

# 腐殖酸 金属离子反应动力学特征 与稳态指标的探讨\*

魏世强<sup>1</sup> 李光林<sup>1</sup> sterberg R<sup>2</sup> 王定勇<sup>1</sup>

(1 西南农业大学资源与环境学院, 重庆 400716)

(2 Department of Chemistry, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, 75007 SE, Sweden)

**摘要** 采用经改良的电位滴定法研究了腐殖酸与质子和钙离子反应的动力学特征, 在恒温和连续通氩气保持严格无氧条件下, 用标准酸将腐殖酸从中性滴定至 pH2.6 左右, 在每一滴定点的反应动力学可分为快反应和慢反应两个阶段。各阶段体系的氧化还原电位( $E_R$ )和玻璃电极电位( $E_G$ )的变化可用松弛动力学方程  $Y = Y_0 \exp(-t/\tau)$  描述。在一定条件下, 在慢反应阶段可观察到明显的震荡反应, 表明腐殖酸体系为非平衡体系。腐殖酸与钙离子的反应是受扩散控制的慢反应过程。反应达到稳态后,  $E_R$  和  $E_G$  呈线形依托关系, 其斜率  $E_R/\text{pH}$  (45.3 mV/pH) 随腐殖酸和支持电解质不同变异甚小, 可作为腐殖酸金属离子反应的稳态指标。据此研究了腐殖酸的质子反应特征, 获得了重现性很好的试验结果。表明供试腐殖酸存在 HA、H<sub>2</sub>A、H<sub>3</sub>A 和 HA<sub>2</sub> 四种类型配位基团, 其表观解离常数(pK) 分别为 5.79~5.82、3.77~3.84、1.64~1.71 和 2.75~2.79。

**关键词** 腐殖酸, 金属离子, 反应, 动力学, 稳态

**中图分类号** S153.1, X131

腐殖质是地球生态环境中分布最为广泛的天然有机物。腐殖酸是腐殖质的主要组分, 由于其复杂结构和所含多种功能基团, 因而具有很高的反应活性<sup>[1-3]</sup>。腐殖酸对金属离子的强烈结合能力使之成为环境中金属离子接纳库(Sink) 和提供源(Source), 对于金属元素在环境中的迁移、转化和生物效应起着十分重要的调控作用<sup>[2, 4, 5]</sup>。例如, 北欧和北美许多远离污染源的湖泊中鱼体汞含量超标被认为是腐殖酸作用所致<sup>[6]</sup>。腐殖酸组分与金属离子反应机理和反应特征参数的研究是理解腐殖酸对金属离子环境行为的调控作用的基础<sup>[2, 7]</sup>。已有研究焦点集中在腐殖酸组分对金属离子的结合容量、结合稳定常数(K) 等方面, 但报道结果差异较大, 可比性和重现性差, 难以对腐殖酸影响下金属离子的行为作出正确预期<sup>[4, 5]</sup>。除因样品制备和研究方法不同引起的差异外, 主要原因在于对腐殖酸与金属离子反应的动力学特征研究很少, 对反应达到稳态的条件和指标缺乏深入研究。例如, 现有大多数研究将腐殖酸处理为几种简单有机酸组成的混合酸, 或将之视为带有不同亲和力结合点的大分子, 按简单化学平衡的方法进行实验和数据处理<sup>[4, 5]</sup>。显然, 这些研究忽视了腐殖酸结构的复杂性和其在溶液中的实际存在状态, 结果仅具有统计学上的意义, 而且试验数据的获取在化学反应动力学意义上具有随机性和不确定性。为此, 本研究以腐殖酸结构和性质研究最新成果为基础<sup>[8-11]</sup>, 探讨腐殖酸-金属离子反应的动力学特征、反应达到稳态的条件和指标, 为腐殖酸-金属离子反应研究提供基础依据。

## 1 试验方法

### 1.1 理论

腐殖酸与金属离子(含质子) 反应的结果表现为复合物的形成、配位基、质子、电子和金属离子活度的变化, 反应特征及反应参数可通过测定反应物或生成物活度的变化加以确定。

\* 国家自然科学基金项目(40071049) 和教育部留学回国人员启动基金项目资助

收稿日期: 2001-12-11; 收到修改稿日期: 2002-03-08

本研究采用经改良的电位滴定法,用下述反应池测定腐殖酸与金属离子的反应:

### ME| 腐殖酸反应液 | RE

式中, ME 为 pH 玻璃电极、氧化还原电极(铂电极)或金属离子选择电极, RE 为双液接电位  $\text{Ag}-\text{AgCl}$  参比电极。为减小液接电位的影响,根据反应所采用的支持电解质的不同,参比电极的组成分别为:

$$0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{KCl} | 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{KCl} | \text{AgCl}, \text{Ag} \text{ 或:}$$

$$0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{NaClO}_4 | 0.08 \text{ mol L}^{-1} \text{NaClO}_4, 0.02 \text{ mol L}^{-1} \text{NaCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}$$

