

河水 DOC 络合特性测定方法比较

曹军¹, 徐福留¹, 李本纲¹, 陶澍^{1*}, 林健枝² (1. 北京大学城市与环境学系 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 香港中文大学地理系, 香港)

摘要: 分别采用离子选择电极法、阳极溶出伏安法和荧光猝灭法测定河水中有有机配位体与金属铜离子的条件络合稳定常数与络合容量。条件络合稳定常数 $\lg k$ 测定结果在不同实验条件下有数量级上的差别。离子选择电极法的测定值为 2.29 ~ 6.47; 阳极溶出伏安法的测定值为 2.61 ~ 6.91; 荧光猝灭法的测定值为 3.52 ~ 4.71。随 pH 值的增加而增加, 随加入铜离子浓度下降和反应位浓度增加而增加。

关键词: 铜; 河水 DOC; 络合滴定; 选择性电极法; 阳极溶出法; 荧光猝灭法

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)01-04-0119

Comparison of ISE, ASV and FQ for Complexation Characterization of River Water DOC with Copper

Cao Jun¹, Xu Fuliu¹, Li Bengang¹, Tao Shu¹, K. C. Lam² (1. MOE Lab. of Earth Surface Process, Dept. Urban & Environ. Sci., Peking University, Beijing 100871, China; 2. Dept. Geography, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, China)

Abstract: Condition stabilization constants of complexation between naturally occurring organic ligand in river water and copper were measured $\lg k$ and compared by using ISE, ASV and FQ methods. The measured $\lg k$ results were 2.29 ~ 6.47 by ISE, 2.61 ~ 6.91 by ASV, and 3.52 ~ 4.71 by FQ, respectively. The constants went up with the raise of pH, the decrease of copper content, and the increase of ligand concentration.

Key words: copper; DOC; complexation titration; ISE; ASV; FQ

天然水中大量存在的有机配位体(可溶性有机碳, DOC)可与重金属离子络合, 直接影响重金属的毒性与生物吸收^[1, 2]。络合稳定常数是描述金属与有机物络合的重要参数。由于 DOC 不存在固定的分子量与分子结构, 各络合位的络合能力具有相当大的差异, 因此通常用络合容量, 即单位质量 C 最多可结合的金属离子的数量, 表征其与金属的结合能力(MBA)。而两者结合的热力学平衡常数则以条件稳定常数(k)表示。

条件稳定常数与 MBA 的测定主要通过固定 pH 条件下络合滴定完成。即在一定条件下向含有一定量络合位的溶液中逐渐加入金属离子, 直接或间接测定游离态(或络合态)重金属(或配位体)浓度, 根据实验结果推算络合参数。测定游离金属离子的方法包括离子选择电极法(ISE)^[3, 4]与阳极溶出伏安法(ASV)^[5, 6]等。由于大多数过渡金属与具有荧光性质的芳香族配

位体结合后会使配位体的荧光猝灭, 从而可以用荧光猝灭法(FQ)^[3, 7]测定配位体的浓度即间接测定游离金属离子浓度。

本研究以典型河水为例, 通过络合滴定、配合单配位体模型, 比较了 ISE、ASV 和 FQ 3 种络合方法在测定河水 DOC 络合特征方面的差别, 以期深入了解文献中关于 3 种方法测定结果差别的内在原因。

1 研究方法

1.1 样品采集与处理

天然河水样品采自香港中文大学崇基溪水, 经 0.45 μm 滤膜过滤后, 水中总碳、无机碳和总有机碳含量分别为 7.604、5.207 和 2.397 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

基金项目: 博士点基金资助项目(98000140)

作者简介: 曹军(1968 ~), 女, 讲师。

收稿日期: 2001-01-14; 修订日期: 2001-03-02

* 通讯联系人

1.2 ISE 法

游离态铜离子测定采用 ORION 9429 铜离子选择电极,参比电极选用 ORION 900200,记录仪为 ORION EA 940.测定前在 100 ml 容量瓶中加入 2 ml 支持电解质 NaNO_3 (稀释后浓度为 $8.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),定容至 100 ml 后转移到 150 ml 烧杯中.滴加 NaOH 或 HNO_3 ,将 pH 值调至设计水平.滴定在连续搅拌条件下进行.加隔温层将温度控制在 $23\pm0.5\text{ }^\circ\text{C}$.滴定过程中用微量注射器逐渐加入一定量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$,测定溶液中游离铜离子浓度,确定标准曲线.同时监测滴定过程中 pH 变化,及时滴加稀释的 NaOH ($40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)或 HNO_3 ($63\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)使 pH 保持恒定.

