

沉积物离子交换法直接测定黄河口水体 中溶解有机物的络合容量*

刘莲生 张正斌 王修林 马炬珂

(青 岛 海 洋 大 学)

提要 本文提出用黄河口沉积物为固体交换剂直接测定黄河口水体中溶解有机物的络合容量的一种新方法,其特点为:(1)不必假设“有机配位体和金属有机络合物与固体粒子不发生交换(或吸附)”;(2)运用普遍的吸附(交换)等温式;(3)在 pH7—8 范围内, δ - MnO_2 的交换率 ($E\%$) 高达近 100,不能测得正常形式的等温线,无典型意义,而采用黄河口沉积物则无此缺点。

络合容量概念是表示天然水体对金属的总络合能力^[5,6,8,10]。络合容量的测定方法目前文献上报道较多的是伏安法和离子交换法^[7,9]。对黄河口水体的络合容量我们已用伏安法作了研究^[1]。本文再用离子交换法测定黄河口水体的络合容量以及与其相应的总表现稳定常数。Van den Berg 等^[11-13]以 MnO_2 为无机离子交换剂测定了海水和其他天然水的络合容量,但存在如下三个缺点:(1)Van den Berg 假设有有机配位体和金属有机络合物跟 MnO_2 不发生交换(或吸附)作用^[11],这显然与实验事实不符^[14,14]。然而,若不设此假定,理论处理就变得过分复杂,使此法与伏安法等相比失去竞争力。本文建议采用黄河口沉积物为固体交换剂就能做到既不使得理论处理过分复杂、又因天然体系中有有机物与沉积物粒子间的交换作用已达到平衡而使得“有机配位体和金属有机络合物与悬浮固体粒子不再发生交换(或吸附)作用”的假设基本上成立。这对整个络合容量测定方法而言是一个重大改进。(2)在 Van den Berg^[11,12] 理论中,运用 Langmuir 方程式,没有普遍意义。普遍等温式是液-固界面分级离子/配位子交换等温式^[14,15]。此外在 Van den Berg 的体系中^[11-13]也没有列出一条典型的 Langmuir 等温线。(3)由我们的交换率 ($E\%$)-pH 关系曲线可知,在天然水的 pH 条件下, δ - MnO_2 并不是好的适用于交换法测络合容量的固体交换剂。为解决以上问题,本文提出了一种新的测定天然水络合容量的方法。

一、实验部分

1. 沉积物和水样

沉积物和水样取自 1985 年 5 月航次的 T5 号站位。用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤黄河口

* 国家自然科学基金资助课题。

本文曾于 1987 年 7 月在南京召开的第 25 届国际配位化学大会上交流讨论。

收稿日期: 1987 年 5 月 25 日。

1) Sun Mingyi, Zhang Hao, Zhang Zhengbin, 1988. The study of the apparent complexing capacities of trace heavy-metals in Huanghe River Estuary. In «Estuarine and Marine chemistry of Huanghe Estuary», Editor in chief: zhang zhengbin springer-verlag Press and China Ocean Press (in press).

水,以除去“颗粒态”物质。将黄河口沉积物在 60℃ 下干燥,过筛,取 40—80 筛目样品备用。

2. 测定方法

准确称量 0.1000 ± 0.0005 g 黄河口沉积物样品,置于 250ml 三角瓶中,加入 99ml 黄河口水和 1ml 一定浓度的 Cu(II) 溶液。调节溶液 pH 为 8.00,在 25.0 ± 0.5 ℃ 的恒温振荡器中平衡 2 小时。过滤,将滤液接盛在烧杯中,测定其 pH 值并测定溶液的平衡 Cu(II) 浓度。再取 50ml 1:9 的盐酸淋洗固体沉淀,盛淋洗液于小锥形瓶中,并测定 Cu(II) 浓度。测定方法为原子吸收分光光度法^[2]。

仪器和试剂见文献[15]。

二、理论和计算

1. 黄河口水中 Cu(II)-黄河口沉积物之间离子/配位子交换等温线

我们曾对海水中微量元素-固体离子体系(约 80 个体系)的界面作用等温线作了系统的研究^[1,15],并发现了三类海洋化学上的新型等温线,其中一类是“台阶型”的分级离子/配位子交换等温线。黄河口水中 Cu(II)-黄河口沉积物之间的离子/配位子交换等温线如图 1 所示,属“台阶型”等温线,即离子/配位子交换作用分成两级进行。按界面分级离子/配位子交换理论,其等温式为^[1,15]:

$$\theta = \frac{\Gamma_{\text{Exch}}}{\Gamma_{\text{max}}} = \sum_{i=1}^2 \frac{i \mathcal{K}_i a_M^i}{1 + \mathcal{K}_i a_M^i} = \frac{\mathcal{K}_1 a_M + 2 \mathcal{K}_2 a_M^2}{1 + \mathcal{K}_1 a_M + \mathcal{K}_2 a_M^2} \quad (1)$$

$$\text{或} \quad \frac{\theta}{(1-\theta)a_M} = \mathcal{K}_1 + \frac{(2-\theta)a_M}{1-\theta} \mathcal{K}_2 \quad (2)$$

