第31卷 第2期 Vol.31 No.2

文章编号:1671-4814(2010)02-136-08

2010年

洞庭湖沉积物腐殖酸的配位性与酸碱性研究

曾 蕾,易 诚,周崇文,陈 科

(湖南环境生物学院,湖南 衡阳 421005)

摘要:通过电位滴定研究了从洞庭湖沉积物中分离得到的腐殖酸(HA)的酸碱性和配位性, 采用修正格兰函数进行了数据拟合。表征了六类可滴官能团含量和分布,pKa数值在2.35~ 10.50之间, 羧基占可电离中心总数的62%,利用铜离子选择电极和汞齐电极(Pb、Cd和Zn)研 究了腐殖酸与Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺和Zn²⁺配位性质,借助Scatchard方法对数据进行了处理,显示铜 和铅为二配体,镉和锌为单配体。平均稳定常数顺序为:logK_{HA-Pb}>logK_{HA-Cd}>logK_{HA}

关键词:腐殖酸;酸碱滴定;配位能力;稳定常数 中图分类号:O636.9 文献标识码:A

近三十年来,由于工业的快速发展,各种重金属离子通过河流、大气沉降和人为倾倒等 方式大量涌入河流与湖泊,严重威胁到水生生物的生存。重金属离子在自然环境中的降解速 度取决于重金属离子浓度、水体沉积物性质、可溶性无机盐类型、水生生物的组成以及水流 情况等因素。水体沉积物在消除重金属离子影响过程中起着重要的作用。从沉积物构成来 看,主要包括有机质、碳酸盐、铁锰氧化物水合物和硅铝酸盐。腐殖酸是一种结构和组成非常 复杂的大分子有机物质,是自然界有机质的主要构成部分,这些物质通过动植物和微生物的 降解在水体和陆地环境中形成。腐殖质根据结构和性质上的差异可分为:富里酸(Fulvic acid)、棕色胡敏酸(Brown humic acid)和灰色胡敏酸(Grey humic acid),三类腐殖酸结构上 均含有大量可离解官能团,如羧基和酚羟基。这些基团具有较强的配位能力,能与许多重金 属离子形成稳定的络合物。据文献报道,腐殖质对重金属离子的捕获容量很大,1克腐殖质 往往能够与数克金属离子络合。腐殖质也能够与矿物质结合,形成一类配位能力和吸附能力 更强的微球囊,因此,腐殖酸对重金属离子的捕获是消除重金属离子污染的主要途径^[1-5]。

洞庭湖是我国四大淡水湖之一,几经岁月变迁,如今的水域面积已经不足其原来的二分 之一。随着湖南工业化速度的加快,洞庭湖也日益受到重金属的污染,这些离子多来源于湘 江及其支流。本文主要是研究洞庭湖淤泥中的腐殖酸对Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺的配位能力, 从而为评估洞庭湖重金属离子的污染状况提供参考。

^{*} 收稿日期:2009-07-30

基金项目:国土资源部科技司自由选题项目(编号992008)资助。

第一作者简介:曾 蕾(1965~)男,湖南祁东人,硕士,副教授,从事仪器分析和环境化学研究。

1 实验

1.1 装置与试剂

电位差计、酸度计和自动电位滴定仪。 Ag/AgCl复合玻璃电极、Ag/AgC参比电极和滴汞电极。 微量滴管、恒温循环水浴锅。 752N型紫外-可见光分光光度计、元素分析仪(C、H、N) AA320火焰原子吸收分光光度计。 所有的试剂均选用分析纯、实验用水为二重蒸馏水。

配备的标准溶液:Cu2+,Pb2+,Cd2+和Zn2+标准溶液;氢氧化钠标准溶液等。

1.2 样品采集与腐殖酸制备[6-7]

