

海水中重金属铅的检测方法研究进展

Advances in determination of lead in seawater

苏庆梅, 秦 伟

(中国科学院 烟台海岸带可持续发展研究所 环境化学实验室, 山东 烟台 264003)

中图分类号: X132; X502

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2009)06-0105-07

铅(Pb)是已知毒性最大的重金属污染物之一,它可通过呼吸以及饮食摄入人体。铅是一种慢性的积累性毒物和潜在的致癌、致突变物质。铅的性质与钙类似,在人体骨骼中能够积蓄,主要损害神经系统、造血器官和肾脏^[1]。鉴于重金属铅对人体如此严重的生物毒性作用,美国环保总局(EPA)将其列入内分泌干扰物(又称环境激素)名单,因此对环境水体中铅的检测具有重要意义。本文简述了海水中铅的含量及其存在形态,评述了原子光谱法、分子光谱法、质谱法及电化学法在海水中铅含量及其形态分析中的应用。

1 概述

海水中铅的含量很低,在大洋表层海水中的质量浓度为 $0.03 \sim 13 \mu\text{g/L}$ ^[2],近岸区由于受陆源排放的影响会使其含量增高。一些文献报道了 1998~2006 年中国沿海铅质量浓度为 $0.09 \sim 11.7 \mu\text{g/L}$ ^[3~7]。世界不同海域海水中溶解态铅的质量浓度列于表 1 中,铅质量浓度为 $0.02 \sim 20.5 \mu\text{g/L}$ ^[3~19]。海洋有害重金属对海洋生物具有累积和放大的生态毒性效应,并能降低初级生产力,抑制生物化学活动,对海洋生态系统和环境质量具有多层次影响^[20]。此外,目前刚开始执行的 Geotraces 大型国际计划(An International Study of the Marine Biogeochemical Cycles of Trace Elements and Their Isotopes)已将海洋中痕量重金属元素的分布规律、迁移过程及其在海洋生物地球化学循环过程中所起的作用列为重点研究内容。可见,海水重金属离子检测方法的研究,不仅可为及时快速地开展海洋环境监测和评价提供良好的研究手段,而且可为深入开展海洋生物地球化学循环过程和机理、全球气候环境演变机理和预测等基础性研究方面提供高新技术支撑。

海水中的铅有可溶态铅和颗粒态铅之分(一般以 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤分离),目前对溶解态重金属

的划分,除游离重金属离子外,还包括不稳定态和稳定态、离子态和胶体态、有机态和无机态^[21]。不同海域海水中铅的存在形态有较大差别。孙秉一等^[22]测得胶州湾东北部海水中铅以溶解态为主,占总铅的 70%,其中溶解态铅中又以稳定结合态为主,占溶解态铅的 50%,海水中以自由金属离子存在的铅只占总铅的 9%。吴国琳等^[23]测定厦门近岸表层海水中铅主要以不稳定的无机配合物形式存在,占总铅的一半以上。曹红英等^[4]测得天津近海岸潮间带海水中溶解态铅质量浓度为 $3.59 \sim 6.09 \mu\text{g/L}$,颗粒态铅质量浓度为 $1.49 \sim 2.95 \mu\text{g/L}$,以溶解态铅为主。Hardy 等^[24]测得美国切萨皮克湾(Chesapeake Bay)海水中溶解态铅质量浓度为 $0.21 \sim 1.00 \mu\text{g/L}$,而颗粒态铅为 $4.73 \sim 23.7 \mu\text{g/L}$,颗粒态铅占主导。由于不同的化学形态会强烈地影响重金属的化学性质,因此研究海水中痕量铅的存在形态,对于了解其地球化学循环、生物活性形式和环境毒性效应有着重要的意义。通常认为,有机物通过与自由重金属离子结合会降低溶解态重金属的生物利用性。但是,Snchez-Marín 等^[25]最近的研究发现:天然水中的溶解性有机物诸如腐殖酸会增加海洋无脊椎动物对溶解性铅的生物利用性。化学形态分析对于揭示微量元素在环境和生命科学中的迁移、转化规律及其生化作用是非常重要的,因此,金属离子的化学形态分析越来越引起人们的关注,已成为分析化学科学的一个研究热点。

收稿日期:2008-10-10;修回日期:2008-12-30

基金项目:国家 863 计划资助项目(2007AA09Z103);国家自然科学基金项目(40776058);中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-410);山东省科技发展计划项目(2006GG2205033)

作者简介:苏庆梅(1980-),女,硕士研究生,从事环境分析化学研究,E-mail: qmsu@yic.ac.cn;秦伟,通信作者,研究员,从事海岸带环境污染监测研究,E-mail: wqin@yic.ac.cn

