

海水中锌的羟基络合物*

孙秉一 王恕昌 王永辰 史致丽 戴国升
(山东海洋学院化学系)

近年来,人们对海水中的微量重金属进行了许多研究,特别对其在海水中的化学形式和形态更为重视。不同形式和形态的重金属对海洋生物的毒性不同,也直接影响元素在海洋中的行为(如吸附)和迁移过程。因此,测定海水中微量金属的存在形式和形态对研究元素的地球化学循环有着重要的意义。

关于锌在海水中的无机化学形式的研究,以往曾有过一些报道。Baric 等^[1]用锌汞齐的极谱法直接测定不同 pH 值时锌的半波电位 ($E_{1/2}$) 的移动,测得 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 的 $\log K_1 = 5.67$, 认为海水中锌的主要形式是 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 。Zirino^[11], Stumm^[8], Florence^[3] 等则根据已测得的稳定常数,计算出各种形式所占的百分数。在这些计算中,除 Stumm 认为海水中主要存在形式是 Zn^{++} 及 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 外,其他作者均认为海水中锌的主要存在形式为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (pH = 8.1 时占 62—72%)。而 Sillén^[7] 曾估计海水中锌的主要存在形式是 Zn^{++} 。上述工作都各有一些值得探讨的问题。Baric 等的测定由于使用的锌汞齐浓度过高,难以代表海水的情况,而根据稳定常数进行的几种计算,由于选用的常数不同,计算结果差异很大; Bradford^[2] 由于测定 0.1 M NaCl 溶液中 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的 $\log \beta_2 = 9.86$, 而认为 Zirino 计算时使用的 $\log \beta_2 = 12.89$ 不当。为了进一步了解锌在海水中的化学形式,我们使用阳极溶出伏安法 (ASV) 直接测定了天然海水中 Zn^{++} 与 OH^- 的络合状态。

近年来 ASV 法已广泛用于海水中微量元素的研究^[9]。除可测定海水中微量元素的含量外,尚用于研究海水中金属的存在形式和形态,并利用峰值电位的移动来测定海水中络合物的稳定常数。但是,正如 Florence 等^[4]所指出的:这种方法可成功地用于人工配制的溶液,但用于研究天然海水中的微量元素络合物的稳定常数却比较困难。这是由于在天然海水中不仅微量金属的浓度很低,而且有多种多样的络合剂。因此,用 ASV 法直接测定和研究天然海水中金属络合物的报道尚不多。Zirino 等^[10]曾用示差 ASV 法测定了 pH 在 8.3 及 5.6 时峰值电位的移动 (35—55mv), 但并未直接测定其存在形式。我们在实验中发现,由于天然海水中的有机物及其他影响因素的干扰,致使电极电位不时发生移动。所以除严格掌握电极的制备外,在对每个样品进行测定后,必须对电极重新处理,并用一标准水样经常校正其峰电位值。

方法原理

ASV 的峰值电位 E_p 接近于经典极谱的半波电位 $E_{1/2}$ 。当溶液中存在被测离子的配

* 本文承赫崇本教授审阅,提出宝贵意见,并承王庆璋同志大力帮助,特此一并致谢。
本刊编辑部收到稿件日期: 1978年10月23日。

位体时, E_p 值向负方向移动。借此可测定溶液中络合物的存在及其络合常数。Roe 等^[6]证明峰值电位的 E_p 可以表示为:

$$E_p = E'_0 + \frac{2.3}{\varphi} \log \frac{\delta l v \varphi}{D_0} \quad (1)$$

式中, E_p ——指定元素在最大溶出电流时的电位值;

E'_0 ——电池热力学平衡电位;

δ ——汞膜外非搅动层的厚度;

l ——汞膜的厚度;

D_0 ——金属离子的扩散系数;

v ——电位随时间的变化率;

φ —— nF/RT 。

根据研究,在一定条件下,(1)式右边的第二项是常数^[2]。因此, E_p 的变化等于 E'_0 的变化。由于参比电极电位恒定,所以 E_p 的变化等于金属/金属离子的半电池电位的变化。据此,在一定的假设条件下,可由 E_p 的移动按下式求出络合常数^[2]:

$$E \Big|_{E_1}^{E_2} = -\frac{RT}{nF} \ln \left[(1 + \beta_x [\text{OH}^-]^x) \frac{C_{[\text{OH}]_2}}{C_{[\text{OH}]_1}} \right] \quad (2)^D$$

式中 β_x 为表观稳定常数。 x 为配位数。

当 E_p 与 $[\text{OH}^-]$ 的关系图在拐点时^[2],则

$$1 = \beta_x [\text{OH}^-]^x \quad (3)$$

也可根据极谱法测定稳定常数的 Lingane 公式

$$E_{1/2} = E_{1/2(s)} - \frac{RT}{nF} \ln \beta_x - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{A}]^x} \quad (4)$$