沉积物样品从位于洞庭湖湖区的益阳、岳阳两市八个乡镇三十余个点位采集(河口乡、 双丰乡、团洲乡、磊石乡、岩汪湖镇、茶盘洲镇、麻塘乡和中洲乡),点位距湖岸 50~500 m,采 集后的样品封装在聚乙烯瓶中,保存温度为4~6℃。腐殖酸分离和提纯按照国际腐殖酸协 会(HISS)提出的标准方法操作:将样品混合,并在室温下风干5天,称取已干燥的沉积物样 品1kg,装入聚乙烯容器中,首先加入10L0.1mol・L⁻¹HCl,调节pH 值至1~2之间。悬浮 液在振荡器中摇动1小时,然后澄清12小时。上层清液丢弃,用1mol・L⁻¹NaOH 调节固体 残留物pH 值到7.0,为防止腐殖酸氧化,在氮气保护下,加入10L0.1mol・L⁻¹NaOH,容器 中充入氮气后密封,水平摇动4小时,然后静置12小时。离心分离20min,得到清液8kg,固 相丢弃。加入6mol・L⁻¹HCl溶液至pH=1.0,溶液中的腐殖质沉淀,放置15h,液相丢弃, 在氮保护气氛下,腐殖酸沉淀溶解在适量的0.1mol・L⁻¹KOH溶液中,通过添加KCl调节 离子强度到0.3mol・L⁻¹,促使胶体凝结,通过离心作用与部分矿物质沉淀分离。调节溶液 的pH 到1.0,通过离心作用腐殖酸被分离的出来。保存在0.1mol・L⁻¹HCl和0.3mol・L⁻¹ HF 溶液中,放置12h,促使硅石与硅酸盐溶解。最后,通过膜透析分离出腐殖酸,直至渗析袋 外面的水溶液电导率不发生变化。悬浮液在容量瓶中稀释,并存储在4℃环境中,浓度约为 3.96g•L⁻¹。

1.3 表观摩尔质量测定[**]

表观摩尔质量分布通过凝胶渗透色谱法测定,用 Sephadex G-100 作固定相、含1×10⁻³ mol · L⁻¹硼酸缓冲溶液(pH=9.20)的0.1 mol · L⁻¹NaCl 溶液作洗脱液。层析柱长90 cm、 内径1.5 cm,用于分子量标定的球状蛋白质为:5.0 mg · mL⁻¹牛白蛋白(66,000D),2.0 mg · mL⁻¹碳酸酐酶(29,000D),2.0 mg · mL⁻¹细胞色素C(12,400D)、3.0 mg · mL⁻¹抑肽酶 (6,500D),用蓝葡聚糖 2000 检测柱子的空体积(V₀)和满体积(V) · 流动相流速恒定在 0.718±0.006 mL · min⁻¹,在280 nm 处测量光密率变化。按照与球蛋白质相同的冲洗条 件,腐殖酸悬浮液(1 mg · mL⁻¹)用含有1×10⁻³mol · L⁻¹硼酸缓冲溶液和0.1 mol · L⁻¹Na-Cl 洗脱液冲洗。

1.4 酸碱滴定[9-10]

在滴定腐殖酸之前,用H⁺浓度代替活度校准玻璃电极,将腐殖酸悬浮在50.00 mL 离子 强度为 0.1 mol·L⁻¹NaCl 溶液中,腐殖酸含量约为 1.105 g·L⁻¹,用含相同 NaCl 浓度的 0.100 mol • L⁻¹NaOH 标准溶液滴定。也可以将30 mg 腐殖酸悬浮在50.00 mL 离子强度为 0.02 NaNO₃ 溶液中,用相同离子强度的 0.005 mol • L⁻¹NaOH 标准溶液滴定。

1.5 配位滴定法[11-12]

滴定操作和仪器校正在25.0±0.1 ℃环境下进行,离子强度为0.02 mol・L⁻¹NaNO₃和 pH 为6.00±0.05。为了研究腐殖酸与Pb²⁺,Cd²⁺和Zn²⁺的配位能力,需准备配有滴汞电极 的高阻抗电位差计,实验试剂、溶液必须充入超纯氮气以脱出溶解氧,滴定操作也必须在氮 气保护下进行。测定Cu²⁺需再准备一只铜离子选择电极。

配腐殖酸溶液,浓度在 20 至 30 mg • L⁻¹之间,取 20.00 mL 腐殖酸悬浮液进行滴定,从 滴定管中滴加参考量 20 μ L 的滴定剂(5.00×10⁻³mol • L⁻¹Cu⁺²,Pb⁺²,Cd⁺²或者Zn⁺²)。通 过从另一支滴定管中滴加足够量的 2×10⁻³mol • L⁻¹NaOH 溶液以保持pH 在 6.00±0.05, 滴定剂和 NaOH 溶液均含 0.02 mol • L⁻¹NaNO₃。当滴定进行时,滴定剂的用量增加到 100uL,以便记录 30 个点体积消耗值和相应的电位值同样,取 20.00 mL0.02 mol • L⁻¹ NaNO₃ 溶液进行标定。在加入滴定剂和补偿pH 之后,平衡5 min 后,记录电位值,直至电位 漂移小于 0.555 mV • min⁻¹。

