

某些无机成分在环境水体中的存在形式

周天泽

(中国科学院环境化学研究所)

近年来迅速发展的环境科学日益增加了鉴别、测定和研究痕量无机成分的必要性,特别要研究有毒金属元素在天然水及各种环境水体中的存在形式。例如,铜对水生生物的毒性主要与 Cu^{2+} 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 离子活度有关,而不依赖于可溶铜或总铜浓度^[1]。水体中铝盐的毒性新近有详细评述^[2],陈化过的铝盐比新制备的毒性小,而铝酸离子对某些鱼类具有剧烈毒害。环境中某种成分的异常分布会造成病变,例如某些地方病的起因就是这样。甲状腺亢进是由于缺碘;在大骨节病区,水源中硫、镁、硒等元素含量偏低;克山病区树木年轮的一些化学成分如硒、钼、锌和铬等的年际变化与病的流行成某种负相关。如果不了解有关成分的存在形式,无机物对生物的毒性实验,很难得到可靠结果^[3]。

在“三废”治理中,离子状态的研究很重要。无氰电镀就是用其他络合剂代替有毒的氰化物,从而改变有关离子的化学形式^[4]。各种电镀、化工、冶金和机械制造等行业的废水中,都含有与工艺过程相应的形态的离子。当采用共沉淀、离子交换或溶剂萃取等各种手段处理时,离子状态是必须考虑到的。离子状态问题对环境污染物的监测与分析,影响更为直接,因为络合能力、萃取性能和氧化还原等化学行为无不与离子存在形式有关。样品的保存、标准溶液的制备、前处理方式以及测量手段的选用都必须注意待测成分的形态,才可以控制监测和分析过程中引进的污

染,从而减少误差^[5]。

因此,探讨无机成分在环境水体中的存在形式,对污染研究、环境治理和分析监测都是有意义的。近年来国外已有一些专题讨论^[6,7],但总的说资料仍较分散,国内的系统研究似不多见。本文尝试对某些无机成分在环境水体中存在的一般形式,影响的因素及有关方法和反应性能作一简介。

水体中无机成分存在的一般形式

水溶液的性质是由溶质和水共同体现的。特别在环境水体中稀溶液体系很多,这时水占着数量上的优势,溶质被水分子包围,而水分子及由它解离出的氢和氢氧离子有强的化学成键能力,因此各种无机成分总以各种方式与水作用。离子状态问题的实质就是研究这种反应情况,主要有如下几种:

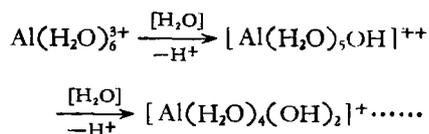
水合物:这是水体中无机成分存在的最基本的形式。未电离的如惰性气体或其他物质如 N_2 、 O_2 、 CO 、 Cl_2 、 Hg 、 Br_2 、 H_2F_2 等成水合分子;电离的成分则成水合离子。有两种情况。一种是水分子被中心离子(或分子)吸引成一个单元,成某种定向结合,不能自由转动,一般的热运动不能使之拆散,形成水化层^[8]。水化层次分成第一层、第二层等。第一层水分子少些,和中心离子结合得很紧密;第二层则是通过第一层和中心离子吸引。它们之间的力主要是范德瓦尔斯(Van de Waals)力。一价离子的水化情况很典型,也是它们在

水溶液中存在的主要形式。它们的第一水化层分别有 4—8 个水分子，第二层、第三层最多为 8 个和 4 个，也有只有第一水化层的如 $\text{H}_3^+\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3$ ， $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_3$ 。水化层的界限并不明确，例如究竟每个 Na^+ 和几个水分子结合，报导的数据相差很远，少至 2 个多至 70 个^[9]，这与所用的测量方法有关，也说明水化作用很复杂。

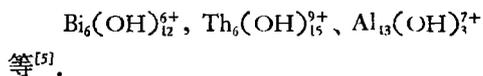
另一种情况是水分子作为配位体与中心离子作用，形成络合物。例如 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ， $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 就是这样。它们之间形成化学键，结合得很牢固，当盐的固体析出时，这些水分子就成为结晶水存在于晶格中。

