锰离子与胡敏酸络合反应特征研究*

王　强[1,2,3]　魏世强[1,2]

(1 西南大学资源环境学院,重庆　400716)

(2 重庆市农业资源与环境研究重点实验室,重庆　400716)

(3 教育部三峡库区生态环境重点实验室,重庆　400716)

摘　要　采用离子交换平衡法研究了在不同酸度、离子强度、温度条件下胡敏酸(HA)与 Mn^{2+} 络合反应稳定性和热力学特征。结果表明,在相同离子强度、反应温度条件下,随着 pH 的升高,HA 与 Mn^{2+} 络合反应稳定常数增大;络合反应配位数在 pH 3.0~5.0 范围内随着 pH 的升高而增加,在 5.0~7.0 范围内随着 pH 的升高而降低;离子强度增加,HA 与 Mn^{2+} 络合反应表观稳定常数增加,离子强度从 0.00 升至 0.10 mol L^{-1},HA 与 Mn^{2+} 络合反应配位数增加,但离子强度从 0.10 mol L^{-1} 继续上升至 0.15 mol L^{-1},配位数呈现下降的趋势;胡敏酸络合 Mn^{2+} 标准自由能变 ΔG_m^θ、焓变 ΔH_m^θ、熵变 ΔS_m^θ 在 298.2K、308.2K 温度下均为负值,反应是自发进行的放热反应,较低的温度有利于反应的进行。

关键词　胡敏酸;Mn^{2+} 离子;络合反应;稳定性;热力学特征参数

中图分类号　X503.23　　**文献标识码**　A

土壤腐殖质影响着土壤的物理性质、化学性质和生物学性质,胡敏酸是腐殖酸的重要组成,它是一种可变电荷有机体,含有大量的羧基、羟基等活性基团,具有很高的反应活性,能够与金属离子发生很强的络合作用,络合形成的有机金属络合物的特性对植物的微量元素营养、土壤形成分类和环境保护诸方面起着重要作用,对于整个生态系统的结构、功能也起着极其重要的调控作用[1-4]。胡敏酸与金属离子的络合作用,国内外目前主要对钙、铜、锌、镉、汞、铅、亚铁等二价离子以及镧、钋、铌等部分稀土元素进行了一定的研究[5-8],关于胡敏酸与 Mn^{2+} 离子络合反应特征的系统研究还鲜见报道。锰是植物必需的微量营养元素,与农业生产有密切的关系。锰作为一种变价元素,存在多个氧化还原体系,其形态和价态受环境中许多物质的影响,其中以腐殖酸为主要成分的有机酸是一个主要因素[9],有机态锰或者与腐殖质结合的锰,是水溶性的,在分解时作为可溶性锰的来源,同时在分解时所造成的还原条件也有利于氧化锰的还原和导致可溶态锰增加。因而土壤中锰的有效性与腐殖酸等有机质密切相关,研究土壤腐殖质与锰的相互作用对于阐释锰的有效性具有重要的意义。本文采用离子交换平衡法系统研究了酸度、离子强度、温度等条件对胡敏酸与 Mn^{2+} 离子络合反应稳定性及热力学特征,为了解腐殖酸对锰离子环境行为的影响提供理论依据。

1　材料与方法

1.1　胡敏酸的提取分离纯化

供试胡敏酸提取自重庆市缙云山常绿阔叶林表层腐殖土(A1),土壤样品经风干,通过 1 mm 筛孔。参照文献[10]方法,并结合文献[11]的方法进行胡敏酸的提取分离和纯化。改稀碱提取剂为 0.1 mol L^{-1} 焦磷酸钠中性提取胡敏酸,以尽量降低提取过程中胡敏酸结构的破坏,然后用 0.1 mol L^{-1} HCl 调至 pH2.0,使 HA 沉淀分离,再用 0.1 mol L^{-1} 焦磷酸钠调节 pH 9.0 使沉淀溶解,再用 HCl 沉淀,如此反复 10 次以上,直至上清液无色;然后用 HCl-HF 混合酸处理沉淀 3 次;再将沉淀用 0.1 mol L^{-1}

* 国家自然科学基金项目(40971147)、重庆市自然科学基金(CSTC,2008BB7099)、国家科技支撑计划项目(2007BAD87B10)、中央高校基本科研业务专项资金项目(XDJK2010C041)和西南大学生态学重点学科"211 工程"建设经费联合资助

