

土壤对铜离子专性吸附特性的初步研究

武玫玲 陈家坊

(中国科学院南京土壤研究所)

摘要

本文就苏南水稻土(黄泥土)、江西进贤红壤和广东徐闻砖红壤进行了对铜离子专性吸附特性的探讨。专性吸附铜量以黄泥土和砖红壤较大,红壤较低。这与土壤氧化铁,有机质含量密切相关。在本试验条件下,土壤专性吸附的铜,可区分为两种:一为 Na^+ 离子不能置换,但可为 $1\text{M NH}_4\text{Cl}$ 所置换;另一是只能为 0.1M HCl 所解吸,后者称为固定态铜。我们设想土壤对铜的吸附,从交换吸附— NH_4Cl 可置换的专性吸附—固定态的专性吸附,三者处于一种连续的和逐渐过渡的情况。三种土壤对铜离子的自净作用有明显差别。

土壤化学环境是人类生活的重要环境因素之一,它影响着植物的生长发育及其品质,因而在很大程度上制约着食物的质量。但是,土壤化学环境也容易遭受外源物的污染,重金属是其中尤为突出的一类。在土壤环境中有机污染物最终会被微生物降解,某些溶解度较大的无机污染物则易于淋失而较少残留。重金属离子一旦进入土壤就很难排除。这与土壤特性、土壤对这些离子的吸附作用,特别是专性吸附密切相关。近三十年来土壤对重金属离子的专性吸附已引起许多学科的关注,因为它对微量营养元素的有效性和环境中重金属离子的迁移和富集都有深刻的影响^[1-4]。因此,土壤对重金属离子的吸附(包括专性吸附),不仅是土壤化学,而且也是环境保护、地球化学等领域中的重要研究课题。从环境化学的角度看,研究土壤对重金属离子的吸附及其在土壤中的存在形态,对于探讨土壤对重金属离子的环境容量有其重要的理论和实际意义。

本文以铜为指示离子,从吸附等温线的特征和吸附铜的解吸等方面,初步讨论了不同土壤对铜离子的吸附特点及其与土壤性质的关系。

供试土壤和方法

供试土壤有发育于湖积物上的黄泥土(江苏无锡)、第四纪红色粘土发育的红壤(江西进贤)和玄武岩发育的砖红壤(广东徐闻)。其基本性质见表1。

表1 供试土壤基本性质*

土壤	pH	有机质 (%)	代换量 (meg/100g±)	游离铁 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\%$)	无定形铁 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\%$)	粘粒 (<0.001mm)
黄泥土	6.50	2.68	19.98	1.83	0.92	22.3
红壤	4.40	0.38	10.50	4.66	0.19	43.5
砖红壤	5.72	0.86	6.58	13.0	0.32	43.7

* 红壤和砖红壤分析数据,除代换量外,均由本所物化室提供。

在铜浓度不同的Cu—Na二元系列溶液中(以0.5M NaCl作为支持电解质, 钠又作为竞争离子), 应用平衡法(振荡二小时)研究不同土壤对铜的吸附等温线, 并测定吸附铜后溶液pH的变化(起始溶液pH均为4.00)。系列溶液中Cu浓度分别为0, 0.32, 0.62, 1.25, 1.90, 2.54, 3.17和3.77mg/ml。样品与溶液比例为1:20。铜吸附量由差异法求得。吸铜后的土壤用1M NH₄Cl和0.1N HCl连续提取解吸Cu量。

结果和讨论

(一) 吸附等温线的特征

在离子吸附研究中常用Freundlich和Langmuir方程式探讨吸附等温线的特征。Freundlich方程式为:

$$y = k C^n \quad (1)$$

式中y为吸附量, c为平衡溶液中Cu离子浓度, k和n为常数。Langmuir方程式有两种表示法:

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{M} + \frac{k}{M} \cdot \frac{1}{C} \quad (2)$$

$$\frac{C}{y} = \frac{k}{M} + \frac{C}{M} \quad (3)$$

上列二式中M为最大吸附量, k为常数。根据以上公式, 我们对测定数据进行处理, 结果见表2。

表2 吸 附 等 温 线 特 征

土 壤	样 品 数	公 式 (1)	公 式 (2)		公 式 (3)		实 测 M (meq/100g土)
		r	r	M	r	M	
黄 泥 土	7	0.936	0.993	20.4(107.9)*	0.999	21.3(112.7)*	18.9
红 壤	7	0.995	0.997	7.82(124.1)	0.993	8.85(140.5)	6.30
砖 红 壤	7	0.999	0.992	18.9(111.2)	0.985	23.8(140.0)	17.0