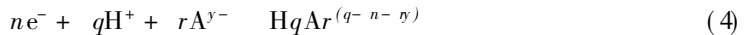
区别于传统的腐殖酸电位滴定的是,本研究采用标准酸滴定腐殖酸从 pH 7.5 至 pH 2.6 左右,以避免 NaOH 的使用。由于  $\text{OH}^-$  离子能与腐殖酸分子结构中的含芳香环有机酸分子残余发生反应而改变其初始结构状态,从而使整个滴定过程处于非均一状态<sup>[12]</sup>。而改进方法能在很大程度上消除这种影响,提高反应体系的匀质性和结果的可靠性。在 24 条件下,按 Nemst 方程,反应池中各电极的电动势可表示为:

$$E_M = E_{OM} + 29.48 \log b + E_j \quad (1)$$

$$E_C = E_{OC} + 58.96 \log h + E_j \quad (2)$$

$$E_R = E_{OR} - 58.96 (q/n) \text{pH} + 58.96/n \log ([A]^{r'}/[HqAr]) + E_j \quad (3)$$

这里,  $E_M$  和  $E_{OM}$  分别为金属离子电极电位和标准电极电位;  $h$  和  $b$  为自由  $\text{H}^+$  和  $\text{M}^{n+}$  活度。方程(3)基于下述氧化还原反应:



上式中,  $\text{A}^{y-}$  为腐殖酸中的电子和质子受体;  $n$  和  $q$  为反应涉及电子和质子数量。式中符号 代表稳态而非平衡态。

液接电位( $E_j$ )由  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  标准酸(HCl,  $\text{HClO}_4$ ) 滴定相应  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  支持电解质溶液测定:

$$E_j = k[\text{H}^+] + k_{-1}[\text{OH}^-] \quad (5)$$

式中,  $k$  和  $k_{-1}$  为常数。在本实验所用滴定酸度(pH 7.5~2.6) 范围内,后一项可省去。将(5)式代入(2)式可见,由  $(E/58.96 - \text{pH})$  对质子浓度 $[\text{H}^+]$  作图,将获得一斜率为  $k$  的直线。在本实验条件下,  $E_j = 400 \text{ h}$  (mV)。

## 1.2 实验材料

腐殖酸的提取和纯化:供试腐殖酸提取自瑞典 Uppsala 近郊草地灰壤(Podzol) A1 层。提取和纯化过程涉及采用温和提取剂  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7.0  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Buffer P) 溶液提取,  $6 \text{ mol L}^{-1}$  HCl 沉淀分离,采用 Spectrapor 半透膜(Los Angeles, 孔径 3500 Dalton),用  $0.2 \sim 0.3 \text{ mol L}^{-1}$  HF、 $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7 EDTA、 $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl 和去离子水反复透析。由于采用中性温和提取剂,且透析剂中 HF 酸对粘粒具有强烈分解作用,因而能有效去除样品中的粘粒及其它金属离子,详细处理过程见文献[13]。最后获得的腐殖酸样品调节其 pH 为 7,在  $-80$  条件下保存备用。样品含 Si < 1%, Fe < 0.1%, Ca < 0.02%, Cu < 0.002% (以干基计), C/N 比为 14.6。腐殖酸样品中腐殖酸的含量通过含 C 量测定,并按腐殖酸含 C 53% 折算确定<sup>[14]</sup>。

电极及其校正: pH 玻璃电极为 Ingold No. U262-S7; 铂电极为 Ingold No. 805-S7; 钙离子选择电极为 Mettler-Toledo S/N: 647413; 参比电极为 Metrohm No. 60726,这是一种可调节内外液的双液接电位  $\text{Ag}-\text{AgCl}$  电极,内外液的组成已如前述。 $1 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{HClO}_4$ 、 $0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$  或  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  HCl、 $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  KCl 溶液用于玻璃电极的常规校正。玻璃电极的斜率用 pH 4.01( $0.05 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{KH}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )和 pH 6.85( $25 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 的标准缓冲溶液控制。反应池电动势用高精度数字式电位计(Guildline digital nanovoltmeter, 4880A)记录,其精度为  $0.02 \text{ mV}$ ,结果可直接输入计算机保存。

试验涉及的所有化学试剂(HCl, KCl,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , HF,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ )均为优级纯(GP)或分析纯(AP)。

## 1.3 试验方法

在  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  支持电解质下( $\text{NaClO}_4$  或 KCl),调节特定浓度的腐殖酸溶液( $2 \text{ g L}^{-1}$  和  $1 \text{ g L}^{-1}$ ) 初始

