

黄河中游内蒙三个地段水体中天然配体与重金属络合容量研究*

嘎日迪 曲筱梅 郭博书 刘颖

(内蒙古师范大学化学系, 呼和浩特 010022)

提要 于1990年10月—1992年7月在室内条件下测定黄河中游乌拉特前旗、包头黄河大桥及清水河地段水体中天然配体与铜、铅、锌、镉反应的络合容量(C·C), 计算总条件稳定常数(K)和络合容量指数(I)。实验证明: 乌拉特前旗水体中络合容量最大, 包头和清水河相近。络合容量顺序为: $Cu > Zn > Cd > Pb$, 和可溶性有机碳及碳酸盐分析结果一致。总条件稳定常数为: K_{PbL} 最大, $K_{CuL}, K_{ZnL}, K_{CdL}$ 相近。和长江水做了比较。络合容量指数在 lgK 相近情况下, 随络合容量增大而增大。

关键词 络合容量 黄河 重金属 ASV 法

乌拉特前旗—包头—清水河段位于黄河中游拱形地带东部, 黄河至此已流经兰州、银川、乌海等工业城市和矿区, 又经河套平原, 即将流入黄土高原, 水环境情况与上游或穿过黄土高原的下游不同。黄河在不同季节悬沙含量和水量变化很大, 总配体浓度也有差别。有关此段黄河水体中重金属络合容量测定尚未见报道。本工作旨在用阳极溶出伏安法(ASV法)研究该三地段黄河水中天然有机配体及碳酸根对Cu, Pb, Zn, Cd的络合容量, 推测黄河水重金属污染状况及对以上4种金属离子的总掩蔽能力。

1 样品的采集与测定

1.1 样品采集 于河心水下1m处采集水样(采集站位见图1, 时间见表1), $-18^{\circ}C$ 冰冻保存。为便于比较, 1990年6月采集了长江水样。

1.2 实验仪器与试剂

仪器: JP-2 示波极谱仪。工作电极为反向极谱分析用大面积银基电极, 参比电极为甘汞电极。

试剂: 硝酸镉和硝酸铅为光谱纯。铜和锌的标准溶液分别以99.999%的金属溶于优级纯硝酸配制, 储备液为1000 mg/L。实验用

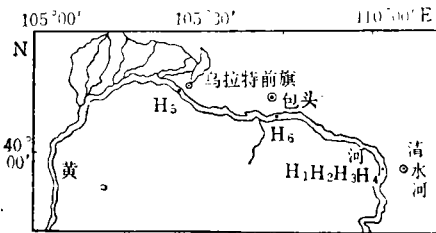


图1 黄河采样站位

Fig. 1 Sampling station in Huanghe River

* 内蒙古自然科学基金资助项目, 9020号。嘎日迪, 男, 出生于1937年7月, 副教授。

收稿日期: 1993年4月28日, 接受日期: 1994年2月28日。

水为用高纯氮除氧的二次水。其它试剂为分析纯。

表 1 黄河和长江采水记录

Tab. 1 The sampling record in Huanghe and changjiang Rivers

样号	站 位		地 点	时 期	时 间
	N	E			
H ₁	40°05'	110°29'	清 水 河	桃花汛期	1990.2.24
H ₂	40°05'	110°29'	清 水 河	枯 水 期	1990.5.16
H ₄	40°05'	110°29'	清 水 河	丰 水 期	1990.8.15
H ₃	40°05'	110°29'	清 水 河	贫水前期	1989.10.20
H ₅	40°36'	108°30'	乌拉特前旗	贫水前期	1990.11.4
H ₆	40°30'	110°00'	包头黄河大桥	贫水前期	1990.11.3
C ₁	32°10'	118°40'	南京长江大桥	丰 水 期	1990.6.6

1.3 样品的测定

1.3.1 络合容量 (C·C) 的测定 室温下,水样解冻后放置 24 h 取上清液,微量进样器滴加金属离子溶液,电磁搅拌。物理涂汞电极按包万友等(1986)的方法进行活化处理。实验的富集时间 3 min, 静止时间 30 s, 扫描时间 7 s, 洗脱时间 10 min。用 ASV 法测出各水样所能络合金属的最大限度,此即络合容量。被测离子的电位选择列于表 2。

表 2 ASV 法测定的电位 (V) 选择

Tab. 2 Potentials(V) for ASV determination

被测离子	Cu	Pb	Zn	Cd
富集电位	-0.70	-1.20	-1.40	-1.20
溶出电位	-0.50	-0.80	-1.20	-0.80
峰 位	0.12	0.50	1.05	0.63

