

天然水中痕量金属的化学形态及测定

曾 北 巍

(湖南省株洲冶炼厂)

一、水环境中微量元素的化学形态

元素在环境中的分布、迁移、转化等规律,是环境科学研究的重要课题之一。随着环境科学的发展,环境分析不仅要测定各种元素的“总”丰度,还要进一步测量其赋存的价态、形态和结构。以环境质量评价为例,掌握了各种元素的“总”丰度,而不了解其赋存形态,则这种评价缺乏充分的精确性和真实性。不少元素的毒性,与其说同某元素的“总”丰度有关,还不如说取决于该元素的赋存化学形态。如三价砷与五价砷、无机汞与甲基汞其毒性相差很大。

重金属元素对鱼类的毒性依以下顺序下降^[1]: $\text{Hg} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co}$ 。但是,金属的化学形态不同,对鱼的毒性会相差很大^[1,3]。如游离状态的铜离子(Cu^{2+})对鱼贝等水生生物的毒性,大于那些同有机配位体(L)相结合的螯合物中的铜(CuLn),铜的螯合物越稳定,其毒性越低。海洋调查发现^[2],深海水中的游离铜离子与铜螯合物之比($[\text{Cu}^{2+}]/[\text{CuLn}]$)高于表层海水。这可以说明为什么向上涌出的海水不适于生物的生长,尽管这种上涌的海水中有较丰富的营养物。若在上涌的海水中加入某种络合能力很强的螯合剂(如EDTA),能大大改善水生生物的生长状况。

为了正确评价微量元素进入水环境所造成的影响,必须认识和了解这些外来金属进入环境的速度、广度和深度,以何种形态进入环境,在环境中其形态怎样转化,它同天然水中背景金属与络合物怎样进行平衡。

在水处理工艺上,也希望了解溶存金属以何种化学形态存在,这对于水处理厂中有效地净化水是很重要的。水处理操作的效率常常取决于水中金属是以何种化学形态(离子型、络合物、胶体、粒子等)存在。

天然水的特征是它的可变性和配位化学。雨水的特征是各种离子的浓度很低,离子强度很小。江河水由于汇集了从矿物、岩石、土壤中淋漓出来的水,含有溶解的矿物质,但其离子强度小。地下水由于溶解有盐类,各种离子的浓度和离子强度均较高。湖水的化学成分强烈地依赖于该地区的地质地理状况。封闭型湖泊的化学特征是高盐分和碱质。海水的特征是它的主要离子的成分恒定,并有很高的离子强度,它是很复杂的电解质溶液。有关天然水的化学模型按配位化学的观点已提出一些模式。天然水中痕量金属的化学形态按其物理化学特征可分为:

1. 游离状金属离子,实际上是水合的金属离子。
2. 无机络合物,如氯络合物、碳酸络合物、氢氧络合物、氢氧-氯络合物等。
3. 同可溶性的有机质(如氨基酸、柠檬酸、胡敏酸、富里酸、黄腐酸等)生成稳定性相差悬殊的各种有机螯合物。

4. 金属处于某些特殊结构的有机络合物中,如卟啉和腐殖质中含有痕量铜和铁,这类化合物大多是天然的特殊螯合物。

5. 金属为胶状物所吸收,或者存在于胶状物之中。

6. 微细的矿物颗粒上或有机碎片上吸附的金属,或者是处于或结合在这些颗粒之中,包括常见的铁锰等氢氧化物对痕量元素的共沉淀。

表 1 列出了天然水中重金属元素可能存在的化学形态。

表 1 天然水中重金属可能存在的形态

化 学 形 态	例 示
颗粒状物	不为 0.45 微米薄膜滤过者
简单的水合离子	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$
简单的金属-无机络合物	CdCl_4^{2-} , PbSO_4 , ZnCO_3
简单的金属-有机络合物	Cu-甘氨酸, Zn-柠檬酸
稳定的金属-无机络合物	CuS , PbSiO_3 , Cu-黄铁矿
稳定的金属-有机络合物	Cu-腐殖酸盐, Hg-半胱氨酸络合物, Ni-卟啉
无机胶状粒子上吸附或存在的金属	$\text{Pb}^{2+}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Cd}^{2+}\text{-MnO}_2$, $\text{Zn}^{2+}\text{-粘土}$
有机胶状粒子上吸附或存在的金属	$\text{Cu}^{2+}\text{-腐殖质}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-有机碎片}$