在 100 ml 容量瓶中加入 10 ml 水样与 2 ml 支持电解质 NaNO_3 (稀释后浓度为 $8.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),定容至 100 ml 后转移到 150 ml 烧杯中(TOC 浓度为 $0.24\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).在上述相同条件下进行滴定实验.

1.3 ASV 法

采用 Matrohm 695 自动进样器加入 25 ml 与离子选择性电极法成分相同的水样(TOC 浓度 $0.24\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NaNO_3 支持电解质浓度为 $8.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),加入乙酸/乙酸钠缓冲溶液,将 pH 值控制在不同水平.逐渐加入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液,用 Matrohm 693 VA 进行数据采集.实验中富集电位为 -600 mV ,富集时间 $30\sim60\text{ s}$,扫描速度 20 mV/s 扫描电位 $-600\sim100\text{ mV}$.脉冲振幅 50 mV .汞滴大小 0.32 mm^2 .

件代表络合稳定常数.

根据式(1)对实验中加入铜的总量与游离铜浓度关系进行非线性拟合,可求出条件稳定常数 k 和络合容量 MBA,拟合曲线如图 1 中虚线所示.不同实验条件下的拟合结果(条件稳定常数 k 和络合容量 MBA)则列在表 1 中.前人对水体可溶性有机碳与重金属离子的络合特性已作大量研究,将上述拟合结果与之相比较,未

1.4 FQ 法

采用 HITACHI F-4500 荧光分光光度计,测量条件为:激发波长 $\text{EX}350\text{ nm}$.发射波长 $\text{EM}450\text{ nm}$.在 TOC 浓度为 $0.24\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水样(支持电解质为 $8.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3)中逐渐加入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,作长达 1 min 的时间扫描,取 $0.10.20.30.40.50.60\text{ s}$ 处的读数求算术平均值.

实验器皿均在 10 %稀硝酸中浸泡 48h 以上.计算用 SPSS 进行.

2 络合特性测定结果

2.1 离子选择电极法测定结果

ISE 法测定的典型滴定曲线($\text{pH}=4$, $\text{TOC}=0.24\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)如图 1 所示.

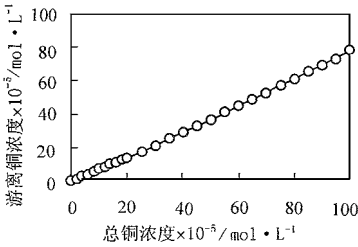


图 1 ISE 方法测定的滴定曲线
Fig.1 Titration result by ISE

考虑到所有无机配位体的络合能力远低于有机碳,采用最简单的 1:1 单配位体离散分布模型描述 DOC 与铜的络合^[8],据此可推导出游离态铜与加入总铜间的关系(见式 1).式中 M_f 为游离态铜浓度, M_t 为加入铜离子总浓度, L_t 为以铜络合位计的总络合容量,即 MBA, k 条

超出文献报告的范围^[3~5],说明该次实验的测定结果具有一定的可信度.

表 1 结果表明随 pH 值下降,由于氢离子同铜离子形成对络合位的竞争,导致络合稳定常数下降.由于最先加入的铜离子会与络合能力最强的络合位结合,因此当加入铜离子浓度相对较低时和络合位浓度相对较高时拟合出的络合稳定常数偏大.该结果与以往研究结果是一致的.

$$M_f = \frac{(k \times M_t - k \times L_t - 1) + \sqrt{(k \times M_t - k \times L_t - 1)^2 + 4 \times k \times M_t}}{2 \times k} \tag{1}$$

表 1 络合特征 ISE 滴定结果

	Table 1		Titration results by ISE			
pH	4	5	6	6	6	6
DOC/ mg·L ⁻¹	0.24	0.24	0.24	0.24	0.48	0.72
滴定范围 lg [Cu]/ mg·L ⁻¹	- 7 ~ - 5	- 7 ~ - 5	- 7 ~ - 5	- 5 ~ - 3	- 5 ~ - 3	- 5 ~ - 3
lg k	4.36	6.20	6.47	2.29	2.71	3.44
络合容量(Cu/ C)/ mol·g ⁻¹	1.52	0.20	0.21	26.39	37.27	52.71

2.2 ASV 法测定结果

图 2 为 ASV 法的滴定曲线(pH = 4 , TOC = 0.24 mg·L⁻¹).为便于比较 ,同时给出了铜离子选择性电极在相同条件下的滴定数据 .

