

天然水中微量元素测定*

梁树权

(中国科学院化学研究所, 北京)

一、引言

英文 species 一词在生物学称为“种”或“物种”。化学借用以表示一元素在物质中所具的各种化学价态、结合状态。如铬有三价、六价之别,也可以与无机和有机物络合,也可吸附于胶体。这些均称为元素的型体。在一样品中,某一元素存于各型体中之总和为该元素在样品中的总含量。

过去只测定痕量元素总量,但随着科学的进步,仅仅总量测定已不足应付新的问题,而需要提供一元素的各种型体含量。这是由于研究有关毒性,生物利用性,痕量元素在河流、入海处的运输,痕量元素与底部沉积物以及悬浮颗粒的相互作用等问题而引起的。

多种痕量元素是生命必需的:铁、碘、铜、锰、锌、钴、钼、硒(缺少了会引起克山病及大骨节病,但过多也会有毒)、铬、锡、钒、氟、硅和镍。此外,砷、镉、铅和钨或许会进入生命必需的行列。某一元素虽系生命必需,但过量又引起中毒,如上述之硒。

现在,环境中的金属的浓度较先民为高。现代城市居民身体中所含的铅和镉为原始人的五百倍,渐渐接近于能发生中毒的浓度。

金属与其他有毒污染物之不同处,在于其不能生物降解。因此其毒性在很大程度上受控于其存在形式(即处于何种型体)。痕量元素的型体不同,其生物利用性和毒性亦异。三价铬是必需元素,而六价系剧毒。三价砷(如砒霜,又称信石,即三氧化二砷)比五价砷的毒

性大很多。能溶于类脂的化合物易进入人体,透过组织细胞膜,因此其毒性易发挥。

对鱼类而言,重金属最毒的型体为游离的水合离子。金属的稳定络合物或吸附于胶体的型体,一般认为无毒。尽管两水体系溶解的金属总浓度相同,其型体分布仍可能不同。表1列出天然水体中一些二价金属的型体。用孔径 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤能通过的部分称为溶解金属。大多数胶体包括在可溶部分(注意该表中的约略直径)。

表1 天然水中金属的可能型体

型体	例	约略直径 (nm)
颗粒体	不能通过孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 滤孔	>450
简单水合离子	$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$	0.8
简单无机物	$\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^-$	1
有机络合物	黄腐酸铜, 卟啉铜	2—4
吸附于无机胶体	$\text{Cu}^{2+}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Pb}^{2+}-\text{MnO}_2$	10—500
吸附于有机胶体	Cu^{2+} -腐殖酸, Zn^{2+} -有机碎片	10—500
吸附于混合(无机+有机)胶体	$\text{Cu}^{2+}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ / 腐殖酸	10—500

* 本文于 1984 年中国海洋湖沼学会第四届代表大会暨学术年会上报告过。

值得注意的是,当氧化铁和泥土颗粒表面包裹一层腐殖酸时,能强烈吸附重金属而控制天然水中重金属的浓度。天然水中重金属和其他痕量元素的浓度常在 $1\mu\text{g/L}(10^{-9})$ 以下,有时达 $0.1\mu\text{g/L}(10^{-10})$ 。分析这样低的浓度需要特别的知识和技巧,即属于痕量与超痕量分析的范围。重要的问题是沾污和损失。沾污有多种来源,空气、水、试剂和试验者本人均有可能引入。取样瓶和盛试液的皿壁也能吸着(或解吸)欲测元素。

显然,盐度和酸碱度对痕量元素的型体影响很大。在淡水中,pH一般比海水为低,但有机物含量较高。碳酸根是主要的配位体。金属离子与有机物的作用占主要位置。在海水中,氯根络合物是主要的型体。pH值较高使金属离子多吸附于无机和有机胶体上。

在河口附近,淡水与海水混合时,腐殖质与铁、锰水合氧化物之沉积与絮凝,使大部分淡水中溶解的重金属转移到沉积相。有效地降低水中溶解金属量。继通过胶体吸附再度降低海水中重金属的浓度。

