腐酸。

物的生成常数。计算中用

$$[\text{HF}] = [\text{F}_t](1 - \alpha) - [\text{H}^+] \quad (6)$$

算出黄腐酸中未解离的羧酸的浓度 $[\text{HF}]$ 。式中 $[\text{F}_t]$ 是用羧酸浓度(mol/l)表示的黄腐酸的总浓度,已解离的羧基的浓度 $[\text{F}]$ 由式(7)

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{F}]}{[\text{HF}]} \left(\frac{[\text{F}]}{[\text{F}_t] - [\text{F}]} \right)^{n-1} \quad (7)$$

用迭代法计算。生成函数 $\bar{n}$ 由式(8)计算。

$$\bar{n} = \frac{[\text{F}_t] - [\text{HF}] - [\text{F}]}{[\text{M}_t]} \quad (8)$$

式中 $[\text{M}_t]$ 是所加入的金属总浓度(mol/l)。作 $\bar{n} - \text{p}([\text{HF}]/[\text{H}^+])$ 图,示于图6-8。将图上的曲线拟合成多项式,然后由多项式分别求得 $\bar{n} = 2$ (Cu^{2+})、3 (La^{3+})、4 (Th^{4+})时的 $\text{p}([\text{HF}]/[\text{H}^+])$ 值。此值即为 i 及 $i+1$ 两级配合物的生成常数

$$\begin{aligned} b_i &= \frac{[\text{MF}_i][\text{H}^+]}{[\text{MF}_{i-1}][\text{HF}]} \\ b_{i+1} &= \frac{[\text{MF}_{i+1}][\text{H}^+]}{[\text{MF}_i][\text{HF}]} \end{aligned} \quad \begin{cases} \text{Cu}^{2+}, i=2 \\ \text{La}^{3+}, i=3 \\ \text{Th}^{4+}, i=4 \end{cases} \quad (9)$$

的几何平均值的对数, $\lg B_{av} = \lg \sqrt{b_i b_{i+1}}$ 。分别求得 $\lg B_{av}(\text{Cu}) = -2.95$, $\lg B_{av}(\text{La}) = -0.663$ 。对于 Th, 由于不能得到 $\bar{n} = 4$ 附近的点, 故不能求得其 $\lg B_{av}$ 。