作者简介:王　强(1970—),男,四川雅安人,博士,副教授,主要从事土壤环境化学方面研究。E-mail: wqiang0496@yahoo.com.cn

收稿日期:2009-06-24;收到修改稿日期:2009-08-21

焦磷酸钠溶解并调 pH 7.0,将溶液移入玻璃纸半透膜用蒸馏水进行透析至用 $AgNO_3$ 溶液检不出 Cl^- 离子,透析溶液经过强酸性苯乙烯型阳离子交换树脂处理后,再用 EDTA 和 717 强碱性阴离子交换树脂处理,获得较纯的胡敏酸稀溶液。40℃减压浓缩,密封贮存于低温冰箱中。

1.2 腐殖酸部分功能基和基本性质测定

总酸性基测定采用氢氧化钡法[10];羧基测定采用醋酸钙法测定[10];酚羟基测定采用差减法[10]:酚羟基含量 = 总酸性基 - 羧基含量;有机碳的测定采用重铬酸钾法[10];腐殖酸中铜、铁、铅、铬、镉、锌、镍等元素 HNO_3-$HClO_4$ 消化后用原子光谱仪测定,汞的测定用 HNO_3-H_2SO_4-$KMnO_4$ 消化后 YYG—型冷原子荧光测汞仪测定。

1.3 HA 浓度及分子量的测定

取提纯浓缩后的胡敏酸溶液,120℃烘干至恒重,测得胡敏酸溶液浓度为 10.45 mg ml^{-1}。采用冰点下降-pNa 校正法测定分子量[10],测得样品数均分子量为 1 672,根据提纯浓缩后的样品胡敏酸含量除以分子量,得到实验材料 6.368×10^{-3} mol L^{-1} 的胡敏酸。

表 1 纯化胡敏酸样品基本性质

Table 1 Basic properties of pure humic acid

功能基 Function groups (mol kg^{-1})			有机碳 Organic C	金属成分 Metal component (mg L^{-1})								
总酸性基 Total acidity	羧基 Carboxyl	酚羟基 Phenolic group	(g kg^{-1})	Pb	Cd	Cu	Zn	Fe	Ca	Mn	Ni	Hg
5.59	2.02	3.57	479.5	0.079	0.001	0.050	0.050	1.17	—1)	—	0.014	0.042

1)"—"表示含量低于检测限"—"denotes the contents are below the limit of detection

1.4 试验方法

1.4.1 稳定常数(logK)及配位数(x)的测定

(1) 测定原理:采用 Schubert 提出的离子交换平衡法[12]。阳离子交换平衡法主要根据平衡时,一定量阳离子树脂(R)吸附的某种金属离子的数量(M_R)在一个相当大的浓度范围内与溶液中金属离子浓度(M)成正比。体系中无络合剂或有络合剂时金属离子的分配系数 λ_0 和 λ 分别为:

$$\lambda_0 = \frac{[M_R]}{[M]} \tag{1}$$

$$\lambda = \frac{[M_R]}{[M]+[MA_x]} \tag{2}$$

式中,$[M_R]$为平衡时单位重量阳离子交换树脂所吸附的金属离子的摩尔数(mol g^{-1});[M]为平衡时溶液中游离的金属离子浓度(mol L^{-1});$[M]+[MA_x]$为络合剂平衡时溶液中金属离子总的物质的量浓度(mol L^{-1}),由 式(1)、式(2)得

$$[MA_x] = [M_R]\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{\lambda_0}\right) \tag{3}$$

设胡敏酸与金属离子成单核络合平衡反应表述为:$M + xA \rightleftharpoons MA_x$

式中,M 为金属离子,A 为络合剂,x 为络合物的配位数。

$$\text{络合表观稳定常数 } K_f = \frac{[MA_x]}{[M][A]^x} \tag{4}$$

将式(1)~式(3)代入式(4)得

$$K_f = \frac{[M_R]\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{\lambda_0}\right)}{\frac{[M_R]}{\lambda_0}[A]^X} = \frac{\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}-1\right)}{[A]^X} \tag{5}$$

两边取对数

$$\lg\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}-1\right) = \lg K_f + x\lg[A] \tag{6}$$

