

- 45, 2380 (1973).
- [2] Colovos, G., G. S. Wilson and J. Moyers, *Anal. Chim. Acta*, **64**, 457 (1973).
- [3] Ryan, M. D., D. D. Siemer, "Anodic Stripping Voltammetry of Atmospheric Samples", in *Environmental Analysis*, G. W. Ewing Ed., p. 105. (1976).
- [4] Morgan, G. B., G. Ozolins and C. Tabor, *Science*, **170**, 289 (1970).
- [5] Florence, T. M., *J. Electroanal. Chem*, **35**, 273 (1972).
- [6] Abdullah, M. I., B. R. Berg, R. Klimek, *Anal. Chim. Acta*, **84**, 307 (1976).
- [7] Neimen, E. Y., L. G. Petrova, V. I. Ignatov and G. M. Dolgoplova, *Anal. Chim. Acta*, **113**, 277 (1980).
- [8] Sabbatini, L., *Anal. Chim.*, **52**, 1889 (1980).
- [9] 中国科学院环化所无机分析室, 中科院贵阳地化所环境室, *环境科学*, **1**, 35(1977).

用方波极谱研究腐殖酸铅络合物的组成及其条件生成常数和腐殖酸平均分子量的测定

张 祖 训 王 春 明*

(南京大学化学系)

国内外对腐殖酸的研究工作都十分重视^[1,2]。但由于它是一类天然聚电解质,存在着分子量的多分散性和组份的不均一性,因此给腐殖酸金属络合物的研究和平均分子量的测定带来困难,不同方法所得结果常互不一致。本文所述的方法具有取样量少、简便、快速的优点。

原 理

Matson 等^[3]曾将 Pb^{2+} 分次定量加到海水中去, Pb^{2+} 与海水中的络合剂 (L) 结合生成络合物;



M 代表金属离子,它是电活性的, M_aL_b 及 L 均为非电活性的。每次加入 Pb^{2+} 后,测量其阳极溶出峰电流,可得图 1 曲线。交点 E_p 相当于 Pb^{2+} 与络合剂反应的等当量点。Shuman 等^[4]提出了这一方法的理论公式:

$$I_s = \frac{k \left(\frac{1}{a} C_M \right)^{1/a}}{(K')^{1/a} \left[C_L - \frac{b}{a} C_M \right]^{b/a}} \quad (2)$$

I_s 为溶液中“自由”金属离子 (Pb^{2+}) 的浓度为 $[M']$ 时的溶出峰电流, $C_M = [M'] + a[M_aL_b]$, $C_L = [L'] + b[M_aL_b]$, k 为常数,可由曲线(图 1) BC 段的斜率求得。 C_M 和 C_L 为金属与络合剂的总浓度, K' 为条件生成常数。

$$K' = \frac{[M_aL_b]}{[M']^a [L']^b} \quad (3)$$

根据式 (2), 为 $a = b = 1$, 即生成的络合物为 ML, 则得

$$I_s = \frac{k C_M}{K' (C_L - C_M)} \quad (4)$$

因此, $I_s \sim \frac{C_M}{C_L - C_M}$ 为一直线, 由该直线的斜率及 k 值可求得 K' 。

如 a, b 为其它值, 用同样方法可求得络合物的组成和相应的 K' 值。

如果溶液中 C_L 的量 (G) 和溶液体积 (V) 为已知, 则从 E_p 值可以求得 L 的平均分子量 (M, W)。

* 兰州大学进修教师。

$$M, W = \frac{a \cdot G \cdot V}{b \cdot [M] \cdot E_p} \quad (5)$$

G 为每毫升原始溶液中含络合剂的克数, V 为实验时取该络合剂溶液的体积 (毫升), $[M]$ 为金属离子的摩尔浓度, E_p 的单位为升, a 、 b 由络合物组成决定。我们曾用此法研究 Cd^{2+} 与 EDTA^[9] 及 Pb^{2+} 与血清蛋白的反应, 测定了络合物的组成、条件生成常数和分子量, 证实该法是正确的, 因此本文用于对腐殖酸的研究。

