

# 局部污染河水中重金属的络合容量和 络合物的条件稳定常数\*

薛含斌 田宝珍 汤鸿霄

(中国科学院环境化学研究所, 北京)

## THE ESTIMATION OF THE COMPLEXATION CAPACITIES AND THE CONDITIONAL STABILITY CONSTANTS OF HEAVY METALS WITH THE LIGAND IN POLLUTED RIVER

Xue Hanbin Tian Baozhen Tang Hongxiao

*(Institute of Environmental Chemistry, Academia Sinica, Beijing)*

### Abstract

In this paper we investigated the procedure and really estimated the complexation capacities and the conditional stability constants of heavy metals with organic ligand in locally polluted river water by means of titrimetric anodic stripping. The measurement data were treated on the basis of complexation equilibrium equation, the complexation capacity and the conditional stability constant can simultaneously be given. The method was used to determine the complexation capacities and the conditional stability constants of Cd and Pb with water samples from different sites and indifferent seasons in the Xiangjiang River. The given average complexation capacities of the water samples with Cd and Pb are 0.034 and  $0.16\mu M/l$ , respectively. The logarithm values of the conditional stability constants of the complexes formed by Cd and Pb with the ligand are on an average 8.5 and 8.0, respectively, at ionic strength  $10^{-3}N$ , pH 7.5~9.0. The results show that this procedure of estimation as simple and easy to use, that the resulted parameters can be used to study the speciation of heavy metals in water system.

目前, 有许多方法可用于研究络合容量和络合物的条件稳定常数, 但均不够完善<sup>[1]</sup>。阳极溶出伏安法因其灵敏度高, 已被广泛应用于天然水体中重金属的形态分析。

Shuman<sup>[2]</sup>等已用此法测定了水体与铜的络合容量和络合物的条件稳定常数, 但他们选择水体有机配体含量较高 ( $2\sim 12.6 \times 10^{-5}M$ )。

本文研究重金属污染水体, 有机配体浓度较低 ( $10^{-7}\sim 10^{-8}M$ ) 的水样, 考察金属滴定——阳极溶出伏安法测络合容量和络合物稳定性的可行性和方法。根据络合平衡一般

收稿日期: 1985年2月4日

\* 本工作得到本所陆宗鹏和崔春国同志的帮助, 特此表示感谢。

方程处理数据，同时求出络合容量和络合物的条件稳定常数。将此法应用于湘江霞湾江段水样，测得各站位枯水期和平水期水中有机配体与镉、铅的络合容量和络合物的总平均条件稳定常数。

## 一、理论及实验方法

对于天然水中的有机配体，因未知其组成，就只能将其看成混合配体，按1:1的当量反应求其近似的总平均条件稳定常数。设反应式为：



$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (2)$$

上式中 $[M]$ 和 $[L]$ 分别代表未络合金属和未结合配体的浓度， $[ML]$ 表示按等当量比生成的络合物的浓度。 $K$ 则为络合物生成的条件稳定常数。 $[ML]$ 相当于已结合的金属浓度和已结合的配体浓度。若设水中总金属浓度为 $C_M$ ，则：

$$[ML] = C_M - [M] \quad (3)$$

$$[L] = C_L - (C_M - [M]) \quad (4)$$

(4)式中 $C_L$ 表示可与该种金属络合的总有机配体浓度。将(3)、(4)式代入(2)式并重排后得到：

$$\frac{[M]}{C_M - [M]} = \frac{1}{C_L} [M] + \frac{1}{KC_L} \quad (5)$$

此式表明，游离金属浓度对结合金属浓度之比随游离金属浓度的变化关系为直线。从直线的斜率和截距即可求得条件稳定常数和络合容量。

若向水样中滴入的金属量比水样中原有的溶解态金属总量大1~2个数量级，则可用加入的金属浓度近似代替金属总浓度 $C_M$ 。向水样中滴入金属待反应达到准平衡后，用阳极溶出伏安法测定并记录溶出峰电流 $i_p$ 。一系列的滴定后可得 $i_p$ 对 $C_M$ 的滴定曲线。