在 pH、离于强度、温度、阳离子交换树脂重量等不变条件下,改变胡敏酸的浓度(A_1、A_2、A_3、A_4…),即可得到几个相应的 λ 值(λ_1、λ_2、λ_3、λ_4…),如络合剂的浓度远大于金属离子浓度,则平衡时溶液中游离络合剂浓度可视为和初始时的浓度相等,这样,以 $\lg(\lambda_0/\lambda-1)$为纵坐标,以 $\lg[A]$为横坐标作图,就可以从截距求得络合稳定常数 $\lg K_f$,从斜率求出配位数 x。

(2) 平衡反应及平衡时溶液中游离金属离子浓度[M]和溶液中金属离子总浓度$[M]+[MA_x]$的测定:分别吸取前述已知浓度(6.368×10^{-3} mol L^{-1})的 HA 溶液 0、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 ml 置于 100 ml 刻度离心管中,加水至约 25 ml,加入 5 ml (1 mol) 的 NaCl 溶液,加入 30 μg ml^{-1} $MnCl_2$ 储备液 5.00 ml,使体系中金属离子含量为 2.5 μmol 左右,

加去离子水至 47 ml,用 0.1 mol L^{-1} HCl 溶液和 0.1 mol L^{-1} NaOH 溶液借助 pH 计调至所需 pH (3.0、5.0、7.0),补去离子水至总体积为 50 ml,然后在每只离心管中加入 1.00 g Na 型阳离子交换树脂,避光恒温振荡 1 h,连续通氩气平衡 24 h,收取过滤平衡液用 HNO_3-$HClO_4$ 消煮,AAS 法测金属离子含量。当体系中 HA 溶液为 0 ml 时测得的金属离子浓度为体系中无络合剂时的游离金属离子浓度[M],而当 HA 溶液为其他体积时测得的金属离子浓度为体系中存在络合剂时的金属离子总浓度[M]+[MA_x]。

(3) 平衡时单位重量阳离子交换树脂吸附的金属离子浓度[M_R]的测定:将过滤后的树脂先用 1 ~ 2 ml 2 mol L^{-1} HCl(优级纯)洗涤 2 次,然后用 2 ~ 3 ml 0.1 mol L^{-1} HCl 洗涤数次,收取洗涤液用 HNO_3-$HClO_4$ 消煮,AAS 法测金属离子含量。

1.4.2 酸度对胡敏酸与 Mn^{2+} 络合稳定常数和配位数的影响　温度 298.2K,离子强度 0.10 mol L^{-1},pH 分别设定为 3.0、5.0、7.0,按 1.4.1 操作,求出各酸度条件下的络合稳定常数和配位数。

1.4.3 离子强度对胡敏酸与 Mn^{2+} 络合稳定常数和配位数的影响　温度 298.2K,pH 7.0, 离子强度分别设定为 0、0.05、0.10、0.15 mol L^{-1},按 1.4.1 操作,求出各离子强度条件下的络合稳定常数和配位数。

1.4.4 温度对胡敏酸与 Mn^{2+} 络合稳定常数和配位数的影响　pH 7.0, 离子强度 0.10 mol L^{-1},温度分别设定为 298.2、308.2K,按 1.4.1 操作,求出各温度下的络合稳定常数和配位数。

1.4.5 热力学参数的计算　根据不同条件络合表观稳定常数,结合热力学公式[12,13],求出络合反应的热力学标准自由能变 ΔG_m^θ (kJ mol^{-1}),焓变 ΔH_m^θ (kJ mol^{-1}),熵变 ΔS_m^θ (J K^{-1} mol^{-1})。

$$\Delta G_m^\theta = -2.303RT\log K_f \quad (7)$$

Vant Hoff 公式

$$\mathrm{Ln}(K_{f2}/K_{f1}) = \Delta H_m^\theta/R(1/T_1 - 1/T_2) \quad (8)$$

Gibbs-Helmholtz 公式

$$\Delta G_m^\theta = \Delta H_m^\theta - T\Delta S_m^\theta \quad (9)$$

式中,K_{f1}、K_{f2} 分别表示温度 T_1、T_2 下的络合表观稳定常数。

2 结果与分析

2.1 pH 对 HA 与 Mn^{2+} 络合反应的影响

表 2 分别显示了酸度对 HA 与 Mn^{2+} 络合反应表观稳定常数 LogK_f 和配位数的影响。从表中可以看出,在相同离子强度、相同反应温度条件下,随着 pH 的升高 HA 与 Mn^{2+} 络合反应稳定常数增大,可以采用线性方程(10) 加以描述,相关系数 R^2 为 0.983 9,达到显著相关。配位数在 pH 3.0 ~ 5.0 范围内随着 pH 升高而增加,在 pH 5.0 ~ 7.0 范围内随着 pH 的升高而降低。

$$\mathrm{Log}K_f = 0.050\,4\mathrm{pH} + 1.322\,5$$
$$R^2 = 0.983\,9 \quad (10)$$