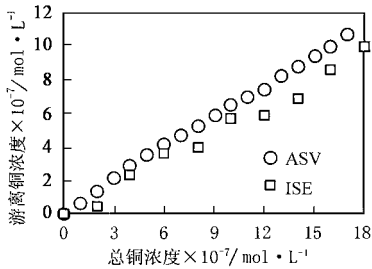


图 2 ISE 与 ASV 测定方法的比较

Fig.2 Difference between ISE and ASV

从图 2 可以看出 ,前者测得的游离态金属离子在高浓度范围明显偏高 .有关研究^[9,10]证实 ,ASV 滴定过程中电极附近滞膜层中络合物的解离可以导致游离态金属测定结果偏高 ,缩

短富集时间可以部分解决这一问题 .图 3 所示不同富集时间测定结果即证实了这一结论 :富集时间减少 ,测得的金属离子浓度有所下降 .

不同 pH 与 DOC 浓度下的实验结果列在表

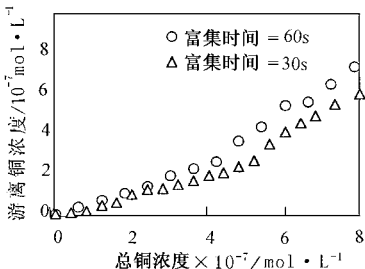


图 3 富集时间的影响

Fig.3 Effect of deposit time

2 中 .随 pH 值下降 ,测定络合稳定常数减小 .该变化规律与上述离子选择电极测定结果一致 .

2.3 FQ 法测定结果

与前 2 种测定方法不同 ,FQ 法测定的直接

表 2 络合特征 ASV 滴定结果

	Table 2		Titration results by ASV			
pH	4	5	5.6	4	5	5.6
DOC/ mg·L ⁻¹	0.24	0.24	0.24	0.72	0.72	0.72
滴定范围 lg [Cu]/ mg·L ⁻¹	- 7 ~ - 6	- 7 ~ - 6	- 7 ~ - 6	- 7 ~ - 6	- 7 ~ - 6	- 7 ~ - 6
lg k	2.66	6.03	6.75	2.61	4.18	6.91
络合容量(Cu/ C)/ mol·g ⁻¹	63.14	0.02	0.01	45.51	0.55	0.01

对象是未络合的络合位浓度 ,据此可以推算出络合物浓度 .如果要以金属浓度单位表示 ,则需配合其他测定游离态金属的方法进行 .采用离子选择电极法和 FQ 法测定的滴定曲线见图 4 .

如图 4 所示 ,FQ 滴定曲线在起始段斜率大于 ISE 法测定结果 ,二者不呈简单的线性关系 .这一现象与文献报道有异^[4] ,原因有待进一步研究 .上述结果导致无法根据 ISE 或 ASV 测定结果计算络合常数 .假设测定结果下降 t 个单位有 1 mol 铜离子被络合 ,则有 :

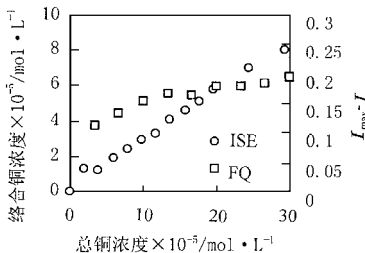


图 4 ISE 和 FQ 法测定结果的比较

Fig.4 Difference between ISE and FQ

$$k = \frac{t \times M_L}{(t \times L_{total} - t \times M_L)(M_{total} - t \times M_L)} = \frac{M_L}{(L_{total} - M_L)(M_{total} - t \times M_L)}$$
$$M_L = \frac{(L_{total} \times t \times M_{total} + \frac{1}{k}) + \sqrt{(L_{total} \times t + M_{total} + \frac{1}{k})^2 + 4 \times L_{total} \times M_{total}}}{2}$$

式中 M_L 代表络合态铜浓度,其他符号含义同式(1). M_L 和 L_{total} 的单位以荧光强度计.根据此式,可以利用总铜加入量与 FQ 测定结果的下降幅度拟合出络合常数.研究中获得的不同铜离子和络合位浓度下的络合滴定曲线,表 3 列举的结果表明随铜离子浓度下降,络合稳定常数增大;络合位浓度增加,络合稳定常数呈现增长的趋势.这与上述方法测定的结果相同.