表 1 世界不同海域海水中溶解态铅的质量浓度

区域	铅质量浓度 ($\mu\text{g/L}$)	参考文献
渤海	1.1 \pm 0.4	[3]
天津近海岸潮间带(渤海)	3.59~6.09	[4]
连云港(黄海)	0.8~11.7	[5]
广西近海(南海)	0.09~3.26	[6]
大鹏湾(南海)	0.1~1.11	[7]
锦州湾(渤海)	0.38~1.19	[8]
北爱琴海, 希腊	3.500~20.500	[9]
Juru 河口, 槟榔屿, 马来群岛	2.000~2.800	[10]
布里斯托尔海峡, 英国	0.020~0.040	[11]
英格兰和威尔士河口, 近海岸	0.024~0.880	[12]
远海	0.020~0.071	
法国西南部的纪龙德河河口	0.021~0.062	[13]
韩国海岸带		[14]
东海岸	0.068~0.075	
南海岸	0.029~0.064	
西海岸	0.033~0.091	
Houston ship channel, 德克 萨斯州, 美国	0.215~1.257	[15]
澳大利亚北部的海岸和河口	<0.002~0.057	[16]
黑海西北部	0.006~0.126	[17]
苏伊士湾北部, 红海, 埃及	1.840~2.570	[18]
沿海, 新加坡	0.009~0.062	[19]

2 海水中重金属铅的检测方法

由于海水中铅的含量很低, 不同形态铅的含量则更低, 所以海水中铅及其形态测定需要极灵敏的分析方法, 以提供准确度高的数据用于研究不同形态铅的生物毒性及其迁移转化和归趋。表 2 列举了近期文献报道的用于海水中铅测定的主要分析检测方法, 包括原子光谱法、质谱法、溶出伏安法以及发光分析法等技术。目前, 我国用于海水中铅测定的标准方法采用原子吸收法和阳极溶出伏安法^[35]。

表 2 海水中铅的主要测定方法

测定方法	预富集技术	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	参考文献
ETV-ICP-MS		0.8 \times 10 ⁻³	[26]
RTP		0.1	[27]
FI-ICP-MS	在线离子交换	1.0 \times 10 ⁻³	[28]
FI-FAAS	在线固相萃取	5 \times 10 ⁻³	[29]
DP-ASV	电沉积	0.053	[30]
ICP-AES	在线离子交换	0.07	[31]
ETV-AAS	在线固相萃取	0.012	[32]
ASV	电沉积	0.02	[33]
ASV	电沉积	0.5	[34]

注: ETV. 电热蒸发; RTP. 室温磷光; FI. 流动注射; DP. 差示脉冲; ICP-MS. 电感耦合等离子体质谱; FAAS. 火焰原子吸收光谱法; ASV. 阳极溶出伏安法

2.1 原子光谱法

2.1.1 原子吸收光谱法 (AAS)

AAS 法在海水中痕量重金属的测定中有着广泛的应用。但是, 由于海水的高盐度、其他无机化合物的干扰以及高背景吸收, 此方法直接用于海水中铅的测定准确性会受到很大影响。为此, 人们通过采用各种预富集分离技术, 以提高分析方法的选择性和灵敏度。表 3 列举了不同的预富集分离技术与 AAS 联用测定海水中铅的实例。

表 3 富集技术与原子吸收光谱法联用测定海水中的铅

预富集技术	富集系数	测定技术	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	参考文献
液液萃取	543	FAAS	0.39	[36]
浊点萃取	55.6	FAAS	1.1	[37]
在线 SPE	330	FAAS	0.8	[38]
离线 SPE	30	FAAS	6.1	[39]
离线微柱 SPE	60~100	GFAAS	0.051	[40]
共沉淀	250	FAAS	16	[41]
离子交换	20	GFAAS	1	[42]
液液萃取	450	FAAS	0.5	[43]

注: FAAS. 火焰原子吸收光谱法; GFAAS. 石墨炉原子吸收光谱法; SPE. 固相萃取

AAS 法作为一种测定元素的经典方法, 与合适的样品预富集分离技术相结合, 将是今后一段时期内测定海水中重金属元素的主要方法; AAS 与 GC、

HPLC 等技术的联用将在铅的形态分析方面发挥重要作用^[29]。

2.1.2 原子发射光谱法 (AES)