水解：指和水的解离成分氢离子或氢氧离子的作用^[7]。离子在溶液中的水解产物是它的主要存在形式之一。阴离子和阳离子都可水解，例如 S^{2-} 在水溶液中多成 HS^- ， Cd^{2+} 可成 $\text{Cd}(\text{OH})^+$ 等，对阳离子尤为普遍。这是因为阳离子易与氧结合，而 OH^- 广泛存在于溶液中，实际上为一配位体。水解产物的清晰检出和定量研究，结果还很少，主要困难是水解时常生成多核物以及沉淀等。

水合酸 (aqua-acidity) 概念广泛用于解释水解现象，就是认为水解的本质是质子从水合离子中逐步移去，例如 $\text{Al}(\text{III})$ 的水解可设想如下：



聚合：在高浓度或高电荷离子溶液中，如海水，各种工业废水，矿山排出水中，多核物是常见的。形成多核物的过程叫做聚合。通常聚合物是 3—4 个中心原子通过氧桥连接如 $[(\text{H}_2\text{O})_5-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4-\text{O}-\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3]^{5+}$ ；但聚合程度亦可更高，如



铝、钨和钼等形成聚多酸（同多酸、杂多

酸）等。如 $[\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}]^{3-}$ 、 $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{7-}$ 、 $[\text{H}_3\text{V}_5\text{O}_{16}]^{4-}$ 、 $[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]^{3+}$ ；随介质酸度的变化，钼可缩合成更大的单元^[10]。

通常聚合是随 pH 的变化而变化的。一般说来溶液 pH 越高，聚合愈烈。但 $\text{Zr}(\text{IV})$ 、 $\text{Hf}(\text{IV})$ 在浓度足够高时，高酸度下亦可聚合，如存在 $\text{Zr}_3(\text{OH})_3^{3+}$ ；而 $\text{Ta}(\text{V})$ 即使在低浓度以及浓酸介质中，仍呈多核聚合物如 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ^[11]。

络合：在环境中以及许多化学工艺过程中，络合物普遍存在，如电镀液及废水中多含氨基羧酸及 CN^- 等络合剂，此时阳离子也多呈络合离子形式存在。在天然水及其他污灌水体中，腐植酸络合物较普遍。浓碱溶液中， OH^- 是很好的配位体，许多元素均能与之成络，如 $\text{Zn}(\text{OH})_2^-$ ， $\text{Sn}(\text{OH})_6^-$ 等。海水中 CuCl_2^- 及其他氯络合物是常见的。

胶体：是指可通过孔径为 0.45 微米滤器的比分子大的聚集体^[6]。包括水解和聚合形成的胶粒如周期表右下方的一些高电荷、小半径的离子 ($\text{Nb}(\text{V})$ 、 $\text{Ta}(\text{V})$) 甚至在成络的同时，在各种 pH 值时都有一部分形成胶粒；也包括被吸附的离子，例如曾用渗析、离子交换以及电泳法研究过河水湖水中的大多数元素，许多离子如 $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Th}(\text{IV})$ 都被吸附在泥沙的胶体上^[12]。

影响无机成分在溶液中存在形式的因素

影响离子存在的形式的主要因素是它们在周期表中的位置及电子构型^[13]。外界条件如溶液的 pH、温度、络合剂和吸附体的存在，溶液的制备方法及预处理等都有关系。

离子半径及电荷：例如钠和硫都位于周期表第三周期， S^{6+} 与 Na^+ 相比，正电荷多而半径小 (S^{6+} , 0.34 Å; Na^+ , 0.98 Å)^[13]，由于极化作用 S—O 间的结合较 H—O 间的结合强，故在各种环境水体中不存在 S^{6+} ，而成 SO_4^- 形式。而 Na^+ 极化小，以简单阳离子(水

合物)形式存在。钼也是这样,均以 Mo—O 结合存在,没有 Mo^{6+} 的简单离子形式的,也是由于极化作用的缘故。

氧化态: 一定的元素由于电子构型的改变在不同条件下有不同的氧化态(表观电荷得失数)。例如氮有九种氧化态^[14](-III 到 +V),含氮污水在生化过程中,借微生物作用,使有机氮分解经过氨化、硝化等过程从 NH_3 开始成为 NO_2^- 或其他中间物,最后转化为 NO_3^- 。因此测定水体中 NH_3-N , NO_2^-N 以及 NO_3^-N 可以看出水的“自净”情况,对于评价水质和保护人体健康都有意义。不同的氧化态的同一元素,物理化学、生物化学性质都迥然不同,在环境中所起的作用不同,其存在形式也不同。这是因为当氧化态改变时,电荷和半径都改变了。

