

用荧光光谱研究腐殖酸与金属离子 Al^{3+} 的配合作用

俞天智¹⁾ 滕秀兰 张子瑜 王喜存

(西北师范大学化学系, 兰州, 730070)

摘 要

用同步荧光法对两种来源不同的腐殖酸与金属离子 Al^{3+} 的配合作用进行了研究, 采用非线性回归分析, 用荧光强度变化数据, 拟合出金属配合物 (1:1) 的条件稳定常数 K . 在配合滴定进行的同时, 探讨了溶液在 500nm 处的瑞利散射现象.

关键词: 腐殖酸, 金属配合物, 荧光光谱, 瑞利散射.

腐殖酸广泛存在于各种土壤、水和沉积物中, 是一种含多种功能基的聚电解质, 具有与相当量的多种离子结合的能力, 这对于各种金属离子在自然界中的迁移、固定和聚集有重要作用. 对于农业和环境化学方面是非常有意义的^[1].

由于荧光光谱法具有灵敏度高、快速、定性、定量、实验易于操作, 并且腐殖酸在水溶液中浓度很低的条件下也能被检测等特点, 越来越广泛地被应用于腐殖酸领域的研究^[2].

随着铝在日常生活中的广泛应用, 对自然环境污染及对动植物毒理作用的研究日益受到重视^[3,4].

本文采用荧光技术, 对大亚湾土壤腐殖酸 (Humic Acid, HA) 和巩县风化煤富里酸 (Fulvic Acid, FA) 与金属离子 Al^{3+} 的结合情况进行了同步荧光光谱研究, 并采用非线性拟合分析, 得出金属配合物的条件稳定常数.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

岛津 RF-540 荧光分光光度计 (日本, 岛津); PHS-10A 数字酸度/离子计 (中国萧山市科学仪器厂).

大亚湾土壤腐殖酸 HA (分子量 M_{HA} 2200), 巩县风化煤富里酸 FA (分子量 M_{FA} 885^[5]), 中科院南京土壤所提供, 用缓冲液配成一定浓度备用; 三氯化铝, 六次甲基四胺, 盐酸等试剂均为分析纯; 实验中所用溶液均用二次去离子蒸馏水配制.

1) 俞天智, 男, 1965 年生, 硕士, 助研.

1.2 实验方法

配制 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{-HCl}$ 缓冲液 ($0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$), $\text{pH} = 6.50$ (含 $0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{KNO}_3$ 维持离子强度)。

在一系列 250ml 比色管中, 加入一定量的上述缓冲溶液, 分别加入等量的 FA 或 HA 溶液, 然后加入不同量的 Al^{3+} 溶液, 以水定容, 摇匀。放置 2h, 用 RF-540 荧光计测定各试样中 FA 或 HA 溶液的同步荧光光谱变化。

2 结果与讨论

2.1 Al^{3+} 对 HA 同步荧光光谱的影响

HA 同步荧光光谱 ($\Delta\lambda = 18\text{nm}$) 中有三个特征峰^[6], 分别在 375nm, 405nm 和 489nm 处。其中 489nm 处峰的荧光强度最大。将 Al^{3+} 溶液加入 HA 溶液中, HA 溶液的同步荧光发生淬灭。 Al^{3+} 浓度逐渐增大时, HA 同步荧光光谱中 375nm, 405nm 处峰的强度变化不大, 峰位置基本保持不变。而 489nm 处峰的强度变化较大, 随着 Al^{3+} 浓度的增大, 峰强度逐渐减小。当 $[\text{Al}^{3+}] > 3.0 \times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 489nm 处峰强度基本淬灭, 不再发生变化, 说明 Al^{3+} 在 HA 分子中仅有一类结合部位。

2.2 Al^{3+} 对 FA 同步荧光光谱的影响

FA 溶液同步荧光光谱中 ($\Delta\lambda = 3\text{nm}$) 具有许多峰, 其中 475nm 处峰的强度最强, 是一个特征峰。当加入 Al^{3+} 溶液时, FA 的同步荧光增强, 其中 475nm 处峰的变化较显著。说明随着抗磁性金属离子 Al^{3+} 在 FA 上的结合, 使得 FA 分子的刚性结构增强, 从而使 FA 荧光增强。