1.6 洞庭湖沉积物和腐殖酸络合物中金属离子的测定[13-15]

沉积物经消解后,测定其中的铁、铜、锰、铝、锌、镉和铅成分。操作如下:称取1.0g干燥的沉积物,首先加4 mL浓HNO。消煮30 min,再加2 mL30%(w/w)双氧水和1 mL浓HNO。 一起消煮,直到有机物质完全分解。溶液用0.50 μmMillex 膜过滤,用1%HNO。稀释至50 mL容量瓶中,然后通过火焰原子吸收光谱法分析各金属含量,加入KCl 以避免电离干扰作用。腐殖酸络合物分析与沉积物分析方法相同,只是取样为0.1g。

2 结果与讨论

2.1 元素组成与灰分含量

表1 给出了元素成分和灰分含量,焚化后的腐殖酸灰分含量较低,表明在提取与纯化过程中较好地去除了矿物质,对来源于不同地点的多种腐殖酸元素测定,其结果差别不大,C/H、C/N和C/O平均比率分别为0.94、11.80和1.87。与土壤和水体中的腐殖酸相比较,沉积物腐殖酸的N/C比率较高,原因是它们形成的机理和前体材料不同,沉积物腐殖酸主要由浮游生物和水生植物在死亡后经一系列生化过程转化而来,这些前体材料的N/C元素比通常在0.11~0.16之间。从西洞庭湖水域提取的腐殖酸其元素比为:C:H:O:N=38:40:18: 3,C/H平均比率为0.93,高于土壤中腐殖酸的C/H,表明含有较多的芳环结构。

表1 洞庭湖沉积物腐殖酸元素组成、灰分含量与摩尔比率

 Table 1
 Elemental compositions, ash contents and molar elemental ratios of humic acids in sediments

 from Dongting Lake

项目	C/%	H/%	0/%	N/%	C/H	C/0	C/N	灰分/%
数值	52.15	4.78	36.80	5.04	0.92	1.89	12.08	1.52 ± 0.10

2.2 摩尔质量分布

图1为腐殖酸洗脱曲线与球状蛋白凝胶渗透色谱比较图(扫描波长280 nm),腐殖酸分

子量分布非常宽,最大分布区域在3,701±117D,部分腐殖酸分子量甚至达到65000。

2.3 酸碱特性[16-18]

表2给出部分数据的计算结果和电 离平衡常数pK值,根据修正Gran函数, 可以确定在0.1 mol·L⁻¹NaCl介质中腐 殖酸有六种可滴定形体。洞庭湖沉积物 腐殖酸的羧基和酚基含量比土壤和水中 的低,而羰基含量高。腐殖酸中羧基含量 在2.68 mmol·g⁻¹,质子化有机胺和酚 羟基总量在1.42 mmol·g⁻¹。根据腐殖 酸酸性官能基总量在4.2±0.1 mmol· g⁻¹,可推测腐殖酸每一个可离子化结构 单元的摩尔质量在208~216 g·mol⁻¹。 与棕黄酸和从土壤获得的腐殖质相比, 沉积物中的腐殖酸可离解羧基官能团的



含量明显偏低,暗示在腐殖酸分子结构中存在未电离的游离羧酸官能团,这可能与腐殖酸分 子量大、结构复杂有关,造成空间位阻较高、妨碍了质子的电离。

为了研究腐殖酸的酸碱性,仿照配位滴定法相似条件,选择 0.02mol • L⁻¹NaNO₃ 溶液 作介质,进行碱量滴定操作,腐殖酸浓度为 30 mg • L⁻¹,结果见表,在这一条件下,只有五种 形体可以被滴定。化学计量数据小于在0.1 mol • L⁻¹NaCl 介质中测得的数据。其中HA1 为 一强酸,无法得到相应的 pK,数据,这一现象无法解释。