pH 值: 介质的 pH 对离子的存在形式影响很大。例如铝盐的分布是 pH 的函数^[2],在淡水和海水中,随 pH 增加,可溶程度增加,在 pH 7.0 时,可溶 Al(III)为 1%,而 pH 9 时达 100%。已知铝酸离子对鱼剧毒,而其水解 pH 近于 4 (对 $10^{-3} M$ Al(III)),很多水生生物的致毒 pH 也为 4,这两者是否有联系,值得注意。

pH 值对环境水体中各种成分的巨大影响,是由于生物和化学体系包括了相当严格控制的酸碱平衡^[15]。例如哺乳动物血液的 pH 正常时为 7.38,此时存在错综复杂的机制,如 $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ 、 CO_2 、 H_2CO_3/HCO_3^- 以及有机酸和碱基团如蛋白质中的 $-SH/-S^-$ 、 $-COOH/-COO^-$ 、 $NH_3^+/-NH_2$ 等缓冲体系。活的植物组织体液也是缓冲的, pH 在 4.0—6.2,不如动物的严格,它们主要受 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} , 以及一系列有机酸根如柠檬酸、草酸、酒石酸、氨基酸等的制约。远洋 pH 值范围通常为 7.9—8.3。这种恒定主要由于铝硅酸盐的平衡。

配位体浓度: 对成络情况关系很大。电镀液及其废水中,各种金属离子多呈氰络或

氨络合物^[4]。海水中的银,由于 Cl^- 浓度高,多呈 $AgCl_2^-$ ^[16]。

放置时间和预处理: 在环境污染监测中,离子存在形式受操作的影响不可忽视。例如处理样品时,就必须考虑有关成分在贮备时的变化和稳定性^[17]。通常水样中的汞在保存中会损失,提出过用 HNO_3 、 $KMnO_4$ 、 $HNO_3 + K_2Cr_2O_7$ 等试剂作固定液,最好的结果是 25 天以内损失 10%,近来提出用络合剂 $NH_4SCN + NaCl$,据称效果甚好^[18]。贮存所用的容器也很重要,Se 的损失,聚乙烯瓶比玻璃瓶严重^[19],集中于瓶底中部或壁上,说明是由于吸附。各种环境水体中 CN^- 的测定结果与预处理的关系特别密切。甚至预处理方法不同,可得到“总氰”,“游离氰”或“络合氰”以及“部分络合氰”,这是由于条件不同, CN^- 的存在形式不同。

离子形式的测定方法

离子存在形式的测定,近年来很受注意。在环境水体中,离子状态很复杂,因此研究方法也很多。当然最理想的是能“看到”每种有关成分的形式,确定其浓度、结构及行为。但实际困难很多。目前的主要方法有下列几种:

分离手段: 水中离子的可溶类型通常是指通过 0.45 微米孔径的滤膜的成分^[6]。一些分离手段如渗析,超滤以及离心法已用于分离天然水中的“离子”成分与吸附离子的胶体,例如曾用渗析法分离某湖水中的胶体和铁的可溶态^[20],发现在 pH 4—5,表层水中大部分成 Fe(III)被吸附,而 Fe^{2+} 的浓度则随水深而增加。这几种手段还有一些实际困难^[21],如滤膜的吸附、金属的玷污以及渗析管洗涤不便等。

离子交换: 可溶成分分成阴、阳树脂可交换的和不可交换的中性态三部分^[22]。例如曾用螯合树脂研究过海水中的 Cu、Pb、Zn、Cd 的化学形式^[23]。亦可用离子交换法区分各种水体中的 Cr(III)和 Cr(VI)。

电化学法：电位滴定、极谱法，库仑法以及测 pH 值，均可用于研究离子的聚合及水解情况^[16,7]。用铜离子选择电极，据称可测海水中 0.6 ppb 的游离 Cu(II)^[24]。

ESR 光谱法：电子自旋共振 (Electron Spin Resonance) 曾用于研究钒在水体中的状态^[25]，酸性时 (pH < 4) 以 $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 存在；在碱性时则为 V_2O_5^- ；还研究了在草酸及 EDTA 存在下的形式。

缪斯拔尔 (Mössbauer) 光谱法：曾用于研究 Fe(III) 在高氯酸、硝酸、硫酸和盐酸中的状态^[26]，结果表明在 $8\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ，主要为 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ；在 pH 0.35 时，呈二核聚合物 $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ ；在 6N 硝酸中存在 Fe^{2+} 与 NO_3^- 的弱络合物等。