因伏安法的溶出电流仅与电化学不安定的金属形态（以游离的简单离子为主）成比例，故开始滴入金属后因配体过量络合反应不断进行，使滴定曲线上升缓慢。待加入的金属过量后，反应趋于完成，则滴入的金属量与响应电流增长成正比，滴定曲线斜率突然变大。直线转折滴定后期有下列关系：

$$i_p = k[M] \quad (6)$$

$k$ 即滴定曲线上半部的斜率。由此斜率 $k$ 值可求得任何一点的 $[M]$ 值。计算 $[M]/(C_M - [M])$ 值并作 $[M]/(C_M - [M]) \sim [M]$ 关系图，得一直线，由此直线斜率和截距即可求得络合容量 $C_L$ 和条件稳定常数 $K$ 。

阳极溶出伏安法测定使用AD-1型极谱仪并配有X-Y函数记录仪。电解池为30×60mm的玻璃称量瓶，盖子和架均为聚四氟乙烯制成，铁丝密封在聚乙烯中制成搅拌子。用100μl微量注射器滴入金属溶液。测定镉或铅与水样的络合参数时，用银基汞膜电极为工作电极，银/氯化银为参比电极；铅或镉与腐植酸络合作用测定时工作电极为悬汞滴电极，参比电极仍为银/氯化银电极。

标准镉、铅溶液均用高纯金属溶于硝酸后稀至要求浓度 $10^{-5} M$ ，滴入待测液后溶液浓度在 $5 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-6} M$ 之间。

测定水样分别于1983年11月和1984年7月取自湘江霞湾江段。采样站位如图1所示。

所有水样经0.45μ微孔滤膜过滤后待测，测定时均不加支持电解质，保持原水样pH和离子强度。腐植酸样品处理详见另文<sup>[3]</sup>。

测定时取水样20ml，移入电解池中，投入搅拌子后逐步滴入金属，通氮搅拌除氧并平衡10分钟后预电解富集1~2分钟，静置1分钟后记录溶出电流~电压曲线，并由峰面积计算出电流值。测定镉时预电解电位为-1.10V，溶出电位约为-0.7V。测定铅的预电解电位为-0.90V，溶出电位约为-0.5V。

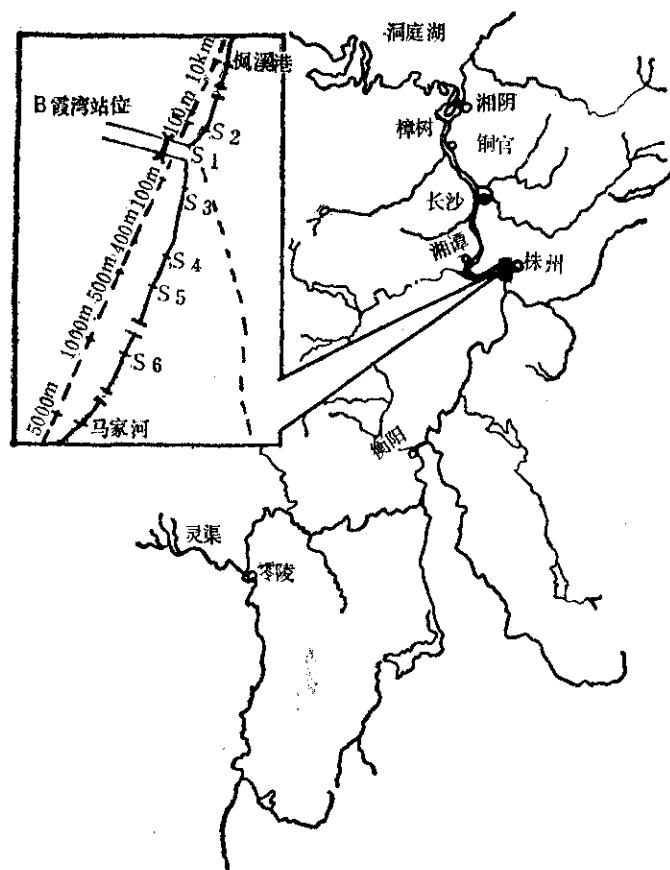


图 1 湘江株洲霞湾段采样站位示意

## 二、实验结果与讨论

所有河水样品及腐植酸溶液，在滴入金属后记录溶出电流——电压曲线，其峰形基本良好，与纯水中滴入金属的情形相比其峰形略变宽并略带拖尾现象，溶出峰电位略有偏移。若用峰面积折算溶出电流，其滴定曲线呈两段较好的直线。图2~3是镉、铅的部分样品滴定曲线图。