	from suspended mate	1 1413			
Ionizable	0. 1 mol • I	L ⁻¹ NaCl*	0. 1mol • L ⁻¹ NaNO ₃ ^b		
Species	$N \pmod{\mathbf{g}^{-1}}$	pKa	$\frac{1}{N(\text{mmol} \cdot g^{-1})}$	pKa	
HA1	0.39 ± 0.01	2.35 ± 0.2	0.61 ± 0.04	<u> </u>	-
HA2	1.72 ± 0.01	3.86±0.02	1.52 ± 0.04	4.88±0.02	
HA3	0.78±0.02	5.25 \pm 0.04	0.51 ± 0.01	6.3 ± 0.1	
$\sum_{n=1}^{3} HA_{n}$	2.89±0.04		2.64 \pm 0.09		
HA4	0.43 ± 0.01	6.88±0.07	0.32 ± 0.01	7.7±03	
HA5	0.47±0.01	8.26 ± 0.02	0.55 ± 0.1	9.0 ± 0.2	
HA6	0.58 ± 0.01	10.5 ± 0.1			
$\sum_{n=4}^{6} HA_{n}$	1.48±0.03		0.87±0.1		
$\sum_{n=1}^{6} HA_{n}$	4.37±0.07		3.51±0.2		

表 2 腐殖酸悬浮物电位滴定线性回归拟合

 Table 2
 Linear regression fittings for acid base potentiometric titration of humic acids extracted from suspended materials

腐殖酸浓度: a: l. 105 g. L⁻¹; b: 30 mg. L⁻¹, c: 可离解官能基浓度。

2.4 络合特征

表 3 给出了条件稳定常数的数值(lgK)和根据 Scatchard 曲线得到的腐殖酸配位能力数

据,[ML]/[M²⁺]与[ML]曲线关系见图 2,其中[M²⁺]表示 Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、或 Zn²⁺浓度, [ML]为金属络合物浓度。 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 形成单配体络合物,lgK数据是络合物离解平衡常数平 均值,而Cu²⁺和Pb²⁺形成双配体络合物,lg¹K、¹C。和lg²K、²C。不仅是数据平均值,而且反映 了两级络合能力的差异。根据 Scatchard 曲线上的曲度情况,可以看出Cu 和 Pb 形成的络合 物较稳定,Cu的一级稳定常数lgK在7.6 ± 0.1,比它形成的二级络合稳定,一级络合容量 大约是二级络合容量的一半,络合总量大约为1250 μ mol·g⁻¹,根据以0.1 mol·L⁻¹NaCl 溶液为介质、腐殖酸浓度为1.010 g · L^{-1} 获得的电位分析数据,在pH=6.0 时,大约有2.365 mmol·g⁻¹羧基没有参与络合,可以推测每个铜离子与腐殖酸分子中的两个可离解基团形 成双齿结构的螯合物,1250 umol · g⁻¹铜离子与95%的未电离部位结合。另一方面,在离子 强度为0.02 mol • L⁻¹NaNO₃,腐殖酸浓度为30 mg • L⁻¹,获得的电离常数pKa 数据显示在 pH=6.0时,有2080 mol·g⁻¹的未络合羧化物中心存在。因此,在形成络合结构中,两个羧 基参与的形式不一样,一个羧基以盐的形式结合,另一个形成配位键,而酚羟基和氨基在pH =6的酸性介质中,没有参与络合。相比空白对照,腐殖酸在滴定过程中,需要加入大量的2 $mmol \cdot L^{-1}NaOH 溶液,才能保持 pH 在 6.00 \pm 0.05,额外增加的 OH^{-},相当于从未分离的$ 结合部位释放的H+,每克腐殖酸释放的质子总量见表3。然而,与所有研究的四种金属离子 的配位容量相比,释放的质子数量非常少,暗示已离解的羧酸根、羰基、醇氧或氮原子在螯合 物形成过程中参与了螯合键的形成,铅也是含两个不同键合部位的原子,但是不像观察到的 铜原子,两级离解常数差(lgK)仅仅0.6个单位。在离子强度为0.1 mol・L⁻¹NaCl 溶液中测 定的 Pb^{2+} 络合总容量为2260 mol·g⁻¹,说明在pH=6.0时82.5%为自由离解的官能团。考 虑到在离子强度为 0.02 mol • L⁻¹NaNO₃,腐殖酸浓度为 30mg • L⁻¹时测定的 pKa 数据, 幾 基中心总容量在2260 mol • g⁻¹,或羧酸根在2040 mol • g⁻¹, Pb²⁺与腐殖酸构成的双齿螯合