二、痕量元素化学形态的测定

近十年来,水化学的重点已转为全面定量的描述水的物理化学特征和组成,要求更准确,精密地对水体作化学分析。以实验室为基地的常规分析已不能适应环境监测的要求,而希望就地自动连续分析,以得到水质的化学变化的信息,便于连续控制水质,使毒物浓度或潜在性毒物的量保持在规定限度以内。为对水质作出准确的科学评价,还必须了解水体中元素的赋存形态。

大多数高灵敏分析方法都不能测定痕量元素的化学形态,只能测定其总浓度。此外,在这些方法的前处理中,要控制一定的分析条件必然会改变水环境的原始条件,引起水溶液中元素各化学形态之间的转化和再平衡。因此,要选择快速分离和适当的分析方法,使化学形态之间的变化和再分配减小到最低限度或不发生,测定结果应尽可能真实地反映出痕量元素在水环境中的形态。

1. 分离

利用渗析、超滤、离心、电泳和离子交换等分离技术,可将天然水中离子状的和胶状物质相结合的金属分离。大多数的一价和二价金属是以简单的阳离子型态存在,三价和四价的金属离子(如 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 等)几乎都为胶体颗粒所吸附^[4]。

用渗析法分离酸性湖水(pH4—5)中胶状的和可溶性的铁时,发现表层湖水中大部分铁是三价态,并吸附在有机胶状颗粒上。随着湖水深度增加,亚铁离子浓度逐渐增大。

海水中锌和锰用渗析和超滤法研究时^[5],发现有很大一部分锌锰是以高分子络合物的形态存在。氢氧化铁能有效地聚集锌,并能使胶状的和颗粒状的锰很快共沉淀,但难使离子状锰定量共沉淀。用渗析和溶剂萃取相结合来考察海水中的锌时^[6],发现溶解状的锌中有 70% 是可渗析的,不可渗析的锌是同有机物相结合着。

过滤后的海水,用氯仿萃取三次,占总铜量的10—60%萃入有机相^[7]。此种可萃取的铜量与水样的深度无明显相关性。同有机配位体结合的中性铜络合物是可萃的,荷电的络合物不萃取,吸附在有机胶状物上的铜只是部分或完全不萃取。无机胶状粒子上吸附的铜可能包括在被萃取组分中,因为无机胶状物倾向于聚集在两相界面之间。

根据离子交换树脂的特性,可将水中金属分为络合阴离子状、阳离子状和中性的。用螯合交换树脂(如Chelex-100)研究海水中Cu、Pb、Cd、Zn的化学形态^[8],发现这些金属只部分地被树脂交换。因为重金属在海水中往往是同有机的或无机的胶状粒子相结合,而这类胶状粒子的颗粒太大,难以进入树脂的孔隙中。即使是在海水中加入标记的金属离子,也只是接近定量的为螯合树脂所交换吸附。而且加入的金属离子同天然水中天然配位体之间的络合平衡进行缓慢,可能要经过数小时甚至几天才达到平衡。还应指出,标记离子的回收率同天然水中自然存在的金属回收率之间并无一定的相关性,因之,前者的回收率不能作为后者的佐证。

2. 直接的电化学测量

一些电化学分析法已直接用于天然水研究,试图鉴别和测定天然水中金属的化学形态。如铜离子选择电极可测定海水中游离状铜离子^[9],检出限度达0.6微克/升。但响应太慢,需要数十分钟才能达到平衡电位。

极谱半波电位($E_{1/2}$)的移动已成功地用于测定金属-配位体的稳定常数,应用此法可推广研究天然水中痕量金属的形态。但天然水是相当复杂的体系,重金属之浓度极低,包含有种类繁多的络合剂或配位体。用阳极溶出伏安法(ASV)直接研究天然水的络合物,虽可得到某些定量信息,但水中天然配位体的特征和浓度并非确知的,故对这些信息的解释远非完善。

3. 适当化学处理后的测定

利用选择性的化学反应有可能判别和测定天然水中痕量金属的化学形态。如海水样用高氯酸氧化前后用双硫脲萃取测定铜,二者浓度之差相当于有机物结合的铜^[10]。同样,2,9-二甲基-1,10-二氮杂菲、二乙基二硫代氨基甲酸法测定铜,也得到类似结果^[11]。测定发现,天然水中总铜量的5—30%是以稳定的有机络合物形态存在。类似原理还可用以测定锌、镉、铅、镍的化学形态。前处理可用过硫酸钾或过氧化氢,也可用紫外线照射破坏有机物。

阳极溶出伏安法有很高灵敏度,其检出极限或灵敏度可同无火焰原子吸收法相比,并能直接用于水样的分析,操作快速简便。ASV是现在直接和准确地测定水环境中ppb级重金属的化学形态的最有效方法。