pH 为 7.5 左右,加入系列浓度钙离子(0, 0.39, 0.52, 1.14, 1.73 mmol L<sup>-1</sup> Ca<sup>2+</sup>), 然后用标准酸(0.1 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> 或 HCl)逐步滴定至 pH 2.6 左右。标准酸每次加入量在滴定前期为 25~ 50 μl, 中期为 50~ 100 μl, 后期为 100~ 200 μl。滴定过程中,反应器连续通入经去除氧化还原气体和酸碱性质杂质的高纯氮气,保持严格的无氧条件。试验在避光 24 ± 0.02 °C 恒温条件下进行。腐殖酸初始反应液经通氮气平衡 24 h 后开始滴定,腐殖酸溶液中每加入一次标准酸或金属离子后,需要等到反应达到稳态后,才进行下一步滴定。在稳态指标确定前,以反应体系的氧化还原电位( $E_R$ )和 pH 玻璃电极电位( $E_G$ )作为参考依据,要求  $E_R/t > 0.2 \text{ mV h}^{-1}$ ,  $E_G/t > 0.1 \text{ mV h}^{-1}$ 。稳态指标确定后,以稳态指标为滴定依据。在腐殖酸-金属离子(质子)反应初期,记录  $E_R$  和  $E_G$  随时间的变化,探讨 HA- $M^{n+}$  反应动力学特征;在反应体系到达稳态后,记录  $E_R$ 、 $E_G$  和  $E_M$  等反应特征参数。

## 2 结果与分析

### 2.1 腐殖酸-金属离子反应的动力学特征

2.1.1 腐殖酸-质子反应的动力学特征 图 1~ 3 腐殖酸反应体系质子和电子活度随时间的变化清楚地表明,腐殖酸溶液体系是以稳态为特征的非平衡动态体系。体系因加入标准酸受到扰动后,需要经过 2~ 6 h 才能建立新的稳态。以初始滴定点的反应动力学为例,可见以体系氧化还原电位( $E_R$ )作为稳态指标远较玻璃电极电位( $E_G$ )更为灵敏, $E_R$  达到相对稳定的时间远在  $E_G$  相对稳定之后。 $E_R$  和  $E_G$  变化的动力学特征均可用松弛动力学方程加以描述:

$$y = y_0 e^{-t/\tau} \tag{6}$$

其中,  $y = E - E_{\text{final}}$ ,  $E$  为时间  $t$  时的电位值,  $E_{\text{final}}$  为各反应段的最终电位值;  $\tau$  为  $y$  松弛至其初始电位值的 63.2% 时所需的时间,是表征反应快慢的特征参数。

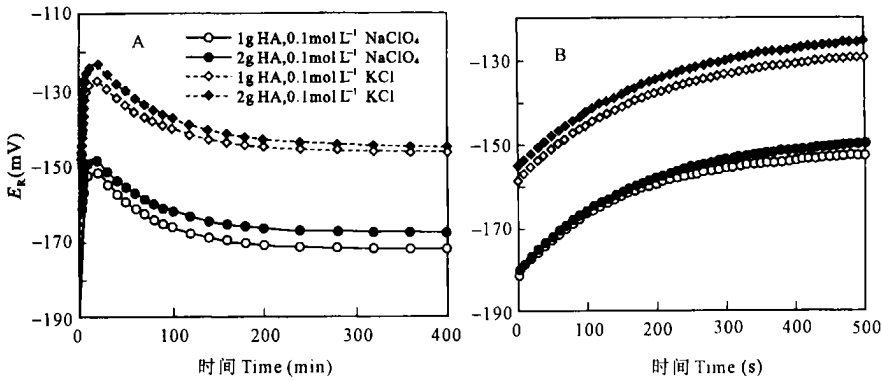


图 1 初始滴定点(pH 7.2~ 7.3)腐殖酸反应体系氧化还原电位随时间的变化

Fig. 1 Electromotive force,  $E_R$ , of the redox potential (Eqn. 3) plotted against time  $t$ , at the first titration point (pH 7.2~ 7.3)

各滴定点  $E_R$  的变化普遍表现为初始快反应和随后的慢反应两个阶段。例如,初始滴定点快反应阶段,1 和 2 g L<sup>-1</sup> HA 在 0.1 mol L<sup>-1</sup> KClO<sub>4</sub> 和 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaCl 作为支持电解质条件下,  $\tau$  值分别为 150、162、180 和 192 s 之间(图 1 B),慢反应阶段相应  $\tau$  值分别为 65、68、72 和 78 min 之间(图 1 A)。 $E_R$  绝对值和反应速率( $\tau$ )受支持电解质种类影响较大,而腐殖酸浓度影响较小,说明腐殖酸质子反应过程为动力学过程而非平衡过程,因为化学平衡反应服从质量作用定律。

在一定条件下,特别是在 pH 6.5~ 4 之间,快反应阶段后还可观察到明显的  $E_R$  震荡变化(Oscillation)行为(图 3)。例如,2 g L<sup>-1</sup> HA、0.1 mol L<sup>-1</sup> KCl 在 pH 5.46 时,加入标准酸后 500~ 2 000 s 内,其震荡反应能很好地用正弦衰减方程加以描述,

$$Y_{E_R} = -y_0 + A \frac{\sin(Bt + C)}{(Dt + C)} \quad (A, B, C, D \text{ 为常数}) \tag{7}$$