工作曲线条件选择和条件稳定常数计算方法见郭博书等(1989)。

1.3.2 络合容量指数 (I) 的测算 该指数表示在滴定等当点时,金属络合物占总配体浓度的份数(西村雅杏,1979)。公式为:

$$I = \frac{2K[L], + 1 - \sqrt{4K[L], + 1}}{2K[L],}$$

式中 K 为总条件稳定常数, [L], 即络合容量 (C·C)。

1.3.3 可溶性有机碳 (DOC) 的测定 用三氧化铬偏钒酸铵氧化法测定所有水样的 DOC。

2 结果与讨论

各水样的 Cu, Pb, Zn, Cd 的络合容量 (C·C), 络合容量指数 (I) 及条件稳定常数 (K) 见表 3。

2.1 C·C 与水期和站位的关系 清水河四个时期 C·C 数值以 1990 年 8 月丰水期为最高,由表 3 可见, Cu 为 560 n mol/L, Pb 为 29 n mol/L, Zn 为 250 n mol/L, Cd 为

95 n mol/L。此时正值夏季,较高的气温有利于光合作用,浮游生物的繁殖及分泌物增多,使 DOC 含量增大。对碳酸盐碳,经盐效应校正后的平衡常数 K'_1, K'_2 (斯塔姆等,1987) 随温度升高而增大,使 $[CO_3^{2-}]$ 和 $[HCO_3^-]$ 增大。综合两者, H_3 水样 C · C 值最大。

表 3 Cu, Pb, Zn, Cd 的 C · C, I 和 lgK 值*

Tab. 3 Values of C · C, I and K of Cu, Pb, Zn, Cd

样号		H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	C ₁
pH		7.95	8.33	8.36	8.18	8.32	7.94	6.08
碳酸氢根 (mol/L × 10 ⁻⁴)		1.43	6.57	18.80	6.57	14.10	6.50	95.00
碳酸根 (mol/L × 10 ⁻⁶)		3.88	6.70	19.20	5.36	14.20	2.68	0.01
碳酸盐碳 (mg/L)		10	8	23	8	17	8	3
有机碳 (mg/L)		9	8	10	9	9	8	4
Cu	C · C(n mol/L)	250	210	560	290	400	200	130
	lgK	7.90	8.00	7.80	8.00	7.80	7.80	7.70
	I(%)	79.92	80.43	84.53	83.07	81.97	75.55	66.63
Pb	C · C(n mol/L)	16	17	29	19	60	32	25
	lgK	8.80	9.10	8.40	9.40	8.60	8.10	8.80
	I(%)	73.11	80.60	69.16	86.51	81.53	61.04	77.73
Zn	C · C(n mol/L)	48	66	250	70	150	120	52
	lgK	7.70	7.60	8.30	7.50	7.70	8.00	7.90
	I(%)	53.01	54.48	86.32	51.58	69.59	75.00	85.33
Cd	C · C(n mol/L)	46	47	95	50	70	48	88
	lgK	8.80	8.90	8.10	8.70	7.80	7.80	8.50
	I(%)	83.08	84.91	74.98	81.92	62.40	56.77	82.19

从表 3 可看出,乌拉特前旗段水体 C · C 值 (例如 Cu, 400 n mol/L) 大于包头大桥段水体 (Cu, 200 n mol/L), 这与黄河流经包头有关,可推测,包头的排污过程消耗了近一半的可溶解态配体。

2.2 C · C 值的顺序 表 3 列出黄河水对 Cu 的 C · C 值一般为 200—560 n mol/L, Pb 为 16—32 n mol/L, Zn 为 48—250 n mol/L, Cd 为 46—95 n mol/L。同一水样的 C · C 值以 Cu 最大, Pb 最小。而 K 值恰恰相反: lg K_{PbL} 和 lg K_{CdL} 最大, 在 8—9 之间; lg K_{CuL} 和 lg K_{ZnL} 较小, 在 7—8 之间。与孙铭一等(1987)的结果一致。这似乎表明, Cu 与水体中大部分天然配体均能络合,但稳定性稍差。Pb 仅与河水中一部分配体形成很稳定的络合物,因而 Pb 的 C · C 值较低而 K 值较大。

I 与 C · C 和 K 值密切相关,对 I 的研究可认识重金属与配体的络合份数,也可判断 C · C 及 K 测量的准确性。只有 C · C 和 K 较大时, C · C 的测量才比较准确。C · C 值相同 K 值越大, I 值越大; K 值相同, I 值又随 C · C 值增大而增大。表 3 中六个黄河水样 Cu 的 C · C 平均值为 318 n mol/L, lg K 平均值为 7.88, I 平均值为 80.91%。因为 C · C 值和 K 值均较大, I 值也较大, C · C 值测定比较准确(张正斌等,1989), 所以重金属 C · C 测定时一般以 Cu 做为参考金属。Pb 虽然 C · C 平均值较小 (29 n mol/L), 但因 lg K 平均值为 8.9, 也有一定 I 值(75.32%)。天然水中某金属 I 值一旦大于 97%, K 值

在 10^8 左右, $C \cdot C$ 值必定在 10^{-5} — 10^{-4} mol/L, 此时可推测这类天然水很可能发生不同程度的有机物污染。

本实验的 $C \cdot C$, K 及 I 值大小和顺序与郭博书等(1992)对南海北部三个剖面测定结果是一致的, 均使用 ASV 法。与 Buckley 等(1986)用 MnO_2 交换法和示差脉冲阴极溶出伏安法结果有些不同, 这是检测方法不同产生的差异