作“ $\frac{\theta}{(1-\theta)a_M} - \frac{(2-\theta)a_M}{1-\theta}$ 图”,应得一直线,直线截距为 $\mathcal{K}_1$,直线斜率为 $\mathcal{K}_2$ (参阅图 2)。

若用 Van den Berg 等使用过的 Langmuir 公式来表达图 1 的实验结果,显然是不成功的。若用来表达第一级交换,则由 Langmuir 公式:

$$\theta = \frac{K_1 a_M}{1 + K_1 a_M} \quad (3)$$

得

$$\frac{\Gamma_{\text{Exch}}}{a_M} = \Gamma_{\text{max}} K_1 - K_1 \Gamma_{\text{Exch}} \quad (3')$$

则作“ $\frac{\Gamma_{\text{Exch}}}{a_M} - \Gamma_{\text{Exch}}$ 图”应为直线。但由图 3 可见线性不佳。由图 3 求得 $\Gamma_{\text{max}} \approx 214$,与图 1 的实验值 $\Gamma_{\text{max}} \approx 55$ (单位皆为 $10 \mu\text{g-Cu(II)/g}$) 相差很大。表明实验等温线如用 Langmuir 表达是不成功的,只能用液-固界面分级离子/配位子交换理论的公式(1)表达。用公式(1)或(2)和图 2 可得 $\mathcal{K}_1 = 2.40$, $\mathcal{K}_2 = 2.86$ 。

2. 黄河口水体络合容量的计算

设黄河口水中存在着有机配位体 A 和无机配位体 L ($L = \text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-, \text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ 等)以及微量元素 M^{n+} (例本文中的 $\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ 等,为简洁,文中离子电荷

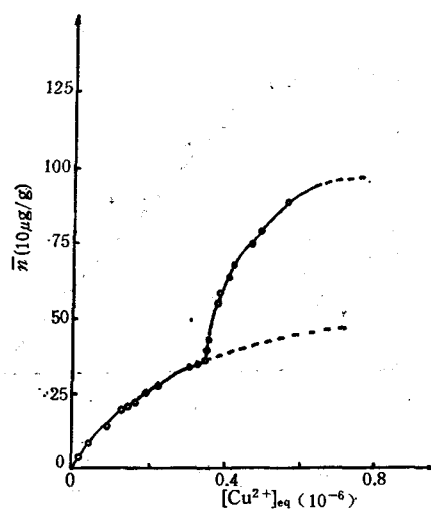
图 1 Cu(II)-黄河口沉积物之间离子/配位子交换等温线 ($\text{pH} \approx 8.0$)

Fig. 1 Ion/co-ordination particle exchange isotherm between Cu(II) and sediment in Huanghe River estuary ($\text{pH} \approx 8.0$)

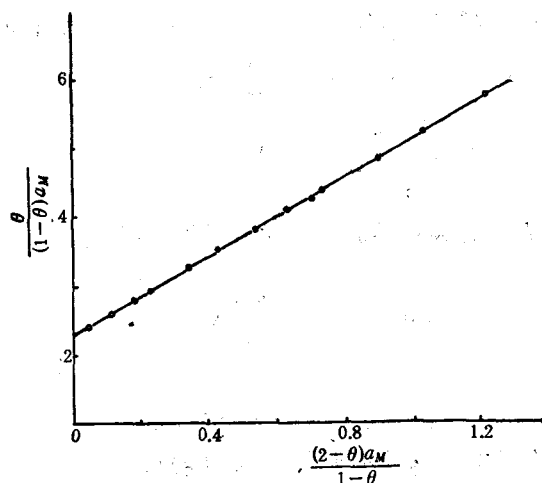
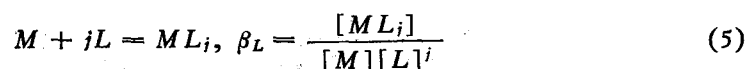
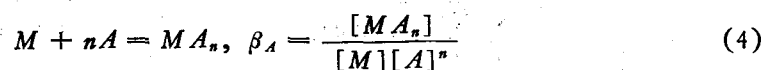
图 2 Cu(II)-黄河口沉积物体系的 $\frac{\theta}{(1-\theta)a_M} - \frac{(2-\theta)a_M}{1-\theta}$ 图