二、取样和样品贮存

收集天然水的样品用于痕量元素分析,必需防止各种可能的沾污。采深水样品的沾污问题更甚于采表面水样。除非这一步作得对,否则白白浪费随后化学分析的时间。

首先要考虑的是,用何种取样瓶和如何洗净这些瓶。通常用的线型聚乙烯瓶广泛用于收集表面水样。据称,聚四氟乙烯(PTFE)是唯一不致释放锌至水样中的材料。Laxen和Harrison,用 $1.5M$ 硝酸在室温泡浸取样瓶两昼夜,以除去天然水可能浸出的全部镉、铜、铅、锌。Nürnberg等(联邦德国玉力许市原子核研究中心)认为,热酸处理会活化聚乙烯的表面,反而导致样品中金属之吸附。Florence(澳洲原子能研究院)用 $1.5M$ 试剂级(分析纯)硝酸泡浸新聚乙烯瓶至少一星期。取样前倒出硝酸,用欲取的水样盛满和倾尽至少四次,然后盛入水样。最好在顶风或逆流时在玻

璃钢船首部取样。用此法取样,淡水、海水样品在 4°C 能保存数周,对镉、铜、铅、锌含量无影响。

为测定型体用的水样,不得于酸化后贮存,否则引起型体变化。如在 4°C 冷冻,不论淡水、海水均可采用。

关于贮水用的聚乙烯瓶是否能使痕量金属损失,这一点曾引起不少争论。区别在于所用试样不一:如用配制的金属稀溶液,则金属损失严重;而用淡水及海水试验时,则几无损失。此并不矛盾。天然水含多种强有力的吸附剂,包括铝、锰、硅的氧化物和腐殖质。它们的内表面很大,因此吸附性很强。而聚乙烯瓶的表面积小及其吸附力较弱,自然不能改变与悬浮颗粒达到平衡的金属离子浓度。天然水中之胶态颗粒吸附于聚乙烯,甚至硬质玻璃均极少。

水样中的溶解金属是指能通过 $0.45\mu\text{m}$ 孔径的金属。过滤应在净室或层状气流橱中进行,否则极易沾污。滤膜应事先用酸及水充分洗涤,否则会引入金属和有机物。聚碳酸酯滤膜的金属含量最低,但易于堵塞。醋酸纤维膜较为实用。聚碳酸酯过滤装置较玻璃装置易于清洗。过滤装置与贮样瓶同样要用酸小心清洗。用氮气流加压过滤比减压抽滤快,且引入沾污少。惟压强不宜超过 $1/4$ 大气计示压强,否则会压破浮游植物的细胞而沾污水样。

滤膜对合成水样与天然水样的吸附现象一如贮样瓶。前者金属损失严重,后者则否。理由同前面所述。

三、型体测定方法

水中痕量元素型体的测定,可分为计算机模拟与实验方法两类。

1. 计算机模拟 利用计算机模拟求水中各种型体的多寡,涉及使用发表的溶度值以及水中各种离子与悬浮物在平衡时的浓度(或活度)。当然,计算机只是一种工具,它给出的结果之可靠性,依赖于输入数据的可靠性。目前使用本法的障碍,是缺乏可靠的热力学数

据。可惋惜的是,缺乏多种天然配位体,特别是天然水中胶态颗粒与金属作用的数据。甚至水中天然配位体的本质及其浓度均不知晓。对在水中许多金属之简单络合物的数据也有争论,包括很重要的型体 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的形成常数。因此求得的结果,当然不能代表真实情况。

计算机模拟无疑是一种有力的工具,将来会对水中型体分布提出有用的知识,不过首先要积蓄热力学数据,要辨认水中的重要配位体并测定其有关稳定常数。

2. 实验方法 由于微量元素的浓度很低,实验测定颇为困难。废水中的欲测元素浓度较高,可用离子选择电极测定游离金属的活度。由于测定时或多或少会改变原有的平衡,因此测得的结果,多少是与所用方法有关。故发表型体的数据,应同时附详尽的分析方法。

目前采用的主要方法有以下几种。

(1) 阳极溶出伏安法(anodic stripping voltammetry, ASV): 本法使用悬汞滴电极或汞膜电极,将汞膜敷涂于玻璃碳可得最高的灵敏度。采用示差脉冲技术代替简单的线性电压扫描,对上述两种电极均能降低检定限。采用示差脉冲ASV于天然水分析须注意共存物质的影响。如果有表面活性物质吸附于汞电极,能增加或降低峰高和改变峰电位。天然产物,如黄腐酸、腐殖酸和工业污染物,如长链胺和醇,亦具同样作用。表面活性物质能产生张力安培波。示差脉冲ASV的另一具体问题是,需要颇高的离子强度(0.02M),否则不能获得可靠的数据。