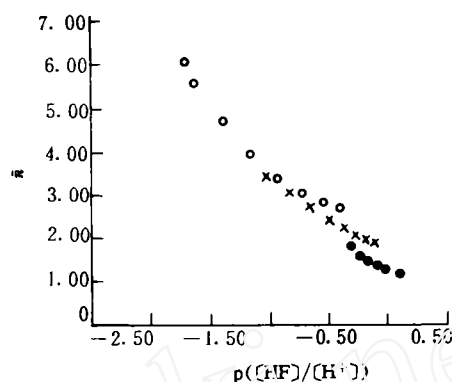


图6 铜与黄腐酸的生成函数图
 Cu^{2+} 量: ●——0.032mmol; ×——0.016mmol;
 ○——0.008mmol。

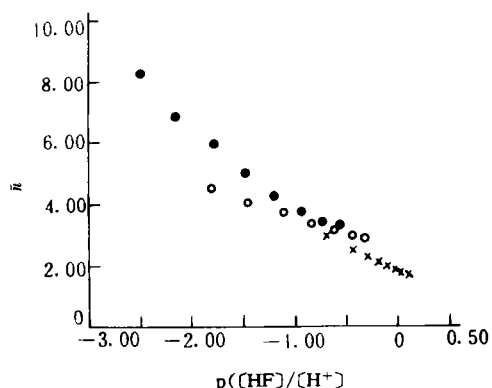


图7 镧与黄腐酸的生成函数图
 La^{3+} 量: ●——0.0045mmol; ×——0.0092mmol;
 ○——0.022mmol。

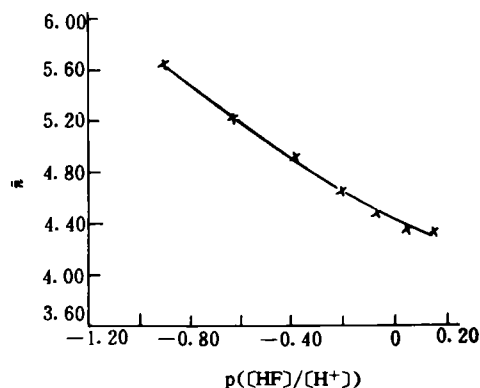


图8 钍与黄腐酸的生成函数图
 Th^{4+} 量为0.01mmol。

参 考 文 献

- 1 高焕新,栾新福,辛文达,等. 离子交换平衡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. 核化学与放射化学,1993,15(3):139.
- 2 杜金洲,陶祖贻,陆长青,等. 离子交换平衡法测定双氧铀与巩县风化煤黄腐酸络合物的稳定常数. 核化学放射化学,1994,16(1):38.
- 3 Schnitzer M, Khan SU. Humic Substances in the Environment. New York Marcel Dekker, 1972. 206.
- 4 Marinsky JA, Ephraim J. A Unified Physicochemical Description of the Protonation and Metal Ion Complexation Equilibria of Natural Organic Acids (Humic and Fulvic Acids), Analysis of the Influence of Polyelectrolyte Properties on Protonation Equilibria in Ionic Media; Fundamental Concepts. Environ Sci Technol, 1986, 20: 349.
- 5 Ephraim J, Marinsky JA. A Unified Physicochemical Description of the Protonation and Metal Ion Complexation Equilibria of Natural Organic Acids (Humic and Fulvic Acids). Influence of Polyelectrolyte Properties and Functional Group Heterogeneity on the Protonation Equilibria of Fulvic Acid. Environ Sci Technol, 1986, 20: 354; 367.
- 6 文启孝主编. 土壤有机质研究方法. 北京: 农业出版社, 1984.
- 7 Torres RA, Choppin GR. Europium (Ⅲ) and Americium (Ⅲ) Stability Constants With Humic Acid. Radiochimica Acta, 1984, 36: 143.
- 8 张保林, 陶祖贻. 弱酸性阳离子交换树脂112×1的本征解离常数. 化学试剂, 1988, 10: 196.
- 9 王长守, 陶祖贻. 弱碱性阴离子树脂的本征解离常数. 高等学校化学学报, 1991, 12: 64.
- 10 陶祖贻, 陆长青. 核素迁移与腐殖酸. 核化学与放射化学, 1992, 14: 120.
- 11 Stevenson FJ, Krastanov SA, Ardakani MS. Formation Constants of Cu (Ⅱ) Complexes With Humic and Fulvic Acids. Geoderma, 1973, 9: 129.
- 12 Gregor HP, Luttinger LB, Loebe EM. Metal-Polyelectrolyte Complexes. I. the Polyacrylic Acid-Copper Complex. J Phys Chem, 1955, 59: 34.
- 13 王长守, 陶祖贻. 铜、镍、钴、锌与螯合树脂及弱酸性离子交换剂树脂络合物的生成常数. 离子交换与吸附, 1992, 8: 193.

A STUDY ON DISSOCIATION AND COMPLEXATION OF FULVIC ACID FROM WEATHERED COAL USING POTENTIOMETRIC TITRATION

DU JINZHOU GAO HUANXIN LUAN XINFU JING QI
TAO ZUYI

(Department of Modern Physics, Lanzhou University, 730000)

LU CHANGQING

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

ABSTRACT

The dissociation and complexation of fulvic acid from weathered coal (Gong Xian) are studied by means of potentiometric titrations. The effects of salt concentration and functional group heterogeneity on the apparent dissociation constants are characterized. Some characteristics of the binding of the ions Cu (Ⅱ), Th (Ⅳ) and La (Ⅲ) on this fulvic acid are determined.

Key words Fulvic acid Potentiometric titration Dissociation Complexation