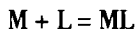
2.3 瑞利散射现象

金属离子在一定条件下常常可使腐殖酸发生沉淀。荧光测定的同时, 检测溶液的瑞利散射现象可以提供在何种金属离子浓度下, 腐殖酸发生聚沉、形成金属离子胶体物以及发生沉淀等信息。一般情况下, 当金属离子加入腐殖酸中, 并与腐殖酸结合时, 散射现象逐渐增大。当金属离子量加入一定程度时, 散射现象骤然加大, 持续一段时间后, 逐渐变弱, 成为平台, 随后下降。此变化是由于金属离子加入过程中逐渐生成较大颗粒聚合物, 到一定程度使腐殖酸完全沉淀。

在 $\text{pH} = 6.5$ 的条件下, 将金属离子 Al^{3+} 加入 HA 和 FA 溶液中时, 监测 500nm 处瑞利散射。结果表明, FA 溶液的变化完全符合上述过程, 而 HA 溶液在测定的金属离子浓度范围内缓慢变化, 没有骤变现象发生。如图 1 所示。

2.4 Al^{3+} 与 HA 和 FA 结合常数的计算

在稀溶液中, 只需考虑 1:1 的金属配合物, 则有:



$$K = [\text{ML}] / [\text{M}] [\text{L}] \quad (1)$$

定义 C_M 为金属离子的总浓度, C_L 为配体的总浓度, 则:

$$C_M = [\text{M}] + [\text{ML}] \quad (2)$$

$$C_L = [\text{L}] + [\text{ML}] \quad (3)$$

式中, $[\text{ML}]$ 为配合物的浓度; $[\text{M}]$ 为未结合金属离子的浓度; $[\text{L}]$ 为未结合配体的浓度.

金属离子的加入可使配体的荧光发生变化. 若用 $[\text{ML}]/C_L$ 表示结合配体的分数, 则:

$$[\text{ML}]/C_L = (I_0 - I) / (I_0 - I_{\text{ML}}) \quad (4)$$

式中, I 为所测溶液的荧光强度; I_0 为未加入金属离子时的荧光强度; I_{ML} 为配体与金属离子完全结合时的荧光强度.

由方程(1)和(3)可得:

$$[\text{ML}]/C_L = K[\text{M}] / (K[\text{M}] + 1) \quad (5)$$

令 $X_{\text{ML}} = [\text{ML}]/C_L$, 则:

$$X_{\text{ML}} = K(C_M - X_{\text{ML}}C_L) / [K(C_M - X_{\text{ML}}C_L) + 1] \quad (6)$$

解一元二次方程, 令:

$$X_{\text{ML}} = (1/2KC_L)[(KC_L + KC_M + 1)] - \sqrt{(KC_L + KC_M + 1)^2 - 4K^2C_LC_M} \quad (7)$$

将 X_{ML} 代入方程 (4) 中, 则得:

$$I = [(I_{\text{ML}} - I_0) / 2KC_L][KC_L + KC_M + 1] - \sqrt{(KC_L + KC_M + 1)^2 - 4K^2C_LC_M} + I_0 \quad (8)$$

由方程 (8) 以及实验数据, 采用非线性回归分析法处理数据, 可拟合出方程的曲线, 并求得 K 值.

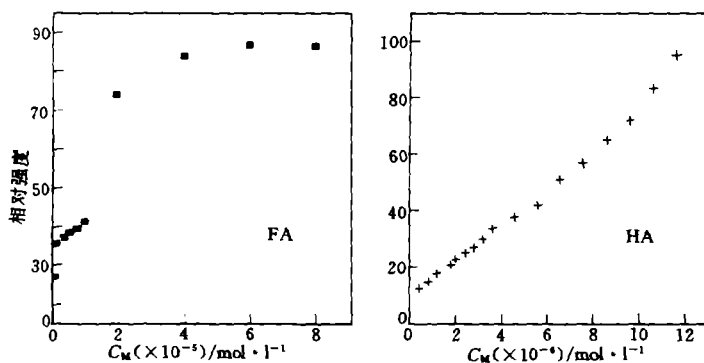


图 1 Al^{3+} 溶液对 FA 和 HA 溶液在 500nm 处瑞利散射强度的影响

Fig. 1 Rayleigh scattering at 500nm for $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ FA and HA with Al^{3+} at 25°C

对于 HA 溶液, 在 Al^{3+} 加入过程中, 测定同步荧光光谱中 489nm 处峰的荧光强度变化, 而对于 FA 溶液, 测定 475nm 处峰的荧光强度变化. 实验数据和拟合数据见图 2.