来进行计算。

式中 $E_{1/2}$ 及 $E_{1/2(s)}$ 为有络合剂与无络合剂时金属离子半波电位值, $[\text{A}]$ 为配位体浓度。用 ASV, 可将半峰电位 $E_{p1/2}$ 代替 $E_{1/2}$ 。当试液金属离子不变时,亦可用 E_p 代替 $E_{1/2}$ 。

此外,还有用 ronaeus 的值,按 Leden 函数计算出各值 β_x 。即

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{\text{CM}}{[\text{MC}]} \\ &= 1 + \sum_{x=1}^n \beta_x [\text{A}]^x \end{aligned} \quad (5)$$

实 验 方 法

使用 AD-1 型极谱仪²⁾。工作电极为银基汞膜电极,参比电极为 Ag-AgCl 电极,用 Lz-2 型 XY 函数记录仪记录峰值电位。

溶液 pH 使用 pH_{s-2} 型酸度计测定。

测定在恒温槽中进行,温度为 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

1) 此式为简化形式,省略了一些配位体项。

2) 山东海洋学院设计。

海水样品取自青岛鲁迅公园近岸水, $Cl\% = 17.96$; Zn 含量 = $12 \mu g/L$ 。水样经过 $0.45 \mu m$ 滤膜过滤。为消除碳酸盐的影响, 水样用盐酸调至 $pH = 3$, 通入高纯氮除掉 CO_2 。而后用稀 $NaOH$ 溶液调至不同 pH 值进行测定。稀 $NaOH$ 溶液是用新蒸馏水冲稀饱和 $NaOH$ 的上清液, 以避免碳酸盐干扰。

测定时水样用高纯氮除氧, 随后记录峰值电位的移动, 并用酸度计测得 E_p 值, 误差约为 $\pm 3mv$ 。

测 定 结 果

实验结果列于表 1。

表 1

| 序 号 | pH | 峰值电位 $E_p(mv)$ | 序 号 | pH | 峰值电位 $E_p(mv)$ |
|-----|------|-------------------|-----|------|-------------------|
| 1 | 4.57 | -983 | 12 | 8.64 | -1000 |
| 2 | 6.07 | -985 | 13 | 8.83 | -1007 |
| 3 | 6.20 | -988 | 14 | 8.89 | -1015 |
| 4 | 6.46 | -984.5 | 15 | 8.97 | -1012 |
| 5 | 6.74 | -985 | 16 | 8.98 | -1016.5 |
| 6 | 7.19 | -985 | 17 | 9.09 | -1023.5 |
| 7 | 7.83 | -983 | 18 | 9.12 | -1029 |
| 8 | 8.06 | -985 | 19 | 9.15 | -1024 |
| 9 | 8.26 | -990 | 20 | 9.28 | -1033.5 |
| 10 | 8.49 | -992 | 21 | 9.29 | -1036 |
| 11 | 8.64 | -995 | | | |

海水中锌离子的 E_p 随 pH 的变化曲线绘于图 1, 从图中可以看出, E_p 值随 pH 变化有三条直线(1、2、3)和两个拐点, 第一个拐点在 $pH = 8.08$ 处, 第二个拐点在 $pH = 8.73$ 处。三条直线用最小二乘法求得 E_p 与 pH 的关系为:

$$\text{直线 1} - E_p = 984.4 + 0.062pH$$

$$\text{直线 2} - E_p = 775.86 + 25.80pH (r = 0.94, n = 6)$$

$$\text{直线 3} - E_p = 462.76 + 61.67pH (r = 0.95, n = 8)$$

r 为相关系数。从直线 2 和 3 的相关系数 r 来看, 两条直线的线性关系在实验误差范围内是比较好的, 其斜率分别为 $0.026V/pH$ 和 $0.062V/pH$ 。根据通常简化计算 x 值的公式

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta \log [A]} = -0.059 \frac{x}{n}$$

表 2

| $\log K_1$ | $\log \beta_2$ | 公 式 |
|------------|----------------|-----|
| 5.92 | 11.10 | [3] |
| 5.92 | 10.54 | [4] |
| 5.49 | 10.52 | [5] |
| 平均 5.78 | 10.72 | |

可计算出直线 2 的 x 为 1, 直线 3 的 x 为 2。因此可以得知, 在 $\text{pH} = 8.08$ 时, $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 为主要存在形式之一, 而在 $\text{pH} = 8.73$ 时, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 则趋于主要存在形式。