Fig. 2 Plot of $\frac{\theta}{(1-\theta)a_M}$ vs $\frac{(2-\theta)a_M}{1-\theta}$ for "Cu(II)-Sediment in Huanghe River estuary" system

略去不写, 仅以 M 表示) 发生络合反应:



式中, n, i 分别是上两反应的化学计量数; β_A 和 β_L 分别是上两反应的条件稳定常数。

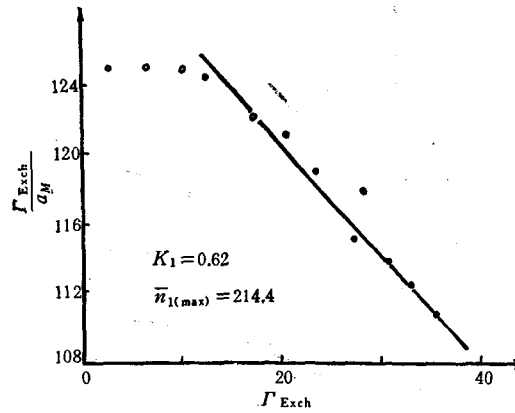


图 3 Cu(II)-黄河口沉积物体系的 $\frac{\Gamma_{Exch}}{a_M}$ - Γ_{Exch} 图

Fig. 3 Plot of $\frac{\Gamma_{Exch}}{a_M}$ vs Γ_{Exch} for "Cu(II)-sediment in Huanghe River estuary" system

由质量平衡得溶解铜总浓度 $[M^{n+}]_{total}$:

$$\begin{aligned}
 [M^{n+}]_{total} &= \{[M^{n+}] + [CuCO_3] + [Cu(CO_3)_2^{2-}] + [CuCl^-] \\
 &\quad + [Cu(OH)_2^0]\} + \sum_i [MA_i] \\
 &= [M^{n+}]\alpha + \sum_i [MA_i]
 \end{aligned} \quad (6)$$

式中, $\alpha = 1 + \sum_i \beta_L [L]^i$ 称为 α 系数。由质量平衡还可得:

$$[A]_{total} = [A] + \sum_n (MA_n) \quad (7)$$

若 $n = 1$ 则

$$[A]_{total} = [A] + [MA] \quad (8)$$

若体系中存在两种以上有机配位体 $[A(1)], \dots, [A(p)]$, 则

$$[A]_{total} = \sum_p \left\{ [A(p)] + \sum_n [MA(p)_n] \right\} \quad (9)$$

虽然实际体系中 $p = 1, 2, \dots$ 不限一种, 但络合容量可不考虑 A 的种类, 笼统地用 $[A]_{total}$ 表示。相应的 β_A 也就不是 M^{n+} 与某一 $A(p)$ 生成 $MA(p)_n$ 的稳定常数, 而是总的条件稳定常数。由公式(4)和(9)可得:

$$\begin{aligned}
 \frac{[M^{n+}]}{\sum_i \sum_p [MA(p)_n]} &= \sum_n \left[\frac{[MA(p)_n]}{\sum_p [MA(p)_i]} \right] \\
 &\quad \times \frac{1}{\beta_A(p)_n [A]_{total}} + \frac{1}{[A]_{total}} [M^{n+}]
 \end{aligned} \quad (10)$$

当不考虑 A 的种类时, 并令 $i = 1$ 时, 则得:

$$\frac{[M^{n+}]}{[MA]} = \frac{1}{\beta_A [A]_{\text{total}}} + \frac{1}{[A]_{\text{total}}} [M^{n+}] \quad (11)$$

由式(6)知,式(11)中 $[MA]$ 可按式(12)计算:

$$[MA] = [M^{n+}]_{\text{total}} - [M^{n+}]_a \quad (12)$$

式(11)和(12)中的 $[M^{n+}]$ 与(1)式中 a_M 的关系为:

$$a_M = [M^{n+}] + \sum_i M L_i \quad (13)$$

于是得:

$$[M^{n+}] = a_M - \sum_i M L_i \quad (14)$$

而其中 a_M 由公式(1) ($i = 1, 2$) 得:

$$a_M = \frac{-(1-\theta)K_1 + \sqrt{[-(1-\theta)K_1]^2 + 4(2-\theta)K_2\theta}}{2(2-\theta)K_2} \quad (15)$$

