

· 专论与综述 ·

天然水中重金属化学形态研究进展*

张 晋 张 妍 吴 星

(农业部海洋水产增养殖学与生物技术重点开放实验室 大连 116023 大连水产学院生命科学与技术学院 大连 116023)

摘要: 本文介绍了天然水中溶解重金属的形态及其分析方法,着重介绍了阳极溶出伏安法、原子吸收光谱法等重金属形态分析方法,评价了各种分析方法的优缺点并对其进行了展望。

关键词: 重金属; 形态分析; 天然水

中图分类号: P332.7) 文献标识码: A

Speciation Analytical Methods of Heavy Metals in Natural Waters

ZHANG Jin, ZHANG Yan, WU Xing

Key Lab of Mariculture and Biotechnology, Ministry of Agriculture, Dalian 116023, China

College of Life Science and Technology, Dalian Fisheries University, Dalian 116023, China

ABSTRACT: This paper has presented chemical species of dissolved heavy metals in natural waters and evaluated the analytical methods including Anodic Stripping Voltammetry (ASV), Atomic Absorption Spectrometry(AAS), etc. The trend of speciation analytical methods has also been reviewed.

Key words: Heavy metal; Speciation analytical method; Natural waters

1 引言

近年来,由于重金属引发的中毒事件时有发生,重金属超标的水产品、化妆品甚至药品均严重威胁人类的健康。重金属主要通过结合体内蛋白酶上的巯基和二硫键,导致蛋白质变性失活,损害组织细胞的结构和功能而使生物体中毒。例如,铅主要损害神经系统、造血系统、血管和消化系统;汞主要损害肾脏,造成肾功能衰竭。随着环境科学、生物医学等学科的发展,许多学者认识到重金属的生物可给性、毒性及其在环境中的化学活性和再迁移性不仅与重金属的总量有关,在更大程度上是由其形态决定的,不同的形态产生不同的环境效应^[1]。如 Cr^{3+} 是维持生物体内葡萄糖平衡以及脂肪蛋白质代谢的必需元素之一,而 Cr^{6+} 是水体中的重要污染物。水中 Cu(II) 的毒性形态有 Cu^{2+} 、 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 而 CuHCO_3 、 CuEDTA 等则是无毒的^[2]。由于重金属在环境中不被降解,工农业生产向环境中排放的重金属最终大多数赋存于水环境中。上世纪发生的严重污染事件,如痛痛病,水俣病均由水环境的重金属污染引发。因此,研究天然水中重金属的形态对保护水环境,控制重金属对水生生物的潜在危害,维护人类食品安全及生命健康具有重要意义。

2 天然水中重金属的形态

国内外学者对化学形态(Chemical Species)有不同的解释。

有学者引用 Stumm 的定义^[2-4],即某一元素在环境中以某种离子或分子存在的实际形式;我国学者汤鸿霄^[3]提出“所谓形态,实际上包括价态、化合态、结合态和结构态 4 个方面,有可能分别表现出不同的生物毒性和环境行为”。重金属在水环境中的存在形态取决于其不同来源及进入水环境后与水环境中其他物质发生的各种相互作用,由水环境的 pH 值,氧化还原条件,络合剂含量等容量控制参数决定^[1]。表 1^[5]为天然水中重金属的化学形态。根据不同形态重金属的粒径大小,以能否通过 0.45 μm 孔径滤膜为标准将天然水中重金属的形态分为溶解态和颗粒态^[4]。本文将重点介绍天然水中溶解态重金属的形态分析。

3 天然水中重金属的形态分析方法

根据国际理论化学与应用化学协会(IUPAC)定义,“形态分析指确定分析物质的原子和分子组成形式的过程,即指元素的各种存在形式,包括游离态、共价结合态、络合配位态、超分子结合态等定性和定量的分析方法。”^[6]根据化学形态评价环境中重金属对生物体的毒性是当前形态分析发展的重要方向^[7]。以下仅就几种主要的重金属形态分析方法进行概述。

3.1 计算法

采用计算法的前提是假定被研究体系是处于热力学平衡状态的封闭体系,已知所有组分的总浓度和所分析元素和各组分之间发生的全部化学反应的平衡常数。通过对一系列

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(NO. 30271029)

作者简介:张晋(1982-),女,山东省济南人,水产养殖专业硕士研究生在读,主要从事水环境重金属研究

E-mail: estherzhjin@sohu.com

(收稿日期:2006-04-14 接受日期:2006-05-10)