1) 所有相关系数r均达极显著 ($p < 0.001$)

2) * 为 $\frac{\text{计算值}}{\text{实测值}} \times 100$

从表2看出, 三种不同土壤的吸附等温线均服从上述各式, 且相关系数都达极显著水平。但从最大吸附量进行比较, 可看出公式(2)的计算值与实测值比较接近。因此, 我们认为公式(2)可表征本试验的吸附等温线。如将M值与土壤交换量(表1)比较, 可以看到黄泥土的最大吸附量接近交换量(94.6%), 红壤则明显低于交换量(60%); 而砖红壤则远远大于交换量, 前者约为后者的2.6倍。

从图1也可看出, 在相同条件下, 黄泥土的吸附量最大, 砖红壤次之, 而红壤最小。这主要可能与黄泥土中氧化铁的活化度较大和有机质含量较高有关⁽⁶⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。砖红壤对铜的吸附又远远大于红壤。推测主要由于前者含有大量的游离氧化铁(表1)所致⁽⁸⁻⁹⁾。

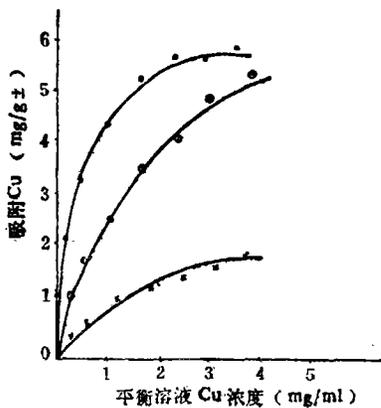


图7 土壤对铜的吸附与平衡溶液浓度的关系

●—●黄泥土
⊙—⊙砖红壤
×—×红壤

从曲线形状看,黄泥土随着溶液中Cu浓度增大,其吸附增量逐渐变小,曲线的后段渐趋平缓,最大吸附量接近交换量。砖红壤在浓度低时,吸附增量要比黄泥土小,但当浓度增高时,吸附增量反比黄泥土为大,似乎铜吸附尚未达到饱和,但在本试验中,其最大吸附值已远远超过交换量。而红壤在浓度高时,曲线虽已趋于平缓,但其最大吸附值仅为交换量的60%。造成这种差异,可能与三种土壤吸附铜的机理不完全相同有关,尚待进一步研究。

(二) 吸附铜的化学区分

从吸附机理看,土壤对铜离子吸附可分为两类:一类为非专性吸附,它是由土壤胶体通过静电引力的吸附。这种吸附作用占据着土壤的正常阳离子交换点(normal exchange site),故也称为交换吸附。另一种为专性吸附,它是由胶体表面与被吸附离子间通过共价键、配位键而产生的。一般认为这种专

性吸附的铜离子,不易为 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 等离子所置代(9-10)。

国外研究重金属离子的专性吸附时,一般都采用平衡溶液中含有比重金属离子浓度高得多(一般大几个数量级)的支持电解质存在时所吸附的重金属量,作为样品对该重金属的专性吸附(11-13)。在本试验条件下,溶液中钠离子与铜离子的克分子浓度比在8.3-100之间。 Na^+ 离子起支持电解质的作用,也起竞争离子作用。所以,在本试验条件下,虽有0.5M NaCl存在,可降低非专性吸附Cu量,但对于交换量较大的土壤和较高Cu浓度条件下,少量的非专性吸附是不可避免的。这种非专性吸附Cu,可根据Tiller, K.G.等(9,14)所提出方法进行计算。

该方法是以比例律为依据的。假定在试验条件下,悬液中土壤的交换点主要为支持电解质的阳离子(本试验中即为 Na^+ 离子)所占之外,铜离子也可能占据部分。这部份非专性吸附铜量,可按下式进行计算:

$$\frac{Na^+ (\text{土壤})}{Cu^{2+} (\text{土壤})} = \frac{Na^+ (\text{溶液})}{\sqrt{Cu^{2+} (\text{溶液})}} \quad (4)$$