物理化学数据计算法：用离子淌度法、水化焓式、压缩系数、统计力学计算等方法求简单离子如碱金属、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 及 Al^{3+} 等的基本水化数。络合常数计算法得出海水中铀的存在形式为： $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 占 52%； $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 占 48%^[27]。热力学数据确定海水中铀主要以 $\text{Tl}(\text{III})$ 形式存在^[28]。这类计算需要预先知道许多常数，大都只对简单体系可行。

阳极溶出：可测定离子的成络能力^[21,29]。例如曾测定表层海水，铜络能力约为 10^{-6}M 。办法是向水样逐渐加入铜标准液，以峰高对 Cu(II) 浓度作图，当所有的 Cu-络合剂消耗完时，曲线即发生转折，转折点代表该样品的铜络能力。

化学预处理和其他方法结合：是区分和确定离子价态以及存在形式最主要的途径。例如快速沉淀的氢氧化铁，可搜集水样中的 Zn^{++} 和胶态锰，而慢沉淀的氢氧化铁，则可定量富集 Mn^{++} ； Cr^{3+} 可被氢氧化铁定量载带，而 $\text{Cr}(\text{VI})$ 却不能^[30]。曾用双硫腺萃取测定海水中的铜、锌^[31]，由于双硫腺对它们的络合能力强，可使别的络合物分解，只有胶态形式的金属才不萃取；如连用高氯酸或过硫酸

氧化，则氧化前后的金属含量之差，即为被吸附的有机结合部分。海水中的铜有 5—30% 以有机形式存在；而在 pH 7 时，双硫腺萃取的 Zn(II) 浓度相当于 Zn^{++} 和其他络合 Zn(II) 之和^[30]。

曾用萃取和共沉淀法研究了海水中的砷、锑的氧化态^[32]，两者均主要以五价形式存在。

滴定法亦用于研究离子状态。如用 Bi-EDTA 滴定法可测淡水中的“活性铁”^[33]， Bi^{3+} 从络合物中被 Fe^{3+} 取代而释出，用高氯酸冒烟后，可测总铁；在未矿化的水中，活性铁低于总铁的 1%，而在自来水中则为 9%。

实际水样中离子的化学形式的测定是很难的课题。只是近十年来 ppb 级的测定方法才大力发展，而原子吸收和中子活化法只能直接测总浓度。要确定各种形式的分布，需要选择性分离和许多方法连用，并无一定程式，只有根据情况灵活掌握。例如对污染的淡水中可溶铜的状态的测定就是这样^[34]：用铜离子选择性电极测定 Cu^{++} ；测出 pH 和 HCO_3^- 浓度后，算出 CuCO_3 浓度；由分光光度法测定络合铜；水样用己醇萃取腐植酸铜；总铜和 $\text{Cu}^{++} + \text{CuCO}_3 + \text{Cu-络合} + \text{Cu-腐植酸}$ 之差为其他铜盐。

离子存在形式对反应性能的影响

环境水体或各种工业生产有关的溶液中，离子状态对反应性能的影响是多方面的。

环境污染：离子的不同形式对环境的污染作用与程度都不同。例如砷化合物的致毒次序是^[35]： $\text{AsH}_3 >$ 亚砷酸盐 $>$ $\text{As}_2\text{O}_3 >$ 砷酸盐 $>$ 五价砷如砷酸 $>$ 砷 (R_4As^+) 的化合物 $>$ 金属砷。 AsH_3 与卡可基酸的毒性相差 400 倍。据称饮水含砷量在 2.5 ppm 以下时，对预防疾病有益。又如汞对环境的危害，不能简单地用总汞的作用表示^[35]，因为它以 Hg^0 、 Hg_2^{2+} 、 Hg^{++} (可溶和不溶的) 以及甲基汞和二甲基汞等形式存在，并发生转换；每种形式的毒性

都不同,甘汞低毒而甲基汞则易使神经错乱。就铬而言,Cr(VI)的毒性是累积的;而 Cr(III)的缺乏,又会引起新陈代谢的紊乱。

化学工艺及环境治理:与离子状态关系很密切,例如镀银时^[36],直接用银盐溶液,镀层粗糙,若用氰络合物,则镀的银平滑而美观,其他如镀铬或其他金属都有这个问题;铅的沉积也是这样,用硅氟酸铅或硼氟酸铅为电镀液,比用硝酸铅所镀的细致;三价铬电镀是近年发展的新技术,比六价铬电镀对环境污染轻,且质量好,但该工艺的关键是溶液的稳定性,要克服胶状沉积物的生成,必须保证配位体(硫酸盐)的浓度及定期调整 pH 值,目的是使铬的状态稳定。