根据图 1, 按(3)、(4)、(5)式分别进行计算, 得到的 $\log K_1$ 及 $\log \beta_2$ 值列于表 2 中。

结 果 讨 论

关于锌的 $\log K_1$ 及 $\log \beta_2$ 值曾报道过不少测定结果。表 3 列出了近十年来部分测定值以及本文的计算值。从表 3 可以看出, 这些测定值虽有差异, 但基本相近。其中 Bradford 的 $\log \beta_2$ 值, 作者认为此值可能稍低一些。由此可见, 本文的计算值是较为可靠的。

表 3

| $\log K_1$ | $\log \beta_2$ | 介质 | 作者 |
|------------|----------------|-----------------------|------------------------------|
| 5.78 | 10.72 | 海水 | 本文 |
| 5.67 | | 海水 | Baric 等(1967) |
| 6.3 | 11.19 | 1M NaClO ₄ | Gubeli ^[5] (1967) |
| | 9.86* | 0.1N NaCl | Bradford (1973) |

* 经活度系数校正

从使用极谱法测定溶液中锌的羟基络合物的两篇文章来看, Baric 等所测定的海水的 pH 范围是 3—10, 但仅在 8.3 以后出现拐点, 其斜率为 $0.032\text{V}/\text{pH}$ 。作者认为此直线为 $\text{Zn}(\text{OH})^+$, 没有出现两个配位体的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。其所以出现这种情况, 是由于作者所使用的锌汞齐的浓度过高, 当锌溶出到溶液中时, 在电极表面上的锌的浓度较高, 从而仅能形成一个配位体的 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 络离子。另外, 可能是碳酸盐的影响所致。因为在天然海水中, $\text{pH} = 9$ 时, 海水中 CO_2 系统的离子态, 主要是 CO_3^{2-} , 对正常海水来说, CO_3^{2-} 的浓度可达 0.001M , 即 $P_{\text{CO}_3^{2-}}$ 为 3, 此时的 P_{OH^-} 为 5, $[\text{CO}_3^{2-}]$ 比 $[\text{OH}^-]$ 高 2 个数量级。另外, ZnCO_3 的 $\log K_1$ 值为 $5.3^{[1]}$, 与 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 的 $\log K_1$ 值大体相近。因此 Baric 所测得的 E_p - pH 的直线, 特别是高 pH 区, 可能主要是 ZnCO_3 络合物, 而不是 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 的反应。

Bradford 研究的 0.1N NaCl 溶液, 用 ASV 测得的 E_p - pH 关系图, 其 pH 范围大约在 7—13 左右, 只在 $\text{pH} = 9.13$ 处出现一个拐点, 9.13 后的斜率为 $0.057\text{V}/\text{pH}$, 是为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。而在小于 9.13pH 时, 没有出现 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 络离子的拐点。从作者的图上看, pH 7—9 之间只有三个数据, 在 pH 8—9 之间没有数据。 pH 7—9 之间 E_p 值也没有变化, 与本文的结果不同。我们曾测定了多个水样以及 $\mu = 0.7$ 的 NaClO_4 溶液, 均在 $\text{pH} = 8$ 附近出现斜率相近乎于 $0.029\text{V}/\text{pH}$ 的斜线, 都证明了有 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 络离子的存在。从图 1 可以看出, $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 络离子不及 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 稳定, 而其出现在海水中的 pH 范围也较狭, 仅为 0.7 个 pH 左右, 因此只有比较灵敏的方法才可能反应出 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 的存在。另外, Bradford 认为在电极上反应最快的仅为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 我们认为以此来解释 E_p - pH 关系图似欠妥当, 特别是对 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 络离子来说, 可能仍然与仪器及方法有关。

根据本文所计算的表观稳定常数 $\log K_1$, $\log \beta_2$, 并选用 $\log \beta_3 = 14$, 在不考虑其他配位体的情况下, 计算了 Zn^{2+} 与 OH^- 离子形成络合物的分布情况(图 2)。从图 2 可以看出, 在海水正常的 pH 范围 ($\text{pH} = 7.6—8.4$) 内, 海水中锌的主要存在形式是 Zn^{2+} 及