根据拟合数据和实验数据, 求得 HA- Al^{3+} 体系的 (1:1) 配合物条件稳定常数 K 为 $4.5 \times 10^7 \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, FA- Al^{3+} 体系 (1:1) 配合物条件稳定常数 K 为 $7.0 \times 10^6 \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. 从本实验结果看出, 土壤 HA 对 Al^{3+} 的结合能力强于风化煤 FA 对 Al^{3+} 的结合.

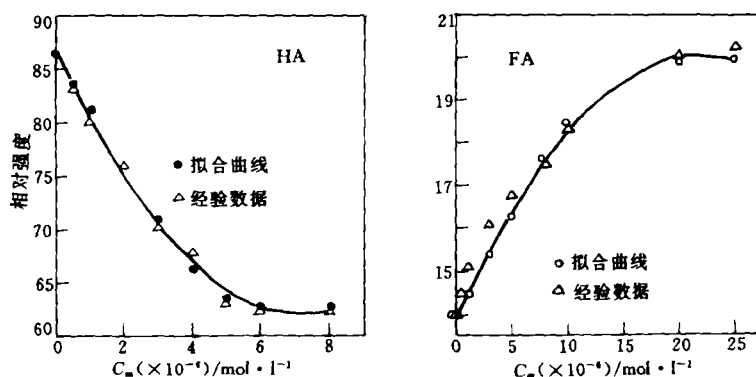


图2 Al^{3+} 溶液对 HA 和 FA 溶液特征峰处荧光强度的影响

Fig. 2 Fluorescence changing curves for $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ HA and FA with Al^{3+} at 25°C

参 考 文 献

- [1] Schnitzer M., Khan S U, Humic Substances in the Environment. Marcel Dekker, New York, 1972, 203
- [2] Senesj N., Molecular and Quantitative Aspects of the Chemistry of Fulvic Acid and Its Interactions with Metal Ions and Organic Chemicals. *Anal. Chim. Acta.*, 1990, **232**:77
- [3] Brown B A, Driscoll C T, pH-Dependent Binding of Aluminum by a Fulvic Acid. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**:915
- [4] Kramer J R, Gleed J, Gracey K, Aluminum-Pyrocatechol Violet Reactivity with Various Complexing Agents. *Anal. Chim. Acta.*, 1994, **284**:599
- [5] 张得和, 刘登良, 黄腐酸的凝胶过程, III. 甲基化黄腐酸在甲基化葡聚糖凝胶上的凝胶过滤. *分析化学*, 1983, **11** (6):427
- [6] 俞天智, 滕秀兰, 两种腐殖质的荧光光谱研究. *甘肃科学学报*, 1997, **9** (1):55

1999 年 1 月 19 日收到.

USE OF FLUORESCENCE METHOD TO STUDY ALUMINUM COMPLEXATION OF HUMIC AND FULVIC ACID

Yu Tianzhi Teng Xiulan Zhang Ziyu Wang Xicun

(Department of Chemistry, North-West Normal University, Lanzhou, 730070)

ABSTRACT

The interaction of aluminum (III) and two humic substances (humic and fulvic acid) was studied by using the synchronous scan fluorescence spectroscopy. Computer fitting by nonlinear regression analysis allowed the determination of the K (a 1:1 conditional stability constant) from the experimental data. Rayleigh scattering data at 500nm collected simultaneously with fluorescence indicates precipitate formation during complexing titrations.

Keywords: humic and fulvic acid, metal complex, fluorescence spectroscopy, rayleigh scattering.