此外在环境治理用到的各种手段如共沉淀,离子交换或分配层析、萃取等无一不与各成分在水溶液中的存在形式有关。例如从废水中回收铊时,应使之氧化成 Tl(III),因为 Tl(OH)₃的溶度积是已知化合物中最小的。

而要回收碘,则须使之生成 I₂,因为它易于升华纯制。

分析监测:在这方面离子状态的影响很直接,不论是常量分析或痕量测定中,在样品处理、标准溶液制备以及测试等各阶段,离子的存在形式及转换都须注意。例如铁的常量测定中,考虑到避免汞的污染,用 SnCl₂ 滴定要防止空气对标准溶液的氧化。痕量比色测定 NO₃⁻, 关键之一就是找寻合适条件,使还原停留在 NO₂⁻ 阶段。在一些工业废水中, CN⁻ 的测定结果与条件有关^[37], 因为其存在形式很多,当用不同的固定液预处理时,分解情况不同。硫的测定中^[38]也必须注意多种化学形式的共存。环境污染物的浓度常很低,在 ppm 或 ppb 级。此时,甚至容器的洗涤也必须考虑监测对象的存在形式,所用的洗涤液不同,洗去的杂质也不同^[39], 如去 Pb²⁺ 和 Fe³⁺, 以盐酸较好;去 Hg(II) 则可用双硫腺先萃取一遍。有关痕量元素分析时的污染

表 1 简单水体系中某些无机成分的存在形式^[7,14,10,25]

无机成分	水解 pH	水解产物	其他条件及存在形式
碱金属			广泛 pH 范围内成 M ⁺ (H ₂ O) _n (n≥4)
碱土金属	>9	M(OH) ⁺	高浓度下只 Mg ²⁺ 可聚合成 Mg ₅ (OH) ₄ ⁺ , Mg ₆ (OH) ₄ ⁺ ,
铍 [Be(II)]	1	BeOH ⁺	高浓度时聚合成 Be ₂ OH ³⁺ , Be ₃ O ²⁺ , Be ₃ (OH) ₃ ³⁺ , Be ₅ (OH) ₄ ⁺ , Be ₆ (OH) ₄ ⁺ ; pH>13.5, 成 Be(OH) ₄ ⁻ ,
铝 [Al(III)]	3	AlOH ²⁺ , Al(OH) ₂ ⁺	高浓度时聚合成 Al ₂ (OH) ₂ ²⁺ , Al ₁₃ O ₄ (OH) ₁₄ ²⁺ ; pH > 10, Al(OH) ₄ ⁻ .
镓 [Ga(III)]	2	GaOH ²⁺ , GaO ⁺	pH > 9.7, 成 H ₂ GaO ₅ ⁻ , HGaO ₅ ⁻ .
铟 [In(III)]	3	InOH ²⁺ , In(OH) ₂ ⁺	高浓度聚合成 In ₂ (OH) ₂ ²⁺ ; pH>14, 成 In(OH) ₄ ⁻ .
铊 [Tl(I), Tl(III)]	<0.3	TlOH ²⁺ , TlO ⁺	Tl ⁺ 类似碱金属离子。
锗 [Ge(II), Ge(IV)]			高 pH 时成 GeO ₂ ⁻ , H ₂ GeO ₃ ; 聚合成 H ₂ GeO ₁₁ , Ge ₃ O ₁₁ ⁻ .
锡 [Sn(II), Sn(IV)]	>1.7 1NH ⁺	SnOH ⁺ Sn(OH) ₂ , 沉淀	pH > 13 时成 HSnO ₂ ⁻ , 高浓度时聚合成 2-3 核物, pH > 9 时成 H ₂ SnO ₃ ⁻ , SnO ₃ ⁻ , Sn(OH) ₄ ⁻ .
铅 [Pb(II), Pb(IV)]	7.5	PbOH ⁺	高浓度时聚合成 2-6 核; pH > 13 成 PbO ₂ ⁻ , HPbO ₂ ⁻ . Pb(IV) 在 pH > 13 时成 Pb(OH) ₆ ⁻ , PbO ₃ ⁻ .
铜 [Cu(I), Cu(II)]	4	CuOH ⁺	聚合成 Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺ , Cu ₂ O ²⁺ ; pH > 12 成 CuO ₂ ⁻ .
银 [Ag(I), Ag(II)]			酸性介质中成 Ag ⁺ ; Ag(II) 在浓酸,浓碱中存在。
金 [Au(I), Au(III)]	>7	Au(OH) ₂ ⁻ , AuO ⁻	Au(III) 在浓酸中即成 AuOH ²⁺ , AuO ⁺ ; OH ⁻ 在 0.42M 以上成 HAuO ₄ ⁻ , Au(OH) ₄ ⁻ , AuO ₂ ⁻ 等。
锌 [Zn(II)]	6	Zn ₂ (OH) ₂ ²⁺	pH > 14 成 ZnO ₂ ⁻ , Zn(OH) ₄ ⁻ , Zn ₂ (OH) ₆ ⁻ , Zn ₃ (OH) ₆ (CO ₃) ₂ 等。
镉 [Cd(II)]	7	CdOH ⁺	浓度高时聚合成 Cd ₂ OH ³⁺ , Cd ₄ (OH) ₄ ⁺ ; pH>13 成 Cd(OH) ₄ ⁻ .
汞 [Hg(0), Hg(I), Hg(II)]	3	Hg ₂ OH ⁺	Hg(0) 存在于水中 (50ppb); Hg(II) 在酸中水解成 HgOH ⁺ , 高浓度时聚合成 Hg ₂ OH ³⁺ , Hg ₂ (OH) ₂ ²⁺ , Hg ₄ (OH) ₃ ⁺ 等。
钪 [Sc(III)]	2.5	ScOH ²⁺ , Sc(OH) ₂ ⁺	聚合成 Sc ₂ (OH) ₂ ²⁺ , Sc ₃ (OH) ₃ ⁺ ; 强碱介质成 Sc(OH) ₄ ⁻ .
镧系 [Ln(III)]	6	La(OH) ₂ ⁺ , LaOH ²⁺	聚合成 2-6 核如 La ₆ (OH) ₆ ⁺ 。