观察值与拟合值之间的相关系数( $r$ )为 0.994 6, 其振幅为 0.65 mV, 震荡周期 12.5 min. Wahlberg 等<sup>[15]</sup>对一湖水腐殖酸研究中, 还观察到  $E_G$  的震荡变化。而震荡反应( $B-Z$  反应)是非平衡反应的典型特征。腐殖酸溶液的震荡反应可能与其结构中多酚类分子残余及其相应的自由基的存在有关, 因为芳香化合物的震荡反应要求其分子中至少含有两个酚类基团<sup>[16, 17]</sup>。

各滴定点  $E_G$  的变化可用单一松弛动力学方程加以描述。1 和 2 g L<sup>-1</sup> HA 在 0.1 mol L<sup>-1</sup> KClO<sub>4</sub> 和 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaCl 作为支持电解质条件下, 初始滴定点 值分别为 28、25、32 和 30 min 之间。在整个滴定酸度 pH 7.5~2.6 的范围内, 不同滴定点 值通常变化在 25~60 min 之间。尽管  $E_G$  较  $E_R$  更早达到相对稳定状态, 但已往的许多研究滴定间隔时间远少于反应达到稳态所需时间, 整个滴定过程一般在数小时之内完成<sup>[4, 5, 18]</sup>。这样所取得的反应参数, 在反应动力学意义上具有随机性和不确定性, 因而难以获得重现性高的试验结果。尽管已有一些研究注意到腐殖酸体系的非平衡特征<sup>[13, 15]</sup>, 但至今未引起足够重视。

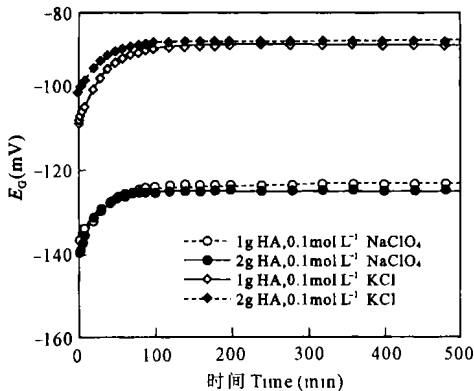


图 2 初始滴定点 (pH 7.2~7.3) 腐殖酸反应体系玻璃电极电位随时间的变化

Fig. 2 Electromotive force,  $E_G$ , of the glass electrode potential (Eqn. 4) plotted against time,  $t$ , at the first titration point (pH 7.2~7.3)

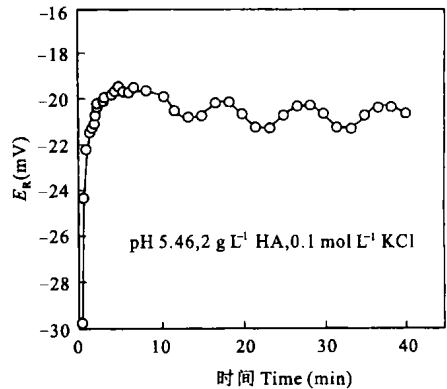


图 3 腐殖酸氧化还原电位的震荡变化

Fig. 3 Oscillating electromotive force,  $E_R$ , against time at pH 5.46, and 2 g L<sup>-1</sup> HA in 0.01 mol L<sup>-1</sup> KCl solution

**2.1.2 腐殖酸 金属离子反应动力学** 由于 Ca<sup>2+</sup> 离子不具有氧化还原活性且反应速度快<sup>[19]</sup>, 其化学反应过程和扩散过程易于区分。因此, 选用钙离子为代表性离子, 以表征质子活度变化的 pH 玻璃电极电位 ( $E_G$ ) 反映腐殖酸 金属离子反应动力学特征。图 4 表明, 腐殖酸与钙离子反应的动力学过程仍然遵从松弛动力学方程, 当钙离子累积浓度分别为 0.39、0.52、1.14 和 1.73 mmol L<sup>-1</sup> 时, 值分别为 350、189、6.7 和 3 s。反应速率控制过程可能有: (1) 腐殖酸颗粒金属离子结合位点的化学反应; (2) 通过腐殖酸颗粒表面水膜的扩散作用; (3) 金属离子在腐殖酸颗粒内部的扩散作用。由于钙离子与配位基的结合反应很快 ( $\ll 1$  s)<sup>[19]</sup>, 而本试验中表征反应速率的 值在 3~350 s 之间, 表明反应为慢反应过程, 速率控制过程为扩散过程而非化学反应。可能的例外是最后两步, 当钙离子累积浓度大于 1 mmol L<sup>-1</sup> 时, 腐殖酸颗粒结合的钙已接近饱和, 质子释放速率在同一数量级范围( 为 3~6.7 s); 随钙离子浓度的增加 值由 350 s 锐减至 3 s, 说明反应速率限制过程为透过水膜的扩散过程而非颗粒内部扩散过程。Bunzl 等对膜扩散和颗粒内部扩散过程已有详细的理论分析和试验研究<sup>[20, 21]</sup>。