已知 $[M^{n+}]$ 和 $[MA]$ 后,由公式(11)作 $\frac{[M^{n+}]}{[MA]}$ 对 $[M^{n+}]$ 图,应是一直线,直线斜率为 $\frac{1}{[A]_{\text{total}}}$, 直线截距为 $\frac{1}{\beta_A [A]_{\text{total}}}$ 。即络合容量 $[A]_{\text{total}} = \frac{1}{\text{直线斜率}}$,

$$\beta_A = \frac{1}{(\text{直线截距}) [A]_{\text{total}}}$$

对比公式(6),(12)和(13),要注意区分 $[M^{n+}]_{\text{total}}$ 和 a_M , 并在实验设计中分别确保实施之。

三、结果讨论

1. 黄河口中铜(II)的络合容量

本文提出了一种离子/配位子交换法测定天然水络合容量的新方法,此法的优点是:(1)与 MnO_2 法^[11-13]相比,测定过程中对水样的干扰减到很小。(2)解决了有机物和金属-有机配位体络合物在固体粒子上的交换(或“吸附”)对络合容量和总条件稳定常数测定的影响。(3)应用液-固界面分级离子/配位子交换理论^[9]表达实验测得的“台阶型”等温线,它显然优于文献习用的 Langmuir 公式的表达。

应用上述新方法测得黄河口中铜(II)的络合容量和稳定常数。由图4可得:

络合容量 $[A]_{\text{total}} = 0.49 \mu\text{mol/L}$,

总条件稳定常数 $\log \beta_A = 8.54$ 。

文献上报道的用各种不同方法测得不同水域的海水和河口铜(II)的络合容量相差较大,一般在 $0.05-1.0 \mu\text{mol/L}$ 之间^[1,5,7,9,11-13]。我们曾测得青岛海水 $[A]_{\text{total}} \approx 0.4 \mu\text{mol/L}$, 长江口水 $[A]_{\text{total}} = 0.7-5.2 \mu\text{mol/L}$ ^[12]。本方法测定结果与国内外其他水域

1) Wang Xiulin, Zhang Zhengbin, Liu Liansheng, 1988. The ion/coordination particle exchange reaction isotherms of interaction of Cu(II) and Huanghe River Estuary Sediment in Huanghe River Estuary Water. In «Estuarine and Marine Chemistry of Huanghe Estuary» Editor in chief: zhang zhengbin, springer-verlag press and China Ocean press (in press).

2) 同第255页脚注1)。

的 $[A]_{\text{total}}$ 基本一致。对应的稳定常数,文献值一般为 $\log \beta_A = 7.3-11.0$,与本文测得结果亦基本一致。

除黄河口水体系外,本文还用同一理论和方法对部分海水体系的金属络合容量和条件稳定常数进行了测定,结果见表1。固体交换剂除黄河口沉积物外,还使用高岭石、伊利石和蒙脱石、赤铁矿、无定形水合氧化铁等。使用什么固体交换剂,需视体系中的对应金属而定。不同体系所得结果亦见表1。

表1 在不同介质中,用不同固体交换剂测定的络合容量和条件稳定常数(本文方法)

Tab. 1 The complexing capacity and conditions stability constants measured with different solid ion exchanger in various mediums

介质	体 系	络合容量 (μm)	条件稳定常数
黄河口水介质	Cu(II)-黄河口沉积物	0.33	1.21×10^7
	Cu(II)-伊利石	0.35	0.84×10^7
	Cu(II)-高岭石	0.32	0.53×10^7
	Cu(II)-与黄河水平衡过的伊利石	0.33	0.81×10^7
	Cu(II)-与黄河水平衡过的高岭石	0.31	0.52×10^7
	Zn(II)-黄河口沉积物	0.24	1.5×10^6
	Zn(II)-伊利石	0.23	1.6×10^6
	Zn(II)-高岭石	0.20	4.4×10^6
	Zn(II)-蒙脱石	0.22	2.5×10^6
	Cd(II)-赤铁矿	0.091	2.1×10^7
	Cd(II)-无定形水合氧化铁	0.093	2.6×10^7
海水介质	Zn(II)-黄河口沉积物	0.28	1.1×10^6
	Zn(II)-伊利石	0.29	0.6×10^6
	Zn(II)-高岭石	0.28	5.2×10^6
黄河口水介质	Cd(II)-黄河口沉积物	$\rightarrow 0$	

由表1可见,对 Cu(II) 和 Zn(II) 而言,用黄河口沉积物与用高岭石和蒙脱石作为固体交换剂所得的结果中,金属络合容量和条件稳定常数的数值都十分接近,说明黄河口沉积物的成分主要由伊利石等粘土矿物所构成,这与实验结果^[1]一致。

对 Cd(II) 而言,用黄河口沉积物或粘土矿物作为固体交换剂都是不成功的。但是,按照我们在“交换率 ($E\%$)-pH 关系曲线”方面的研究资料^[1,15],可以预料用赤铁矿、无定形水合氧化铁等作交换剂有可能获得成功。由表1可见,实验测得了络合容量,但比 Cu(II), Zn(II) 要小,其序列为:

$$\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)}。$$

2. 不同固体交换剂的影响

由表1可见,同一种金属测得的络合容量和条件稳定常数基本上不随固体交换剂变更而异。因此,用本法求某一金属的络合容量和条件稳定常数,只要按其“金属-固体交换体系”的“交换率 ($E\%$)-pH 关系曲线”在天然水 pH 条件下测得普遍等温线,即可选定此固体交换剂用本文方法进行实验测定,所得结果不随所选固体交换剂而异。