为此,我们对三种土壤分别进行了土壤吸附 Na^+ 量的测定。方法如下:Cu-Na二元溶液平衡后的土壤,用95%酒精洗去残余游离Cu,然后在离心管中,用1M NH_4Cl 进行溶提,收集 NH_4Cl 提取液,并测定其中钠和铜量。当溶液中无Cu时(空白),测得的黄泥土吸附 Na^+ 为18.10meq/100g土,砖红壤为6.78meq/100g土,都较接近交换量,所以基本上满足上述假设。根据公式(4)计算非专性吸附Cu(即交换吸附Cu)作为校正 NH_4Cl 提取Cu量。结果见表3、4、5。

从表3、4、5可见,黄泥土中非专性吸附Cu(交换吸附Cu)占吸附总量的22-24%、砖红壤为12-16%,而红壤则为23-44%。固定态Cu是不能为1M NH_4Cl 置代的吸附铜量,是专性吸附的一种形式。 NH_4Cl 提取的Cu,表示在溶液中存在 Na^+ 离子强度比 Cu^{2+} 离子高8.3-100倍条件下, Na^+ 离子仍不足以与之竞争的这一部份吸附点所吸附的Cu,但在1M NH_4Cl 溶液淋洗条件下,这部份 Cu^{2+} 能为 NH_4^+ 离子所溶提出来。我们认为这种吸附铜不能为 Na^+ 离

表 3 黄 泥 土 的 测 定 结 果

平衡时 Cu的浓度 (mg/ml)	平衡时土壤 吸附Na量 (meq/100g土)	平衡时溶液* 中Na的浓度 (M)	吸 附 Cu 量** (meq/100g土)						A - (B+C+D)
			总 量 (A)	交换吸附 Cu (B)	NH ₄ Cl提取Cu		固定态Cu (D)	专性吸附 Cu总量 (C)+(D)	
					实测值	校正后(C)			
0.200	14.28	0.4929	7.27	1.61	4.18	2.67	3.08	5.65	0.0
0.454	12.80	0.4936	10.39	2.19	7.16	4.97	3.56	8.53	-0.39
1.025	12.00	0.4940	14.16	3.08	9.47	6.39	3.62	10.01	1.07
1.630	10.62	0.4947	16.96	3.44	10.78	7.34	3.65	10.99	2.53
2.25	10.15	0.4949	18.22	3.86	12.02	8.16	3.65	11.81	2.55
2.88	9.74	0.4951	18.28	4.19	12.65	8.46	3.66	12.14	1.93
3.47	9.54	0.4952	18.88	4.48	13.39	8.91	3.81	12.72	1.68

* 此项数据为根据土壤吸附Na量计算而得。

** 交换吸附Cu是根据公式(4)计算所得。固定态Cu为0.1NHCl提取。专性吸附Cu总量为(C)与(D)之和。

表 4 砖 红 壤 的 测 定 结 果

平衡时 Cu的浓度 (mg/ml)	平衡时土 壤吸附Na量 (meq/100g土)	平衡时溶液* 中Na的浓度 (M)	吸 附 Cu 量** (meq/100g土)						A - (B+C+D)
			总 量 (A)	交换吸附 Cu (B)	NH ₄ Cl提取Cu		固定态Cu (D)	专性吸附 Cu总量 (C)+(D)	
					测定值	校正后 (C)			
0.280	4.86	0.4975	3.90	0.64	0.65	0.01	3.30	3.31	-0.65
0.534	4.87	0.4976	6.04	0.90	2.20	1.30	3.85	6.15	0.01
1.050	4.77	0.4976	8.50	1.23	5.42	4.19	3.86	8.05	-0.78
1.68	4.52	0.4977	11.33	1.48	6.34	4.86	3.86	8.72	-1.13
2.33	4.39	0.4978	13.22	1.69	7.10	5.41	4.24	9.65	1.88
2.98	4.23	0.4979	15.74	1.84	7.42	5.58	5.09	10.67	3.23
3.65	4.10	0.4980	17.00	1.97	7.73	5.75	5.19	10.94	4.09