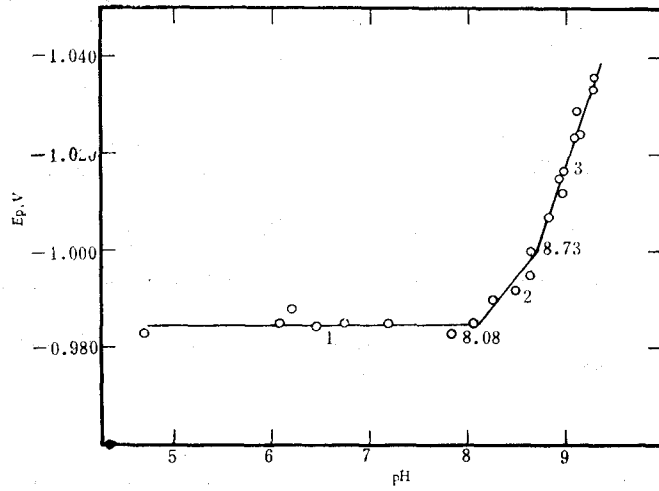


图 1

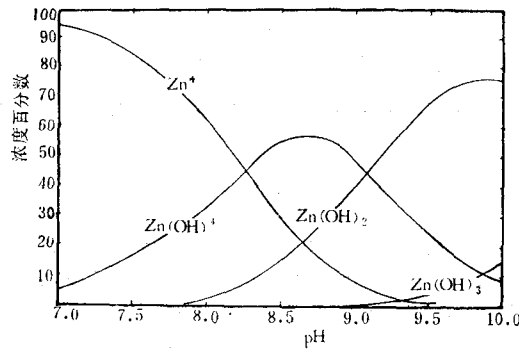


图 2

$Zn(OH)^+$ 。如若考虑其他无机配位体的情况,则稳定常数较大的为 $ZnCO_3$ ($\log K_1=5.3$), 以及浓度较大的 Cl^- , 海水中锌的主要存在形式为 Zn^{2+} , $Zn(OH)^+$, $ZnCO_3$ 及 $ZnCl^+$ 。此结论与 Stumm 的结果相同, 而与其他的计算结果相差很大, 看来主要是在计算过程中选用的络合物的稳定常数不当的结果。

以上测定是在忽略了海水中有有机强配位体的情况下进行的, 仅考虑了羟基与自由锌离子配位时的络合情况。看来使用这种方法可以较好地测定海水中一些重金属的存在形式及稳定常数。

参 考 文 献

- [1] Baric, A. and M. Branica, 1967. Polarography of sea water, I. Ionic state of cadmium and zinc in sea water. *Jour. Polarogr. Soc.*, 13: 4.
- [2] Bradford, W. L. 1975. The determination of a stability constant for the aqueous complex $Zn(OH)_2^0$ using anodic stripping voltammetry. *Limnol. Oceanogr.*, 18: 757.
- [3] Florence, T. M. and G. E. Batley, 1976. Trace metals species in seawater — I. Removal of trace metals from sea water by a chelating resin. *Talanta* 23: 179.
- [4] ————, ————, 1977. Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters, with special reference to copper, lead, cadmium and zinc. *Ibid.* 24: 151.
- [5] Gubeň, A. O. and J. Ste-Marie., 1967. Stability of hydroxocomplexes and solubility products

- of metal hydroxides. I. Silver and zinc (in French). *Can. J. Chem.* 45: 827—832.
- In Sillén, L. G. and A. E. Martell, Stability constants of metal-ion complexes, Supplement No. 1, *Chem. Soc. (London)*, Spec. publ. 25, 1971.
- [6] Roe, D. K. and J. Toni, 1965. An equation for anodic stripping curves of thin mercury film electrodes. *Anal. Chem.* 37: 1503.
- [7] Sillén, L. G., 1961. The physical chemistry of sea water. *Publ. Amer. Advan. Sci.* 67: 549.
- [8] Stumm, W. and P. A. Brauner, 1975. Chemical speciation, in *Chemical Oceanogr.*, 2nd Ed., Academic press, 1.
- [9] Whitfield, M., 1975. The electroanalytical chemistry of sea water. in *Chemical Oceanogr.*, 2nd. Ed., Academic press, 4.
- [10] Zirino, A. and M. L. Healy, 1970. Inorganic zinc complexes in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 15: 956.
- [11] ——— and S. Yamamoto, 1972. A pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium, and lead in seawater. *Ibid.* 17: 661.

ZINC HYDROXIDE COMPLEXES IN SEA WATER

Sun Bingyi Wang Shuchang Wang Yongchen
Shi Zhili and Dai Guosheng

(Department of Marine Chemistry, Shandong College of Oceanology)

Abstract

The shift of potential (E_p) with zinc stripping current maximum is utilized to determine the zinc hydroxide complexes in sea water. The sea water chlorinity is 17.96‰, zinc concentration is 12 $\mu\text{g/L}$. According to the diagram of E_p to pH values (5—9.5), three sections of straight lines intersect at pH 8.08 and 8.73 (Fig. 1). The slopes of the last two sections are 25.8 and 61.7 mv/pH respectively, it is evident there exist $\text{Zn}(\text{OH})^+$ and $\text{Zn}(\text{OH})_2$ complexes. The apparent stability constants of $\log K_1$ and $\log \beta_2$ calculated are 5.78 and 10.70, which agree to the several published values. This proves that Zn^{++} and $\text{Zn}(\text{OH})^+$ are the main species of zinc in sea water at pH range of about 8.0.