3. 与伏安法的比较

我们同时用离子交换法和伏安法测定同一站位的黄河口水铜的络合容量^[11,12]:

$$[A]_{\text{total}(1)} = 0.20 \mu\text{mol/L}, [A]_{\text{total}(2)} = 0.18 \mu\text{mol/L};$$

$$\log \beta_A(1) = 7.81, \log \beta_A(2) = 8.26。$$

可见与离子交换法的结果较好一致;但其络合容量略小于交换法结果,而条件稳定常数又大于本文的交换法。这一现象显然是由两种方法各自的特点所致,即阳极溶出伏安法将金属离子和不稳定的络合物测定为未络合金属,以安稳络合物为络合金属。无机离子交换法的测定则单独以游离金属离子为未络合金属,将弱络合物算做络合金属。因此,本文的离子交换法求得的络合容量大于阳极溶出伏安法的结果是必然的。

4. 离子交换剂比较

Van den Berg 等以 MnO_2 为无机离子交换剂。但我们的实验表明^[14,15]: 对 $\text{Cu(II)}-\text{MnO}_2$ 体系,在天然水的 pH 条件下,溶液分配的平衡 Cu(II) 浓度很低,一般情况下的等温线为一斜率很大的直线,而非典型的 Langmuir 型曲线,故不必用本文公式(3)的等温线表达。按已知实验资料^[14,15],对 $\text{Cu(II)}-\text{MnO}_2$ 体系,能得到正常(即普遍意义下典型的)等温线的 pH 条件是 $\text{pH} \approx 3$,这时测得的等温线亦属“台阶型”的。Van den Berg 等的方法此时用来计算络合容量失败,只能用本文的新方法计算。我们曾对三种氧化锰作过较系统的界面性质研究^[15],本文报道用 $\gamma\text{-MnOOH}$ 为无机离子交换剂来测定总条件稳定常数的实验结果。我们已用实验证明^[12]: 海水中有有机物基本上以 Cu(II) -有机配位络合物的形式存在,此络合物在 pH 较高时能被 $\gamma\text{-MnOOH}$ 进行离子/配位子交换而形成液-固界面络合物。对此体系本文在 $\text{pH} = 3.1$ 条件下进行实验工作,所得等温线为“台阶型”(图 5),其等温式为:

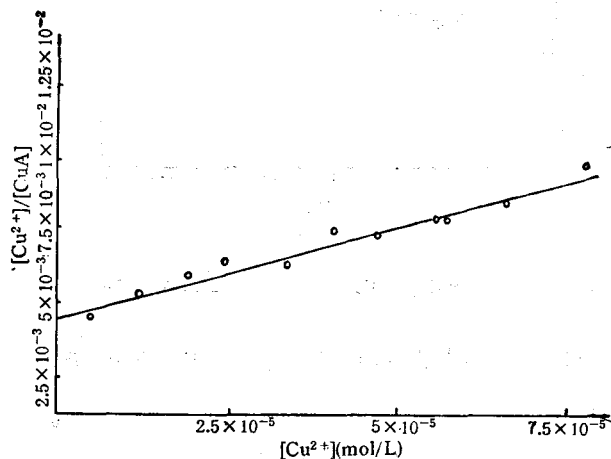


图 4 Cu(II) -黄河口沉积物体系 ($\text{pH} \approx 8.0$) 的 $\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{CuA}]}$ 对 $[\text{Cu}^{2+}]$ 图

Fig. 4 Plot of $\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{CuA}]}$ vs $[\text{Cu}^{2+}]$ for "Cu(II)-Sediment in Huanghe River estuary" system

1) 同第 255 页脚注 1)。

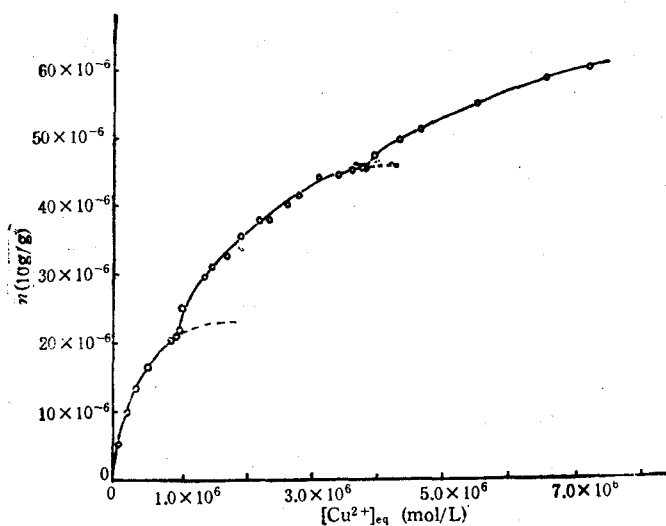


图 5 Cu(II)- γ -MnOOH 体系的离子/配位子交换等温线
Fig. 5 Ion/coordination particle exchange isotherm for Cu(II)- γ -MnOOH system