从表 2 可以看出酸度对 HA 与 Mn^{2+} 络合反应自由能变和熵变的影响,酸度对 HA 与 Mn^{2+} 络合反应自由能变 ΔG_m^θ 绝对值与配位数变化相似,而熵变绝对值变化则相反。

表 2　pH 对 HA 与 Mn^{2+} 络合反应特征参数影响

Table 2　Effect of pH on characteristic parameters of the complex reaction between HA and Mn^{2+} ion (298.2K, ion strength 0.10 mol L^{-1})

pH	$\log(\lambda_0/\lambda - 1) = \log K_f + x\log[A]$			ΔG_m^θ (kJ mol^{-1})	ΔH_m^θ (kJ mol^{-1})	ΔS_m^θ (J K^{-1} mol^{-1})
	配位数 x Coordination number	表观稳定常数 $\log K_f$ Apparent stability constant	R^2			
3.0	0.547 3	1.466	0.978 4	-33.89		-88.6
5.0	0.724 0	1.589	0.988 6	-34.60		-86.2
7.0	0.450 7	1.668	0.959 4	-34.47	-60.30	-86.6

注:表中数据系两次测定结果的平均值,下同 Note: The data in the table were means of two determinations. The same below

2.2 离子强度对络合反应的影响

表3列出了pH 7.0条件下离子强度对HA与Mn^{2+}络合反应表观稳定常数和配位数的影响。可以看出,相同pH和相同温度下,离子强度增加,表观稳定常数减小,可采用线性方程很好地描述络合反应表观稳定常数$LogK_f$与离子强度I的关系,相关系数R^2为0.980 0,达到显著相关(式(11))。

$$LogK_f = -3.266I + 1.934 \quad R^2 = 0.980\ 0 \quad (11)$$

离子强度从0.00升至0.10 mol L^{-1},HA与Mn^{2+}络合反应配位数增加,但离子强度从0.10 mol L^{-1}继续升至0.15 mol L^{-1},配位数呈现下降的趋势;离子强度增加,自由能变ΔG_m^θ绝对值减小而熵变ΔS_m^θ绝对值增加。

表3 离子强度对HA与Mn^{2+}络合反应特征参数影响

Table 3 Effect of ionic strenth on characteristic parameters of the complex reaction between HA and Mn^{2+} ion (pH7.0)

离子强度 Ion strength (mol L^{-1})	温度 Temperature (K)	$\log(\lambda_0/\lambda-1)=\log K_f+x\log[A]$ 配位数 x Coordination number	表观稳定常数 $\log K_f$ Apparent stability constant	R^2	ΔG_m^θ (kJ mol^{-1})	ΔH_m^θ (kJ mol^{-1})	ΔS_m^θ (J K^{-1} mol^{-1})
0	298.2	0.400 7	1.943	0.994 8	-36.62		-79.4
0.05	298.2	0.432 5	1.788	0.964 5	-35.73		-82.4
0.10	298.2	0.450 7	1.668	0.959 4	-34.47	-60.30	-86.6
0.15	298.2	0.428 9	1.472	0.943 1	-33.93		-88.4
0.10	308.2	0.365 4	1.325	0.921 3	-33.09		-88.3

2.3 温度对HA络合Mn^{2+}特征常数影响

温度对HA络合Mn^{2+}特征常数影响结果见表4。可以看出,胡敏酸络合Mn^{2+}标准自由能变ΔG_m^θ在温度298.2K、308.2K时均为负值,且298.2K时ΔG_m^θ的绝对值大于308.2K时的绝对值,表明胡敏酸络合Mn^{2+}反应在上述两温度下能自发进行,且较低的温度有利于反应的进行。标准焓变$\Delta H_m^\theta<0$,表明络合反应为放热反应。

表4 温度对HA与Mn^{2+}络合反应特征参数影响

Table 4 Effect of temperature on characteristic parameters of the complex reaction between HA and Mn^{2+} ion (pH7.0, ion strength 0.10 mol L^{-1})