表这些反应的方程组求解而计算出分析元素的形态^[2]。

表 1 天然水中重金属的化学形态^[5]

Table 1 Chemical species of heavy metals in natural waters

化学形态	示例
粒状物质	0.45 μm 的过滤残渣
离子形态	Cu ²⁺ , Zn ²⁺
单纯无机络合物	CdCl ₄ ²⁻ , PbSO ₄ , ZnCO ₃
单纯有机络合物	Cu 甘氨酸根, Zn 柠檬酸根
稳定无机络合物	CuS, PbSiO ₃ , 黄铜矿
稳定有机络合物	Cu 腐植酸盐, Zn 半胱氨酸
无机胶体吸附或结合的状态	Pb ²⁺ - Fe ₂ O ₃ , Cd ²⁺ - MnO ₂ , Zn ²⁺ 粘土, Cu ²⁺ 磷灰石
有机胶体吸附或结合的状态	Cu ²⁺ 腐植酸, Cu ²⁺ 有机岩屑

目前, MINTEQA2、REDEQL2 等主要的水质化学平衡模型已被广泛应用于形态分析^[1,3]。

计算法简便、快速,不需要做实验或仅需少量辅助性实验,但不能准确处理体系中所有的化学反应,并忽略了一些动力学因素的影响,不能反映真实的环境情况。目前,数学计算模型应用于描述重金属在环境中的迁移规律的工作较多,描述形态与生物有效性、毒性关系的报道却很少^[8]。如何真实的表征环境中重金属的存在状态是水质化学平衡模式研究中亟待解决的问题。

3.2 实验法

对于比较简单的化学形态分析,某些方法可直接完成,如用分光光度法可分析某些同一元素的不同价态,阳极溶出伏安法可分离分析稳定态与不稳定态金属等。而对于复杂的化学形态分析,则需要测定方法与分离富集方法相结合,并且是多种分离富集、分析方法的联用。以下介绍用于重金属形态分析常用的几种实验方法(包括检测和分离富集技术)。

3.2.1 阳极溶出伏安法(Anodic Stripping Voltammetry, ASV):

阳极溶出伏安法是水环境中最常用的一种重金属形态分析方法。ASV 被用于 Cu、Pb、Zn、Mn 等元素的形态分析,具有较高的灵敏度,检验极限有的可达 $10^{-11} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[9]。该法按不同的电极行为特征将金属形态分为稳定态和不稳定态。不稳定态金属包括自由金属离子,不稳定的络合物和与胶体结合的不稳定金属,通常被认为是主要的毒性形态,可被 ASV 直接测定。

ASV 原理是在某一电位下富集金属络合物于电极表面,然后进行阳极的溶出,依据溶出峰的电流大小与金属离子浓度的线性关系进行分析。金属离子通过扩散层与重金属穿过细胞膜进入细胞的过程类似,所以,能较好地反映出重金属的毒性^[10]。微分脉冲阳极溶出伏安法(DPASV)因其高灵敏度得到广泛的应用。Buykx 等采用 DPASV 测定了欧洲几大河流的 Cu 总量与游离态 Cu 的含量^[11]。Locatelli 等证实 DPASV 法适合多组分元素分析,用来测定 Cu、Pb、Cd、Zn 有很高的灵敏度^[12]。近几年发展起来的化学修饰电极,由于具有电化学传感,选择富集与分离等功能,大大促进了溶出伏安法的发展。杨天鸣^[13]等应用研制的 PVC 粉末微电极溶出伏安法测定自来水中的 Pb²⁺,测定结果与悬汞电极(HMDE)一致,且性能稳定,使用寿命长,运用电位范围宽,选择性较强,是一种优良的、有前途的电极。兰雁华^[14]等采用甲壳素修饰碳糊电极结

合阳极溶出伏安法测定痕量 Cu²⁺ 取得了满意的效果。化学修饰电极的发展对天然水中重金属的化学形态分析意义重大。

从总体上看,ASV 测定水中痕量金属形态有很高的灵敏度,并在一定程度上能获得测定结果与金属毒性的一致性,但该方法存在一些问题。陶澍等^[15]认为该法的最大问题是游离金属测量值偏高。该学者用计算机模拟阳极溶出伏安法预电解过程中滞膜层中游离金属离子、游离配位体和配合物的转化及迁移过程。模拟结果证实,发生在滞膜层中的络和物解离过程是造成金属富集通量偏高的根本原因。何小青^[16]等认为 ASV 容易受到基体的影响,导致极谱峰的分裂,给定量分析带来较大的误差。另外,ASV 法只能测定出一定环境下金属的一类形态浓度,而不能区别单一形态及其毒性大小,所以不能将测定结果推广到所有环境下。如,孙微^[17]等认为 ASV 测定水中铅形态时,在沉积过程中,过电位引起不稳定物种解离,而只有稳定物种才有电极响应,只可简单区分自由金属离子和螯合物中的金属离子。而且,该法再现性较差,不能判断脂溶性金属形态(如烷基汞)的毒性。