## 2.2 腐殖酸 金属离子反应稳态指标的建立

研究表明腐殖酸是非平衡的动态体系。因此, 在稳态条件下获取反应参数是获得可重复性试验结果的关键, 而稳态指标的确定是判断体系是否达到稳态的基本依据。稳态指标不仅要求反应参数具有代表性, 而且要求灵敏度高, 易于监测, 具有可比性和通用性。腐殖酸 金属离子  $E_G$  和  $E_R$  是最为灵敏和易于监测的指标, 但  $E_G$  和  $E_R$  绝对值受反应初始条件, 如支持电解质种类、金属离子种类和浓度、滴

定初始点酸度等多种因素制约, 直接用其作为监测指标缺乏可比性和通用性。理论分析表明(式(2)和式(3)), 稳态条件下,  $E_G$  和  $E_R$  之间存在由 Nernst 方程所制约的依存关系。作为第一步逼近, 在反应体系中未引入其它氧化还原剂的情况下, 式(3)最后一项可并入常数项, 因此,  $E_R$  和 pH 之间应呈线性依托关系, 曲线斜率理论上可作为反应体系的稳态指标。

图5试验结果证实, 尽管腐殖酸浓度和支持电解质种类不同,  $E_R$  和 pH 之间均呈线性关系, 曲线斜率  $E_R/pH$  差异很小, 1 和 2 g L<sup>-1</sup> HA 在 0.1 mol L<sup>-1</sup> KClO<sub>4</sub> 和 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaCl 支持电解质条件下, 曲线斜率分别为 46.3、46.1、44.6 和 44.1 mV/pH, 平均为 45.3 ± 1.0 mV/pH。以此作为判断反应是否达到稳态的指标, 能满足指标可比性、通用性和易操作性要求。具体操作过程中, 一般首先根据加入标准酸或金属离子后, 在时间  $t$  时的  $E_G$  值, 按式(2)计算反应体系的瞬时 pH 值, 进而以上述稳态指标或  $E_R/pH$  稳态曲线为依据确定对应的  $E_R$  值, 当其到达稳态曲线范围时, 记录反应参数, 同时进行下一步滴定。在滴定曲线不同 pH 段, 相邻两滴定点之间的时间间隔在 0.5~6 h 之间。

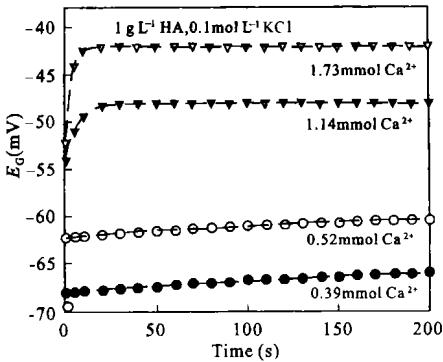


图4 腐殖酸-钙离子反应质子释放动力学特征  
Fig 4 Kinetics of protons set free by Ca<sup>2+</sup> reactions with HA at 1g L<sup>-1</sup> HA in 0.1mol L<sup>-1</sup> KCl

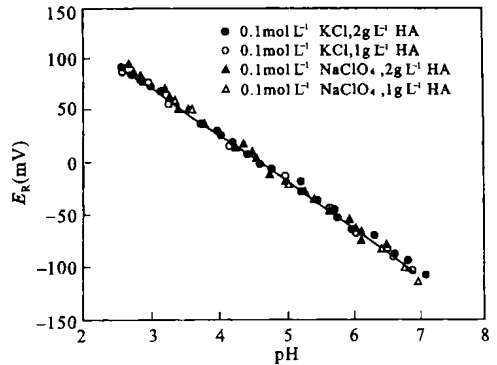


图5 稳态条件下反应池氧化还原电位( $E_R$ )与 pH 的依存关系

Fig 5 Redox potential of the reaction cell,  $E_R$ , in relation to pH after relaxation down to a steady-state

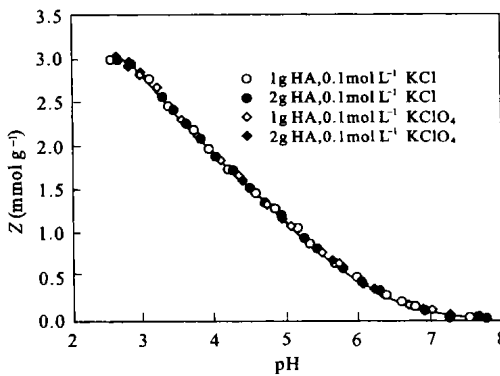


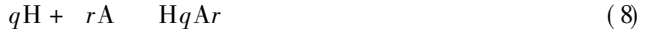
图6 以  $Z(pH) C_A$  形式表示的腐殖酸-质子反应曲线 (符号代表测定结果, 曲线为拟合结果)

Fig 6 Proton reactions of humic acids in the plot  $Z(pH)$  at constant concentration of HA (Symbols stands for experimental results and curves are calculated)