续 上 表

无机成分	水解 pH	水解产物	其他条件及存在形式
铈 [Ce(III, IV)]	6 1	CeOH ²⁺ , CeOH ³⁺ , Ce(OH) ₂ ⁺	聚合成 Ce ₂ (OH) ₂ ²⁺ , Ce ₂ (OH) ₃ ⁺ , Ce ₂ (OH) ₄ ⁺ 等.
钛 [Ti(III, V)]	1NH ⁺	Ti(OH) ₂ ⁺ , TiO ⁺	Ti(IV) 在 1M 强酸介质中 Ti(OH) ₂ ⁺ , Ti(OH) ₃ ⁺ .
锆(铪) [Zr(IV)]	0.1 NH ⁺	ZrOH ³⁺ , ZrO ²⁺	浓溶液中聚合成 Zr ₃ (OH) ₃ ⁺ 等, 十分复杂.
钍 [Th(IV)]	1	Th(OH) ₂ ⁺ ,	浓时聚合成 Th(O-(OH)Th) _n ⁺ (n>2)
钒 [V(II, III, IV, V)]	1 2	VOH ²⁺ , VO ⁺ VOOH ⁺ , VO ⁺⁺	聚合成 V ₂ (OH) ₂ ⁺ .
	1	VO ₂ ⁺ , VO ₂ ⁺	pH > 9 生成 H ₂ V ₂ O ₇ .
	0	Nb ₆ O ₁₉ ⁻	浓时聚合成 V ₂ O ₇ ⁻ , (VO ₂) _x , V ₁₀ O ₂₈ ⁻ 等.
铌(钽) [Nb(V)]	<0	AsO ⁺ , SbO ⁺	在各种 pH 下均存在胶体.
砷(锑) [As(III, V)]	1NH ⁺	BiOH ²⁺ , BiO ⁺	pH 6-7, AsO ³⁺ , AsO ₂ ⁺ ; pH > 9.2 成阴离子 As ₃ O ₇ ⁻ 等.
铋 [Bi(III)]	4	CrOH ²⁺ , Cr(OH) ₂ ⁺	极易聚合成 Bi ₂ O ⁺⁺ , Bi(OBi) _n ⁺⁺ (n = 1...4).
铬 [Cr(III, VI)]	<7	HCrO ₄ ⁻ , Cr ₂ O ₇ ⁻	聚合成 Cr ₂ (OH) ₂ ⁺ , Cr ₃ (OH) ₃ ⁺ ; pH > 14 成 CrO ₇ ⁻ , Cr(OH) ₇ ⁻ ; 聚合成 Cr ₃ O ₁₀ ⁻ , Cr ₄ O ₁₂ ⁻ , CrO ₇ ⁻ .
钼 ^[10, 40] (钨) (III-VI)	<1	MoO ₂ ²⁺ , HMoO ₄ ⁻ , H ₂ MoO ₄	浓时聚合成 7-12 核; 在 2N HCl 中存在 MoO ₂ ²⁺ ; 8N HCl 中 存在 MoOCl ₂ ⁺ ; 2.5-4N HCl 中存在 Mo ³⁺ .
铀 [U(III-VI)]	3 2-3	UOH ²⁺ ; UO ₂ ⁺ UO ₂ OH ⁺	聚合成 U ₂ O ₃ ⁺ , U ₂ O ₄ ⁻ 等.
锰 [Mn(II, III, VI, VII)]	8	MnOH ⁺	浓时聚合成 Mn ₂ (OH) ₂ ⁺ ; pH > 13.5, 成 MnO ₇ ⁻ ; MnO ₄ ⁻ 在 各种 pH 下均存在.