AES 法具有灵敏度高、基体效应小、可同时测定多种元素等特点;电感耦合等离子体(ICP)光源的应用,极大地促进了 AES 在环境监测方面的发展应用。Karami 等^[44]采用在线固相萃取与 ICP-AES 联用技术测定水样中的铅等多种金属元素,对铅的检出限达 5.5 ng/L。Abbas 等^[45]采用 8-羟基喹啉作为络合剂、C18 柱作为吸附相,测定了海水中铅的有机络合态及无机不稳定态的含量,并以痕量金属铅的海水标样验证了方法的准确性。AES 的高灵敏度使其在海水中痕量金属的测定方面具有很大的优势;此外,AES 能同时测定多种元素,这对于研究海水中不同元素的相互作用具有重要意义。

2.1.3 原子荧光光谱法 (AFS)

AFS 法具有谱线简单、灵敏度高、检出限低、线性范围宽、样品预处理简单等优点。在海水重金属监测方面,采用氢化物发生法(HG)可以有效消除基体干扰,同时能够对待测元素起到富集作用。李贵峰^[46]以过硫酸铵为氧化剂,以 $K_3[Fe(CN)_6]$ - KBH_4 -HCl 为烷铅的发生体系,采用 HG-AFS 测定近海海水中的铅,检出限达 0.63 $\mu\text{g/L}$ 。程祥圣等^[47]提出以碱性铁氰化钾为氧化剂的铅氢化物体系,以硝酸作为介质,采用 HG-AFS 法在线测定海水中的铅,检出限达 0.48 $\mu\text{g/L}$ 。HG-AFS 法还有待改善的方面包括进一步提高铅烷的发生效率以及消除其他共存重金属离子的干扰。

2.2 分子光谱法

2.2.1 分光光度法

分光光度法具有仪器简单、实验费用少、精密度高的优点,在水环境监测分析领域具有较大的推广应用价值,是目前水环境监测中使用最多的仪器分析方法之一^[48]。双硫脲分光光度法曾用于海水中铅的检测,但由于在实验过程中使用了剧毒的氰化钾,同时样品前处理步骤繁琐,2007 年版海水检测规范(GB 17378-2007)取消了双硫脲分光光度法作为海水中铅测定的标准方法。

分光光度法在水质监测中要继续发挥重要作用,须在开发高灵敏显色反应并结合流动注射、萃取富集等联用技术方面做进一步的研究。Rajesh 等^[49]利用固相萃取技术对铅与双硫脲的络合物进行富集,经丙酮洗脱后,用分光光度法进行测定,检出限达 3.5 $\mu\text{g/L}$;与液液萃取相比,该法大大简化了前处理过程,同时获得了很好的富集效果。邹玉权

等^[50]研究了在线浓缩富集与二溴对甲偶氮磺分光光度法联用技术用于海水中铅的测定,检出限达 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。陈国和^[51]研究了在弱碱性环境中,在表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)存在下,铅与水杨基荧光酮(SF)的络合反应,络合物在 580 nm 处有很强的吸收,据此建立了流动注射胶束增敏分光光度法测定海水中的铅。该法检出限达 1.03 ng/L,盐度对实验基本没有影响,只是体系的稳定性还有待进一步提高。

2.2.2 发光分析法

发光分析技术作为一种高灵敏度检测手段,具有检出限低和线性范围宽的优点。流动注射发光分析法是测定重金属离子的一种高效快速的检测方法^[52~54]。李卫华等^[55]利用 Pb(II)能够置换出 Fe(II)-EDTA 络合物中的 Fe(II),并结合 Fe(II)-鲁米诺-溶解氧化学发光反应体系,建立了流动注射化学发光法测定痕量铅,检出限达 20 $\mu\text{g/L}$ 。Riva 等^[27]基于 Pb(II)与 8-羟基喹啉-7-磺酸等螯合剂作用产生强的室温磷光,采用流动注射法测定了海水中的铅,检出限达 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。需要指出的是,虽然发光分析法具有很高的灵敏度,但是在实际应用中共存离子的干扰比却较大,因而需引入分离富集技术以提高分析测定的选择性^[54]。

2.3 质谱法 (MS)

ICP-MS 法具有前处理简单、干扰少、检出限低、分析速度快、能同时测定多种元素等优点而被广泛用于环境水样中痕量重金属元素的分析。但是 ICP-MS 分析海水等高盐样品时,基体盐分容易在 ICP-MS 的炬管、采样锥、提取锥或离子透镜上沉积,从而影响分析的准确性和精密度。因此,分析海水样品中的痕量元素通常要先进行预富集和基体分离处理^[56]。Huang 等^[57]用同位素稀释流动注射-电感耦合等离子体质谱法测定海水中的铅。该法基于铅和 8-羟基喹啉 5-磺酸生成螯合物,实现铅的在线分离、富集,检出限达 0.204 $\mu\text{g/L}$ 。Dimitrova-Koleva 等^[58]采用在线络合预富集与电感耦合等离子体飞行时间质谱法联用测定海水样品中铅等多种痕量金属元素,对铅的检出限达 4.5 ng/L。Centineo 等^[59]采用顶空固相微萃取预处理法,以 GC-MS 联用技术分析了水样中不同有机形态铅的含量,检出限在 ng/L 数量级。杨朝勇等^[60]用微柱固相萃取-电感耦合等离子体质谱联用技术测定海水等高盐样品中的铅,检出限达 0.03 $\mu\text{g/L}$ 。