### 2.3 应用稳态指标研究腐殖酸的质子反应

以所提出的稳态指标为依据, 研究了腐殖酸的质子反应。首先研究了腐殖酸在 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub> 支持电解质条件下的电位滴定曲线, 相隔约半年后用在 -80 条件下储存的相同腐殖酸, 在 0.1 mol L<sup>-1</sup> KCl 支持电解质下进行重复研究。图6是在稳态条件下, 1 和 2 g L<sup>-1</sup> 两种浓度腐殖酸在两种电解质下以  $Z-pH$  形式所表示的酸碱滴定结果。Z 定义为每克腐殖酸所结合的质子的平均毫摩尔数:  $Z = (H - h) / C_A$ , 其中, H 为质子总浓度 (mmol L<sup>-1</sup>),  $C_A$  为腐殖酸浓度 (g L<sup>-1</sup>)。可见, 尽管腐殖酸浓度、支持电解质种类和滴定时间前后差异均不同, 但以  $Z-pH$  形式所表示的酸碱滴定结果却十分接近, 滴定曲线几乎完全重合。在 pH 2.9 处曲线出现一拐点, 而在 pH 约 7.5 时曲线趋于平缓。两点之间腐殖酸的可滴定质子数量为 2.7~2.8 mmol g<sup>-1</sup>, 这一结果与 Young 等<sup>[22]</sup> 和 Bolton 等<sup>[23]</sup> 所报道的结果 (2.4~3.3 mmol H<sup>+</sup> g<sup>-1</sup>) 一致。

在反应体系到达稳态后,获得的试验数据可进一步按照化学平衡方法加以分析,尽管反应体系并非真正的化学平衡。资料分析前,首先需要将腐殖酸的酸性功能基团(质子结合位点)的浓度正规化为摩尔浓度尺度  $A$  表示。质子化的结合位点的种类可一般表示为  $H_qA_r$ , 以图 6 两拐点  $Z$  值之差所对应的  $q/r$  最大整数值对腐殖酸浓度  $C_A$  进行正规化,有  $A = 10^{-3}fC_A(\text{mmol L}^{-1})$ 。由于资料分析前,溶液中结合位点的种类未知,因此采用迭代法(iteration),第一步设  $q/r = 2$ ,则在  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  和  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$  支持电解质下  $f$  值分别为 1.35 和 1.40。若腐殖酸 质子反应:



的表观稳定常数为  $q_r$ , 则以摩尔尺度表示的质子总浓度  $H$  和配位基总浓度  $A$  可表示为:

$$H = h + q[\text{H}_q\text{A}_r] = h + q h^q a^r \quad (9)$$

$$A = a + r[\text{H}_q\text{A}_r] = a + r h^q a^r \quad (10)$$

采用最小误差平方和计算机程序 LETAGROUP<sup>[24]</sup> 分析溶液中腐殖酸结合位点(配位基)的组成,误差平方和按下式计算:

$$U = (Z_{\text{calc}} - Z)^2 \quad (11)$$

其中,  $Z$  为实测值,  $Z_{\text{calc}}$  为根据  $\text{pH}$ 、 $A$  和假设的配位基类型和相应  $q_r$  值(式(9))所得的理论计算值。分别对两种支持电解质下的实测资料进行拟合分析,结果表明,引入  $\text{H}_2\text{A}$ 、 $\text{HA}$  和二聚体  $\text{HA}_2$  三种类型配位基能很好地描述试验资料,引入  $\text{H}_3\text{A}$  可进一步降低拟合误差,但引入其它寡聚体,如  $\text{H}_2\text{A}_2$ 、 $\text{H}_3\text{A}_2$ 、 $\text{HA}_3$ , 对拟合结果无改善作用。用单一的单质子酸及其组合( $\text{HA}$ ,  $\text{HB}$ ,  $\text{HC}$ )或单一二质子酸( $\text{H}_2\text{A}$ )均不能描述试验资料,拟合误差远高于引入  $\text{H}_2\text{A}$ 、 $\text{HA}$  和  $\text{HA}_2$  时的误差。其中,二聚体的存在可能与腐殖酸颗粒之间形成内部氢键有关。图 6 相同支持电解质下,两种浓度腐殖酸滴定曲线存在相互交叉也直接反映了二聚体或寡聚体的存在。

固定第一步获得的溶液配位基组成和相应表观稳定常数,按 0.002 步长逐步增加或降低  $f$  值,重新计算配位基组成和稳定常数。结果表明,以  $f = 1.350$  ( $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KClO}_4$ ) 和  $f = 1.392$  ( $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ ) 时,拟合效果最佳,此时,两系列资料误差平方和与标准差分别为  $U = 0.009$ ,  $S = 0.017$  和  $U = 0.008$ ,  $S = 0.015$ , 均在试验分析误差范围内。最终按两系列计算的表观稳定常数分别为:  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KClO}_4$ :  $\log_{11} = 5.82$ ,  $\log_{21} = 9.66$ ,  $\log_{31} = 11.30$ ,  $\log_{12} = 8.57$ ;  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ :  $\log_{11} = 5.79$ ,  $\log_{21} = 9.56$ ,  $\log_{31} = 11.27$ ,  $\log_{12} = 8.58$ 。将表观稳定常数换算为逐级解离常数  $\text{pK}$  值,结果列于表 1。为便于比较,表中同时列出了近来其它一些研究报道结果。表 1 进一步说明,以所提出的稳态指标为依据,在稳态条件下同一腐殖酸样品获得的反应参数非常吻合,  $\text{pK}$  值之间的差异甚至低于采用两种支持电解质所预期的差异,证实了稳态指标的可靠性。与表列其它研究相比较,结果之间存在着一定的吻合性,尽管所采用的腐殖酸来源、制备方法、试验条件等存在差异。