所谓“ASV-可测”金属,是指用ASV法在水的天然pH或在醋酸盐缓冲(pH4.7)中所测得的金属浓度。如此测得的金属浓度,一般低于金属总浓度,而认为是生物有效的。如用硝酸-高氯酸或过二硫酸盐氧化样品,或更有效是用紫外光照射后,再用ASV测定可得金属总含量。在船上收集的海水,经酸化至低于pH2,再经数星期的贮存后,测到的数据应为金属总量。

ASV能测定可利用金属¹⁾,对四种有毒

重金属(镉、铜、铅、锌)的高灵敏度(约 $10^{-10}M$)和能一齐测定,使该法成为微量元素型体测定的得力工具。

(2) 离子交换(ion-exchange): 本法是天然水中微量元素型体测定的有效方法。该法操作步骤简便,沾污机会极少。阳、阴离子交换树脂均有人使用过,惟具二(羧代甲基)氨基 $[-N(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ 的螯合树脂(商品名为chelex 100)使用更广。曾用于分离离子态的以及与胶体缔合的镉、铜、铅和锌。chelex 100树脂(孔径约为1.5nm)强烈吸附金属离子而不吸附大分子和胶态颗粒。此点很重要,因为公认这两部分分别代表天然水中有毒与无害部分。用chelex 100进行分批平衡法(静态)适用于野外工作。chelex 100是依赖其功能团中的氧和氮原子络合金属,不易用于解释金属毒性。金属通过生物膜依赖于具氢硫基(巯基, -SH)功能团的蛋白质。因此,用含巯基的树脂或玻璃珠所获得的实验数据与毒性关系更为密切。巯基树脂从天然水中有效地清除镉、铜、铅、锌等离子。

表2比较chelex 100树脂和巯基多孔玻璃珠的吸附本领,铜较易与含硫配位体络合,以及二价铜易还原为一价,可部分地解释铜对水中生物的毒性高。

表2 在天然水中 chelex 100 和巯基多孔玻璃珠除去有毒金属的程度¹⁾

天 然 水	剩 余 金 属 (%)			
	Cd	Cu	Pb	Zn
海水				
chelex 100	< 0.5	2	< 0.5	< 0.5
巯基多孔玻璃珠	0.6	< 0.2	1.0	1.1
河水				
chelex 100	18	75	45	60
巯基多孔玻璃珠	25	21	48	60

1) 引自文献[2]表3。

(3) 超滤(ultrafiltration): 表现孔

1) 即“ASV可测”。

径为1—15微米(nm)的超滤膜,已成为商品。用于分离分子与胶体,或按其颗粒尺寸区别胶体。超滤虽系很有用的技术,但也有一些问题。首先,超滤膜价格昂贵。其次,商品膜有金属和可溶性有机物沾污。多种超滤膜严重吸附金属,但也有一种(Amicron PM 10)的吸附少至可以不计。第三,通过超滤膜能引起有机分子与金属的大缔合体,以及吸附在胶体的金属离解(因在膜表面出现浓度梯度)。尽管如此,超滤仍值得深入研究。

(4) 渗析(dialysis): 渗析膜一般孔径为1—5微米,其能有效分离分子与胶体。一如超滤膜,渗析膜也有金属沾污、金属离子吸附,以及在膜表面金属络合物离解等问题。比之超滤,渗析更慢(费时)。如将渗析液吸出,流经螯合树脂以除去金属离子,可加速渗析过程。全部渗析时间可减至1/4。Benes的就地渗析可减轻上述困难。

(5) 生物化验(bioassay): 重金属对多种水中生物有毒。游离金属离子浓度对海中硅藻毒性的顺序如次: $Hg^{2+} > Ag^+ > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Tl^+$ 。但如有络合剂存在时,则顺序大不相同。

用ASV法检出的铜,是对虾类最毒的型体。游离铜离子及其碱式离子是最毒的型体,而其碳酸根络离子无害。另一试验室称,铜的乙二胺和柠檬酸络合物对海藻亦有毒。

用生物在给定化学环境中研究毒性,应考虑欲试验的金属在容器、受试验的生物、悬浮颗粒上的吸附,以及排泄物中金属型体。

四、水中型体及其毒性

海水、河水、污染水中几种铜的型体,见表3。铜倾向于与有机配位体结合,特别是具巯基或硫原子施体(donor)基团的配位体。铅喜吸附于无机吸附剂,如氢氧化铁(III)或二氧化硅胶体。表面海水的铅,据信系来源于汽油中的烷基铅。海水中大部分的锌源于废水。