ICP-MS 在实际推广应用中的主要缺点是仪器昂贵,仪器运转维持费用高。但在常规大批水样和

多元素分析时,ICP-MS 具有很大的优势。同时由于 ICP-MS 具有很好的准确性和精密度,可作为参照方法来衡量新的检测技术的准确性。

2.4 电化学分析法

电化学分析法具有仪器简单、操作简便、灵敏度高、易于微型化等优点,适于进行在线、实时环境监测,最大限度地避免由于样品采集储存造成的污染和样品成分存在形态的改变。

2.4.1 阳极溶出伏安法(ASV)

ASV 法具有操作简便,测定速度快,灵敏度高、线性范围宽等优点,已用于水样中铜、铅、锌、镉等重金属离子的测定。Carapuça 等^[61]采用在硫氰酸铵介质中原位镀汞法获得重现性很好的汞膜电极,以 ASV 法实现海水中重金属铅和铜的同时测定,铅的检出限达 $0.112 \mu\text{g/L}$ ($5.4 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$)。Prego 等^[62]用差示脉冲阳极溶出伏安法(DPASV)测定大西洋东北部因油轮失事引起的表层海水(0~200 m)重金属铅、镉、铜的污染情况。Mello 等^[63]用 DPASV 法研究分析了海水中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的含量,在最佳实验条件下,汞膜电极测定铅的检出限为 $0.053 \mu\text{g/L}$ (0.25 nmol/L),滴汞电极测定铅的检出限为 $0.021 \mu\text{g/L}$ (0.10 nmol/L)。最近,Yantasee 等^[34]研制了一种表面修饰二巯丁二酸(DMSA)的纳米磁性微球,可以利用 Pb^{2+} 与 DMSA 的络合作用选择性地富集样品溶液中的 Pb^{2+} ,再采用阳极溶出技术对富集在电极表面的铅进行测定,已成功检测尿液、河水、海水等多种样品中铅的含量,检出限达 $0.5 \mu\text{g/L}$ 。

由于 ASV 法具有高的灵敏度和选择性,因而较多用于海水中溶解态金属的形态分析。Cobelo-García 等^[64]用 DPASV 法研究了河流入海口水样中溶解态铜、铅、锌的化学存在形式。实验结果表明,大于 90% 的铅是以与有机物结合的形态存在。Scoullós 等^[65]用 DPASV 法研究了铅、镉、锌的稳定态和不稳定态存在形式与样品盐度和 pH 的关系。实验表明:金属的不稳定态存在形式与盐度成正相关;而随着 pH 值增大,金属的稳定态含量将增加。Biscombe 等^[66]将紫外消解和 ASV 法相结合,在线自动检测海水中溶解态铅和总铅的含量,测定的检出限为 $0.829 \mu\text{g/L}$ (4 nmol/L)。

ASV 法的缺点是预处理较繁琐、重现性较差、在线测定时船体的晃动会对溶出电流峰形有影响。随着各种修饰电极^[34, 67]在重金属检测方面的应用和不同预处理方法与 ASV 法的联用,ASV 法在海水中重金属检测方面的优势将得到更好的发挥。

2.4.2 离子选择电极法(ISE)

电位分析法因其具有仪器简单、便于现场监测等特点,近年来已成为环境分析研究的新热点^[68]。ISE 法作为标准方法已用于海水 pH 以及海水中硫化物的检测。对于水样中 F^- 、 Na^+ 等离子的测定,离子选择电极法也得到较广泛的应用。由于海水的基体效应大,背景离子的含量高,而海水中重金属的含量一般在 $\mu\text{g/L}$ 数量级甚至更低,为了实现对海水中铅的测定,要求所选用的铅离子载体对 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等碱金属和碱土金属的选择系数必须很小 ($\log K_{i,j} < -8$)。目前虽然还没有离子选择电极直接用于海水中重金属检测的报道,但是,近年来低检出限离子选择电极的快速发展十分值得关注^[69~73]。Sokalski 等^[70]通过向离子选择电极内充液中加入 EDTA 络合剂,降低了内充液中自由态 Pb^{2+} 的含量,减小了从电极膜内向膜外的铅离子通量,使铅离子选择性电极的检出限从传统电极的 10^{-6} mol/L 降低到 10^{-10} mol/L ($0.021 \mu\text{g/L}$),从而为铅离子选择电极在实际环境样品监测中的应用提供了可能。Püntener 等^[71]通过将离子载体共价键合到电极膜中的聚合物基体分子上,显著降低了电极膜中的铅离子通量,在 10^{-4} mol/L 的 Na^+ 存在条件下,对 Pb^{2+} 的检出限达 $1.7 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 。Ceresa 等^[72]用低检出限铅离子选择电极成功测定了实际淡水样品中铅的含量及其形态,在未经预富集处理的条件下,电极检出低限可达 $3 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 。