表 1 腐殖酸配位基的表观解离常数  
Table 1 Apparent  $\text{pK}$  values of humic acids

参考文献 Reference	$\text{pK}_1$ (HA)	$\text{pK}_2$ ( $\text{H}_2\text{A}$ )	$\text{pK}_3$ ( $\text{H}_3\text{A}$ )	$\text{pK}_4$ ( $\text{H}_4\text{A}$ )	$\text{pK}_{12}$ ( $\text{HA}_2$ )
Bolton 等 <sup>[23]</sup>	5.31	4.0			
Wahlberg 等 <sup>[15]</sup>	5.4	4.0			
Leenheer 等 <sup>[25]</sup>	5.6	4.3	3.3	1.7	
本文( $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ )	5.82	3.84	1.64		2.75
本文( $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ )	5.79	3.77	1.71		2.79

### 3 结 论

腐殖酸反应体系是以 稳态 为特征的非平衡动态体系,体系中因加入标准酸或金属离子而受到扰

动后,需要经过 0.5~ 6h 的时间才能建立新的稳态。在恒温(24 ± 0.02 °C)和连续通氩气保持严格无氧条件下,用标准酸(0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl 或 HClO<sub>4</sub>) 将腐殖酸(1 g L<sup>-1</sup>和 2 g L<sup>-1</sup>, 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaCl、KCl 或 NaClO<sub>4</sub> 作为支持电解质)从 pH7.5 滴定至 pH2.6 左右,在每一滴定点的反应动力学可分为快反应和慢反应两个阶段。每一阶段体系的氧化还原电位( $E_R$ )和玻璃电极电位( $E_G$ )的变化可用松弛动力学方程  $Y = Y_0 \exp(-t/\tau)$  描述。起始滴定点快反应阶段的  $\tau$  值为 150~ 192 s,慢反应阶段  $\tau$  值 > 1 h。在特定条件下,在慢反应阶段可观察到明显的非平衡体系的典型特征——震荡反应(B-Z 反应)的发生,如 2 g L<sup>-1</sup> 腐殖酸在 pH5.46 时, $E_R$  振幅为 0.65 mV,震荡周期为 12.5 min。腐殖酸(1 g L<sup>-1</sup>)与钙离子(0.39~ 1.73 mmol L<sup>-1</sup>)的反应是受扩散控制的慢反应过程,随钙离子浓度增加  $\tau$  值由 350 s 锐减至 3 s。反应达到稳态后,在不同浓度和不同支持电解质条件下, $E_R$  和  $E_G$  均呈线性依托关系,斜率  $E_R/\text{pH}$  为 45.3 ± 1 mV/pH,因此,可以此作为腐殖酸-金属离子反应的稳态指标。以此为依据,研究了腐殖酸的质子反应特征,在稳态条件下获得的反应参数按类似化学平衡的方法进行处理,获得了重现性很好的试验结果。表明供试腐殖酸存在 HA、H<sub>2</sub>A、H<sub>3</sub>A 和 HA<sub>2</sub> 四种类型配位基团,其表观解离常数(pK)分别为 5.79~ 5.82, 3.77~ 3.84, 1.64~ 1.71 和 2.75~ 2.79。