铁 [Fe(II, III)]	4 1	FeOH ⁺ FeOH ²⁺ , Fe(OH) ₂ ⁺	pH > 14 可成 Fe(OH) ₄ ⁻ , 浓时聚合成 Fe ₂ (OH) ₂ ⁺ .
钴 [Co(II)]	6-7	Co(OH) ⁺	聚合成 Co ₂ OH ²⁺ , Co ₄ (OH) ₄ ⁺ ; 碱中成 Co(OH) ₄ ⁻ 等.
镍 [Ni(II)]	6	NiOH ⁺	浓时聚合成 Ni ₄ (OH) ₄ ⁺ .
铈 ^[11] [Os(0-VIII)]	7	H ₄ OsO ₆	碱性时存在 [H ₄ OsO ₆] ⁻ , [OsO(OH) ₃] ⁻
硼 [B(III)]	5	H ₃ BO ₃	pH 5-9, HBO ₂ ⁻ ; pH > 9.2 B(OH) ₄ ⁻ ; 聚合成 2-4 核
碳 [C(II, IV)]	6-7	H ₂ CO ₃ (CO ₂ + H ₂ O)	pH 8-9, HCO ₃ ⁻ ; pH > 9, CO ₃ ⁻ ; (CO 在水中溶度 10 ⁻³ M)
氰	<9	HCN	pH > 9, CN ⁻ , ((CN) ₂ 在水中溶度 0.5M)
硅 [Si(IV)]	3-8	Si(OH) ₄ 胶体	pH > 12, SiO ₄ ⁻ , 浓时聚合成 (SiO ₄) _n .
氮 [N(III-V)]			主要形式为 NH ₃ , NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ .
磷 [P(III, V)]	2-6	H ₃ PO ₃ , HPO ₃ ⁻	pH < 3.2, H ₃ PO ₄ ; pH 3.2-7, H ₂ PO ₄ ⁻ ; pH 7-12, HPO ₄ ⁻ ; pH > 12, PO ₄ ⁻ ; 可以复杂地聚合
硫 ^[39, 42]	5-6	H ₂ S, HS ⁻ , S ⁼	pH > 7, S ₂ O ₃ ⁻ 存在(在酸中分解); pH > 2, SO ₂ , HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ⁻ ; SO ₄ ⁻ 在各种 pH 下存在.
硒(碲)	2-3	H ₂ SeO ₃ ; HSeO ₄ ⁻	碱性中存在 HSeO ₃ ⁻ , SeO ₃ ⁻ ; SeO ₄ ⁻ 等.
氟 [F(-I)]	酸	H ₂ F ₂ ,	pH 1 时生成 HF ₂ ⁻ ; pH > 7, F ⁻ .
氯(溴, 碘)			氧化态有 -I, 0, I, III, V, VII, 分别以相应的阴离子存在, Br(VII) 在水中未见报导.

控制已有详细报导^[5].