表 3 络合特征 FQ 滴定结果

Table 3 Titration results by FQ				
pH(起始)	6.75	6.75	6.75	6.75
DOC/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.24	0.72	0.24	0.72
滴定范围	- 4 ~ - 3	- 4 ~ - 3	- 5 ~ - 4	- 5 ~ - 4
$\lg [\text{Cu}]/ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$				
$\lg k$	3.52	3.62	4.52	4.71
络合容量				
(Cu/C)/ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	0.11	0.09	0.04	0.06

3 讨论

ISE、ASV 和 FQ 均可用于络合常数的测定,实验样品中 DOC 的络合稳定常数在不同实验条件下有数量级上的差别.离子选择电极法的测定值在 2.29 ~ 6.47;阳极溶出伏安法的测定值在 2.61 ~ 6.91;荧光猝灭法的测定值在 3.52 ~ 4.71.在不同实验条件下的变化趋势为随 pH 值的增加而增加,随加入铜离子浓度下降和反应位浓度增加而增加.测定值的范围基本不超出文献报告的范围,随实验条件变化的规律与以往研究结果一致.

由于仪器的限制,实验难以在完全相同的条件下采用上述 3 种方法进行,导致拟合结果在方法之间的可比性受到影响.但在相似条件下不同方法测定出的络合稳定常数在数量级上是相似的.由于采用离子选择电极法可以直接监测与控制 pH 值,不存在所加缓冲溶液与金属发生络合反应的影响,在游离态铜离子浓度大于检出限 10^{-8} mol/L 时,建议使用该方法.

参考文献:

1 Welsh P G. Influence of Dissolved Organic Carbon on the Speciation, Bioavailability and Toxicity of Metals to Aquatic Biota in Soft Water Lakes, Dissertation Abstracts International Part B. Science and Engineering, 1998, **58**(10): 4753 ~ 4762.

2 Pagenkopf G K. Gill Surface Interaction Model for Trace-Metal Toxicity to Fishes: Role of Complexation, pH, and Water Hardness. Environmental Science and Technology, 1983, **17**(6): 342 ~ 347.

3 Saar R A, Weber J H. Comparison of Spectrofluorometry and Ion-Selective Electrode Potentiometry for Determination of Complexes between Fulvic Acid and Heavy-Metal Ions. Analytical Chemistry, 1980, **52**(13): 2095 ~ 2100.

4 Buffle J, Greter F L, Haerdl W. Measurement of Complexation Properties of Humic and Fulvic Acids in Nature Waters with Lead and Copper Ion-Selective Electrodes. Analytical Chemistry, 1977, **49**(2): 216 ~ 222.

5 Buffle J, Vuilleumier J J, Tercier M L, Parthasarathy N. Voltammetric study of humic and fulvic substances. V. Interpretation of metal ion complexation measured by anodic stripping voltammetric methods. Science of the Total Environment, 1987, **60**(1): 75 ~ 96.

6 Filella M, Buffle J, Leeuwen H. Effect of physicochemical heterogeneity of natural complexants. Part I. Voltammetry of labile metal-fulvic complexes. Analytica Chimica Acta, 1990, **232**(1): 209 ~ 223.

7 David K R, James H W. Fluorescence Quenching Titration for Determination of Complexing Capacities and Stability Constants of Fulvic Acid. Anal. Chem., 1982, **54**(6): 986 ~ 990.

8 David A D, William F, Francois M M. Morel, Metal-Humate Interactions. 1. Discrete Ligand and Continuous Distribution Models. Environ. Sci. Technol., 1986, **20**(7): 669 ~ 675.

9 Waller P A, Dickering W F. Evaluation of Labile Metal in Sediments by Anodic Stripping Voltammetry. Talanta, 1990, **37**(10): 981 ~ 993.

10 陶澍,胡海瑛.阳极溶出法测定游离态金属过程中金属配合物解离动力学的计算机模拟.环境科学学报,1999, **19**(6): 585 ~ 590.