2.3 碳酸盐碳对 $C \cdot C$ 的贡献 HCO_3^- 以及 CO_3^{2-} 对重金属有重要的络合作用, 可形成稳定的无机络合物。

表 3 列出了 $10^\circ C$ 时黄河和长江水样的 $[HCO_3^-]$ 和 $[CO_3^{2-}]$ 值。黄河 6 个水样碳酸盐碳平均值为 12.33 mg/L, 清水河丰水期 H_3 水样碳酸盐碳最高, 为 23 mg/L, 乌拉特前旗水样 H_5 次之, 为 17 mg/L, 与 $C \cdot C$ 测定值一致。而有机碳平均值仅为 8.8 mg/L, 回收率均在 96% 以上。碳酸根重金属络合物具有一定的稳定性, 对黄河这样的高碳酸盐高 pH 的体系, 碳酸盐碳对络合容量的贡献是较大的。如 Cu、Pb 等可以 $CuCO_3$, $PbCO_3$, $Cu(CO_3)_2^{2-}$ 和 $Pb(CO_3)_2^{2-}$ 形式存在。经校正后 Pb 的碳酸根络合物稳定常数可在 10^5 — 10^9 之间, Cd 的碳酸根络合物稳定常数在 10^2 — 10^6 之间, 大部分重金属的碳酸根络合物都是低毒的(张正斌, 1989)。

长江水的碳酸盐碳(3mg/L)和 DOC (4mg/L) 均低于黄河水, 4 种离子的 $C \cdot C$ 值也小于黄河。长江水 pH 较低, 为 6.08。由于 H^+ 与配位体的竞争, 促使金属离子从络合物中解离这是长江水 $C \cdot C$ 值较低的另一个原因。

3 结语

黄河水具有可测的配体量, 可推断三个地段在取样时期未发生重金属污染。黄河水中 4 种重金属的 $\lg K$ 值大于 7, 生成的络合物是较稳定的低毒态。在本实验的操作参数下, 主要检出对 $C \cdot C$ 做出贡献的两种化学形态: 稳定的碳酸盐络合物和稳定的有机配体络合物。对四种重金属的总掩蔽能力, 黄河水大于长江水。

ASV 法测定的是游离态金属离子和不稳定络合物, 计算的 I 值是稳定的重金属络合物的份数。由于稳定态重金属络合物可以大大降低重金属的生物毒性, $C \cdot C$ 值和 I 值有一定的实用价值, 使用 ASV 法做为检测手段是比较合理的。

参 考 文 献

- 包万友、顾宏堪、刘明星, 1986, 物理涂汞电极稳定性研究, 海洋与湖沼, 17(5): 449—452。
孙铭一、张昊、张正斌, 1987, 黄河口水域微量重金属表面络合容量研究, 海洋学报, 9(5): 581—588。
刘颖、嘎日迪、郭博书, 1992, 南京长江大桥西侧水样重金属表面络合容量的测定, 内蒙古师范大学学报, 3: 58—63。
张正斌、刘莲生, 1989, 海洋物理化学, 科学出版社(北京), 388—490。
郭博书、张曼平、刘莲生等, 1989, 中国南海海水重金属络合容量的垂直分布, 海洋化学论文集, 海洋出版社(北京), 60—70。
郭博书、陈树珍、鲁梦余, 1992, 南海几个剖面络合容量指数研究, 内蒙古师范大学学报, 3: 49—52。
西村雅吉, 1979, 天然水中的金属络合容量, 化学の领域, 33(7): 1—6。
斯塔姆, W、摩尔根, J. J, 1987, 水化学, 汤鸿霄等译, 科学出版社(北京), 130—140。
Buckley, P. J. M, Van den Berg, C. M. G, 1986, Copper complexation profiles in Atlantic Ocean—a comparative study of electrochemistry and ion exchange technique, Mar Chem, 19: 281—296。

STUDY ON THE APPARENT COMPLEXATION CAPACITY OF HEAVY METAL WITH NATURAL LIGANDS IN THE MIDDLE REACHES OF THE HUANGHE RIVER OF NEI MENGKU

Ga Ridi, Qu xiaomei, Guo Boshu, Liu Ying

(*Chemical Department, Inner Mongolia Normal University, Huhehaote, 010022*)

ABSTRACT

Anode stripping voltametry used in determining the conditional stability constants and complexation capacity indexes of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in the middle reaches of the Huanghe River in Nei Mengku showed high complexation capacity values at Wulate similar to those at Baotou Bridge and Qingshui river, that the complexation capacity sequence ($Cu > Zn > Cd > Pb$) concurs with results of analysis on DOC and carbonate; that the stability constants (K_{PbL} , maximum, K_{CuL} , K_{ZnL} , K_{PbL}) are similar; and that when lgK are similar, the greater the complexation capacity, the greater the complexation capacity index.

Key words Complexation capacity Huanghe River Heavy metal
ASV method