离子种类	lg¹K	一级 ¹ C _e µmol•g ⁻¹	二级 lg²K	二级 ² Ce µmol • g ⁻¹	$\sum_{j=1}^{2} jC_{c}$ $\mu mol \cdot g^{-1}$	ΔH^+ $\mu mol \cdot g^{-1}$
Cu ²⁺	7.6±0.1°	415 ± 20^{b}	5.4 \pm 0.1°	880 ± 200^{d}	1290±300°	52 ± 3^{f}
Pb ²⁺	5.2 \pm 0.1	1760 ± 100	4.6 ± 0.2	560 ± 100	2220 ± 200	31 ± 2
Cd ²⁺	4.9 ± 0.1	760 ± 100			760 ± 100	13±2
Zn ²⁺	4.75±0.05	920 ± 10			920 ± 10	21 ± 3

表 3	络合物稳定常数(¹ K)和络合容量(¹ C _e)
Stability constant	s (${}^{i}K$) and complexing capacity (${}^{i}C_{c}$) of complex compound

① a 一级条件稳定常数;b:一级络合容量;c:二级条件稳定常数;d. 二级络合容量;e. 络合总容量;f. 空白对比H⁺ 增量。

② 实验条件:在25.0±0.1℃,pH=6.00±0.05,离子强度为0.02 mol・L⁻¹NaNO₃

表4 沉积物及腐殖酸中金属离子含量

Table 4 Metallic ion contents extracted from sediments and humic acids

样本构成-	金属离子浓度						
	Al	Fe	Mn	Cu	Zn	C(%)	
沉积物	236 ± 20	87.5±0.2	5.88±0.05	0.65 ± 0.02	0.45±0.02	0.52 ± 0.02	
腐殖酸	15.4	28. 2	1.05	2.36	0.48	56.5	

Table 3



Fig. 2 Scatchard curves of coordinate analysis of humic acids extracted from sediments of Dongting Lake(a=Cu, b=Pb, c=Cd, d=Zn)

物一定有近一半的配位键是与羰基或醇氧原子或者氮原子形成。当观察铜原子时,在pH= 6.0,未解离官能基释放质子,但仅仅是配位容量总量的小部分。

镉和锌的结果相似,形成不稳定络合物,与铜铅相比,而且配位容量低。络合物的稳定性顺序与金属阳离子关系为Cu>Pb>Cd~Zn。结果与Slavek等得到的结果一致,他在研究用浓NaCl溶液和络合剂从腐殖酸上选择提取金属阳离子时,证实铜的保留时间大于铅的保留时间。盐溶液仅仅提取50%的铜和铅,而络合剂(EDTA和DTPA)可以提取90%的金属离子,镉和锌与腐殖酸结合较弱,近80%的镉和锌能被浓盐溶液抽提出来。Slavek保留时间顺序为Cu>Pb>Cd>Zn。

2.5 腐殖酸和沉积物中的金属及有机碳含量

表4表示了通过HNO₃/双氧水处理从沉积物中提取的金属含量,以及经分离和提纯后 保持在腐殖酸中金属含量。在实验中,铅和镉没有被检出,而在沉积物和腐殖酸中检出铜和 锌,且铜的量比锌多,与络合滴定法测定的稳定常数一致。洞庭湖沉积物中金属离子的保留 情况说明这些金属离子与天然有机物质分子中的某些基团具有较强的亲和能力,铜锌这两 种金属元素的存在进一步解释了它们作为微量营养元素对浮游生物和其它生物体起着重要 作用,在沉积物样本中,有机碳含量较低可以通过粒度分析的结果来解释,仅仅24%的粒度 <63 μm(被抽提浓缩的有机物质部分的粒度<20 μm),如果把这部分有机物质计算在内, 有机碳含量也只有12%。

铝和铁是沉淀物主要成分,在腐殖酸中含量相当高,说明这些金属与天然有机物存在较 强的作用,铁和铝对于腐殖酸三级结构的形成起着非常重要的作用。

3 结论

IHSS 抽提程序适用于湖底沉积物中腐殖质的分离,洞庭湖沉积物腐殖酸分子量较大, 灰分含量较低,湖底沉积物腐殖酸分子结构中存在未电离的羧基和酚羟基,而羧基和酚羟基 是络合物主要的键合点,不同重金属离子与腐殖酸配位能力存在差异,铜、铅、镉和锌离子与 腐殖酸络合物稳定性顺序为:Cu>Pb>Cd>Zn,配位容量顺序为:Pb>Cu>Cd≈Zn。因此, 反映Cu、Pb、Cd和Zn 对洞庭湖污染程度也不一样,其中Cu和Pb与腐殖酸结合稳定,不易解 离,因此不会对洞庭湖产生长期性污染,而Cd与腐殖酸结合较弱,容易造成污染,应加强对 Cd的排放管制。