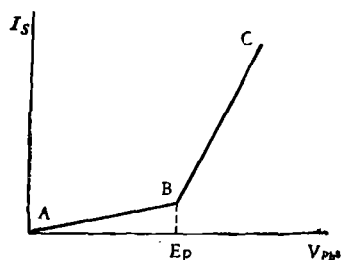


图 1 滴定曲线

实 验 方 法

1. 仪器 895 型方波极谱仪。电解池系统及有关设备参阅文献[5]。

2. 试剂 铅标准溶液: 用 $Pb(NO_3)_2$ ($G \cdot R$) 配制。NaCl ($G \cdot R$); 蒸馏水: 石英亚沸蒸馏器重蒸馏三次。腐殖酸: 上海试剂厂生产, 以 0.1 M NaOH 浸取, 滤去残渣后, 用 HCl 酸化至 $pH = 1$, 过滤洗净后于 $45^\circ C$ 下干燥备用。

3. 实验方法 10.00 毫升 0.5 N 的 NaCl 中加入适量的腐殖酸, 调节至一定酸度, 通入纯氢除氧, 加入一定量的 Pb^{2+} 标准溶液后, 于 $-1.0V$ 预电解 2 分钟, 静止 30 秒后测定铅的溶出峰电流。在搅动溶液下保持电压 -0.2 伏一分钟以除尽电极中残留的铅。继续加入适量 Pb^{2+} 后测定溶出峰电流。以 I_s 对加入 Pb^{2+} 的体积作图, 并根据上述方法确定络合物的组成, 计算 K' 及 M 、 W 。

结 果 和 讨 论

1. 滴定曲线

图 2 为 10 毫升 0.5 N NaCl 溶液中含有 0.300 毫克腐殖酸并以 $1.00 \times 10^{-2} M Pb^{2+}$ 进行滴定所得的曲线。线段 A、B、C 分别表示所生成的不同组成的铅腐殖酸络合物, D 表示“自由” Pb^{2+} , 由 D 的斜率可求得 k 值。由图中曲线可知: (1) 在 $pH = 7.3$ 时, Pb^{2+} 与腐殖酸生成三种络合物, 而其它的 pH 值只得到两种络合物; (2) 在 pH 从 9.8 到 6.4 范围内, 四条曲线的 E_p 相同; (3) $E_{p_3} = 3E_{p_1}$, $E_{p_2} = 2E_{p_1}$, 说明三种络合物分别为 M_4L_b , $M_{2a}L_b$, $M_{3a}L_b$ 。

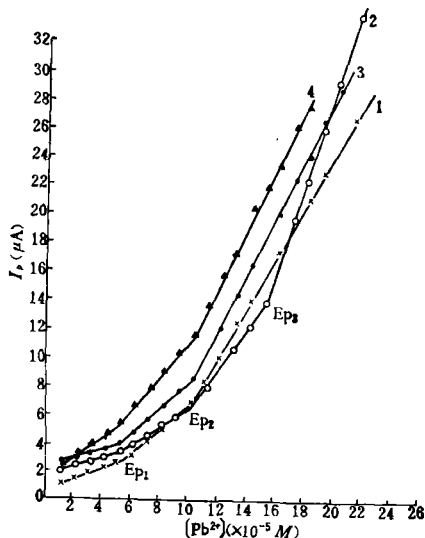


图 2 以 Pb^{2+} 滴定腐殖酸的曲线

曲线 1—— $pH=9.8$
曲线 2—— $pH=7.3$
曲线 3—— $pH=8.3$
曲线 4—— $pH=6.4$

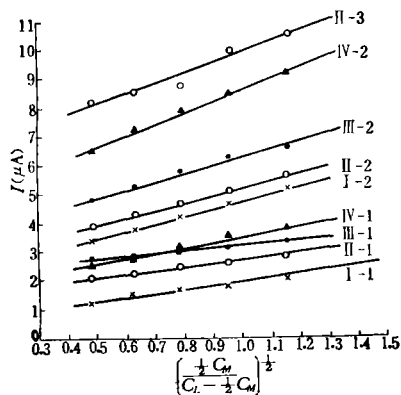
2. 络合物的组成及其条件生成常数

$$\text{由图 2 结果可得 } I_s \sim \left[\frac{\frac{1}{2} C_M}{C_L - \frac{1}{2} C_M} \right]^{1/2}$$

