

土壤溶液中 Cu^{2+} 离子活度的测定

徐莉英

邢光熹

(山西师范大学化学系)

(中国科学院南京土壤研究所土壤圈物质循环开放研究实验室)

摘 要

比较研究表明,在无干扰因素存在的条件下,铜离子选择电极可用于测定土壤或多成分水体系中的 Cu^{2+} 离子活度。

多成分水体系中,土壤溶液中单个离子的活度,虽然不能按严格的热力学定义来测定,但由于单个离子的活度对于研究土壤溶液及水体系中金属离子对生物的有效性和毒害方面,金属离子的活度比金属离子的总浓度有更好的相关性(Sunda和Guillard, 1976; Auderson和Morel, 1978; Allen等人1980; Pavan等人1982; Bingham等人, 1983、1984),以及单个离子的活度在研究土壤胶体表面化学方面的意义,而使多成分水体系中单个离子活度的研究日益受到重视。科学家们利用热力学概念通过多种途径来测量和计算多成分水体系中单个离子的活度。Amacher(1984)曾对此作过专题评述。

最近,Minich等人(1987)用离子选择性电极及Donnan渗析法对加入了4个不同量级的含Cu污泥及4个不同量级铜盐并经室温好气培养后的土壤溶液中 Cu^{2+} 离子活度的测定进行了比较研究。

本文对性质不同的4种水田土壤溶液中 Cu^{2+} 离子活度的测定进行了研究,其中一种土壤是炼铜厂附近为铜污染而荒弃的水田土壤。

一、材料和方法

(一)供试土壤

分别采集了4种pH值不同的表层(0~20厘米)水田土壤。它们是:江西刘家站的红壤性水稻土(1号);江西东乡炼铜厂附近的弃耕红壤性水稻土(2号);江苏吴县水稻土(3号);江苏南通石灰性水稻土(4号)。以上4种土壤经风干后磨碎,通过20目筛孔。

(二)土壤溶液的提取

土壤溶液提取采用备有专用离心管的高速离心法进行的,所用离心机的型号为Marusan 50B-CFS-3型(日本),离心管分上下两层,为一可拆式套管,中间有一块带有漏孔的不锈钢隔板。将通过20目筛孔的风干土50克平铺在覆有 $0.45\mu\text{m}$ WX型混合纤维素酯微孔滤膜的不锈钢隔板上,稍稍压实土体。每种土壤各加入预测定过的相当于饱和持水量的去离子水。由于4种土壤颗粒组成和结构不同,达到饱和持水量的加入水量也各不相同。但4种供试土壤加水后的土:水比接近于2:1。加水后在25℃下静置4小时,然后离心45分钟(10000rpm)。每个样品重复3次,离心分离后所得土壤溶液合并在一起,以获得足够量的土壤溶液供测定pH、电导度,以及两种方法的 Cu^{2+} 离子活度。

(三)离子活度的测定方法

1. 离子选择电极法 (ISE法)

(1) 标准 Cu^{2+} 溶液的制备

标准 Cu^{2+} 溶液的制备分两步进行。按一般的稀释法配制 $\text{pCu} 2\sim 6$ 的系列标准铜盐 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 溶液, $\text{pCu} 6\sim 9$ 系列 Cu^{2+} 离子标准液的配制是参照 Hansen⁷ 等人 (1972) 的方法用 Cu 缓冲溶液配制的。我们分别用两种不同配合剂氮川三乙酸 (NTA) 和甘氨酸 (Gly) 作配体; 对同一种配体又通过 KNO_3 控制在两种不同离子强度 (0.05, 0.1) 下配制的标准方法进行了比较。用两个步骤分别配制的 $\text{pCu} 2\sim 6$ 和 $\text{pCu} 6\sim 9$ 两个 Cu 离子标准溶液测得的电位值 (mV) 相对 pCu 值作图, 两条曲线特别是在两个 $\text{pCu} 6$ 出现了较好的重合 (图 1)。

两种配合剂分别用 KNO_3 控制的不同离子强度 (0.05, 0.1 μ) 测得的标准曲线表明, 在 0.05, 0.1 μ 的离子强度范围内, 离子强度对 pCu 值的影响很小。

(2) Cu^{2+} 离子活度的测定

所用的 Cu^{2+} 离子选择电极是参照《土壤电化学性质及其研究法》一书中所给的方法自己制备的, 以 212 型甘汞电极作参比电极。所用的电位计为 TOA HM 50 AT 型 (日本), 精密度为 0.1 毫伏, 以琼脂-0.05M KNO_3 及 0.1M KNO_3 溶液的 U 型玻璃管作盐桥进行标准液及供试土壤溶液的测定。