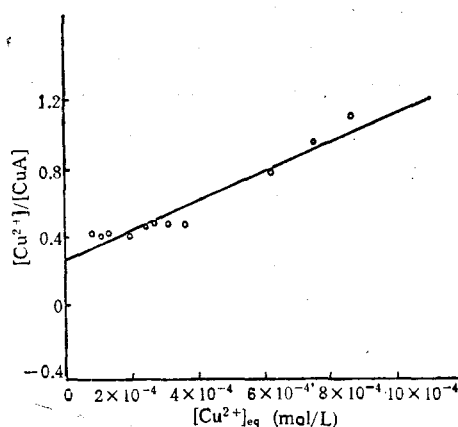


图 6 Cu(II)- γ -MnOOH 体系的 $\frac{[Cu^{2+}]}{[CuA]}$ 对 $[Cu^{2+}]$ 图

Fig. 6 Plot of $\frac{[Cu^{2+}]}{[CuA]}$ vs $[Cu^{2+}]$ for Cu(II)- γ -MnOOH system

$$\theta = \frac{\mathcal{K}_1 a_M + 2\mathcal{K}_2 a_M^2 + 3\mathcal{K}_3 a_M^3}{1 + \mathcal{K}_1 a_M + \mathcal{K}_2 a_M^2 + \mathcal{K}_3 a_M^3} \quad (16)$$

并由作图法得: $\mathcal{K}_1 = 1.357 \times 10^3$; $\mathcal{K}_2 = 1.156 \times 10^6$; $\mathcal{K}_3 = 3.977 \times 10^8$ 。按本文提出的新方法, 即按公式(16)即可算出 a_M 。再由公式(12)和(14)分别算出 $[Cu^{2+}]$ 和 $[CuA]$ 。再按公式(11)作 $\frac{[Cu^{2+}]}{[CuA]}$ 对 $[Cu^{2+}]$ 图, 结果如图 6 所示, 基本上为一直线。由直线的斜率和截距分别可得:

$$[A]_{\text{total}} = 1.04 \mu\text{mol/L};$$

$$\log \beta_A = 3.62。$$

按文献[1,5,7,9,11—13]报道, $\log \beta_A$ 值范围为 3.20—3.68, 本文实测值与文献结果一致。按文献[1,5]报道, 体系 pH 值变小, 络合容量很快增大。这很可能随 pH 减少, 海水中有有机物(例如 HA) 溶解量增大或降解加剧之故。但在自然界中极少有 $\text{pH} \approx 3$ 的天然水, 故在此不再作更多讨论。

四、结 论

本文提出了一种新的离子/配位子交换法测定天然水(包括海水、河水)络合容量的方法, 并成功地应用在黄河口水体及其邻近海水的研究上。此法与 Van den Berg 等方法相比作了如下改进:

1. 本法通过 $\frac{[M^{n+}]}{\sum_i M A_i}$ 对 $[M^{n+}]$ 作图法, 由直线的截距和斜率求得络合容量和总条

件稳定常数。对于其中的 $[M^{n+}]$ 项, Van den Berg 等借助 Langmuir 公式计算。本文根据实验测得的等温线是“台阶型”的, 因而提出用“分级离子/配位子交换理论”^[1,5] 的普遍等温式计算。本文实验证明是成功的。

2. Van der Berg 等认为对天然水体络合容量的测定, MnO_2 是最理想的固体交换剂。然而迄今未见“在天然水条件下对 MnO_2 能得到典型的 Langmuir 等温线”的实验结果报道。如前所述, 在 pH 值 7.0—8.1 时, 对 MnO_2 不可能存在典型的 Langmuir 等温线。所以对天然水, MnO_2 一般不适用作为固体交换剂。本文提出, 表 1 中的若干氧化物或粘土或与水体平衡的沉积物, 均可作为固体交换剂。

3. 为了计算简化, 假设“有机物或有机金属络合物不参加固体界面上的离子/配位子交换”。为达到此目的, 本文设计了两种实验方案: (1) 用黄河口沉积物为固体交换剂。(2) 采用低 pH 的实验条件(例如 $\text{pH} \approx 3.0$), 这时一些有机物或有机络合物交换到固体粒子上的量很少, 可被忽略不计。同时, 只有在 $\text{pH} \approx 3.0$ (而不是 Van den Berg 等的 $\text{pH} \approx 8.0$) 时, 对 MnO_2 为交换剂的体系才能测得正常的等温线。

