

文章编号:0253-9950(2000)01-0008-06

巩县风化煤黄腐酸与 $\text{Co}(\text{II})$ 的配合物稳定常数的测定

董文明¹, 杜金洲¹, 陶祖贻¹, 张红庆²,
王旭东², 游志军², 李伟娟²

(1. 兰州大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国辐射防护研究院, 山西 太原 030006)

摘要:以 ^{60}Co 作示踪剂,用舒伯特(Schubert)法、斯蒂文森(Stevenson)法以及改进的舒伯特法,测定了河南巩县风化煤黄腐酸与 $\text{Co}(\text{II})$ 在不同离子强度下生成的配合物稳定常数,并对不同方法所测得的稳定常数值进行了比较。实验结果表明,随着溶液中离子强度的增大,有形成多核配合物的趋势;在不同离子强度下可生成配位比分别为 1:1 和 2:1 的两种配合物。

关键词:黄腐酸; $\text{Co}(\text{II})$; 配合物; 稳定常数; 离子交换

中图分类号: O615.4 **文献标识码:** A

腐殖酸是弱酸性高分子聚电解质,广泛分布于自然界中,含有多种可解离的酸性功能基团,对金属离子有很强的配位作用^[1]。因此,测定腐殖酸与放射性核素的配合稳定常数,对于研究放射性核素尤其是长寿命放射性核素在环境中的迁移行为有着非常重要的意义。在测定腐殖酸与放射性核素配合物稳定常数的方法中,阳离子交换法是最常用的方法之一^[1~8]。本文用 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 作为放射性示踪原子,用 Schubert^[1,8]和 Stevenson^[2~7]等提出的阳离子交换法测定了河南巩县风化煤黄腐酸(即富里酸)与放射性核素 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 的配合物稳定常数。

1 实验原理

阳离子交换法中,当配位体浓度 $c(\text{L}^-)$ 远大于金属离子浓度或配位体不存在时,金属离子在树脂相和溶液相之间的分配比为一常数。如形成多核配合物 M_jL_i ,由文献[3]可得:

$$\frac{D_0}{D} - 1 = j\beta_i (Q(\text{M}_R)/D_0)^{j-1} c(\text{L}^-)^i. \quad (1)$$

式中, D_0 和 D 分别为不存在和存在配位体时,金属离子在树脂相和溶液相之间的分配比:

收稿日期:1998-03-15; 修订日期:1998-10-20

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(H7196 PY103)

作者简介:董文明(1965-),男,甘肃临潭人,博士生,讲师,放射化学专业

$$D_0 = Q(M_R)/c(M_f),$$

$$D = Q(M_R)/(c(M_f) + c(M_c)).$$

式中, $Q(M_R)$ 为金属离子在树脂上的吸附容量 ($\mu\text{mol/g}$), $c(M_f)$ 为溶液中游离金属离子的浓度 (mol/L), $c(M_c)$ 为与配位体配合了的金属离子浓度 (mol/L), β 为配合物的稳定常数。

当形成单核配合物 ML_i ($j=1$) 时, (1) 式可简化为:

$$\lg\left(\frac{D_0}{D} - 1\right) = \lg \beta + i \lg c(L^-). \quad (2)$$

式(2)就是 Schubert 求配合物稳定常数的方法。 $\lg(D_0/D - 1)$ 对 $\lg c(L^-)$ 作图, 其斜率为配位数 i , 截距为配合物稳定常数的对数值 $\lg \beta$ 。由于舒伯特法中, $\lg \beta$ 必须外推到 $\lg c(L^-) = 0$ 处得到, 偏离实验点很远, 并且所得到的 i 经常为非整数, 求得的稳定常数 β 为非化学计量时的数值, 很难对其进行比较。因此, 需要对舒伯特法进行改进。具体做法是: 用(2)式求得配位数 i , 并整数化。如为单核配合物 ($i \geq 1$), 根据 ML_i 配合物稳定常数定义, 由下式求得每个实验点上的 $\lg \beta_{1i}$:

$$\lg \beta_{1i} = \lg c(M_c) - \lg c(M_f) - i \lg c(L^-). \quad (3)$$

当形成多核配合物 ($j > 1$) 时, 将式(1)变化为式(4), 由此可从各实验点的 $\lg(D_0/D - 1)$ 、 $\lg c(M_f)$ 和 $\lg c(L^-)$ 求得配合稳定常数 β_{ji} :

$$\lg \beta_{ji} = \lg\left(\frac{D_0}{D} - 1\right) - \lg j - (j-1) \lg c(M_f) - i \lg c(L^-). \quad (4)$$