之间为直线关系 (图 3), 说明铅腐殖酸络合物的组成为 $a = 2$, $b = 1$, 即 Pb_2H , Pb_4H ,

表 1 铅腐殖酸的条件生成常数

pH	K'_1 (Pb_2H)	K'_2 (Pb_3H)	K'_3 (Pb_6H)
6.4	5.22×10^4	5.52×10^3	—
7.3	4.59×10^4	1.18×10^4	6.82×10^3
8.3	1.03×10^4	2.73×10^3	—
9.8	1.45×10^4	4.91×10^3	—

图 3 $I_p \sim \left(\frac{\frac{1}{2} C_M}{C_L - \frac{1}{2} C_M} \right)^{1/2}$ 曲线

II-1, II-2, II-3 依次由图 2 曲线(2)求得。余同。

Pb_6H 、H 代表腐殖酸。由图 3 求得以上三种铅腐殖酸络合物的条件生成常数见表 1。

3. 腐殖酸的平均分子量

因图 2 中不同 pH 值的 E_p 相同, 因此由 E_p 并根据 (5) 式计算得到的平均分子量也是相同的, 其值为 1154。另外, 在 pH 为 9.5 时作两次平行测定, 得到平均分子量为 1200 和 1200。可见本法测定腐殖酸平均分子量结果的精密性是好的, 测得的数值与文献[1]报道的结果相一致。

4. 讨论

(1) 在 Pb^{2+} 滴定腐殖酸的过程中, 溶出波形为图 4。开始加入 Pb^{2+} 时得曲线 (1), 电极反应过程为铅汞齐被氧化成铅离子, 随即与腐殖酸发生络合反应, 所以属于化学反应后行于电极反应的过程。根据对于这一过

程的理论探讨(将专文报道), 阳极溶出峰电流与铅离子浓度成正比, 腐殖酸的存在只影响溶出峰的电位而不影响溶出峰的电流。当铅汞齐浓度较低时, 电极表面的腐殖酸足够与溶出作用所产生的 Pb^{2+} 络合, 所以产生一个极谱波见图 4 曲线(1), 其峰电位较负。当 Pb^{2+} 量增多时, 由于预电解而使悬汞电极中的铅的浓度相应增大, 溶出时电极表面的腐殖酸不足以与 Pb^{2+} 全部络合, 于是形成双峰(图 4 曲线 1-2)。随着滴定的进行, 第二个峰的高度不断增大, 说明曲线 (2) 相当于不存在腐殖酸时铅的阳极溶出波。曲线 (2) 的峰高与溶液中的 Pb^{2+} 浓度成正比, 峰电位也与只有 NaCl 时相一致。曲线 (1) 和 (2) 的半峰宽度均约为 45 毫伏, 说明电极反应的 n 等于 2。因此两峰都来源于铅的氧化。所以在测定 I_s 发生双峰时, 可以取两个峰电流之和。

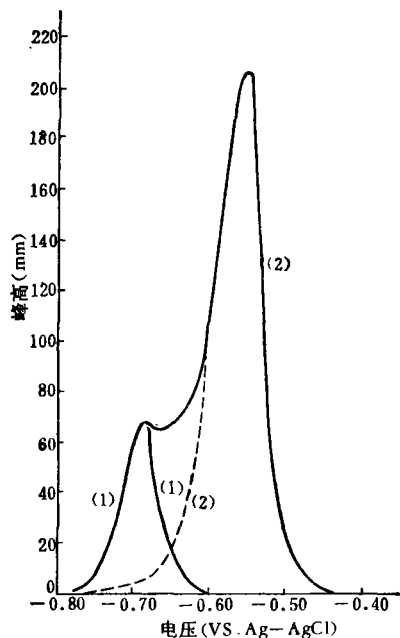


图 4 滴定过程中 Pb 的阳极溶出波
曲线 (1) 铅汞齐浓度低时所得
曲线 (1-2) 铅汞齐浓度高时所得

(2) 磷酸盐、硫酸盐、较多量的碳酸盐及

其它能与 Pb^{2+} 发生反应的物质对测定有影响。

(3) 关于腐殖酸铅络合物的研究虽有报道^[6], 但目前尚无比较确定和可信的结果. 从对其它金属离子与腐殖酸络合反应的研究报道来看^[4,7], 由于腐殖酸试样自身的复杂和不均一性, 加上各种分析方法的不同, 因而所得结果很不一致. 因此, 从本文所得结果来看, 对于研究金属腐殖酸络合反应不失为一个比较良好的方法。