4. 在黄河口沉积物和 $\text{pH} \approx 8.0$ 及 $\gamma\text{-MnOOH}$ 和 $\text{pH} \approx 3.1$ 的两种条件下, 实验测得前者的络合容量 $[A]_{\text{total}} \approx 0.49 \mu\text{mol/L}$ ($\text{pH} \approx 8.0$); 总条件稳定常数为 $\log \beta_A = 8.54$ ($\text{pH} \approx 8.0$); 对后者测得 $\log \beta_A 3.62$ ($\text{pH} \approx 3.1$)。结果与文献上用其他各种方法测得的数据一致。证明本文提出的测定络合容量的新方法, 其理论观点和具体方法都是成功的。

参 考 文 献

- [1] 张正斌、刘莲生, 1989. 海洋物理化学. 科学出版社, 811 页。
- [2] 张正斌、刘莲生、郑士准等, 1984. 海水中铜在 $\delta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnOOH}$ 和水锰矿上液-固分配的一类新型等温线. 海洋学报 6(3): 334—342。
- [3] Barakat, M. Z., M. F. Abdel-wahab and M. M. Ed-sadr, 1956. Oxidation of organic compound by solid manganese dioxide. *J. Chem. Soc.* pp. 4685—4687.
- [4] Davis, J. A. and J. O. Leckie, 1978. Effect of adsorbed complexing ligand on trace metal uptake by hy-

- drous. *Environ. Sci. Tech.* 12: 1309—1315.
- [5] Duursma, E. K. and R. Dawson, 1981. Marine Organic Chemistry. Elsevier scientific publishing company, Amsterdam, 521pp.
- [6] Heubecker, T. A. and H. E. Allen, 1983. The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural water. *Water Res.* 17: 1—14.
- [7] Hirose, K., Y. Dokiya and Y. Sugimura, 1982. Determination of conditional stability constants of organic copper and Zinc complexes dissolved in seawater using ligand exchange method with EDTA. *Mar. Chem.* 11(4): 343—353.
- [8] Mantoura, R. F. C., A. Dickson and J. P. Riley, 1978. The complexation of metals with humic material in nature waters. *Estuary Coast Mar. Sci.* 6: 387—408.
- [9] Plavšić, M., D. Krznarić, and M. Branica, 1982. Determination of the apparent copper complexing capacity of seawater by anodic stripping voltammetry. *Mar. Chem.* 11: (1) 17—31.
- [10] Stumm, W. and P. A. Brauner, 1975. Chemical speciation. In: Chemical Oceanography, eds. J. P. Riley and G. Skirrow, Vol. 1, Academic press, pp. 173—239.
- [11] Van den Berg, C. M. G. 1982. Determination of complexation with natural organic ligands in seawater by equilibration with MnO_2 I. Theory. *Mar. Chem.* 11(4): 307—322.
- [12] Van den Berg, C. M. G. 1982. Determination of copper complexation with natural organic ligands in seawater by equilibration with MnO_2 experimental procedures and application to surface seawater. *Mar. Chem.* 11(4): 323—343.
- [13] Van den Berg, C. M. G. 1984. Determination of the complexing capacity and conditional stability constants of complexes of copper (II) with natural organic ligand catechol complexions. *Mar. Chem.* 15: 1—18.
- [14] Wang Xiulin, Zhang Zhengbin, Liu Liansheng, 1988. The surface reaction on liquid-solid interface of "Amino acid-Cu(II)- MnO_2 " system in seawater. *Chinese J. Oceanol. Limnol.* 6(3): 258—271.
- [15] Zhang Zhengbin, Liu Liansheng, 1985. Theory of interfacial stepwise ion/coordination particle exchange and its applications. China Ocean Press, Beijing, pp. 356.

DIRECT DETERMINATION OF COMPLEXING CAPACITY OF ORGANIC MATTERS DISSOLVED IN HUANGHE ESTUARY WATER BY THE HUANGHE ESTUARY SEDIMENT-ION EXCHANGE METHOD

Liu Liansheng, Zhang Zhengbin, Wang Xiulin and Ma Juke
(Ocean University of Qingdao)

ABSTRACT

A new method to determine the complexing capacity of water (sea water and river water) by ion/coordination particle exchange is proposed with successful application to Huanghe Estuary water.