目前,电位分析法已被证明具有极高的灵敏度,特别是近年来固体接触式(solid contact)离子选择性电极技术的发展尤为值得关注^[74]。该技术将电极敏感膜直接覆盖在内参比金属电极表面,由于省去了电极内充液,从而消除了主离子从内充液经电极膜向样品溶液的扩散作用,有效降低了主离子通量对电极检出限的影响,提高了检测的灵敏度。采用微加工及丝网印刷技术,固体接触式离子选择性电极目前已经向微型化、产业化方向发展^[75]。我们认为,通过结合一定的分离富集技术,并与流动分析技术联用以提高仪器的自动化程度,离子选择性电极技术将成为现场快速监测海水中铅等重金属污染物的有效手段。

3 结语

综述了目前用于海水中铅及其形态分析的各种检测技术。AAS、AES、AFS、ICP-MS 及分光光度法等分析技术由于存在仪器体积大、操作成本高或者检测时间长等缺点主要用于实验室分析,可在样品的批量检测及作为参照方法对照等方面发挥作用;而溶出伏安法、离子选择电极等电化学方法以及发

光分析法等技术具有仪器简单、便于携带,分析速度快等优点,适用于海水中痕量重金属元素的远程实时监测或船载在线检测。人们需要更加深入地研究开发用于海水中铅及其形态分析的现场快速在线监测技术,以便更好地认识海水中铅及其不同存在形态的生物毒性及其在环境中的迁移转化和归趋。

参考文献:

- [1] Mushak P. Lead remediation and changes in human lead exposure: some physiological and biokinetic dimensions [J]. **Sci Total Environ**, 2003, **303**(1,2): 35-50.
- [2] Bowen H J M. Environmental Chemistry of the Elements [M]. London: Academic Press, 1979. 22.
- [3] Wang C Y, Wang X L. Spatial distribution of dissolved Pb, Hg, Cd, Cu and As in the Bohai Sea. [J]. **J Environ Sci**, 2007, 19: 1 061-1 066.
- [4] 曹红英, 梁涛, 王立军, 等. 近海潮间带水体及沉积物中重金属的含量及分布特征 [J]. 环境科学, 2006, **27**(1): 126-131.
- [5] 徐颖. 连云港附近海域水环境质量评价 [J]. 海洋环境科学, 2001, **20**(4): 54-57.
- [6] 廉雪琼, 王运芳, 陈群英. 广西近岸海域海水和沉积物及生物体中的重金属 [J]. 海洋环境科学, 2001, **20**(2): 59-62.
- [7] 黄向青, 张顺枝, 霍振海. 珠江口海水有害重金属分布特征 [J]. 海洋湖沼通报, 2005, 4: 38-44.
- [8] Wan L, Wang N B, Li Q B, *et al.* Distribution of dissolved metals in seawater of Jinzhou bay, China [J]. **ET&C**, 2008, **27**(1):43-48.
- [9] Fytianos K, Vasilikiotis G S. Concentration of heavy metals in seawater and sediments from the Northern Aegean Sea, Greece [J]. **Chemosphere**, 1983, 12: 83-91.
- [10] Fowler S W, Huynh-Ngoc L, Fukai R. Dissolved and particulate trace metals in coastal waters of the Gulf and Western Arabian Sea [J]. **Deep-sea Res PT I**, 1984, 31: 719-729.
- [11] Harper D J. The distribution of dissolved cadmium, lead, copper in the Bristol Channel and the outer Severn estuary [J]. **Mar Chem**, 1991, 33: 131-143.
- [12] Law R J, Waldoock M J, Allchin C R, *et al.* Contaminants in seawater around England and Wales; Results from monitoring surveys [J]. **Mar Pollut Bull**, 1994, 28: 668-675.
- [13] Kraepiel A M L, Chiffoleau J F, Martin J M, *et al.* Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 1997, 61: 1 421-1 436.
- [14] Lee K W, Kang H S, Lee S H. Trace elements in the Korean coastal environment [J]. **Sci Total Environ**, 1998, 214: 11-19.
- [15] Saleh M A, Wilson B L. Analysis of metal pollutants in the Houston ship channel by inductively coupled plasma/mass spectrometry [J]. **Ecotox Environ Safe**, 1999, 44: 113-117.
- [16] Munksgaard N C, Parry D L. Trace metals, arsenic and lead isotopes in dissolved and particulate phases of North Australian coastal and estuarine seawater [J]. **Mar Chem**, 2001, 75: 165-184.
- [17] Tankéré S P C, Muller F L, Burton J D, *et al.* Trace metal distributions in shelf waters of the northwestern Black Sea [J]. **Cont Shelf Res**, 2001, 21: 1 501-1 532.
- [18] El-Moselhy K M., Gabal M N. Trace metals in water, sediments and marine organisms from the northern part of the Gulf of Suez, Red Sea [J]. **J Mar Syst**, 2004, 46: 39-46.
- [19] Cuong D T, Karuppiah S, Obbard J P. Distribution of heavy metals in the dissolved and suspended phase of the sea-surface microlayer, seawater column and in sediments of Singapore's coastal environment [J]. **Environ Monit Assess**, 2008, 138: 255-272.
- [20] 张正斌, 陈镇东, 刘莲生. 海洋化学原理及应用 [M]. 北京: 海洋出版社, 1999. 144-152.
- [21] 王晓蓉. 环境化学 [M]. 南京: 南京大学出版社, 1993. 265.
- [22] 孙秉一, 史致丽, 王恕昌, 等. 胶州湾东北部海水中铅的形态及其分布 [J]. 山东海洋学院学报, 1980, **10**(1): 79-89.
- [23] 吴国琳. 厦门近岸表层海水中铜、铅和锌的存在形态 [J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1994, **33**(4): 521-524.
- [24] Hardy J T, Crecelius E A, Antrim L D, *et al.* Aquatic surface microlayer contamination in Chesapeake Bay [J]. **Mar Chem**, 1990, 28: 33-351.
- [25] Sanchez-Marín P, Lorenzo J I, Blust R, *et al.* Humic acids increase dissolved lead bioavailability for marine invertebrates [J]. **Environ Sci Technol**, 2007, **41**(16): 5 679-5 684.
- [26] Rosland E, Lund W J. Direct determination of trace metals in sea-water by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. **J Anal At Spectrom**, 1998, **13**(11): 1 239-1 244.
- [27] Riva B S V, Costa-Fernández J M, Pereiro R, *et al.* Flow-through room temperature phosphorescence optosensing for the determination of lead in sea water [J]. **Anal Chim Acta**, 1999, 395: 1-9.
- [28] Willie S N, Lam J W H, Yang L, *et al.* On-line removal of Ca, Na and Mg from iminodiacetate resin for the determination of trace elements in seawater and fish otoliths by flow injection ICP-MS [J]. **Anal Chim Acta**, 2001, **447**(1): 143-152.
- [29] Yebra M C, Rodríguez L, Puig L, *et al.* Application of a field flow preconcentration system with a minicolumn packed with amberlite XAD-4/1-(2-pyridylazo)-