温度 Temperature (K)	$\log(\lambda_0/\lambda-1)=\log K_f+x\log[A]$ 配位数 x Coordination number	表观稳定常数 $\log K_f$ Apparent stability constant	R^2	G_m^θ (kJ mol^{-1})	ΔH_m^θ (kJ mol^{-1})	ΔS_m^θ (J K^{-1} mol^{-1})
298.2	0.450 7	1.668	0.959 4	-34.47	-60.30	-86.6
308.2	0.365 4	1.325	0.921 3	-33.09		-88.3

3 讨 论

酸度对HA与Mn^{2+}络合反应表观稳定常数LgK_f的影响,是胡敏酸的酸效应[14]和Mn^{2+}离子水解效应共同作用的结果,当pH较低时,胡敏酸的酸效应非常严重,降低了胡敏酸的配位能力,导致络合反应向右进行的程度较小,表观稳定常数$LogK_f$较小;随着pH的逐渐上升,胡敏酸的酸效应逐渐减小,羧基、酚羟基的离解增多,配位能力逐渐增加,络合反应向右进行的程度增加,因而表观稳定常数$LogK_f$增加,但Mn^{2+}离子水解效应亦随之增加,OH^-的竞争使金属离子周围羟基数增加,改变了金属离子水合半径,从而改变了络合反应配位数。

离子强度对HA络合Mn^{2+}的影响反映了其反应机理的复杂性。胡敏酸在溶液中是带负电荷的亲水胶体,其在溶液中的结构和存在状态受酸度、离子强度等因素的影响。胡敏酸与金属离子的反应既包括表面功能基团的反应,又有扩散进入胡敏酸结构内部而与内部结合位点的吸持反应,即所谓"两相反应"[15]。离子强度的影响是多方面的。随

着离子强度的增加,阳离子附着于胡敏酸带负电的基团上,分子内部的排斥减小,因而有利于胶体分子的盘卷和团聚,导致胶体内部的空间位阻增大,一方面使已经进入胡敏酸内部的金属离子与内部结合位点的络合强度增加,导致表观稳定常数增大;另一方面也会使溶液中的金属离子不易扩散进入胡敏酸分子内部而更多的是与胡敏酸表面基团发生吸附作用,这种作用又会使表观稳定常数降低。因此离子强度对胡敏酸与 Mn^{2+} 络合反应的特征常数的影响可能是对内外结合位点不同作用影响的综合表现。但从实验结果来分析,影响络合反应稳定性的最主要原因是第二种因素,即离子强度增加,HA 胶体内部的空间位阻增大,降低了进入 HA 内部的锰离子数量而使更多的锰离子与 HA 发生表面吸附作用,以致表观稳定常数减小。在所试离子强度范围内,络合反应的自由能变 ΔG_m^θ 均为负值,其绝对值随着离子强度增加而减小,印证了离子强度的增加不利于络合反应的进行;从熵变的变化趋势进一步印证了这一结论,离子强度增加,熵变绝对值增加,体系混乱度增大,不利于络合物有序结构的形成。

根据热力学原理判断,胡敏酸络合 Mn^{2+} 反应在试验温度下能自发进行,这就是腐殖物质能引起地球化学元素蓄积的原因。ΔG_m^θ 的绝对值越大,反应后体系能量降低越多,反应越易进行。298.2K 时 ΔG_m^θ 的绝对值大于 308.2K 时的绝对值,表明较低的温度有利于反应的进行;热力学特征函数标准焓变 $\Delta H_m^\theta < 0$,表明络合反应为放热反应;Mn^{2+} 离子被络合后以更低能态存在于土壤环境中,相对于自由离子更为稳定,从而影响 Mn^{2+} 在环境中的重新分布、迁移和扩散,对于植物营养、土壤发育、潜育化过程以及淋溶过程等均有重要影响。在前期的工作中,研究了 HA 与 Fe^{3+} 离子络合反应特征[12],通过比较 HA 与 Fe^{3+}、Mn^{2+} 两离子在相同条件下的络合表观稳定常数、焓变、自由能变的大小,发现前者的数据较后者大得多,表明 Fe^{3+} 能与 HA 形成很强的络合物,HA 对 Fe^{3+} 环境效应较大,而 Mn^{2+} 与 HA 只能形成很弱的配络合物,因而 HA 对 Mn^{2+} 的环境意义不及 Fe^{3+} 大。Ashok 等[16]的研究结果表明 pH3.5 条件下铜、铁、铅、镍、钴、钙、铬、锌等几种金属离子与胡敏酸的络合稳定常数 logK 分别为 5.28、5.03、3.66、3.20、2.82、2.78、2.78、2.74,均高于本文胡敏酸与 Mn^{2+} 的络合稳定常数,进一步证实 Mn^{2+} 与 HA 只能形成很弱的配络合物。此外,王旭东等[17]认为 pH 由 4 至 7,耕层土样胡敏酸与 Fe^{2+} 络合反应的 $\log K$ 值增大,络合配位数也有增加趋势,温度升高,离子强度增大,$\log K$ 值降低,这与本文研究结果相似。