(4) 测定有机物与高聚物的分子量的各种方法都曾用于测定腐殖酸的分子量, 所得结果常常悬殊很大^[4]. 在这些方法中, 有的只能在有机相中测定, 而不能应用于水相, 有的需用大量的试样. 而本法不仅可应用于水相, 并且允许存在一定浓度的惰性电解质, 试样用量少, 方法简便快速。

应 用

曾将上述方法用于土壤和天然水中腐殖酸的研究, 结果如下:

1. 土壤中的腐殖酸 取适量的从土壤(淤泥)中提取得到的碱溶性腐殖酸试样, 以标准 Pb^{2+} 溶液进行滴定, 所得曲线与图 2 相一致. 经计算得到两种铅络合物 Pb_2H , Pb_4H , 其条件生成常数 ($pH = 8.7$) 依次为 7.47×10^5 , 1.19×10^5 . 平均分子量为 1714.

2. 天然水中的腐殖酸 取上述淤泥试样的湖面上的水样 10 毫升, 加入固体纯氯化钠使其浓度为 $0.2 M$, 用上述方法以 Pb^{2+} 进行滴定, 得到的曲线见图 5a, 经计算得到一种络合物 M_2L , 其条件生成常数 ($pH = 8.1$) 为 5.4×10^4 . 在上述相同的水样中加入一定量的从淤泥中提取得到的腐殖酸, 调节 pH 与

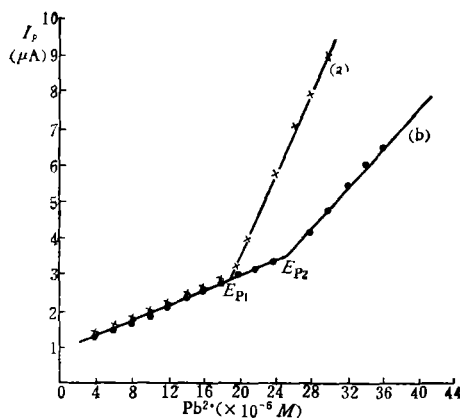


图 5 天然水中腐殖酸的滴定曲线

天然水相同, 在相同的条件下以 Pb^{2+} 进行滴定, 得到图 5b. 将两条曲线进行比较可知: (1) 在等当量点以前两条线段基本重合, 可知天然湖水中的络合剂与淤泥中的腐殖酸属同一类型的物质; (2) $E_{p2} - E_{p1}$ 的量正好相当于加入腐殖酸的量; (3) 天然水中络合剂与 Pb^{2+} 络合的条件生成常数低于淤泥中腐殖酸与 Pb^{2+} 络合的条件生成常数, 说明水中除腐殖酸外, 还有同类型的物质富里酸, 通常后者与金属离子的条件生成常数小于前者. 通过以上实验可以间接得到证实, 天然湖水中共存在的有机络合剂主要为腐殖酸和富里酸。

参 考 文 献

- [1] M. 斯尼茨尔, S. U. 汉, 环境中的腐殖物质, 吴奇等译, 化学工业出版社, 1979 年.
- [2] 腐殖酸化学学术讨论会论文集, 1979, 10, 郑州.
- [3] 张祖训, 环境科学, 2(1), 66(1981).
- [4] Shuman M. S. et al., *Environ. Sci. of Technol.*, **11**, 809 (1977).
- [5] 张祖训、刘显浩, 环境科学, 2(4), 53(1981).
- [6] Jacques B., et al., *Anal. chem.*, **49**, 216(1977).
- [7] Adhikari M., et al., *Agrochimica*, **21** (1-2), 134-9 (1977); *C. A.* **87**, 150960y.