淡水中大部分汞与有机物结合。一部分汞以剧毒的烷基汞形式存在于海水和淡水中。汞

表3 天然和污染水中铜的型体¹⁾

样品	铜总量 ($\mu\text{g/L}$)	可用铜, 占总量百分比		
		ASV	chelex 100	溶剂萃取
海水, 澳大利亚悉尼市东一公里	1.40	< 7.5	< 0.5	< 5
碇泊处的海水	3.21	16.2	40	53
在污水处理站前的河水	4.45	< 0.5	< 2	5.8
在污水处理站后的河水	9.9	< 0.5	48	57
自来水	15.6	79	75	40

1) 引自文献[8]表8。

污染鱼,其中九成汞以甲基汞形式存在。日本水俣湾,在五十年代有一百多人因食用该湾汞污染鱼和贝类引起中毒,从而揭露重金属对环境污染的危险。

重金属离子,如镉、铜,能吸附于海藻细胞表面或鱼鳃粘膜。吸附可能涉及金属与蛋白质间的相互作用。吸附的金属渐渐透过细胞膜而入内部,并参加有害的反应。毒效与穿过膜的速度有关。例如铬酸根比三价铬离子毒,因为亲脂性愈强则毒性愈剧(表4)。8-羟基喹啉铜能溶于有机溶剂,因此对海藻有毒,而其水溶性的磺酸铜毒性小得多(表4)。

金属巯基组氨酸三甲内盐(metallothionein),是一类低分子量而含硫高的蛋白质,广泛存于脊椎与无脊椎动物体内,包括人、鼠、鱼、螯、贝中。由于巯基(-SH)与亲硫元素如镉、铜、汞、锌等结合,在生物体内起解毒作用,而将重金属贮存于肝、肾和脾中。当生物遇重金属时,诱导合成金属巯基组氨酸三甲内盐以达解毒之目的。为此鱼能在有镉或铜污染的水中生活。只有当重金属多到无足够的巯基组氨酸三甲内盐与之结合时才导致中毒。

五、天然水的络合量

鉴于上述,天然水的结合本领可认为是对重金属解毒的措施。因此,天然水中的无机、有机的配位体与胶体之结合作用是一项重要的

表4 型体与对海藻的毒性¹⁾

化学型体	ASV可测 (%)	chelex 100 吸附 (%)	溶剂萃取 (%)	毒性系数 (型体/金属氯化物)
黄腐酸铜	1.5	66	<10	0.36
单宁酸铜	5.5	100	<10	0.60
8-羟基喹啉铜	64	58	70	> 10
8-羟基喹啉-5-磺酸铜	100	77	<10	1.7
乙黄原酸铜	11	63	86	> 10
CH ₃ HgCl	—	—	80	7
n-C ₃ H ₇ HgCl	—	—	98.4	20
n-C ₅ H ₁₁ HgCl	—	—	99.8	300

1) 引自文献[3]的表2。

水质参数。一般用二价铜离子作滴定剂，因为它是对水中生物剧毒的常见离子。络合量以加入滴定剂至恰出现游离铜(II)时的量为准，用每升水样所需铜的摩尔数表示。它反映水样中无机、有机的分子与胶体之能与二价铜结合的总量(表1)。近岸表面海水的铜络合量约为 $2 \times 10^{-8} M$ (1.3 μg)，而河水的铜络合量为 $1-50 \times 10^{-8} M$ (0.6—32 μg)。

六、海水中的痕量元素

兹将大洋中痕量元素在不同深度平均含量的最新值列于表5。在此，不对各个元素型体的研究结果加以讨论，有兴趣的读者可阅文献(2)。现仅拟简单谈谈铝和钷二元素。

1. 铅 直到最近，人们不注意铝的环境化学。通常认为在正常情况下，铝是无害的。此种看法现已发生改变。使用铝量高的自来水配制液体进行血透析，使病人发生透析痴呆。Al(OH)₂⁺体积小，能透过透析膜而入于血液，但其他聚合的铝型体不能透过。