2. Donnan 渗析法 (简称 Donnan 法)

用 Donnan 渗析法测定土壤溶液中 Cu 离子活度的方法是参考了 Minnich 等人 (1987) 的基本步骤进行的。Donnan 渗析法测定 Cu 离子活度是以 Donnan 平衡原理为依据, 把土壤溶液作为一方称为给予体, 以醋酸-醋酸钾缓冲液为另一方称为接收体。通过一种阳离子选择渗透膜, 组成一对渗析槽。土壤溶液中的离子相对于缓冲液进行渗析。除阳离子外, 中性分子化合物和阴离子配位体不能通过, 而透过的阳离子与 Ac^- 形成弱的络合物。

我们设计了一种容积为 6 毫升的有机玻璃渗析槽, 两个渗析槽的中间为阳离子选择渗透膜, 通过橡皮垫圈和法兰盘来联结, 组成一个渗析器。并对现有的几种阳离子选择渗透膜进行了试验, 其中以中国科学院上海有机化学所研制的全氟磺酸膜最适合本试验的要求。在渗析器的两个小渗析槽中分别加入 5 毫升土壤溶液 (给予体) 和 5 毫升 pH 和电导度与供试土壤溶液相匹配的醋酸-醋酸钾缓冲液。在 24 转/分的恒温振荡箱中 (25 $^{\circ}\text{C}$) 渗析, 并分别进行了 8、16、18、24、36 小时的渗析平衡试验。结果表明, 16 小时可达平衡。本试验选择了 18 小时。

当这种渗析达到平衡后, 测定接收槽中 Cu 离子的浓度。其中 1、2、3 号土壤溶液样品中的 Cu 离子浓度用 DCP 等离子体光谱法测定, 4 号土壤溶液样品中 Cu 离子浓度以阳极溶出法 (ASV) 测定。然后根据已知的醋酸盐的浓度和 CuAc 络合物的条件稳定常数, 以及按上述方法测得的接收槽中铜的总浓度, 根据下列公式计算出 Cu^{2+} 离子的活度:

$$\text{pCu}^n = \log K_{\text{CuAc}} + \log \frac{\alpha_{\text{CuAc}}}{\alpha_{\text{Ac}^-}} + \log \frac{[\text{Ac}^-]'}{[\text{CuAc}]'}$$