我们曾用玻碳或渗蜡石墨电极作为工作电极,用示波阳极溶出伏安法考察过河水、井水和渔业用水中痕量铜、铅、镉、锌的化学形态。其要点是:(1)天然水样用滤膜过滤,滤膜上的沉淀用酸溶解后,测定颗粒状的金属化合物;(2)在自然pH下(加少量高氯酸钠作支持电解质)用ASV测定离子状和不安定状的金属;(3)在醋酸钠缓冲液(pH4.8)中测定,ASV峰高的增量相当于不安定粒子状的金属;(4)在pH2.5以下作ASV测量,ASV峰高的再次增量当作较安定的络合状金属;(5)水样用硝酸酸化至pH1,加入过硫酸钾热沸,以测定金属的含量。

如把紫外照射、螯合交换树脂(Chelex-100)分离和ASV测定三者相结合^[12],则天然水中痕量重金属的化学形态可进一步细分如下:

(1)颗粒状金属:将天然水通过孔隙度为0.45微米的滤膜,滤过者称溶解状金属。保留

在滤膜上的,用酸分解,再用 ASV 测定,称为颗粒状金属。

(2) 溶解状金属: 根据其特征又可分为两种(不安定状的和稳定结合状的金属)四类。

不安定状的金属有 I 和 II 类。

I 类: 过滤后的水样,通过螯合树脂(Na^+ 型用于海水, NH_4^+ 型用于淡水)交换柱(10×0.8 厘米),为树脂吸附的金属洗脱之后,在 $0.016M$ 醋酸钠缓冲液 ($\text{pH}4.8$) 中用 ASV 法测定 (Cu 、 Pb 、 Cd 、 Zn)。I 类金属包括游离金属离子 (M')、不安定的有机和无机络合物 (ML_1 和 MA_1)。

II 类: 水样加入过氧化氢,用紫外线照射 6 小时,使某些有机物分解。通过螯合树脂柱的溶液在醋酸钠缓冲液中用 ASV 测定,相当于不安定的有机络合物(包括吸附在有机物上的不安定状金属) (ML_2) 和不安定的无机络合物(包括吸附在无机胶状物上的不安定金属) (MA_2)。另取一分水样,不用紫外线照射,用同样操作法测定,其值相当于 (MA_2)。

稳定结合状的金属有 III 和 IV 类。其测定操作法如上述,所不同者是用硝酸酸化至 $0.16M$ 酸度,煮沸 5 分钟,以破坏和分解各种有机和无机络合物(包括胶状物上吸附的金属),然后用 ASV 测定。测得的金属量称为“总”金属量。分别减去相应的 I 和 II 类金属,就可得到 III 类的稳定无机和有机络合物 (MA_3 和 ML_3),以及 IV 类的稳定无机和有机络合物(III 类加上在无机和有机物上稳定吸附的金属量) (MA_4 和 ML_4)。

上述的分析方法是基于水中金属的各种形态之间的化学差别而显示出其行为不同来划分化学形态,是不严格的,但它能粗略地说明一些问题,对于水环境的研究是有益的。

I 类形态的金属显示出金属离子的典型化学和电化学特征,在海水的天然 pH 下, I 类金属主要是由简单的无机络合物所组成,如氯络合物、硫酸络合物、碳酸络合物和氢氧基络合物。淡水中可能主要是柠檬酸和氨基酸络合物。

II 和 IV 类是天然水中痕量重金属的化学形态中最重要的一类,就分配率来说所占比例较大。当金属络合物的稳定度稍大于金属-螯合树脂时就属于这一类,主要的是那些吸附在粘土、硅酸盐颗粒和有机碎片等胶状粒子之上。淡水中这类化学形态的金属浓度波动很大。当水域受有机物污染时,可能含有较高浓度的强螯合能力的有机配位体(如胡敏酸、富里酸等),使这类和 III 类化学形态的金属所占比例增大。据调查,海水中 Cu 、 Pb 、 Cd 、 Zn 大部分是以 ML_2 状态存在^[32],其所占比例为 $\text{Cu}42\%$ 、 $\text{Pb}66\%$ 、 $\text{Cd}75\%$ 。海水中吸附在无机胶状颗粒物质上的重金属 (MA_4) 所占比例也较大, $\text{Cu}25\%$ 、 $\text{Pb}24\%$ 、 $\text{Cd}7\%$ 。

III 类形态的金属大多是同胡敏酸、富里酸配位络合,海水中仅只有 Cu 以这类形态 (ML_2) 存在,并具有较大的比例 (25%), Pb 和 Cd 几乎不生成这类化合物。