图2和图3中各条曲线（包括未示出的各样品的滴定曲线）均可分为两部分，上下斜率有明显差别，这与理论预计基本符合。滴定曲线上半部直线线性良好（直线回归系数均大于0.96），其斜率即为响应电流 $i_p$ 对

游离金属浓度之比值 $k$ 。滴定曲线上下两部分外延有一交点，在接近交点的过渡区内，实验点大多落在直线的左上方。由于络合平衡的存在，在滴定的任何点都会有络合物、游离金属和游离配体同时存在。接近等当量点时，反应也不可能真正完成（稳定常数极大者例外），只有当金属浓度大大过量后游离配体才趋于痕量。这也许是滴定曲线过渡区逐渐弯曲的原因之一。滴定曲线初始部分滴定点较少，这是因为水样中有机配体浓度较低，滴定曲线的浓度范围较宽，初始滴定各点受灵敏度限制无明显响应电流。这种情况难以满足Shuman处理法<sup>[2]</sup>的假设条件（ $C_M \ll C_L$ ）。因此我们建议对有机配体浓

度较低( $10^{-8} \sim 10^{-7} \mu\text{M/l}$ )的水样采用本文推荐的方法处理数据。

图4和图5分别为部分样品对镉、铅的络合滴定——ASV测定参数经转换得游离金属对结合金属浓度之比值随游离金属浓度

变化线。

图4和图5的例子说明， $[M]/(C_M - [M]) \sim [M]$ 关系的直线线性良好(回归系数均在0.95以上)。该结果表明，采用这种数据处理和作图法求取天然水样的络合容量和络合物的条件稳定常数是可行的。