脚注同表 3

表 5 红 壤 的 测 定 结 果

平衡时 Cu的浓度 (mg/ml)	平衡时土壤 吸附Na量 (meq/100g土)	平衡时溶液* 中Na的浓度 (M)	吸 附 Cu 量**						A - (B+C+D)
			总 量 (A)	交换吸附 Cu (B)	NH ₄ Cl提取Cu		固定态Cu (D)	专性吸附 Cu总量 (C)+(D)	
					实测值	校正后 (C)			
0.293	4.65	0.4977	1.42	0.63	1.14	0.51	0.29	0.60	-0.01
0.584	4.33	0.4978	2.20	0.83	1.86	1.03	0.33	1.36	0.01
1.190	4.32	0.4979	3.78	1.16	3.30	2.14	0.44	2.58	0.04
1.830	3.52	0.4982	4.41	1.20	3.96	2.76	0.44	3.20	0.01
2.46	3.33	0.4983	5.04	1.31	4.70	3.39	0.45	3.84	0.11
3.08	3.20	0.4984	5.66	1.41	5.14	3.73	0.54	4.27	-0.02
3.67	3.01	0.4985	6.30	1.44	5.74	4.30	0.57	4.87	-0.01

脚注同表 3

子置代,但在试验条件下能为 NH_4^+ 离子置代,其原因可能有三:一是 NH_4^+ 离子的离子半径虽比 Na^+ 离子大(NH_4^+ 为 1.43\AA , Na^+ 为 0.98\AA),但其水合离子半径却反之,前者为 5.37\AA ,后者为 7.90\AA (15),因此,其置代能力比 Na^+ 离子大(16—17);二是试验所用 NH_4Cl 为 1M ,因此 NH_4^+ 离子强度要比 Na^+ 高出一倍;三是在试验中 NH_4Cl 提取Cu是在离心管中,不断淋洗所溶提的,从质量作用定律角度看,淋洗法要比平衡法强度大一些。因此,我们认为这一部份Cu也可看作专性吸附的另一种表现形式,但它的吸持力要比固定态铜为弱。此外,从表3、4还可见,当溶液中铜浓度低时,固定态Cu、 NH_4Cl 提取Cu和交换吸附Cu三者之和,接近吸附总量;但当溶液中Cu浓度增大时,三者之和小于吸附总量。为了探讨造成这种现象的原因,我们曾对经 0.1N HCl 提取后的样品,再以 1N HCl 继续提取,结果未检出Cu。也就是说 0.1N HCl 可完全提取吸附Cu(18)。据此,我们推测,造成上述现象的原因可能会是95%酒精洗去少量的吸附铜(由于在本试验中,还测定了样品吸铜后交换量的变化—即在 0.1N HCl 提取液中测定 NH_4^+ 量,因此,在用 0.1N HCl 提取固定态Cu之前,样品曾用95%酒精洗涤以去除游离 NH_4^+)。对于黄泥土最高可达 $2.55\text{meq}/100\text{g}$ 土,砖红壤则为 $4.09\text{meq}/100\text{g}$ 土。看来,这一部份Cu可能是位于扩散层中,其吸持力很弱,当用酒精处理时,由于扩散层被压缩而被挤出。砖红壤大于黄泥土,可能与其粘粒含量较高(表1)有关。但对吸铜量较少的红壤,却未出现这种现象,有待进一步研究。

总之,我们认为上述结果似可表明,土壤对Cu的吸附,从非专性吸附到专性吸附,没有明显界限,而可能是连续的和逐渐过渡的。

(三) 专性吸附Cu与平衡溶液浓度的关系

在本试验条件下,土壤对Cu的专性吸附有两种表现形式,即 NH_4Cl 提取Cu和固定态Cu。这两种吸附Cu,与土壤的结合机制及其牢固程度,恐有所不同。其中固定态Cu结合得较牢固,不能为 NH_4^+ 离子置代,但可为 0.1N HCl 所解吸。这种Cu不易进入土壤溶液,对植物的危害性可能较小。另一种是钠离子不足与之竞争,但又能为 $1\text{M NH}_4\text{Cl}$ 溶提的Cu,土壤对其吸持力较前者为弱,在某种条件下,比前者较易进入溶液,因此对植物的危害也会大些。从三种土壤比较中可以看出(表3、4、5),固定态Cu是砖红壤>黄泥土>红壤,而 NH_4Cl 提取则是黄泥土>砖红壤>红壤。