参考文献

- [1] 李光林,魏世强,青长乐.腐殖酸与几种重金属离子的相互作用及影响因素研究[R].西南农业大学, 2001 年博士论文.
- [2] 刘小虎,贾庆宇,高春丽.土壤胡敏酸与铜、锌离子的络合特征及生物有效性的研究[J].植物营养与 肥料学报,2006,12(5):681-68.
- [3] 余贵芬,蒋新和,文祥.腐殖酸对红壤中铅镉赋存形态及活性的影响[J].环境科学学报,2002(4):508-513.
- [4] 徐启杰,张果,崔元臣.腐殖酸的吸附性能及其金属络合物的应用[J]. 天中学刊,2007(5):22-24.
- [5] 王晶,张旭东,李彬,等. 腐殖酸对土壤中Cd 形态的影响及利用研究[J]. 土壤通报,2002,33(3):185-187.
- [6] 袁忠伟,孙力平,路远.草炭腐殖酸的提取研究[J].市政技术,2008,26(2);155-158.
- [7] 李丽,冉勇. 泥炭土连续碱抽提腐殖酸的分子结构特征[J]. 分析化学,2002(2):1304-1307.
- [8] 李丽,于志强. Pahokee 泥炭腐殖酸的相对分子量分布特征及其对菲的吸附影响[J],环境科学学报, 2004(4):587-590.
- [9] 曲风臣,陈硕,赵慧敏.土壤腐殖酸SDS,凝胶分级及表观分子量的测定[J].环境化学,2006(4):495-499.
- [10] 陈盈,张满利,张威,等.不同来源腐殖酸与Mn2+和Zn2+络合稳定常数的确定[J]. 辽宁工程技术大 学学报(自然科学版),2008(3):478-481.
- [11] 彭朝辉,严永涛,朴明世,等.天然水体中腐殖酸的分析方法[J].东北水利水电,2008(8):59-63.
- [12] Gulmini, M., Zelano, V., Daniele, et al. Characterization of ligand sites on natural sediment particles[J]. Anal. Chim. Acta 1998, 358:195-204.
- [13] 叶舟. 分光光度法测定污泥中腐殖酸的含量[J]. 环境科学与技术, 1989(1); 34-37.
- [14] 罗道成,刘俊峰. 腐殖酸树脂处理含 Pb²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺废水的研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2005 (10):246-249.
- [15] 陶澍,崔军.水生腐殖酸分子量分布研究[J].环境科学学报,1990(10)2:190-194.
- [16] 孙伟亚,何广平,吴宏海,等.珠江河口水体沉积物中腐殖酸的提取与表征[J].应用化工,2006,35(1): 64-67.
- [17] 刘保峰,王强,孟威,等. 酸度对胡敏酸与镉和锌离子络合反应的影响 [J]. 西南农业大学学报(自然

科学版)2005(4):451-453.

[18] 孙又宁,封朝晖,余梅玲、腐殖酸类物质凝聚及沉淀特性的研究[J]. 腐植酸, 2005(1):12-15.

Study on coordination properties and acidity-basicity of humic acids extracted from sediments of Dongting Lake

ZENG Lei, YI Cheng, ZHOU Cong-wen, CHEN Ke (Hunan Environment & Biologic Polytechnic, Hengyang 421005, China)

Abstract

The acidity-basicity and coordination property of humic acids isolated from sediments of Dongting Lake by using of potentiometric titration method and the data fitting by using of modified Gran function are studied. The contents and distribution of six classes of titratable groups are characterized, the pKa values are varied between 2. $35 \sim 10.50$, the carboxyl groups are accounted for 66% of total ionizable sites. The coordination properties of humic acids with Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ by using of Cu-ion selective electrode or amalgam electrode (Pb, Cd and Zn) are discussed. The data treatment by the Scatchard method reveals a double coordination for copper and lead and a single coordination for cadmium and zinc. The average stability constants are in the following order: $\log K_{HA-Pb} > \log K_{HA-Cd} \log K_{HA-Cb}$, while the coordination capacity order is: Pb> Cu> Cd≈gZn.

Key words: humic acid; acid-base titrimetry; coordination properties; stability constants