根据上述处理方法求得的络合容量和络合物的条件稳定常数分别列于表1和表2。

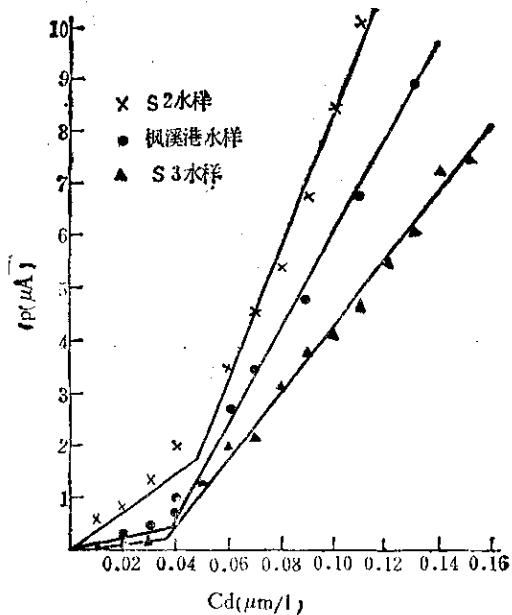


图2 镉与湘江水样(1983年11月)部分站位络合滴定—ASV测定的滴定曲线

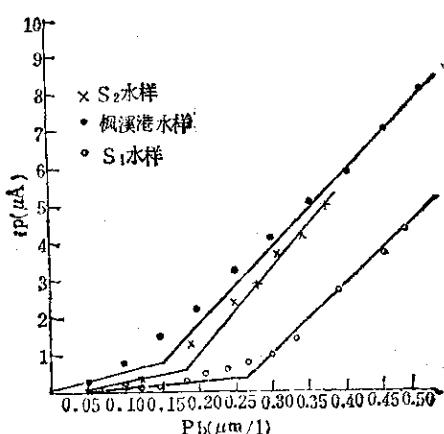


图3 铅与湘江水样(1984年7月)部分站位络合滴定—ASV测定的滴定曲线

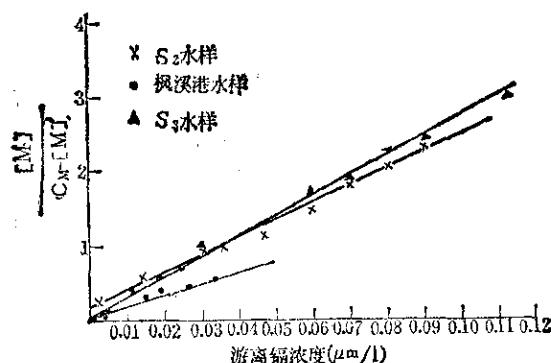


图4 镉滴定湘江水样—ASV测定的 $[M]/(C_M - [M])$ 对 $[M]$ 关系图

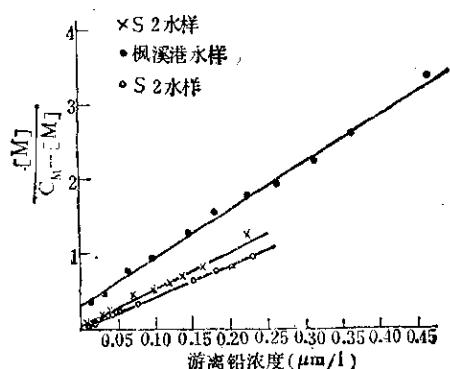


图5 铅滴定湘江水样—ASV测定的 $[M]/(C_M - [M])$ 对 $[M]$ 关系图

由表1可见，在 $\text{pH } 5.5 \pm 0.3$ 范围内，离子强度 $0.1 N$ ，温度 $22^\circ\text{C} (\pm 1^\circ\text{C})$ 时测得镉、铅与腐植酸(HA)的条件稳定常数分别为 $8.0 \times 10^5$ 、 $3.2 \times 10^5$ 。该值的范围和顺序与大多数文献报道值一致<sup>[2, 4~6]</sup>。我们还

## 湘江沉积物腐植酸与镉、铅的络合容量

及络合物条件稳定常数\* 表 1

络合金属	溶液pH	络合容量 ( $\mu\text{M}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	条件稳定常数	
			K	$\log K$
镉	5.6	0.97	$3.2 \times 10^5$	5.51
铅	4.0	0.46	$3.8 \times 10^5$	5.58
铅	5.4	0.44	$8.0 \times 10^5$	5.96
铅	6.1	0.41	$1.1 \times 10^6$	6.04
铅	6.9	0.59	$1.9 \times 10^6$	6.28

\* 用醋酸缓冲液调节pH, 加NaCl使离子强度为0.1N。

考察了HA与各种金属络合物的条件稳定常数随pH的变化。镉的稳定常数在pH 4~7的范围内变化不明显, 其平均值与表列结果一致。HA与铅的络合物条件稳定常数随pH的变化, 得到如下统计规律:

$$\log K = 4.62 + 0.24 \text{pH} \quad (7)$$

在河水样品原有pH(7.5~9.0)和离子强度( $10^{-3}\text{N}$ )条件下测得镉、铅的络合物条件稳定常数的对数值( $\log K$ )分别为8.0~8.8, 7.3~8.6, 可将水样按水期分为两类: 枯水期(1983年11月采集)和平水期(1984年7月采集), 每个水期的样品又按重金属污染程度分为两类: 轻污染站位和中污染站位。前者包括污水入江口上游S<sub>2</sub>和枫溪港以及下游较远处S<sub>6</sub>和毒水渠, 后者包括污水入江口S<sub>1</sub>, 下游500米以内S<sub>3</sub>、S<sub>4</sub>和S<sub>5</sub>站位。图6绘出了水样重金属络合物的条件稳定常数随站位变化。按上述样品分类将条件稳定常数的对数( $\log K$ )求平均值列于表3。