斯蒂文森法消除了舒伯特法中的限定条件, 适用于单核和多核配合物。在仅有多核配合物 M_jL_i 生成时:

$$c(M_c) = jc(M_jL_i). \quad (5)$$

根据文献[3]中配合物稳定常数定义可得:

$$\lg c(M_c) = \lg j + \lg c(M_jL_i) = \lg j + \lg \beta_{ji} + j \lg c(M_f) + i \lg c(L^-). \quad (6)$$

由式(6)可见, 在固定 $c(M_f)$ 条件下, $\lg c(M_c)$ 对 $\lg c(L^-)$ 作图, 可从直线斜率求得 i ; 在固定 $c(L^-)$ 条件下, $\lg c(M_c)$ 对 $\lg c(M_f)$ 作图, 可从直线斜率求得 j 。求得 i 和 j 后, 对 i/j 的数值整数化。测得 $c(M_c)$ 、 $c(M_f)$ 、 $c(L^-)$ 及 j 、 i 后, 可从式(6)求得各实验点的 $\lg \beta_{ji}$ 。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

2.1.1 试剂 ^{60}Co : 用中国原子能科学研究院提供的 $^{60}\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 配制成浓度为 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $^{60}\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 贮备液; 黄腐酸: 实验用黄腐酸样品同文献[4]、[5], 其化学性质已得到详细的表征^[9], 用去离子水配制成质量浓度为 5 g/L 的溶液, 存放在冰箱中备用; 离子交换树脂: 上海树脂厂生产的 001×7 强酸性树脂, 经常规酸碱处理后, 转成 Na^+ 式, 存放在盛有饱和 NaCl 溶液的干燥器中, 于 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下在恒温箱中恒重后备用。

2.1.2 仪器 FT-603 阱型 γ 闪烁探头, FH-463A 自动定标器: 北京核仪器厂生产; PHS-3C 型数字酸度计: 萧山科学仪器厂生产。

2.2 离子交换平衡实验

实验方法同文献[4], 预先用稀 HNO_3 调节所有溶液 pH 为 5.0 ± 0.1 。称 50 mg 树脂于玻

璃试管中,加入黄腐酸和含 ^{60}Co (II)的储备液,以及维持离子强度用的 KNO_3 溶液,使溶液总体积为 10.0 mL。置于 $t = (30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的恒温箱中震摇 7 d 后,测量上层清液的 pH 值和放射性比活度,测得上清液中的平衡 pH 值为 5.3 ± 0.2 。 Co(II) 离子在树脂相上的吸附容量 Q ($\mu\text{mol/g}$) 根据液相中平衡前、后比活度之差求得。黄腐酸的浓度用其在不同离子强度下解离的酸性基团的浓度 $c(\text{L}^-)$ 表示(mol/L)。

3 结果和讨论

3.1 舒伯特法测定巩县风化煤黄腐酸与 ^{60}Co (II)的配合物稳定常数

在黄腐酸浓度 $c(\text{L}^-) = 4.42 \times 10^{-5} \sim 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $c(\text{Co}^{2+}) = 1.13 \times 10^{-6} \sim 1.33 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 和离子强度 $I = 0.001 \sim 1.0 \text{ mol/kg}$ 条件下, $\lg(D_0/D - 1)$ 与 $\lg c(\text{L}^-)$ 的关系示于图 1。由图 1 所得 4 条直线的斜率(i)及截距($\lg \beta$)列于表 1 中。为了研究离子强度对 $\lg \beta$ 的影响,采用改进的舒伯特法。将图 1 中直线的斜率 i 整数化,即将 $i = 1.44, 0.95, 0.99$ 看作生成了 1:1 型配合物 ML 。 $i = 0.39$ 时认为生成了多核配合物 M_2L , 分别代入(3)式和(4)式中,求出每个实验点的 $\lg \beta$, 所得结果列入表 2。从表 1、2 看出,在离子强度为 0.001、0.010、0.10 mol/kg 时,均生成 1:1 型配合物。其中,表 2 中 $I = 0.001 \text{ mol/kg}$ 时的稳定常数值略小于 $I = 0.010$ 和 0.10 mol/kg 时的数值;后两者的稳定常数值在误差范围内可认为是一致的。离子强度为 1.0 mol/kg 时,得到的是 M_2L 型配合物的稳定常数值。随着溶液中离子强度从 0.001 mol/kg 增大到 1.0 mol/kg, 用舒伯特法测得的配位数 i 从 1.44 减小至 0.39, $\lg \beta$ 从 5.77 减小至 1.94, 这些 $\lg \beta$ 值难以比较。用改进的舒伯特法得到的 $\lg \beta_{11}$ 从 4.30 开始略有增加,到离子强度为 1.0 mol/kg 时生成了 M_2L 型配合物。不同离子强度下 $\lg \beta_{11}$ 可以互相比。