淡水湖的酸化(由于酸雨)使鱼群减少，特别是湖底是花岗岩而周围又缺乏石灰石起缓冲作用。由于pH值变化而引起痕量元素型体的变化。除镉、铜、铅、锌的浓度增加外，铝在pH4.5—6.0时从沉积物中溶解出来是鱼类死亡的主要原因。有毒的铝型体是 Al(OH)₂⁺ 其他型体如 Al(OH)₂²⁺，Al(OH)₃ 和 Al(OH)₄⁻

表5 大洋中痕量元素在不同深度平均含量的最新值¹⁾

金属	浓度 (ng/L) ($\sim 10^{-12}$)		
	表面	0.5km	2 km
Cd	15	75	75
Co	5	<3	<3
Cr	100	—	—
Cu	120	100	220
Fe ²⁺	750	275	500
Hg	8	8	8
Mn	500	—	—
Ni	150	270	400
Pb	14	21	2
Zn	10	300	600

1) 引自文献[2]表6；2) 溶解铁。

无害。

2. 钷 海水中的钷，源于核武器试验。用计算机模拟结果，推测海水中的钷(IV)会水解而吸附于沉积物和颗粒体。钷(VI)可溶而以 (PuO₂CO₃OH)⁻ 型体存在。这些推测与随后的试验结果大体符合。

七、展望

文献中不少痕量元素型体甚至总浓度的数据无疑是可靠性不高的。因为它们的存在量已少至超痕量范围内，没有相应分析技术和设备就很难获得可靠的结果。痕量和超痕量分析不

仅需要熟练的技巧, 还需要充入过滤空气的净室, 否则会引入沾污或招致损失。

从上文的讨论, 可见水质量的环境立法, 仅有痕量元素的总含量还不够。还要确定型体的允许量。水质量中尚应包括水的络合量。

目前痕量元素型体测定的方法尚未臻完善, 也缺少大家都接受的例行分析方法。ASV可测的金属接近该金属的生物可利用量。但ASV一词包括各种技术和操作步骤, 应规定国际公认的方法。ASV是海水分析不可缺少的手段, 但对淡水而言, 可用螯合树脂平衡, 继用石墨炉原子吸收测定代替ASV。

电位溶出分析是Jagner(Anal. Chem., 1979, 51, 342)提出的。该法可能比ASV更适于测定金属的化学活性部分。

和其他分析一样, 型体分析应愈简单愈好。步骤多, 误差随之亦增多。避免或减少沾污也是对方法要求之一。

应该多注意化学方法与生物化验的对照和其间的联系。后者对毒性更为直接但费时, 因此不适于广泛使用。用生物化验的结果检查化学方法是重要的。

从事痕量元素分析的试验室和人员, 应不断累积数据和经验。作为考验, 可以分析无污染的海水中各痕量元素的浓度入手。因为表5的数据是相当可靠的。

计算机模拟是诱人的技术。但它需要准确的天然水中金属结合的热力学数据。没有这些数据, 模拟的结果是徒劳的。正象计算所得数据的有效数字, 不能超过参加计算的所有原始数据中最少的有效数字。

在淡水中, 腐殖酸和黄腐酸对痕量元素型体起重要作用。它们包裹氧化铁和土壤颗粒, 进而强烈吸附痕量元素, 并成为“准胶体”。这些准胶体是痕量元素存于天然水中的主要型体。需要有更多的研究以阐明它们的组成、结构性质等。

痕量元素的毒性与脂溶性有关, 因此应当重视改进测定痕量元素脂溶性部分的方法。同样, 深入了解型体与毒性的关系也是很重要的课题。

主要参考文献

- [1] Florence, T. M. and G. E. Batley, 1980. Chemical speciation in natural waters. *CRC Critical Rev. in Anal. Chem.* 9(3): 219—296.
- [2] Florence, T. M., 1982. The speciation of trace elements in waters. *Talanta* 29(5): 345—364.
- [3] Florence, T. M., 1983. Trace element speciation and aquatic toxicology. *Tr. AC* 2(7): 162—166.

THE SPECIATION OF TRACE ELEMENTS IN NATURAL WATERS

Liang Shuquan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

This article demonstrates the importance and some aspects of trace element speciation in natural waters, including (1) sampling and storage of samples, (2) methods of determination, (3) the relationship between speciation and toxicity, (4) the complexing capacity of a water system, (5) trace elements in seawater, and (6) prospects.