- 2-naphthol and a flow injection-flame atomic absorption spectrometric system for lead determination in sea water [J]. **Microchim Acta**, 2002, 140: 219-225.
- [30] Mello L C., Claudino A, Rizzatti I, *et al.* Analysis of Trace Metals Cu²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ in coastal marine water samples from Florianópolis, Santa Catarina State, Brazil [J]. **Braz Chem Soc**, 2005, **16** (3A): 308-315.
- [31] Sabarudin A, Lenghor N, Liping Y, *et al.* Automated online preconcentration system for the determination of trace amounts of lead using Pb-Selective resin and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. **Spectrosc Lett**, 2006, **39**(6):669-682.
- [32] Vereda A E, Siles C M T, Garcia T A, *et al.* Lead ultra-trace on-line preconcentration and determination using selective solid phase extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry: applications in seawaters and biological samples [J]. **Anal Bioanal Chem**, 2006, **385**(7): 1 178-1 185.
- [33] Sarradin P M, Lannuzel D, Waeles M, *et al.* Dissolved and particulate metals (Fe, Zn, Cu, Cd, Pb) in two habitats from an active hydrothermal field on the EPR at 13°N [J]. **Sci Total Environ**, 2008, 392: 119-129.
- [34] Yantasee W, Hongsirikarn K, Warner C L, *et al.* Direct detection of Pb in urine and Cd, Pb, Cu, and Ag in natural waters using electrochemical sensors immobilized with DMSA functionalized magnetic nanoparticles [J]. **Analyst**, 2008, 133: 348-355.
- [35] 中华人民共和国国家标准, 海洋监测规范, 第 4 部分: 海水分析 [M]. 北京: 中国标准出版社出版, 2008. 15-17.
- [36] Carasek E, Tonjes J W, Scharf M. A new method of microvolume back-extraction procedure for enrichment of Pb and Cd and determination by flame atomic absorption spectrometry [J]. **Talanta**, 2002, **56** (1): 185-191.
- [37] Chen J R, Teo K C. Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction [J]. **Anal Chim Acta**, 2001, **450**(1-2): 215-222.
- [38] Zachariadis G A, Anthemidis A N, Bettas P G, *et al.* Determination of lead by on-line solid phase extraction using a PTFE micro-column and flame atomic absorption spectrometry [J]. **Talanta**, 2002, **57**(5): 919-927.
- [39] Matoso E, Kubota L T, Cadore S. Use of silica gel chemically modified with zirconium phosphate for preconcentration and determination of lead and copper by flame atomic absorption spectrometry [J]. **Talanta**, 2003, **60**(6): 1 105-1 111.
- [40] Kiptoo J K, Ngila J C, Silavwe N D. Solid-phase extraction of Zn(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) on poly(vinyl chloride) modified with 3-ferrocenyl-3-hydroxydithioacrylic acid, and their subsequent determination by electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. **Microchim Acta**, 2008, 160: 211-218.
- [41] Doner G, Ege A. Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide [J]. **Anal Chim Acta**, 2005, 547: 14-17.
- [42] Saitoh T, Satoh F, Hiraide M. Concentration of heavy metal ions in water using thermoresponsive chelating polymer [J]. **Talanta**, 2003, 61: 811-817.
- [43] Naseri M T, Hemmatkhan P, Hosseini M R M, *et al.* Combination of dispersive liquid-liquid microextraction with flame atomic absorption spectrometry using microsample introduction for determination of lead in water samples [J]. **Anal Chim Acta**, 2008, 610: 135-141.
- [44] Karami H, Mousavi M F, Yamini Y, *et al.* On-line preconcentration and simultaneous determination of heavy metal ions by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. **Anal Chim Acta**, 2004, **509**(1): 89-94.
- [45] Abbasse G, Ouddane B, Fischer J C. Determination of total and labile fraction of metals in seawater using solid phase extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) [J]. **J Anal At Spectrom**, 2002, 17: 1 354-1 358.
- [46] 李贵峰. 氢化物发生-原子荧光法测定海水中痕量铅 [J]. **海洋环境科学**, 1997, **16**(2): 70-80.
- [47] 程祥圣, 杨颖, 秦晓光, 等. 流动注射-氢化物原子荧光光谱法直接测定海水中的铅 [J]. **光谱实验室**, 2005, **22**(6): 1 245-1 248.
- [48] 李青山, 李怡庭. 水环境监测实用手册 [M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2003. 27.
- [49] Rajesh N, Manikandan S. Spectrophotometric determination of lead after preconcentration of its diphenylthiocarbazone complex on an Amberlite XAD-1180 column [J]. **Spectrochim Acta A**, 2008, **70**(4): 754-757.
- [50] 邹玉权, 张新申, 李华, 等. 在线浓缩柱富集-光学检测-流动注射联用测定海水中痕量铅 [J]. **分析化学**, 2006, **34**(10): 1 471-1 474.
- [51] 陈国和. 流动注射-胶束增溶分光光度法测定金属元素的方法研究及其应用 [D]. 成都: 四川大学博士论文, 2006, 118-119.
- [52] Zhang Z J, Qin W, Liu S N. Chemiluminescence flow system for the monitoring of chromium(VI) in water [J]. **Anal Chim Acta**, 1995, **318**(1): 71-76.
- [53] Qin W, Zhang Z J, Zhang C J. Chemiluminescence Flow System for Vanadium(V) with Immobilized