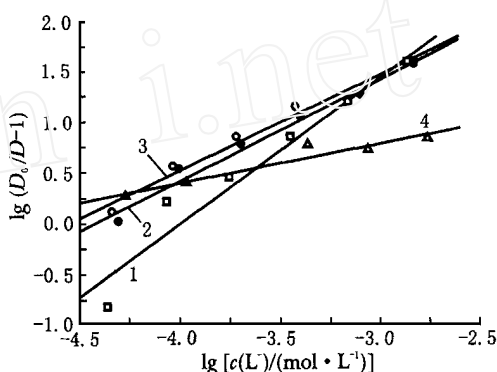


图 1 $\lg(D_0/D - 1)$ 与 $\lg c(\text{L}^-)$ 的关系

Fig. 1 Plots of $\lg(D_0/D - 1)$ vs. $\lg c(\text{L}^-)$

I : 1—0.001 mol/kg, 2—0.010 mol/kg,
3—0.10 mol/kg, 4—1.0 mol/kg

表 1 舒伯特法测定巩县黄腐酸与 Co(II) 的稳定常数

Table 1 Stability constants of Co(II) complexes with weathered coal fulvic acid obtained by Schubert method at different ionic strength

$I/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	i	$\lg \beta$	r
0.001	1.44	5.77	0.97
0.010	0.95	4.31	0.99
0.10	0.99	4.40	0.99
1.0	0.39	1.94	0.96

注(notes): $t = (30 \pm 1)^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5.3 \pm 0.2$, r 为相关系数(correlation coefficient)

表 2 改进的舒伯特法测定巩县黄腐酸与 Co(II) 的稳定常数

Table 2 Stability constants of Co(II) complexes with weathered coal fulvic acid obtained by modified Schubert method at different ionic strength							
$I/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\lg [c(\text{L}^{-})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})]$	$\lg (D_0/D-1)$	$\lg [c(\text{M}_\text{P})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})]$	$\lg [c(\text{M}_\text{C})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})]$	$\lg \beta_{11}$	$\lg \beta_{21}$	$\overline{\lg \beta \pm s}$
0.001	-4.36	-0.83	-6.01	-6.83	3.54 [*]		
	-4.06	0.21	-6.04	-5.83	4.27		
	-3.75	0.44	-6.06	-5.62	4.19		
	-3.45	0.84	-6.13	-5.29	4.29		4.30 ± 0.11
	-3.15	1.17	-6.24	-5.07	4.32		
	-2.85	1.57	-6.46	-4.89	4.42		
0.01	-4.33	0.098	-6.01	-5.92	4.42		
	-4.03	0.55	-6.06	-5.51	4.58		
	-3.72	0.84	-6.12	-5.28	4.56		4.48 ± 0.10
	-3.42	1.14	-6.22	-5.08	4.56		
	-2.82	1.56	-6.45	-4.89	4.38		
0.1	-4.30	0.0091	-5.75	-5.66	4.39		
	-4.00	0.52	-5.82	-5.31	4.51		
	-3.69	0.77	-5.90	-5.13	4.46		4.43 ± 0.08
	-3.39	1.04	-6.02	-4.98	4.43		
	-3.09	1.26	-6.15	-4.89	4.35		
1.0	-4.27	0.26	-5.40	-5.15		9.63	
	-3.97	0.39	-5.45	-5.07		9.51	
	-3.36	0.76	-5.65	-4.89		9.47	9.31 ± 0.31
	-3.06	0.72	-5.63	-4.91		9.11	
	-2.76	0.83	-5.70	-4.87		9.00	

注 (notes) : $t = (30 \pm 1) ^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5.3 \pm 0.2$