两种吸附态铜与平衡溶液浓度的关系明显不同。从表3可见,黄泥土的固定态铜可作为恒值,与平衡溶液浓度无关,其量变动在 $3.08—3.81\text{meq}/100\text{g}$ 土,平均为 3.58 ± 0.23 ,变异系数仅为 0.06 。如不考虑铜浓度最低和最高时的固定量(分别为 3.08 和 3.81),其余平均为 3.63 ± 0.04 ,变异系数仅 0.01 。红壤的固定态Cu每百克在 $0.29—0.57$ 毫克当量(表5),平均为 0.44 ± 0.10 ,变异系数为 0.23 。但由于它含量很低(表5),看来也可视作恒量。砖红壤的固定态铜在每百克为 $3.30—5.19$ 毫克当量(表4),其平均值为 4.20 ± 0.70 ,变异系数为 0.17 ,虽比红壤低,但平均量几为红壤的 9.5 倍。其固定量与平衡溶液Cu浓度呈直线正相关,但直线的斜率较小($r=0.944$ $b=0.52$, $a=3.27$)。总之,供试土壤的固定态铜似受溶液浓度影响较小,尤其是黄泥土,可能由于这种吸附点的吸持力强,在一定浓度范围内易于达到饱和状态(13)(19)。 NH_4Cl 提取铜受平衡溶液浓度的影响较大,黄泥土、砖红壤和红壤均符合Langmuir方程,其相关系数分别为 0.995 、 0.907 和 0.999 。

对两种吸附铜进行比较(表3.4)可以看出,黄泥土和砖红壤在低浓度时,固定态铜要比 NH_4Cl 提取Cu多,但当溶液浓度增大时,后者则超过前者。这些似可表明,固定态Cu所占据的吸附点,对Cu的亲合力要比 NH_4Cl 提取Cu的为大。所以在低浓度时,溶液中的Cu,总是

首先占满这种专性吸附点位置。这与Jarvis, S.C. (11)(19)和Navrot, J. 等(13)的研究是一致的。这两种土壤比较看出, 砖红壤最突出, 在低浓度时, 固定态Cu占专性吸附总量的百分数高达99.7%; 而黄泥土则为54.5%。表明砖红壤的这种吸附点对Cu的专性吸附力特强。根据Jarvis, S.C. 等(11)的研究认为, 在低浓度时, 土壤对重金属离子的专性吸附, 主要由于土壤中含有游离氧化铁所致。由此可见, 土壤对重金属离子的这种低浓度的专性吸附, 在控制土壤溶液中重金属离子浓度方面, 起着极为重要的作用。所以从植物营养观点或是从土壤环境保护的角度看, 研究这种专性吸附都具有重要意义。

但红壤却与之不同, 固定态Cu很低, 表明这种土壤自净能力较差, 容易受到外源Cu的污染。造成这种现象的原因, 可能与这种土壤的游离铁(或氧化铁活化度)和有机质含量都远较砖红壤和黄泥土为低(5)(6)。

(四) 专性吸附铜与平衡溶液pH的关系

Cu—Na二元溶液的起始pH值均为4.00。在测定样品吸铜量的同时, 并测定了溶液pH值(表6)。

表 6 土壤吸铜后平衡溶液 pH 的变化

土 壤	起 始 溶 液 Cu 浓 度* (mg/ml)							
	0	0.32	0.62	1.25	1.90	2.54	3.17	3.77
黄 泥 土	6.12	4.65	4.54	4.29	4.15	4.06	4.04	4.00
砖 红 壤	5.63	4.53	4.40	4.30	4.18	4.10	4.08	4.08
红 壤	4.16	4.10	4.02	4.00	3.94	3.88	3.85	3.85

* 起始溶液pH值均为4.00

从表6看出, 三种土壤吸铜后, 溶液pH值均较对照明显降低。而且它们之间呈现极显著负相关性(图2)。这与国外许多研究者的结果颇为一致(8)(9)(19)。土壤对重金属离子的专性吸附,

