

核素迁移和腐殖酸^{*}

陶祖贻

陆长青

(兰州大学现代物理系, 730000)

(南京土壤研究所, 210000)

简要阐述了腐殖酸的分子量、金属离子与腐殖酸相互作用的性质、腐殖酸的电位滴定行为、腐殖酸的络合物的稳定常数以及腐殖酸的还原作用等基本化学性质, 讨论了腐殖酸的络合作用和还原作用对地质介质中核素迁移的重要性。

关键词 胡敏酸, 富里酸, 络合作用, 还原作用, 核素迁移。

鉴于腐殖质的广泛存在以及它们对金属离子的络合作用和还原作用, 因此对放射性核素在地质介质中的迁移具有很大的影响^[1]。根据在不同 pH 值的水中的溶解度, 腐殖质分为胡敏素、胡敏酸及富里酸三类。在任何 pH 值下均不溶解的称为胡敏素; 在任何 pH 值下均溶解的称为富里酸; pH < 3.5 不溶, pH > 3.5 可溶的称为胡敏酸^[2]。但应理解为 3.5 左右, 有的作者定 pH 2 作为分界^[3]。三类腐殖质都没有严格的化学结构和组成, 主要的元素是 C, H, O 和 N。

本文只讨论可溶的胡敏酸(HA)和富里酸(FA)。FA 的分子量大体介于 300 至 2000u 之间, 水体 HA 的分子量大体介于 1000 至 5000u 之间, 土壤 HA 的分子量则介于 5000 至 100000u 之间^[2]。就结构来说, 可认为是由脂肪链及芳香链构成的带分支的卷曲的、带有某些弱酸性功能基的高分子聚合物, 可认为主要的功能基是羧酸基及酚羟基, 其他功能基是醇羟基、羰基、醌基、甲氧基等。因此, HA 和 FA 是一种聚电解质, 它既有高聚物所共有的多分散性, 又有高度的非均质性, 甚至认为在它们所带的功能基中, 不可能有两个功能基的化学性质完全相同^[4]。就所处的物理状态来说, 可分为均匀溶液中的溶质及悬浮于水中的溶胀的凝胶两种极端情况, 以及这两种情况之间的中间状态, 即胶体状态。

由上所述可见, 与简单的低分子量的配体相比, HA 和 FA 的物理及化学性质有很大的差别, 以下拟从 5 个方面来讨论这种差别。

一、分子量^[5]

由于腐殖酸的多分散性, 所以测得的分子量是平均分子量。实验测定方法的原理不同, 测得平均分子量的平均方法不同。根据热力学原理的渗透压、冰点下降、沸点升高、蒸气渗透压及

* 本项目得到中科院南京土壤研究所土壤圈物质循环开放研究实验室资助
1990年10月30日收到, 1991年4月4日收到修改稿。

等温蒸馏等方法测得的为数均分子量 ($\bar{M}_n$), 光散射及 X 射线衍射法测得的为重均分子量 ($\bar{M}_w$), 沉降速度法及沉降平衡法则既可测得重均分子量, 也可计算得数均分子量及 Z 均分子量 ($\bar{M}_z$)。对于简单的低分子量均质配体来说, $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z$ 。对于多分散的腐殖酸来说, $\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_z$ 。 $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$ 的定义列入表 1。

表 1 腐殖酸平均分子量的定义

$\bar{M}_n$	$\frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$	$\frac{\sum_i C_i}{\sum_i (C_i/M_i)}$
$\bar{M}_w$	$\frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$	$\frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i}$
$\bar{M}_z$	$\frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$	$\frac{\sum_i C_i M_i^2}{\sum_i C_i M_i}$

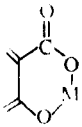
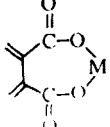
N_i ——分子量 M_i 级分的体积摩尔浓度或摩尔数; C_i ——分子量 M_i 级分的以重量表示的浓度;

i ——腐殖酸的级分, $i = 1, 2, 3, \dots, n$ 。

二、金属离子与腐殖酸相互作用的性质

腐殖酸含有多种功能基, Schnitzer^[6]认为相互作用主要有四种: 一个羧基与金属离子 M 形

成有机盐或单齿络合物, $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—M}$; 一个羧基和一个酚羟基(即水杨酸型功能基)与 M 形成