3.2.2 原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectrometry, AAS):

火焰原子吸收光谱法(FAAS)和石墨炉原子吸收光谱法(FGAAS)均只能检测元素的总量,不能直接用于元素的形态分析,但利用它们简便、快速、灵敏度高的特点常将其与其他分离富集技术相结合测量元素的不同形态。

吴炳焱^[18]利用铜离子与碘化钾、亚甲基蓝生成络合物体系从而将铜富集,结合火焰原子吸收法测定水中铜,提高了方法的灵敏度,操作简便,检出浓度 $11 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,相对标准差为 3.2%,回收率为 96.3% - 102.8%。胡德文^[19]等研究了甲壳素对铜的富集、洗脱条件及共存组分的影响,利用火焰原子吸收光谱法测定了地表水中铜的含量。方法简便、快速,富集倍数达 50 倍,检出限为 $2.24 \times 10^{-4} \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,精密率为 1.66%,回收率为 97%,获得了满意的结果。赵斌^[20]等利用石墨炉原子吸收法测定水中的镉,通过加入基体改进剂(NH₄)₂SO₄ 消除了共存物的干扰,该方法对试样的回收率为 97 - 104%,相对标准偏差为 8.2%,对实际样品进行测定获得满意的结果。

3.2.3 分离富集技术:曾祥灿^[21]对环境样品的形态分析现状及其发展作过一概括介绍,认为形态分析的突破取决于样品的预处理和分离富集手段的突破。选择简便、快速的分离富集技术,有效防止分析过程中形态的改变和痕量污染或损失是分析结果准确的关键。

萃取法:脂溶性重金属能以被动扩散方式通过生物膜,对于生物具高度积累性和高毒性。有人采用与生物膜具有相似介电性质的有机溶剂萃取法来分离脂溶性金属^[21]。

离子交换树脂法:利用元素的价态或配位情况的不同或与离子交换树脂的亲合力不同,选用合适的淋洗液,可直接分离、分析同一元素的不同形态。chelex-100是最常用的螯合树脂。高文玲^[23]等采用在酸性条件下,将水样分别通过阴、阳离子交换树脂,阴离子交换树脂吸附 Cr^{6+} , 阳离子交换树脂吸附 Cr^{3+} , 从而使其分离。该方法简便快速,重现性好。但树脂对金属具选择性,也不能具体指出哪一种形态的毒性大小。

吸附法:利用吸附剂特有的功能团、表面静电荷、表面键能、表面特定孔径等与待分离富集元素形成配位化合物、离子缔合物或形成物理吸附分离富集特定形态的重金属,其吸附机理随吸附剂的结构、性能不同而不同。

膜滤分离法:膜滤方法依据重金属的毒性形态与非毒性形态的粒度大小及透过性能来判断毒性。不稳定态金属可以透过超滤膜、透析膜,而大分子稳定络合态金属被截留,在一定程度上可以表征金属的毒性。刘斐文^[24]等适当调整 pH 后,将水中低含量的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 等金属离子变为胶态,采用一定孔径的氰乙基醋酸纤维素膜和壳聚糖截留胶态金属,取得一定效果。

3.2.4 其他方法:研究重金属形态毒性的方法还有很多。如溶出伏安法中阴极溶出伏安法(CSV),它与 ASV 一样具有很高的灵敏度,可检测低至 $10^{-10} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金属。离子选择电极电位法(ISE)是唯一在众多不同的金属化合物中测定特定的金属离子形态的电化学方法,其原理是利用专用指示电极把被测物的浓度变为电极电位值,再按能斯特方程计算被测物的量。

但由于灵敏度较低,其应用受限制。高效液相色谱法(HPLC)因其可以进行室温下的液相分离,并且可调整和改变流动相和固定相,从而可以改善分离状况,已被用来分析汞的形态。近年来,流动注射(FIA)与各种检测技术的联用发展很快。该方法简单、快速且易与检测器联接,如与分光光度法、电化学法、AAS 等结合,可测定铜、铅、镉、锌等元素^[25]。