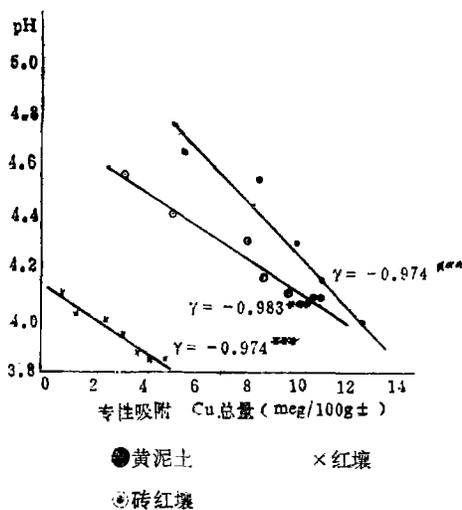


图2 专性吸附铜总量与溶液pH关系

往往伴随着溶液中 H^+ 离子浓度增加。土壤对重金属专性吸附的主要载体是铁、锰、铝、硅等水合氧化物、有机质和层状铝硅酸盐。氧化物胶体具有羟基化的表面, 在表面上与金属原子呈配位键结合的水合基($-OH_2$)和配位羟基($-OH$)的质子, 在一定条件下, 可以解离而与溶液中的Cu离子发生交换, 或在表面上形成配位化合物(8)(20—25)。层状铝硅酸盐边缘裸露的Si-OH和Al-OH基的表面性质与氧化物胶体相似(25)。有机质中的羧基, 酚羟基等也能通过共价键或配位键对Cu进行吸附或络合作用(26—27)。这些都使溶液pH下降。看来, 三种土壤吸铜后, 平衡溶液pH明显降低, 可能涉及上述机理。对于砖红壤和红壤, 溶液中的 Na^+

和 Cu^{2+} 离子置换出交换性铝(和氢), 也会提供质子。但与对照相比, 仍可看出, 随着吸铜量增多, 溶液pH值下降越明显。还应指出, Cu^{2+} 离子水解也会产生 H^+ 离子, 但根据国外研究来看, 一般认为 $\text{pH} > 7$ 时, 水解作用才占主要地位。也有人报导, 当 $\text{pH} > 5$ 时, 溶液中开始出现 CuOH^+ (28-29)。由于本试验条件下, 起始溶液pH为4.00, Cu^{2+} 离子水解常数为 $10^{-7.0}$, 故平衡溶液pH降低, 似与 Cu^{2+} 离子可能发生的水解作用无重要关系。

结 语

土壤物理化学吸附包括非专性吸附(交换吸附)和专性吸附两种。在本试验条件下, 对于黄泥土和砖红壤, 专性吸附Cu约占吸附Cu总量的80—90%左右, 红壤则约为60—80%。这种专性吸附Cu可分两种: 一是 Na^+ 离子不能置换, 但能为 IMNH_4Cl 所置换; 另一是只能在 0.1N HCl 溶液中解吸, 后者称为固定态 Cu。看来, 土壤对 Cu 的吸附, 从交换吸附— NH_4Cl 可置换的专性吸附—固定态的专性吸附, 可能是一种连续的和逐渐过渡的。

从土壤对重金属污染的自净作用和环境容量看, 土壤交换吸附的意义, 并不很大。而土壤专性吸附则有重要意义。可以认为, 土壤的专性吸附是土壤对重金属离子自净作用的一项重要重要的机理。外源Cu进入农业土壤或河湖底泥, 当其浓度较低时, 易为土壤专性吸附所固定。这种作用与土壤氧化铁和有机质含量密切相关。供试三种土壤对Cu离子的自净作用有明显差别。

(1982年3月18日收到)