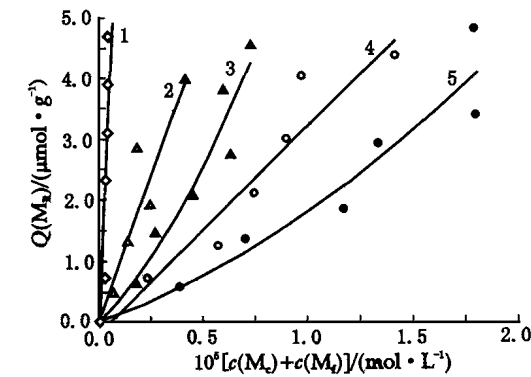


图 2 不同黄腐酸浓度下 Co(II) 在树脂相和溶液相中的分配

Fig.2 The distribution of Co(II) between the solution and resins at different fulvic acid concentrations
 $c(\text{L}^{-})$: 1 — $0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$, 2 — $1.20 \times 10^{-4} \text{mol/L}$
3 — $2.37 \times 10^{-4} \text{mol/L}$, 4 — $4.74 \times 10^{-4} \text{mol/L}$,
5 — $7.12 \times 10^{-4} \text{mol/L}$

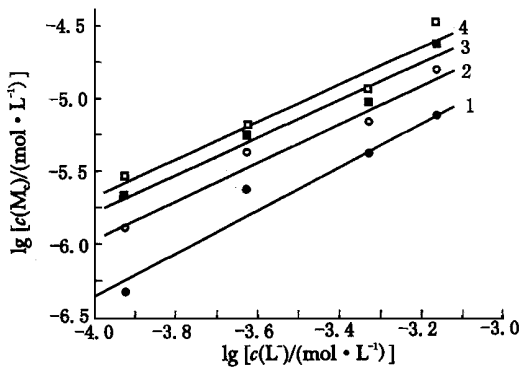


图 3 $\lg c(\text{M}_\text{C})$ 与 $\lg c(\text{L}^{-})$ 的关系

Fig.3 Plots of $\lg c(\text{M}_\text{C})$ vs. $\lg c(\text{L}^{-})$
 $c(\text{M}_\text{P})$: 1 — $2.05 \times 10^{-7} \text{mol/L}$,
2 — $3.16 \times 10^{-7} \text{mol/L}$,
3 — $4.27 \times 10^{-7} \text{mol/L}$,
4 — $5.37 \times 10^{-7} \text{mol/L}$

3.2 斯蒂文森法测定巩县风化煤黄腐酸与 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 的配合物稳定常数

I 一定、黄腐酸浓度 $c(\text{L}^-)$ 不同时, $\text{Co}(\text{II})$ 在树脂上的吸附等温线示于图 2。由图 2 可知, 随着溶液中黄腐酸浓度的增大, 吸附等温线右移。分别在 $Q(M_R)$ 为 1.0、2.0、3.0 和 4.0 $\mu\text{mol/g}$ 处作平行于横坐标的直线, 这 4 条直线与黄腐酸浓度 $c(\text{L}^-) = 0$ 等温线交点离纵坐标距离即为 $c(M_f)$, 其值分别为 2.05×10^{-7} 、 3.16×10^{-7} 、 4.27×10^{-7} 和 $5.37 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$; 各平行线与不同黄腐酸浓度 $c(\text{L}^-)$ 的等温线相交后, $c(\text{L}^-) = 0$ 与 $c(\text{L}^-) \neq 0$ 的交点之间的距离等于相应溶液中被黄腐酸配合了的金属浓度 $c(M_c)$ 。 $c(M_f)$ 固定时, $\lg c(M_c)$ 对 $\lg c(\text{L}^-)$ 作图并示于图 3。图 3 中不同 $c(M_f)$ 下的 4 条直线的斜率 i 分别

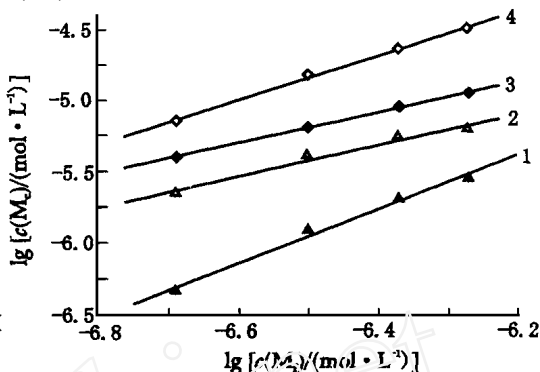


图 4 $\lg c(M_c)$ 与 $\lg c(M_f)$ 的关系

Fig. 4 Plots of $\lg c(M_c)$ vs. $\lg c(M_f)$

$c(\text{L}^-)$: 1 — $1.20 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 2 — $2.37 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
3 — $4.74 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 4 — $7.12 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