- Reagents [J]. **Analyst**, 1997, **122**(7): 685-688.
- [54] Qin W, Zhang Z J, Liu H J. Chemiluminescence flow-through sensor for copper based on an anodic stripping voltammetric flow cell and an ion-exchange column with immobilized reagents [J]. **Anal Chem**, 1998, 70: 3 579-3 584.
- [55] 李卫华, 王占玲, 章竹君, 等. 以偶合反应流动注射化学发光法测定铅 [J]. **分析化学**, 1998, **26**(2): 219-221.
- [56] Plantz M R, Fritz J S, Smith F G, *et al.* Separation of trace metal complexes for analysis of samples of high salt content by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. **Anal Chem**, 1989, **61**(2): 149-153.
- [57] Huang Z Y, Chen F R, Wang X R, *et al.* Trace lead measurement and on-line removal of matrix interference in seawater by isotope dilution coupled with flow injection and ICP-MS [J]. **Anal Chim Acta**, 2004, 508: 239-245.
- [58] Dimitrova-Koleva B, Benkhedda K, Ivanova E, *et al.* Determination of trace elements in natural waters by inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry after flow injection preconcentration in a knotted reactor [J]. **Talanta**, 2007, **71** (1): 44-50.
- [59] Centineo G, González E B, Sanz-Medel A. Multielemental speciation analysis of organometallic compounds of mercury, lead and tin in natural water samples by headspace-solid phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry [J]. **J Chromatogr A**, 2004, 1034: 191-197.
- [60] 杨朝勇, 陈发荣, 王小如, 等. 微柱固相萃取-电感耦合等离子体质谱联用技术用于测定高盐样品中痕量的铅 [J]. **厦门大学学报(自然科学版)**, 2001, **40**(5): 1 062-1 066.
- [61] Carapuca H M, Monterroso S C C, Rocha L S, *et al.* Simultaneous determination of copper and lead in seawater using optimised thin-mercury film electrodes in situ plated in thiocyanate media [J]. **Talanta**, 2004, 64: 566-569.
- [62] Prego R, Cobelo-Garcia A. Cadmium, copper and lead contamination of the seawater column on the Prestige shipwreck (NE Atlantic Ocean) [J]. **Anal Chim Acta**, 2004, 524: 23-26.
- [63] Mello L C, Claudino A, Rizzatti I, *et al.* Analysis of trace metals Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} in coastal marine water samples from Florianópolis, Santa Catarina State, Brazil [J]. **J Braz Chem Soc**, 2005, **16**(3): 308-315.
- [64] Cobelo-Garcia A, Prego R. Chemical speciation of dissolved copper, lead and zinc in a ria coastal system: the role of resuspended sediments [J]. **Anal Chim Acta**, 2004, 524: 109-114.
- [65] Scoullou M J, Pavlidou A S. Determination of the lability of lead, cadmium and zinc in a polluted mediterranean brackish-marine interface system [J]. **Water Air Soil Poll**, 2003, 147: 203-227.
- [66] Biscombe A, Nimmo M, Gledhill M, *et al.* An automated monitor to determine trace metal particle/dissolved interactions in natural waters [J]. **Anal Chim Acta**, 2004, 521: 69-76.
- [67] Betelu S, Parat C, Petrucciani N, *et al.* Semicontinuous monitoring of cadmium and lead with a screen-printed sensor modified by a membrane [J]. **Electroanalysis**, 2007, **19**(2-3): 399-402.
- [68] De Macro R, Clarke G, Pejčić B. Ion-selective electrode potentiometry in environmental analysis [J]. **Electroanalysis**, 2007, **19**(19-20): 1 987-2 001.
- [69] Qin W, Zwickl T, Pretsch E. Improved detection limits and unbiased selectivity coefficients obtained by using ion-exchange resins in the inner reference solution of ion-selective polymeric membrane electrodes [J]. **Anal Chem** 2000, 72: 3 236-3 240.
- [70] Sokalski T, Bakker E, Pretsch E, *et al.* Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective membrane electrodes. 2. Influence of composition of sample and internal electrolyte solution [J]. **Anal Chem** 1999, 71: 1 210-1 214.
- [71] Püntener M, Baier E, Pretsch E, *et al.* Improving the lower detection limit of potentiometric sensors by covalently binding the ionophore to a polymer backbone [J]. **Anal Chim Acta**, 2004, 503: 187-194.
- [72] Ceresa A, Bakker E, Pretsch E, *et al.* Potentiometric polymeric membrane electrodes for measurement of environmental samples at trace levels: new requirements for selectivities and measuring protocols, and comparison with ICP-MS [J]. **Anal Chem**, 2001, 73: 343-351.
- [73] Malon A, Vigassy T, Bakker E, *et al.* Potentiometry at trace levels in confined samples: ion-selective electrodes with subfemtomole detection limits [J]. **Am Chem Soc**, 2006, **128**(25): 8 154-8 155.
- [74] Bobacka J, Ivaska A, Lewenstam A. Potentiometric ion sensors [J]. **Chem Rev**, 2008, 108: 329-351.
- [75] Lindner E, Buck R P. Microfabricated potentiometric electrodes and their in vivo applications [J]. **Anal Chem**, 2000, **72**(9): 336A-345A.