双齿络合物或螯合物, ; 二个羧基(即苯二酸型功能基)与 M 形成螯合物, ;

游离羧基与水合金属 $M(\text{H}_2\text{O})_x$ 的静电键, 水与 C=O 形成氢键, $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—Na} \cdots \text{H—O—M}$ 。因此, 腐殖酸与金属离子间的相互作用, 按化学键的性质来分, 有离子键、共价键以及螯合键^[7]。就化学键性质来说, 与简单的低分子量分子没有差别, 而其差别在于两个羧基或一个羧基和一个酚羟基可以在同一高聚物分子上, 也可以在不同的高聚物分子上; 即使在同一高聚物分子上, 可以是两个功能基来源于同一苯环上, 也可不在一个苯环上; 尽管都是羧基或其他某一功能基, 但其解离或络合性能可能很不相同。如果两个功能基在两个不同的高聚物分子上, 金属离子通过这两个功能基将两个高聚物分子联结起来, 则就可能发生凝聚现象。这里, 仍然将金属离子与聚电解质之间看成是通过特定的结合位置而相互作用, 金属离子被限制在一个或二个阴离子位置附近, 即位置结合。但也有人认为^[8], 金属离子可以在与聚合物表面相邻的一聚集层内作平行于表面的平移运动, 即区域结合。但不论是位置结合还是区域结合, 都必定是随着同一聚电解质分子上金属离子荷载程度的变化, 聚电解质分子荷电量的变化, 它与金属离子的相互作用也会发生变化^[3,7]。这一点也是与简单低分子量分子不同的。除此以外, 还应考虑在络合作用时的空间位阻的影响。

三、电位滴定性质

常常用电位滴定法研究腐殖酸的功能基的弱酸性。随着被滴定的腐殖酸溶液中加入碱的

增多,溶液 pH 值缓慢上升,拐点很不明显,滴定曲线通常呈斜 S 形。它们的电位滴定性质与低分子量有机酸的很不相同。

在电位滴定研究中,与弱酸性离子交换树脂^[9]和其他聚电解质一样,常利用 Henderson-Hasselbalch 方程:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + n \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (1)$$

式中 α 为电离度, n 为经验常数, K_a 为表观解离常数, $\text{p}K_a$ 可从 pH 对 $\lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$ 所作的直线图上,由 $\alpha = 0.5$ 时的截距求得。根据滴定曲线的斜率或一阶导数曲线可确定所研究腐殖酸分子含有的弱酸性功能基的种类数。因此,既可以根据总的电离度,按式(1)处理数据^[10],也可以将滴定曲线分成二或三段,分别对二种^[11]或三种^[12]弱酸性功能基,按式(1)处理数据,分别求各自的 $\text{p}K_a$ 。

如果假定 $n = 1$,按式(1)以 $\text{pH} - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$ 对 α 作图,即以 $\text{p}K_a$ 对 α 作图,则总会得到随着 α 的增加, $\text{p}K_a$ 逐渐增加的曲线,即 K_a 逐渐减少。这一结果是完全可以预料的,因为即使对于只含有一种功能基的聚电解质,必定会随着 α 的增加,即聚合物所带净电荷的增加,使进一步发生电离愈来愈困难。何况对于含有多种弱酸性功能基的腐殖酸,当然更应如此。因为起始时期加的碱,中和相对酸性较强的功能基,而后期加的碱,则用于中和相对酸性较弱的功能基。