根据分类平均结果可知, 镉的 $\log K$ 值

## 湘江霞湾江段水样与镉和铅的络合容量及相应络合物的

总平均条件稳定常数

表 2

站 位	采样时间 (年、月)	水 样 pH	镉 的 络 合 数据			铅 的 络 合 数据		
			络合容量 ( $\mu\text{M}/\text{l}$ )	条件常数 K	条件常数 $\log K$	络合容量 ( $\mu\text{M}/\text{l}$ )	条件常数 K	条件常数 $\log K$
枫溪港	83.11	8.05	0.032	$2.18 \times 10^8$	8.34	0.33	$2.73 \times 10^7$	7.43
	84.7	7.93	0.026	$5.79 \times 10^8$	8.76	0.16	$2.07 \times 10^7$	7.32
$S_2$	83.11	5.77*	0.010	$1.48 \times 10^8$	8.15	—	—	—
	83.11	7.70	0.036	$3.80 \times 10^8$	8.60	0.31	$5.25 \times 10^7$	7.72
$S_1$	83.11	7.80	0.035	$5.80 \times 10^8$	8.76	0.18	$1.22 \times 10^8$	8.08
	84.7	9.47	0.033	$3.57 \times 10^8$	8.55	0.09	$2.36 \times 10^8$	8.37
$S_3$	83.11	9.45	0.028	$5.06 \times 10^8$	8.70	0.16	$1.57 \times 10^8$	8.20
	84.7	9.10	0.036	$5.70 \times 10^8$	8.76	0.07	$3.56 \times 10^8$	8.55
$S_4$	83.11	8.50	0.027	$2.24 \times 10^8$	8.35	—	—	—
	84.7	7.41	0.033	$1.90 \times 10^8$	8.28	0.08	$9.37 \times 10^7$	7.70
$S_5$	83.11	8.10	0.045	$3.90 \times 10^8$	8.59	0.18	$6.06 \times 10^7$	7.78
	84.7	7.58	0.019	$1.03 \times 10^8$	8.01	0.14	$4.76 \times 10^7$	7.68
$S_6$	83.11	8.06	0.060	$1.24 \times 10^8$	8.09	0.20	$2.60 \times 10^8$	8.41
	84.7	7.51	—	—	—	0.14	$2.81 \times 10^8$	8.45
毒水渠	83.11	8.04	0.067	$3.19 \times 10^8$	8.50	0.13	$2.06 \times 10^8$	8.31
	84.7	7.83	0.023	$4.50 \times 10^8$	8.65	0.18	$1.00 \times 10^8$	8.00

\* 用醋酸缓冲液调节pH。其余样品均为河流原样。

各水期和各站位差别不大，平均值为8.5，铅的 $\log K$ 值枯水期比平水期略大，中污染区比轻污染区略大，但差别也不显著，其平均值为8.0。水样与金属的 $\log K$ 值比腐殖酸与金属的该值大1~3个数量级。

图7和图8绘出了湘江霞湾江段水中有机配体与两种金属络合容量随站位的变化，将这些值按水样分类平均列于表4。

铅与水样的络合容量平均值为 $0.16 \mu\text{M/l}$ ，镉与水样的络合容量平均值为 $0.034 \mu\text{M/l}$ 。枯水期水样的络合容量均大于平水期的值，这可能是河水流量不同，稀释作用影响的结果。重金属污染站位的络合容量比轻污