参 考 文 献

- [1] McLaren, R.G., Swift, R.S. & Williams, J.G., J. Soil Sci., 32, p.247-266(1981).
- [2] Ellis, B.G. & K. Knezek, B.P., In "Microminerals in Agriculture", Mortvedt, J.J. et al., (Eds) p.59-78, Madisom, Misconsin, USA, (1972).
- [3] Jenne, E.A., Adv. Chem. Ser., 73, p.337-387 (1968).
- [4] Krauskopf, K.B., Geochim. Cosmochim. Acta, 9, p. 1-32 (1956).
- [5] 陈家坊、武玫玲, 土壤学报, 第16卷2期, p.138-144 (1979).
- [6] 武玫玲、陈家坊, 土壤学报, 第18卷3期, p.234-243 (1981).
- [7] Petruzzelli, G., Guide, G. & Lubrano, L. Water, Air & Soil Pollution, 9, p.263-269 (1977).
- [8] Forbesa, E.A. et al., J. Soil Sci., 27, p.154-166 (1976).
- [9] McLaren, R.G. et al., J. Soil Sci., 24, p.443-452 (1973).
- [10] Mortensen, J.L., Soil Sci. Am. Proc., 27, p.179-186 (1963).
- [11] Jarvis, S.C. & Jones, L.H.P., J. Soil Sci., 31, p.469-479 (1980).
- [12] Kinniburgh, D.G. et al., Soil Sci. Soc. Am. Proc., 39, p.464-467 (1975).
- [13] Navrot, J. et al., J. Soil Sci., 29, p.505-511 (1978).
- [14] Tiller, K.G. et al., Aust. J. Soil Res., 7, p.43-56 (1969).
- [15] 于天仁等编著, 土壤的电化学性质及其研究法, p.234, 科学出版社, (1976).
- [16] Bear, F.E., Chemistry of the Soil (2 ed.) (1964).
- [17] Kelly, W.P., Cation Exchange in Soils, p.57, Reinhold Pub. Co. (1948).
- [18] Kozi Wada & Yasuko Kakuto, Clays & Clay Miner. 28, p.321-327 (1980).
- [19] Jarvis, S.C., J. Soil Sci., 32, p.257-269 (1981).
- [20] A. Kozawa & T. Takai, In "Surface Electrochemistry Advanced Methods & Concepts", T. Tokamura & A. Kozawa (Eds.) p.85-113 (1978).
- [21] Bowden, J.W. et al., Nature Physical Sci., 245, p.81-83 (1973).
- [22] Gadde, R.R. et al., Anal. Chem., 46, p.2022-2026 (1974).
- [23] McBride, M.B., Soil Sci. Soc. Am. J. 42, p.27-31 (1978).
- [24] McKenzie, R.M., Aust. J. Soil Res., 18, p.61-73 (1980).
- [25] Parfitt, R.L., In "Soils With Variable Charge", Theng, B.K.G., (Ed.), p.167-194 (1980), Soc. Soil Sci., (New Zealand).
- [26] Mahendra, S., Gerderma, 5, p. 219-227 (1971).

2-(2'-噻唑偶氮)-5-二乙基胺基酚 与Fe(II)的显色反应及其在环境 分析中的应用

冯建章 常新安

(北京大学化学系)

摘 要

本文研究了TADAP与Fe(II)的显色条件,测定了试剂的离解常数,确定络合物组成为1:2,摩尔吸光系数 $\epsilon=3.18 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,稳定常数 $K=2.26 \times 10^{14}$ 。利用络合物在762nm这一特征吸收能选择性测定Fe(II)。该方法测定Fe(II)比第二邻菲罗啉法灵敏度高三倍且选择性好,已用于环境样品与生物样品中铁的测定,获得满意结果。

2-(2'-噻唑偶氮)-5-二乙基胺基酚(以下简称TADAP)是一类灵敏度较高的显色剂。文献已报导了它的性质与应用(1-3)。本文研究了合成的TADAP与Fe(II)的显色反应,实验指出在表面活性剂存在下形成可溶性的紫色络合物,它在562nm与762nm有两个吸收峰,而其它过渡金属离子与试剂形成的络合物其吸收峰在500-600nm之间,若选762nm工作波长,有可能选择性测定Fe(II)。因此研究了实验条件,拟定了分析方法,用于环境样品与生物样品中铁的测定。

实验部分

一、试剂与仪器

1、铁标准溶液:准确称取纯铁0.2000克溶于1:1盐酸中,转移至200毫升容量瓶中,用水稀至刻度(1.0毫克/毫升)。取上述溶液适量配制铁浓度分别为20微克/毫升, $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。

2、TADAP乙醇溶液:0.1%, $6 \times 10^{-4} \text{ M}$

3、聚乙二醇辛基苯基醚(简称OP)溶液:10%

4、抗坏血酸溶液:0.5%

5、醋酸铵溶液:2M

6、Specord UV-Vis 自记分光光度计(东德)

7、730型分光光度计:(上海第三分析仪器厂)

8、pH S-2型酸度计

[27] Van Dijk, H., Geiderma, J., p.53-65 (1971).

[28] DeMumbrum, L.E. & Jackson, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 21, p.662 (1957).

[29] Hodgson, J.V., Tiller, K.G. & Felleng, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 28, p.42-46 (1964).