在腐殖酸的电位滴定实验中,通常加入中性盐 MX (NaClO_4 , KNO_3) 维持离子强度。Marinsky^[7]利用 Donnan 膜平衡模型,深入分析了中性盐 MX 的存在对弱酸性凝胶电位滴定性质的影响。在凝胶骨架吸收中性盐 MX 及水的条件下,在电位滴定的每一步,组分 MX 和 HX 在两相中的化学势相等。如果对每一组分,在两相中选用相同的标准状态,并忽略渗透压项,则可得:

$$\text{pH} - \text{pM} = \text{pH} - \text{p}\bar{\text{M}} \quad (2)$$

式中 $\text{p}\bar{\text{H}}$ 及 $\text{p}\bar{\text{M}}$ 分别表示凝胶相中,氢离子和金属离子活度的负对数, pH 及 pM 分别为相应的水相中活度的负对数。如果忽略凝胶相中活度系数对 1 的偏离,则得凝胶相的解离常数:

$$\bar{K} = \frac{\bar{H}\alpha}{1 - \alpha}, \quad \text{p}\bar{K} = \text{p}\bar{\text{H}} - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (3)$$

将(2)式代入(3)式,并利用 $n = 1$ 的(1)式,则

$$\text{p}\bar{K} = \text{pH} - \text{pM} + \text{p}\bar{\text{M}} - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} = \text{p}K_a - \text{pM} + \text{p}\bar{\text{M}} \quad (4)$$

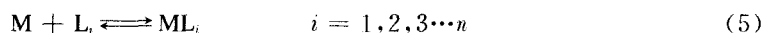
由式(4)可见,即使 $\text{p}\bar{K}$ 为常数, $\text{p}K_a$ 也必定随水相的离子强度而变。Ephraim^[13]等分别在用 0.0010 mol/l, 0.010 mol/l 和 0.100 mol/l KNO_3 维持离子强度下,测定一种 FA 的 $\text{p}K_a$ 与 α 之间的依赖关系,得到了三条形状几乎相同的互相平行的有一定距离的曲线。所得结果与离子交换树脂相似,离子强度愈低, $\text{p}K_a$ - α 曲线愈高^[9]。但其差别是,不同离子强度的 $\text{p}K_a$ - α 曲线之间的距离,比离子交换树脂时小得多。这显然是因为 FA 的分子量($\sim 1000\text{u}$)较低的原因。另一差别是, $\text{p}K_a$ - α 曲线的斜率大,即 $\text{p}K_a$ 随 α 而增加的速度比离子交换树脂时大。这显然是因为 FA 的功能基非均质的原因。 $\text{p}K_a$ - α 曲线有时还与腐殖酸的浓度有关。此外, Marinsky^[13]还常以 $\text{p}K_a$ 对 $\text{pH} + \text{pX}$ 作图,并由此来了解聚合物的性质。

四、腐殖酸与金属离子络合物的稳定常数^[4,7]

与简单的低分子量配体一样,测定腐殖酸络合物的方法也是电位滴定法、电导法、离子交换平衡法、极谱法及光度测定法等。但是由于上述腐殖酸的特殊性质,所以所测络合物稳定常数也有它的特殊意义。

首先,因为腐殖酸的多分散性,所以正象它的分子量一样,在络合物稳定常数的测定中,无论是用当量浓度、摩尔浓度,还是络合容量浓度都是一种平均值。其次在写出 M 与配体 L 生成络合物 ML_n 时,不能认为是 M 与 n 个腐殖酸相配位,而只能认为是腐殖酸混合物中,有 n 个相同的功能基或结合位置与之配位。第三,由于腐殖酸浓度不大,特别是在地下水中,也可能生成 $m > 1$ 的 M_mL 络合物。第四,在研究络合反应时,与电位滴定时不同。在测电位滴定曲线时,溶液中可以没有金属离子,但在测络合物稳定常数时,不可能没有 H^+ 和 OH^- 离子存在,因此弱酸性的腐殖酸必定以去质子的和带质子的形式存在, M 也可能与 OH^- 相配位。从而可以肯定,即使是维持一定 pH 值下测得的稳定常数,也只能是条件稳定常数。正是由于这几方面原因及各种不同来源的腐殖酸,使所测的某一金属的 HA 或 FA 络合物的稳定常数相差极大,很难相比。