二、结果和讨论

4 种土壤溶液用两种测定方法进行测定 (ISE 法—以 Gly 作配体, $\mu = 0.1$; Donnan 法), 结

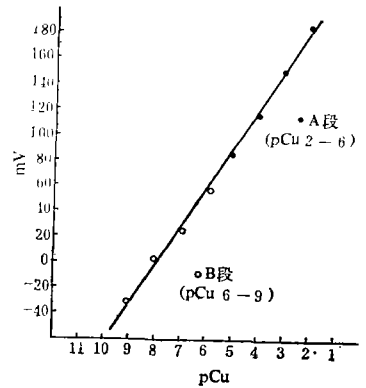


图1. A, B 两段曲线的重合

表1 离子选择电极法(ISE)Donnan

渗析法测定结果比较

土壤样品号	1	2	3	4
pCu (ISE法)	7.12	2.32	6.83	9.57
pCu (Donnan法)	6.97	1.86	5.83	8.12

表2 土壤溶液的pH值和Cu的总浓度

样品号	1	2	3	4
土壤溶液pH值	5.56	3.84	5.95	8.11
土壤溶液中Cu的总浓度(ppm)	0.18	1168.70	0.22	0.004

果经回归统计法得到的 pCu 值,列于表1。

从表1可以看出:1.用两种方法测得的结果均以同一趋势反映出了4类土壤溶液 pCu 值的差异,这些差异正好与控制土壤溶液 Cu^{2+} 离子活度的主要因素pH值及土壤溶液中铜的总浓度紧密相关(表2)。例如,在用ISE法并用配合剂Gly、标准液离子强度0.1M作标准曲线计算所得的结果中,1、3号土壤溶液的 pCu 值分别为7.12和6.83,而1、3号土壤溶液的pH值分别为5.56和5.95,溶液中Cu的总浓度分别为0.18和0.22ppm。由于溶液中Cu总浓度和pH值接近, pCu 值也较接近,4号土壤溶液Cu的总浓度为0.004ppm,pH值高达8.11,而 pCu 值为9.57,即 Cu^{2+} 离子活度比1、3号土壤溶液低2个量级;2号土壤来自炼铜厂附近,土壤溶液中Cu的总浓度为1168.70ppm,pH值为3.84, pCu 值为2.32,2号土壤溶液中的 Cu^{2+} 离子活度比1、3号土壤高5个量级。在ISE法中不论是根据NTA或Gly及标准液离子强度为0.05或0.1制作的标准曲线所计算的结果,对于同一种土壤溶液的 pCu 值相差很小。2. Donnan渗析法测得的结果表明,4种土壤溶液 pCu 值的差异与用ISE法测得的趋势完全一致。但用铜离子选择电极测得的4种土壤溶液中的 pCu 值均大于Donnan渗析法测得的 pCu 值,即用离子选择电极法测得的 Cu^{2+} 离子活度均低于用Donnan渗析法。4种土壤溶液都出现了同一明显的趋势。两种方法测得的4种土壤溶液的 pCu 值除2号土壤外约相差1个 pCu 单位左右。这种趋势与Minnich和McBride(1987)的结果完全相反。他们用离子选择电极法测得的 Cu^{2+} 离子活度高于Donnan渗析法的一个 pCu 单位。从我们研究的4种土壤溶液的 Cu^{2+} 离子活度的结果看来,两种方法之间虽有差异,但有很好的相关。这一点却与Minnich和McBride的结果完全一致。Minnich和McBride对引起两种方法之间的差异的原因作了一些推测,他们首先归因于某些未知因素对离子选择电极的干扰;其次,认为用于Donnan渗析法的土壤溶液中金属离子的缓冲能力不够;再次是由于计算和解释单个离子活度方面的误差。但究竟是什么原因引起了两种方法之间的差异以及我们的研究中出现的两种方法之间的差异与他们的结果正好相反,尚待进一步研究。

用ISE法测定土壤溶液中的 Cu^{2+} 离子活度不仅灵敏度高,而且精确度也比较好。以 pCu 值在9以上的4号土壤为例,同一溶液(用Gly作配体, $\mu=0.05$)重复测定的标准差(S. D.)为 ± 0.047 ,变异系数(C. V)为0.48%。

上述比较研究结果表明,在没有或排除了已知干扰因素条件下,铜离子选择电极可用于土壤溶液等多成分水体系中Cu离子活度的测定,而且是一种比较简便、灵敏而精确的方法。这个方法的测量范围很宽,在我们的试验中,测定了 $pCu 9.57$ 量级的铜离子活度而没有发现干扰。

离子选择电极法虽然是直接测定单个离子活度比较好的方法,但迄今,可以利用的灵敏度很高,而又受干扰小的其他离子选择性电极还不多。Donnan阳离子选择渗析法虽然可以区分不同土壤溶液中铜离子活度,也可以推广到其他阳离子活度的测定,但测量条件要求很高而且费时。

参 考 文 献

- [1] Allen, H. F., R. H. Hall, and T. D. Brisbin, Environ. Sci. Technol., 14: 441-443, 1980.
 [2] Amacher, M. C., SSSAJ., 48: 519-524, 1984.
 [3] Anderson, D. M., and F. M. Morel., Limnol. Oceanor., 23: 283-279, 1978.
 [4] Bingham, J., J. E. Strong, and G. Sposito, Soil Sci., 135: 160-165, 1983.
 [5] Bingham, J., SSSAJ., 48: 525-531, 1984.
 [6] Hansen, E. H., G. Lamm, and J. R. Ruzicka, Anal. Chim. Acta, 59: 403-426, 1972.
 [7] Minnich, M. M., and N. B. McBride, SSSAJ., 51: 568-572, 1987.
 [8] Pavan, M., and F. T. Bingham, SSSAJ., 46: 993-997, 1982.
 [9] Sunda, W. G., and R. R. L., Guillard, J. Mar. Res., 34: 511-529, 1976.

(上接第156页)

表 3 潜育型水稻土的有机质在剖面中的分布

剖面号码	土壤名称	发生层次	深 度 (cm)	有 机 质 (%)	$\frac{A.O.M}{O.M} \times 100$	$\frac{H+F}{O.C} \times 100$	晶 胶 率
86—51	潜 育 型	A	0—16	1.95	—	28	3.5
	水 稻 土	G	28—86	2.00	—	16	0.5
86—17	弱脱潜型	A	0—18	2.99	78	22	5.0
	水 稻 土	GW	31—120	2.05	79	21	1.4
86—10	强脱潜型	A	0—18	2.84	79	26	5.0
	水 稻 土	G	30—60	3.06	75	20	9.0
86—14	强脱潜型	A	0—10	3.59	82	24	3.5
	水 稻 土	G	21—100	4.07	79	30	3.1

利用综合指标进行水稻土分类仅是初步尝试, 还需要进一步验证和完善。另外, 对最大采土深度范围也需要进行研究并加以规定。(参考文献略)