络合反应配位数的数学意义是在络合反应中,单位分子的金属离子与 HA 络合所需的 HA 的分子数。过去普遍的观点认为,胡敏酸与金属离子的反应主要有两种类型:主要的一种是同时包含着羧基和酚羟基的"双配体模型";次要的一种是只有弱酸性的羧基参加反应。如果仅有羧基或酚羟基其中之一与金属离子进行反应,每分子胡敏酸络合金属离子的分子数必定是一整数值,但试验结果配位数并非整数,其他许多研究也发现有类似的现象[18-19]。从表 1 中的 x 值来看,锰离子与胡敏酸的络合配位数在 0.3654 ~ 0.7240 之间,表明锰离子与胡敏酸的络合机制与大部分研究者所更加倾向的"双配体模型"基本相符。

4　结　论

酸度同时影响着胡敏酸的酸效应和 Mn^{2+} 的水解效应的大小,其对这两种效应作用方向相反但影响程度并不相同,在实验酸度范围内随着 pH 的升高,HA 与 Mn^{2+} 络合反应稳定常数增大,有利于络合反应的进行;离子强度对胡敏酸与 Mn^{2+} 络合反应的特征常数的影响可能是对内外结合位点不同作用影响的综合表现,但其中最主要原因是胶体内部的空间位阻的改变,离子强度增加,HA 胶体内部的空间位阻增大,表观稳定常数减小;胡敏酸与 Mn^{2+} 络合反应是自发进行的放热反应,升高温度不利于胡敏酸对 Mn^{2+} 的络合作用。

参 考 文 献

[1] 于天仁. 土壤化学原理. 北京:科学出版社,1987: 115—151. Yu T R. Principle of soil chemistry (In Chinese). Beijing: Science Press, 1987: 115—151

[2] 熊毅. 土壤胶体的物质基础. 北京:科学出版社,1983: 290—325. Hseung Y. Substance base of soil colloid (In Chinese). Beijing: Science Press, 1983: 290—325

[3] 李学垣. 土壤化学. 北京:高等教育出版社,2001:20—178. Li X Y. Soil chemistry (In Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2001: 20—178

[4] 黄昌勇. 土壤学. 北京:中国农业出版社,2000: 38—44. Huang C Y. Soil science (In Chinese). Beijing: China Agriculture Press, 2000: 38—44

[5] 徐健明, 赛夫, 袁可能. 土壤有机矿物质复合体研究 IX. 钙

键复合体和铁铝键复合体中腐殖质的性状特征．土壤学报，1999，36(2)：168—178. Xu J M, Cheema S U, Yuan K N. Studies on organo-mineral complexs in soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1999, 36(2): 168—178

[6] 扬亚提，张一平．土壤胡敏酸的解离及其与铜离子络合特征．环境科学学报，2001，21(6)：731—736. Yang Y T, Zhang Y P. Characteristics of soil humic acid dissociation and its complexation with copper (In Chinese). Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, 21(6): 731—736

[7] 朱燕婉，陆长青．腐殖酸—锌络合物稳定性的研究．土壤学报，1982，19(1)：55—61. Zhu Y W, Lu C Q. Stability of the complexation of humic acid with zinc (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1982, 19(1): 55—61

[8] 李光林，魏世强，青长乐，等．镉在腐殖酸上的吸附与解吸特征研究．农业环境科学学报，2003，22(1)：34—37. Li G L, Wei S Q, Qing C L, et al. Characteristics of adsorption and desorption of cadmium on humicacid (In Chinese). Journal of Agro-Environment Science, 2003, 22(1): 34—37

[9] 刘铮．中国土壤微量元素．南京：江苏科学技术出版社，1996：63—186. Liu Z. Microelements in Chinese soil (In Chinese). Nanjing: Jiangshu Science-Technolagy Press, 1996: 63—186