为了能更明白地说明所测络合物稳定常数的平均值的意义,只考虑生成 1:1 络合物 ML_i , 式中 L_i 表示第 i 种去质子的功能基或结合位置。络合反应可写成:



稳定常数为:

$$K_i = [ML_i]/[M][L_i] \quad (6)$$

由于水溶液中除了去质子的 L_i 外,还有以带质子的形式存在,所以将(6)式中的 $[L_i]$ 以第 i 种未与 M 相络合的各种形式存在的功能基的总浓度 $[H_iL_i]$ 所代替,得:

$$K'_i = [ML_i]/[M][H_iL_i] = K_i[L_i]/[H_iL_i] \quad (7)$$

而实验中是通过溶液中金属 M 的分析浓度 C_M , 各种功能基的总分析浓度 C_L , 以及游离金属离子浓度 $[M]$ 来测定稳定常数。 C_M , C_L 及 $[M]$ 与各 K'_i 之间的关系为:

$$\bar{K}' = \frac{\sum_i [ML_i]}{[M] \sum_i [H_iL_i]} = \frac{\sum_i K'_i [H_iL_i]}{\sum_i [H_iL_i]} = \frac{C_M - [M]}{[M](C_L - C_M + [M])} \quad (8)$$

由此可见,所测 $\bar{K}'$ 是一权重平均值^[14]。正因为所测 $\bar{K}'$ 的平均值性质,即使 K'_i 是常数, $\bar{K}'$ 必定不是常数,必定随溶液中金属离子浓度而变,必定随溶液中腐殖酸浓度而变^[14]。有的文献中,将所测 $\bar{K}'$ 称为相互作用常数或结合常数。最近,也提出过各功能基的解离常数和稳定常数的连续分布模型,并通常假定为正态分布。

腐殖酸与金属离子的络合作用受许多因素的影响。增加离子强度可减弱络合作用;存在的电解质的种类不同,对络合作用起不同的影响;存在的氯离子、碳酸根等无机配体必定会对腐殖酸起竞争作用;增加盐含量还可通过改变腐殖酸的构象而改变络合作用;不同金属离子之间的竞争,也可改变各自的络合作用。腐殖酸不仅可以因络合作用改变放射性核素的化学状态,而且可以改变吸附剂胶体的稳定性和表面性质,还应该特别提出的是,腐殖酸可以与粘土中的铝生成表面络合物。因此腐殖酸对放射性核素迁移的影响是非常复杂的。目前,一般的认识是,

土壤中腐殖酸含量高,对放射性核素处理的容量就大,使进入土壤中的放射性核素主要积累在土壤中,而被迁移进入地下水或地面水以及被植物吸收的部分就少。然而,Staunton^[15]等测定了镓在蒙脱土、伊利石和高岭土上的吸附,却发现腐殖酸的存在对吸附量没有明显影响,对镓在粘土中的扩散系数有明显降低的影响。当然,也会发生与以上一般认识相反的情况。

五、腐殖酸的还原作用^[3,16]

腐殖酸可以还原金属,在实验室条件下,还原电势为0.5—0.7V。由于腐殖酸对电极的强烈吸附作用,该值很难测量。在实验室中已用腐殖酸将V(V)还原为V(IV),Hg(II)还原为Hg(0),Fe(III)还原为Fe(II),Cr(VI)还原为Cr(III),U(VI)还原为U(IV),Pu(VI)还原为Pu(V)和Pu(IV),Np(VI)还原为Np(V)。