1. Calculation of complexing capacity: Suppose the complexation between organic ligand A and inorganic ligand L ($L = \text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-, \text{OH}^-, \text{SO}_4^{2-}$) and trace metal M^{n+} ($\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ and Cd^{2+} etc.) take place in Huanghe Estuary water.

$$M + nA = MA_n \quad \beta_A = \frac{[MA_n]}{[M][A]^n} \quad (1)$$

$$M + iL = ML_i \quad \beta_L = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i} \quad (2)$$

By mass equilibrium, the overall Cu(II) concentration $[M^{2+}]$ is $[M^{2+}]_{\text{total}} = \{[M^{2+}] + [CuCO_3] + [Cu(CO_3)_2^{2-}] + [CuCl^-] + [Cu(OH)_2] + \sum_i [MA_i]\}$

$$\alpha[M^{2+}] + \sum_i [MA_i] \quad (3)$$

where α is α coefficient, with the expression of $\alpha = 1 + \sum_i \beta_L [L]^i$ by mass equilibrium again,

$$[A]_{\text{total}} = [A] + \sum_n [MA_n] \quad (4)$$

If there are more than two organic ligands $[A(1)], \dots, [A(p)]$ in the system, then

$$[A]_{\text{total}} = \sum_p \left\{ [A(p)] + \sum_n [MA(p)_n] \right\} \quad (5)$$

By Eqs. (1) and (5), we have

$$\frac{[M^{2+}]}{\sum_i \sum_p [MA(p)_n]} = \sum_n \left[\frac{[MA(p)_n]}{\sum_p [MA(p)_n]} \times \frac{1}{\beta_A(p)_n [A]_{\text{total}}} + \frac{[M^{2+}]}{[A]_{\text{total}}} \right] \quad (6)$$

When ignoring the kind of A , and i equal 1,

$$\frac{[M^{2+}]}{[MA]} = \frac{1}{\beta_A [A]_{\text{total}}} + \frac{1}{[A]_{\text{total}}} [M^{2+}] \quad (7)$$

The terms $[MA]$ and $[M^{2+}]$ can be calculated as follows:

$$\begin{aligned} [MA] &= [M^{2+}]_{\text{total}} - [M^{2+}] \alpha \\ [M^{2+}] &= a_M - \sum_i ML_i \end{aligned} \quad (8)$$

By the ion/coordination particle exchange isotherm

$$\theta = \frac{\Gamma_{\text{exch}}}{\Gamma_{\text{max}}} = \sum_{i=1}^2 \frac{i \mathcal{K}_i a_M^i}{1 + \mathcal{K}_i a_M^i} \quad (9)$$

a_M can be expressed as ($i = 1, 2$):

$$a_M = \frac{-(1-\theta) \mathcal{K}_2 \sqrt{[-(1-\theta) \mathcal{K}_1]^2 + 4(2-\theta) \mathcal{K}_2 \theta}}{2(2-\theta) \mathcal{K}_2}$$

The plot of $[M^{2+}]/[MA]$ vs $[M^{2+}]$, if $[M^{2+}]$ and $[MA]$ are given, should be straight line with a slope of $1/[A]_{\text{total}}$ and intercept of $1/\beta_A [A]_{\text{total}}$ (Figs. 4 and 6).

Van den Berg calculated the term $[M^{2+}]$ by means of Langmuir equation,

whereas we calculated it by means of the universal isotherm equation (9) from the theory of stepwise ion/coordination particle exchange, because the experiment really shows a stepwise type isotherm(Figs. 1 and 5). Also this calculation seems successful in two types of experiment carried out in this work.

2. In order to simplify the calculation, two designed experiments were carried out: (1) Huanghe Estuary sediment served as ion exchanger; (2) Low pH condition (for example, $\text{pH} = 3.0$) Should be kept during the experiment that the exchange amount of organic matter or organic metal complexes on solid particle was kept as low as possible and then could be ignored in this case.

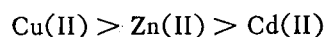
As a result, the complexing capacity is $[A]_{\text{total}} = 0.49 \mu\text{m}(\text{pH} = 8.0)^*$ and the stability constants are $\log \beta_A = 8.45 (\text{pH} = 8.0)$ and $\log \beta_A = 3.62 (\text{pH} = 3.1)$, both of them are in good agreement with the previous literature data.

3. The complexing capacity and overall apparent stability constants of Zn(II) and Cd(II) are shown in table 1.

Tab. 1 The complexing capacity and overall apparent stability constants for M^{n+} -HES
(Huanghe Estuary water systems)

Trace metal	Complexing capacity	apparent stability constant $\log \beta_A$
Cu(II)	$0.49 \mu\text{m}$	8.54
Zn(II)	$0.17 \mu\text{m}$	6.57
Cd(II)	0	

The complexing capacity and apparent stability constants of M^{n+} -HES(Huanghe Estuary systems) are in the order:



This result agrees with the work in the literature.