### 参考文献

- Huffman E W, Stuber H A. Oxidative degradation of humic acid. In: Aiken G R, Mcknight DM, Wershaw R L eds. Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. New York: Wiley, 1985.
- Sposito G. Sorption of trace metals by humic materials in soils and natural waters. CRC Crit. Rev. Environ. Cntl., 1986, 16: 193~ 227.
- 熊毅. 土壤胶体(第一册). 北京: 科学出版社, 1983. 328.
- Dzombak A D, Fish W, Morel F M M. Metal-humate interactions I. Discrete ligand and continuous distribution models. Environ. Sci. Technol., 1986, 20(7): 669~ 675.
- Mantoura R F C, Dickson A, Riley J P. The complexation of metals with humic materials in natural waters. Estuarine Coastal Mar. Sci., 1975, 6: 387~ 408.
- Markus M. The coupling of mercury and organic matter in the biogeochemical cycle: Towards a mechanistic model for the boreal forest zone. Water, Air, and Soil Pollution, 1991, 56: 333~ 347.
- Stevenson F J. ed. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. New York: Wiley, 1994. 236~ 257.
- Istnerberg R, Mortensen K, Ikai A. Direct observation of humic acid clusters, a nonequilibrium system with a fractal structure. Naturwissenschaften, 1995, 82: 137~ 139.
- Hayes M H B, MacCarthy P, Malcolm R L, et al. Humic Substances II. In Search of Structure. New York: Wiley, 1989.
- Ikai A, Istnerberg R. Atomic force microscopy of humic acids. Scanning Microscopy, 1996, 10(4): 947~ 951.
- Senesi N, Lorusso G F, Miano T M, et al. The fractal dimension of humic substances as a function of pH by turbidity measurements. In: Senesi N, Miano T M eds. Humic Substances in the Global Environment and Implication on Human Health. Amsterdam: Elsevier, 1994. 3~ 41.
- Musso H. Redox characteristics of Phenols in humic acids. In: Taylo M, Batterby H R eds. Oxidative Coupling of Phenols. New York: Marcel Dekker, 1986. 64~ 93.
- Istnerberg R, Szajdak L, Mortensen K. Temperature-dependent restructuring of fractal humic acids. Environ. Int., 1994, 20(1): 77~ 80.
- Lindqvist I. Elemental composition of humic acids. Swedish Journal of Agricultural Research, 1982, 12: 105~ 111.
- Wahlberg O, Ören S. Studies of fluvic and humic acids I. Determination of the steady states for slow processes in 0.1 M NaCl aqueous solution. Acta Chem. Scand., 1996, 50: 561~ 566.
- Kers E, Orban M. Uncatalyzed oscillatory chemical reactions. Nature, 1978, 273: 371~ 372.
- Orban M, Kers E, Noyes R M. Chemical oscillations during the uncatalysed reaction of aromatic compounds with bromate. Journal of Physical Chemistry, 1979, 83: 3056~ 3057.
- Tipping E, Hurley M A. A unifying model of cation binding by humic substances. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, 56: 3627~ 3641.
- Eigen M, Matthies P. Kinetics and mechanisms of the reactions of calcium ions with various ligands in alkali solutions. Chem.

- Ber , 1961, 94: 3 309~ 3 317
- 20 Bunzl K Reactions of ion exchangers with salts of low solubility: Kinetics and equilibria Physi Cheml Neue Folge, Bd1, 1971, 75: 118~ 136
- 211 Bunzl K, Schmidt W, Sansoni BI Kinetics of ion exchange in soil organic matter IV1 Adsorption and desorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  by peat Journal of Soil Science, 1976, 27: 32~ 41
- 221 Young S D, Bache B W1 Analyses of potent iometric titration of natural and synthetic polycarboxylated Journal of Soil Science, 1981, 32: 579~ 592
- 231 Bolton K A, Sj berg S, Evans L J1 Proton binding and cadmium complexation constants for a soil humic acids using a quasi-particles modell Soil ScilSocl Amerl J1, 1996, 60: 1 064~ 1 072
- 241 ; sterberg R, Wei Shiqiang, Shirshova LI Inert copper ion complexes formed by humic acidsl Acta Chemica Scandinavica, 1999, 53: 172~ 180
- 251 Leenheer J A, Wershaw R L, Reddy M M1 Newsletter of the International Humic Substance Society, 1994, 12: 9~ 12

## KINETICS OF METAL ION REACTIONS WITH HUMIC ACIDS AND INDEX FOR STEADY-STATE

Wei Shi-qiang<sup>1</sup> Li Guang-lin<sup>1</sup> ; sterberg R<sup>2</sup> Wang Ding-yong<sup>1</sup>

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

(2 Department of Chemistry, Swedish University of Agricultural Science, Uppsala, 75007SE, Sweden)

### Summary

Kinetics of humic acids interactions with proton and calcium ions were studied using modified potentiometric titration. Solutions of 1 and 2 g L<sup>-1</sup> humic acids in 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub> or KCl were titrated with 0.1 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> or HCl from pH 7.5 to about 2.6 at 24 °C under carefully controlled anaerobic conditions. The reaction kinetics were well described by a traditional relaxation equation  $Y = Y_0 \exp(-t/S)$ . In each titration point occurred an initial fast relaxation of redox potential ( $E_R$ ) and glass electrode potential ( $E_C$ ), followed by further slow relaxation and/or oscillations of  $E_R$ . And eventually, the reaction reached a steady state, indicating the non-equilibrium nature of humic acid solution system. The analyses of time-resolved data of  $E_C$  for the stepwise addition of calcium ions to humic acid solutions revealed that the overall reaction rates were diffusion-controlled rather than reaction-controlled. After relaxation down to a steady state  $E_R$  showed a linear pH dependence with an almost constant slope of 45.13 ± 1 mV/pH unit despite the differences of humic acid concentrations and supporting electrolytes, which then could be applied as an index of the arrival at a steady state of the humic acid interactions with metal ions. The characteristics of proton reactions with humic acids were studied using the suggested index, and well reproducible results were obtained. Four types of binding sites HA, H<sub>2</sub>A, H<sub>3</sub>A and HA<sub>2</sub> with accordingly apparent pK-values of 5.179~ 5.182, 3.177~ 3.184, 1.164~ 1.171 and 2.175~ 2.179 were found existing in the studied humic acids.

**Key words** Humic acids, Metal ions, Reactions, Kinetics, Steady state