在现场研究中也发现,Pu(III,IV)/Pu(V,VI)之比与水中溶解有机物含量之间有很好的相关性,而还原得到的Pu(IV)对土壤有很强的吸附性能。

在天然水中,许多金属的溶解度比由溶度积计算的高得多,其原因主要是上述腐殖酸的络合作用和还原作用。例如,天然水中90%的溶解的铁是与腐殖酸相结合的,其溶解度比由溶度积计算的高 10^9 — 10^{10} 倍。在港湾及近海海水中,大约50—90%的汞是与腐殖酸相结合的。Rashid^[17]发现,在pH7,胡敏酸可以使Cu(II),Co(II),Ni(II)及Zn(II)的硫化物及碳酸盐发生部分溶解。Rashid^[17]还研究了在pH8.5,胡敏酸对Mn(II),Ni(II),Cu(II)及铁的硫化物与碳酸盐沉淀作用的影响,发现在胡敏酸存在时,沉淀产生所需金属的摩尔数是不存在时的几倍到几十倍。

由上所述可见,腐殖酸对金属离子的络合作用和还原作用极大地影响了放射性核素的迁移。而这种影响核素迁移的研究,是一个涉及土壤化学、络合物化学、高分子化学、胶体化学等学科的非常复杂的课题。就其研究现状来说,无论是在理论上还是实践上,都很不完善。因此,需要各学科的科学工作者共同努力。

参 考 文 献

- [1]刘元方.核化学与放射化学,1990,12:1.
- [2]Aiken, G. R. et al. Humic Substances in Soil, Sediment and Water. ed. Aiken G R et al. John Wiley & Sons, New York, 1985:5.
- [3]Choppin G R. Radiochimica Acta, 1988, 44/45:23.
- [4]Gamble D S et al. Anal Chem, 1980, 52:1901.
- [5]文启孝等编著.土壤有机质研究方法.北京:农业出版社,1984:166.
- [6]Schnitzer M. 12th International Congress of Soil Sci, 1982, (5):67.
- [7]Gamble D S et al. Ion Exchange and Solvent Extraction, Vol. 9, ed. Marinsky J A et al. New York, 1985:373.
- [8]Manning G S. Biophysical Chemistry, 1977, 7:141.
- [9](a)张保林,陶祖贻.化学试剂,1988,10:196.
(b)王长守,陶祖贻.高等学校化学学报,1991,12:644.
- [10]Torres R A, Choppin G R. Radiochimica Acta, 1984, 35:143.
- [11]Takamatsu T, Yoshida T. Soil Sci, 1978, 125:377.
- [12]Sposito G et al. Soil Sci Soc Am J, 1977, 41:1119.

- [13] Ephraim J et al. Environ Sci Technol, 1986, 20:351.
 [14] Perdue E M, Lytle C R. Environ Sci Technol, 1983, 17:654.
 [15] Staunton S et al. Radiochimica Acta, 1990, 49:147.
 [16] Weber, J H. Humic Substances and Their Role in the Environment. ed. Frimmel F H, Christman R F. John Wiley & Sons, New York, 1988:165.
 [17] Rashid M A. Geochemistry of Marine Humic Substances. Chap. 1 and 5. Springer-Verlag, New York, 1985.

HUMICS AND RADIONUCLIDES MIGRATION

TAO ZUYI

LU CHANGQING

(Department of Modern Physics, Lanzhou University, 730000)

(Nanjing Institute of Soil, 210000)

ABSTRACT

The molecular weight, potentiometric behaviors, complexation, reduction of humic and fulvic acids are discussed and the binding of metal cations with humic and fulvic acids as a polyelectrolytes are analyzed. The strong complexation and reduction of metal ions with humics are believed to be of great importance to an understanding of the migration of radionuclides in geological media.

Key word Humic acid, Fulvic acid, Complexation, Reduction, Radionuclides migration.

(上接第119页, Continued from p. 119)

ABSTRACT

An universally applicable formula of element dilution is derived according to the approximate reactivity of two metal ions with identical reagent. Based on measurably extended physical quantity of reaction product, numerous reactions are chosen to realize element dilution. The formula of isotope dilution which represents isotope effect is derived from the formula mentioned above. The formula of element dilution is verified by the extraction of mixture of Cu^{2+} and Pb^{2+} by DDTC/ CCl_4 . The experiment in dilution is tested to imitate isotope effect, and the result accords with theoretical equation.

Key words Isotope dilution, Element dilution, Substoichiometry.