[10] 文启孝．土壤有机质研究法．北京：农业出版社，1984：40—72，174—183. Wen Q X. Research methods of soil organic matter (In Chinese). Beijing: China Agriculture Press, 1984: 40—72, 174—183

[11] 邢光熹，张汉辉，韩勇．应用穆斯堡尔谱学方法研究 Fe^{3+}，Fe^{2+} 与胡敏酸结合的性质．土壤学报，1987，24(3)：218—225. Xing G X, Zhang H H, Han Y. Study on the nature of Fe^{3+} and Fe^{2+} bound with humic acid by Mossbauer spectroscopic method (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1987, 24(3): 218—225

[12] 王强，魏世强．胡敏酸与 Fe^{3+} 络合反应稳定性及热力学特征研究．环境科学学报，2006，26(1)：118—123. Wang Q, Wei S Q. The stability and thermodynamics of the coordination reaction of humic acid with Fe^{3+} ion (In Chinese). Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(1): 118—123

[13] Wang Q, Wei S Q, Huang Y M, et al. Characteristics of isothermal adsorption and desorption of aluminum ion to /from humic acids. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(5): 579—584

[14] 武汉大学．分析化学．北京：高等教育出版社，2000：96—103，332. Wuhan University. Analytical chemistry (In Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2000: 96—103. 332

[15] 王强，魏世强．胡敏酸吸附解吸 Fe^{3+} 反应特征研究．土壤学报，2006，43(3)：414—421. Wang Q, Wei S Q. Reaction characteristic of Fe^{3+} adsorption and desorption by humic acid (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2006, 43(3): 414—421

[16] Ashok K P, Shri D P, Virendra M. Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmental detoxification. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2000, 47: 195—200

[17] 王旭东，胡田田，张一平．不同施肥处理土壤胡敏酸及其级分与的络合特征 I. 胡敏酸原样与 Fe^{2+} 的络合特征．植物营养与肥料学报，2001，7(1)：44—49. Wang X D, Hu T T, Zhang Y P. Complexation characteristics of humic acids with Fe^{2+} and their fractions from soil with different fertilization Ⅰ. The complexation of humic acids with Fe^{2+} (In Chinese). Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2001, 7(1): 44—49

[18] Stevenson F J, Chen Y. Stability constants of copper(II)-humate complexes determined by modified potentiometric titration. Soil Sci Soc Am J, 1991, 135: 1 586—1 591

[19] Bolton K A, Sjoberg S, Evans L J. Proton binding and cadmium complexation constants for a soil humic acid using a quasi-particle model. Soil Sci J, 1996, 60: 1 064—1 072

CHARACTERISTICS OF COMPLEX REACTION BETWEEN HUMIC ACID AND Mn^{2+} ION

Wang Qiang[1,2,3] Wei Shiqiang[1,2]

(1 *College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing* 400716, *China*)

(2 *Key Laboratory of Agriculture Resources and Environment Research of Chongqing City, Chongqing* 400716, *China*)

(3 *Key Laboratory of Eco-Environments in Three Gorges Region (Ministry of Education), Southwest University, Chongqing* 400716, *China*)

Abstract Humic acid (HA) was extracted from surface soil under evergreen broadleaf forest in Jingyun Mountains of China. Effects of acidity, ion strength and temperature on stability and thermodynamics of the complex reaction between the humic acid and Mn^{2+} ion were studied using the ion-exchange equilibrium method. Results showed that its stability constant increased with increasing pH when ion strength and temperature remained unchanged, and with increasing ion strength, as well. Ligancy of the complex reaction increased with pH rising from 3.0 to 5.0, but decreased with pH rising further up from 5.0 and 7.0, and increased as well with ion strength rising from 0.00 to 0.10 mol L^{-1} but decreased, too, with ion strength rising further from 0.10 to 0.15 mol L^{-1}.

The thermodynamic parameters of the complex reaction, including standard free energy change ΔG_m^θ, standard enthalpy change ΔH_m^θ, and entropy change ΔS_m^θ, were all negative when the temperature fell within the range from 298.2 to 308.2K, suggesting that the complex reaction is a kind of exothermic one processing spontaneously and keeping it lower in temperature favors process of the reaction.

Key words　Humic acid; Mn^{2+} ion; Complex reaction; Stability; Thermodynamics