4. 痕量金属价态的测定

铬有三价和六价两种常见的价态,铬(VI)的毒性高于铬(III)。铬(III)可被氢氧化铁定量共沉淀,铬(VI)不被共沉淀,以此分离二者。锆(IV)、钛(IV)、铝(III)、镧(III)等也可作为载体选择性地共沉淀铬(III)。天然水和海水中的铬(VI)可在 $\text{pH}2-4$ 用 APDC-CHCl_3 萃取^[33],铬(III)不萃取。污泥或沉淀物中的铬(VI)可在 EDTA-Ca 存在下用 DDTC/MIBK 选择性地萃取^[34]。此外,高分子仲胺能选择性地萃取铬(VI),存留于水中的铬(III)可加偏磷酸盐络合成阴离子后,再用叔胺萃取。

水环境中的砷有三价和五价两种状态,此外,砷还可能被甲基化。在不同的 pH 条件下,用硼氢化钠 (NaBH_4) 选择性地分别还原各种形态的砷化合物生成相应的砷化氢及其有机衍生

物,在液氮温度下将各种砷化氢的衍生物冷凝捕集,然后根据其沸点不同,再分级分馏,用气相色谱分离,最后用原子吸收或电子捕获器、火焰离子化器鉴定,见表 2^[15]。天然水中砷主要以五价态而存在(80—90% 以上),还有少部分是三价砷,甲基砷酸和二甲基砷酸,其分配比依环境条件而异。

表 2 各种砷化物的还原

砷 的 形 态	pKa	pH 为 1 时的 α_0	NaBH ₄ 还原时 合适的 pH	还原产物及其沸点
亚砷酸 HAsO ₂	9.23	1.00	4	AsH ₃ -55
砷酸 H ₃ AsO ₄	2.25(pK ₁)	0.948	1—2	AsH ₃ -55
甲基砷酸 CH ₃ AsO(OH) ₂	2.6	0.975	1—2	CH ₃ AsH ₂ 2
二甲砷酸 (CH ₃) ₂ AsO(OH)	6.19	1.00	1—2	(CH ₃) ₂ AsH 35.6
三甲砷 (CH ₃) ₃ As 及 (CH ₃) ₃ AsO			1—4	(CH ₃) ₃ As 70
苯砷酸 C ₆ H ₅ AsO(OH) ₂	3.59	1.00	1—2	C ₆ H ₅ AsH ₂ 148

水环境的汞有无机与有机两种主要形态。水中有机汞(主要是甲基汞)的测定,是在 1M 盐酸中用苯萃取,然后用半胱氨酸醋酸钠液反萃取。反萃取液用盐酸酸化后,再用苯萃取。也可将水样流经巯基棉柱富集甲基汞,再用盐酸洗脱,用苯萃取。最后用气相色谱测定,电子捕获器鉴定下限 10⁻¹¹ 克。同样冷原子吸收法可分别测定无机和有机汞。大于 0.5N 硫酸液中亚锡只还原无机汞,不还原有机汞;0.2M 氢氧化钠液中(有微量铜或镉作催化剂),亚锡可同时还原无机和有机汞为汞蒸气,作冷原子吸收,两者之差即为有机汞。

参 考 资 料

- [1] Bryan, G. W., *Proc. Roy. Soc.*, (B) 177, 389 (1971).
- [2] Steeman, E. et al., *Marine Biology*, 6, 93 (1970).
- [3] Shaw, T. L. et al., *Water Research*, 8, 377 (1974).
- [4] Benes, P., et al., *Water Research*, 9, 741 (1975), 8, 947 (1974).
- [5] Rona, E. et al., *Limnol Oceanog.*, 7, 201 (1962).
- [6] Slowey, J. F. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 121 (1971).
- [7] Slowey, J. F., et al., *Nature*, 214, 377 (1967).
- [8] Florence, T. M., Batley, G. E., *Talanta*, 22, 201 (1975), 23, 179 (1976), 24, 151 (1977).
- [9] Javinski, R. et al., *Anal. Chem.*, 46, 364 (1974).
- [10] Coreoran, E. F., *Bull. Marine Sci. Gulf. Caribb*, 14, 594 (1964).
- [11] Foster, P., *Deep Sea Research*, 18, 231 (1971).
- [12] Batley, G. E., Florence, T. M. *Anal. Lett.*, 9, 379 (1976).
- [13] 日色和夫, 分析化学(日), 25, 379(1976).
- [14] 兴野雅雄, 分析化学(日), 26, 531(1977).
- [15] Braman, R. S., Johnson, D. L., *Anal. Chem.*, 49, 621 (1977).