4 结论

天然水中重金属的形态分析技术是目前重金属毒理学以及环境化学的前沿发展方向。如上所述,天然水中重金属形态分析方法已有大量的研究,但都或多或少的存在一些缺点,寻求一种方便、高效、易于推广的方法是当务之急。各种仪器的联用,特别是简便、快速的分离富集技术与高灵敏度、高选择性的检测方法的结合,可以满足开展天然水重金属形态分析研究的需要。此外,计算机软件的开发应用研究,结合常规仪器,实现形态分析技术自动化、智能化也是今后发展的趋势。

参考文献

[1] 王新伟,何江,李朝生. 水体中重金属的形态分析方法[J]. 内蒙古

大学学报, 2002, 33(5): 587- 591

- [2] 韦进宝,钱沙华编著. 环境分析化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [3] 李文霞, 朋子荣, 郭博书. 天然水中重金属化学形态的研究[J]. 内蒙古师大学报, 1994, (1): 42- 47
- [4] 雷衍之. 养殖水环境化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2004
- [5] 刘勇, 夏之宁, 袁佩. 水体中重金属形态的毒性研究方法[J]. 理化检验- 化学分册, 2001, 37(6): 286- 290
- [6] 李顺兴, 邓南圣, 钱沙华, 等. 分离富集技术在形态分析中应用进展[J]. 分析科学学报, 2004, 20(2): 199- 203
- [7] 刘清, 王子健, 汤鸿霄. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 89- 92
- [8] 李莉, 蔡定建. 重金属形态分析[J]. 南方冶金学院学报, 2001, 22(3): 174- 177
- [9] 方惠群等编著. 仪器分析[M]. 北京: 科学出版社, 2002
- [10] 孟庆强, 孙雷, 赵镜浩, 等. 水体中有害金属形态分离分析技术[J]. 仪器仪表与分析监测, 2003, 4: 1- 4
- [11] Susan E, J. Buyck. Trace metal speciation in European River waters [J]. Fresenius J Anal Chem, 1999, 363: 599- 602
- [12] C. Locatelli. Determination of heavy metals in environmental bio- indicators by voltammetric and spectroscopic techniques [J]. Fresenius J Anal Chem, 1999, 363: 662- 666
- [13] 杨天鸣, 邓敏, 钟利. PVC 膜修饰粉末微电极溶出伏安法测定水中铅(II)[J]. 分析实验室, 1999, 18(5): 27- 30
- [14] 兰雁华, 陆光汉, 姚胜来, 等. 甲壳素修饰碳糊电极测定痕量铜[J]. 分析化学研究报告, 1998, 10: 1192- 1195
- [15] 陶澍, 胡海瑛. 阳极溶出法测定游离态金属过程中金属配合物解离动力学的计算机模拟[J]. 环境科学学报, 1999, 19(6): 585- 590
- [16] 何小青, 翁翔, 刘湘生, 等. 在环境科学与生命科学研究中广泛应用的元素形态分析研究进展[J]. 分析测试学报, 2004, 23(2): 116- 120
- [17] 孙微, 王磊, 李一峻, 等. 电化学分析方法在元素形态分析中的应用[J]. 分析化学, 2004, 32(4): 541- 545
- [18] 吴炳炎. 萃取富集- 原子吸收法测定水中铜[J]. 辽宁化工, 2002, 31(12): 546- 547
- [19] 胡德文, 程沧沧, 刘汉东. 甲壳素富集- FAAS 法测定地表水中铜[J]. 湖北化工, 1998, 6: 47- 48
- [20] 赵斌, 高云霞. 石墨炉原子吸收法测定水中镉的研究[J]. 云南环境科学, 2000, 19(3): 62- 63
- [21] 曾祥灿. 环境样品的形态分析现状及其发展[J]. 地质实验室, 1993, 9(4): 228- 234
- [22] 陈甫华, 马仁礼, 戴树桂. 水环境中痕量重金属生物活性形态的分析[J]. 环境化学, 1992, 11(4): 42- 51
- [23] 高文玲, 鲁彬, 刘新喜. 离子交换火焰原子吸收法测定水中 Cr(III) 和 Cr(VI)[J]. 河北轻化工学院学报, 1997, 18(4): 49- 50
- [24] 刘斐文, 韩力慧, 孙秀珍. 胶体超滤法去除水中低含量重金属离子[J]. 水处理技术, 1993, 19(6): 345- 349
- [25] 齐文启, 孙宗光, 李国刚. 国内外环境监测分析的现状和发展[J]. 上海环境科学, 1997, 16(8): 1- 3