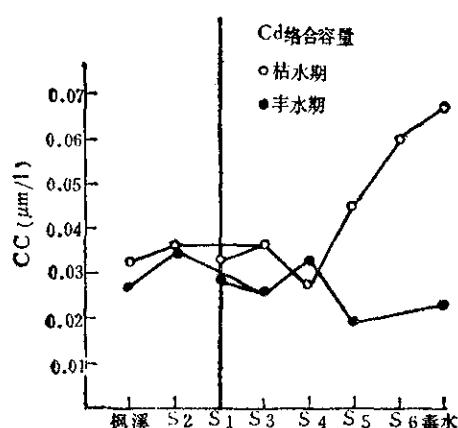


图7 湘江霞湾段水样中镉的络合容量随站位的变化

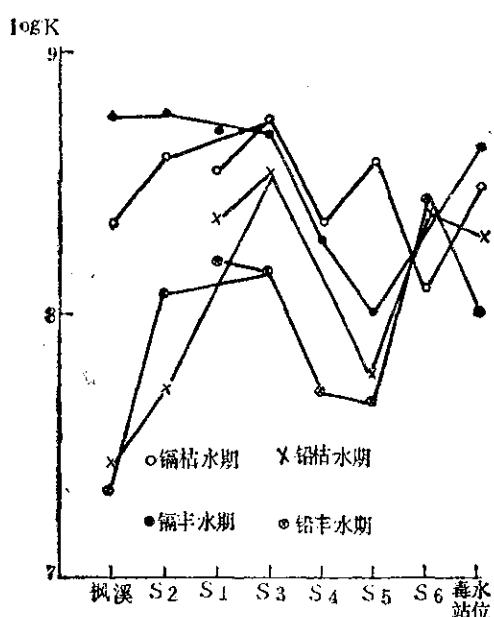


图6 湘江霞湾段水样中镉、铅的络合物条件稳定常数随站位变化

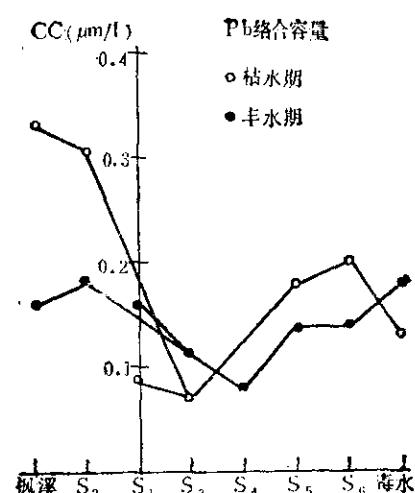


图8 湘江霞湾段水样中铅的络合容量随站位的变化

#### 湘江霞湾段水样与镉、铅的络合物的条件稳定常数的对数

( $\log K$ ) 分类平均值

表3

金 属	总 平 均 $\log K$	枯 水 期			平 水 期		
		平 均 值	中 污 染 站	轻 污 染 站	平 均 值	中 污 染 站	轻 污 染 站
镉	8.5	8.47	8.56	8.38	8.55	8.42	8.72
铅	8.0	8.08	8.23	7.97	7.95	7.94	7.96

湘江霞湾段水样与镉、铅的络合容量分类平均

表 4

金 属	总 平 均 ( $\mu\text{M/l}$ )	枯 水 期 ( $\mu\text{M/l}$ )			平 水 期 ( $\mu\text{M/l}$ )		
		平 均 值	中 污 染 站	轻 污 染 站	平 均 值	中 污 染 站	轻 污 染 站
镉	0.034	0.042	0.035	0.049	0.027	0.026	0.028
铅	0.16	0.19	0.11	0.24	0.14	0.12	0.16

染站位的络合容量均小，其机理尚待进一步研究。

### 三、结语

利用金属络合滴定——阳极溶出伏安法测定腐植酸和天然水样（包括局部重金属污染水体）与重金属络合物的总平均条件稳定常数以及络合容量是可行的。采用简单络合平衡反应及一般平衡方程同时估算这两种参数的方法比较简单适用。对于有重金属污染的局部水体，有机污染不甚严重（络合容量在 $10^{-7} \sim 10^{-8} \mu\text{M/l}$ ）时因阳极溶出伏安法灵敏度高，平衡方程处理简单，采用本文推荐的方法测定和处理数据较为有利。

利用上述方法测得湘江霞湾江段各站位水样有机配体与镉、铅络合物的总平均条件

稳定常数的对数值 $\log K$ 分别为8.5和8.0（离子强度为 $10^{-3}\text{N}$ , pH 7.5~9.0）。镉和铅与水样的络合容量平均值分别为0.034和0.16 $\mu\text{M/l}$ 。湘江底质腐植酸与镉、铅的络合物的总平均条件稳定常数的对数值分别为5.51和5.96（离子强度为 $0.1\text{N}$ , pH 5.5 ± 0.3）。

### 参考文献

- [1] Neubecker, T.A. and H.L. Allen, water Res., 17, 1~4(1983).
- [2] Shuman, W.S. and J.L. Cromer Env. Sci. & Tech., 13, 543~545(1979).
- [3] 薛含斌、田宝珍, 燃料化学学报, 14(2), (1986)。
- [4] D.Guy Robert, C.L.Charkrabati Can.J.Chem., 54, 2600~2611(1976).
- [5] Ernst, R. and H.E. Allen, K.H. Mancy, water Res., 9, 969~979(1975).
- [5] 陆长青、朱燕婉, 环境化学, 1(5), 365~368(1982)。

## 低 温 消 化 反 应 器

用于测试微量元素的低温消化反应器已在上海上市。

过去在测试样品的微量元素前，先要把样品加酸或高温灼烧使之消化，全靠人工操作，一次只能做1~4只样品，很容易造成酸污染和样品损失。上海医科大学研制成功的低温消化反应器，利用国际上近几年新发展起来的紫外辐射技术处理样品，一次可同时处理28只不同样品，并能自动控制时间和温度，避免了酸污染和样品中微量元素的损失，使分析数据准确度大大提高。

这种反应器经中科院上海冶金研究所、上海市第六人民医院等14个单位试用，都取得满意结果。它已于1985年6月通过鉴定，目前由上海嘉西分析器械厂批量生产，每台价格约1500元。