为 1.46、1.31、1.27、1.27。固定黄腐酸浓度分别为 1.20×10^{-4} 、 2.37×10^{-4} 、 4.74×10^{-4} 和 $7.12 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, $\lg c(M_c) \sim \lg c(M_f)$ 线性关系示于图 4。由图 4 可知, 直线斜率 j 分别为 1.89、1.09、1.08 和 1.57。从图 3 和图 4 得到的斜率比 i/j , 可认为在该实验条件下生成了配位比为 1:1 型的配合物。通过式(6)计算得到的稳定常数 $\lg \beta_{11}$ 分别为: 4.46 ± 0.15 、 4.70 ± 0.03 、 4.63 ± 0.01 、 4.81 ± 0.11 。由此可见, 随着溶液中黄腐酸浓度增加, 稳定常数值有所增加。

4 结 论

(1) 随着溶液中离子强度的增大, 有形成多核配合物的趋势; 在不同离子强度下, 生成了配位比分别为 1:1 和 2:1 的两种配合物。1:1 型的配合物稳定常数值范围为 4.19~4.81, 2:1 型为 9.00~9.63。表明腐殖酸对放射性 ^{60}Co 的迁移影响较大。

(2) 离子强度为 0.010 mol/kg 时, 用改进的舒伯特法和斯蒂文森法所求得的 1:1 型配合物稳定常数值 $\lg \beta_{11}$ 很接近。所得 $\text{Co}(\text{II})$ 的配合常数值略小于文献[5]所测定的 UO_2^{2+} 与巩县黄腐酸的配合物稳定常数值。

(3) Schubert 测定配合物稳定常数的方法简单, 但仅适用于单核配合物; Stevenson 的实验方法较为复杂, 但可用于单核和多核配合物稳定常数的测定。

参考文献:

- [1] 斯蒂文森 FJ. 腐殖质化学[M]. 夏荣基译. 北京: 北京农业大学出版社, 1994. 263~265.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.

- [5] 杜金洲, 陶祖贻, 陆长青. 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.
- [6] 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.
- [7] Du Jinzhou, Li Weijian, Zhang Hongqing, et al. Use of Cation Exchange Equilibrium Method for the Determination of Stability Constants of $\text{Co}(\text{II})$ With Soil Humic and Fulvic Acids[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1999, 241(3): 651~654.
- [8] Dong Wenming, Li Weijian, Zhang Hongqing, et al. Effects of Ionic Strength and pH on the Stability Constants of the Complexes of $\text{Co}(\text{II})$ With Soil Fulvic Acid[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1999, 241(2): 351~353.
- [9] Tao Zuyi, Yang Yuhui, Sheng Fenling. Spectroscopic and Structural Characterization of a Fulvic Acid From Weathered Coal[J]. Toxicol Environ Chem, 1995, 49: 45~56.

DETERMINATION OF STABILITY CONSTANTS OF THE $\text{Co}(\text{II})$ COMPLEXES WITH WEATHERED COAL FULVIC ACID

DONG Wen-ming¹, DU Jin-zhou¹, TAO Zu-yi¹, ZHANG Hong-qing²,
WANG Xu-dong², YOU Zhi-jun², LI Wei-juan²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Institute of Radiation Protection of China, Taiyuan 030006, China)

Abstract: The stability constants of $\text{Co}(\text{II})$ complexes with weathered coal fulvic acid are determined by both Schubert method and Stevenson method at $\text{pH} = 5.3 \pm 0.2$, $I = 0.001 \sim 1.0 \text{ mol/kg}$ and $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$. The modified Schubert method is also used to estimate the stability constants of $\text{Co}(\text{II})$ complexes with the fulvic acid. It is shown that the trend of forming polynuclear complexes of $\text{Co}(\text{II})$ -fulvic acid increases with increasing ionic strength in the solution and that 1:1 and 2:1 type complexes, respectively, are formed at different ionic strength. A comparison between the values of $\lg \beta$ obtained by different methods is made.

Key words: fulvic acid; $\text{Co}(\text{II})$; complex; stability constant; ion exchange