环境水体中无机成分的具体形式

在简单水体系中的某些无机成分的存在形式如表 1^[7, 14]. 各种实际环境水体如天然水、海水和各种工业废水以及生物体液中, 离子的存在形式很复杂, 主要成络合态. 例如可溶的 Cu、Pb、Cd、Zn 在全世界未污染的

淡水中, 含量均相似分别为 0.3-3; 0.2-2; 0.1-0.5; 2-10 ppb^[6], 但包括的具体形式很多, 主要有简单水合离子 (Cu⁺⁺; Zn⁺⁺) (H₂O)_x; 络合物或一般化合物 CdCl₂⁻、PbSO₄、ZnCO₃、CuS、PbSiO₃、柠檬酸锌; 吸附于胶体上的 Pb⁺⁺-Fe₂O₃, Cd⁺⁺-MnO₂; 吸留在胶体内的 Zn⁺⁺-泥土, Cu⁺⁺-磷灰石等.

溶液中作为基体的水有三种形式^[8]: 水

化层的水;作为配位体与中心离子联结的水;自由水。由于水分子的非线性和氢键,自由水是缔合体(在近沸时,一部分解聚成单体),其结构学说很多^[13]目前研究尚待深入。

参 考 文 献

[1] Andrew, R. W. *et al.*, *Water Research*, **11**, 309 (1977).
[2] Burrows, W. D. *CRC Critical Reviews in Environ. Control*, **7**, 167 (1977).
[3] Rubin, A. J., *Aqueous Environmental Chemistry of Metals*, Ann Arbor Science Publisher, 1975, p. 3.
[4] 上海市科学技术交流站电镀队, *化学通报*, **4**, 254 (1975).
[5] Zief, M. *et al.*, *Contamination Control in Trace Elements Analysis*, Plenum Press, 1977, p. 1.
[6] Florence, T. M. *et al.*, *Talanta*, **24**, 151 (1977).
[7] Baes, C. F. *et al.*, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley-Interscience Publication, 1976.
[8] Sekine, T. *et al.*, *Solvent Extraction Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1977, p. 14.
[9] Rutgerd, A. J. *et al.*, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2184 (1962).
[10] Trnesdals, V. W. *et al.*, *Analyst*, **100**, 797 (1975).
[11] Бабко, А. К. и др., *Зав. Лаб.*, **30**, 773 (1964)
[12] Bencs, P. *et al.*, *Water Research*, **9**, 741 (1975).
[13] L. 鲍林著, 卢嘉锡等译, *化学键的本质*, 上海科学技术出版社, 1966年第94页。
[14] Charlot, G., *L'Analyse Qualitative et Les Reactions en Solution*, Paris, 1957, p. 421.
[15] Perrin, D. D. *et al.*, *Buffers for pH and Metal Ion Control*, Chapman and Hall Laboratory Manuals 1974, p. 3.

[16] 张正斌、刘莲生, *科学通报*, 164 (1977).
[17] 周天泽, *环境科学情报资料*, 1978年第6辑第1页。
[18] Sanemasa, I., *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **94**, 421 (1977).
[19] Shendrinkar, A. D. *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **74**, 189 (1975).
[20] Hooper, F. F., U.S. At. Energy Comm. Report COO-177, 1—6 (1975).
[21] Smith, R. G., *Anal. Chem.*, **48**, 74 (1976).
[22] Benes, P. *et al.*, *Water Research* **8**, (1974).
[23] Florence, T. M., *et al.*, *Talanta*, **22**, 201 (1975); **23**, 179 (1976).
[24] Javinski, R. *et al.*, *Anal. Chem.*, **40**, 364 (1974).
[25] 氏平祐辅等, *分析化学(日)*, **23** 987(1974).
[26] 氏平祐辅等, *分析化学(日)*, **23** 1028 (1974).
[27] 张正斌、刘莲生, *化学通报*, 343 (1977).
[28] Florence, T. M., *J. Electroanal. Chem.*, **61**, 205 (1975).
[29] Chau, Y. K. *et al.*, *Water Research*, **8**, 383 (1974).
[30] Fukai, R. *et al.*, *J. Oceanog. Soc.*, Japan, **31**, 179 (1975).
[31] Kamp-Nielsen, L., *Deep Sea Research*, **19**, 899 (1972).
[32] Gohda, S., *日本化学杂志*, **48**, 1213 (1975).
[33] Florence, T. M., *J. Electrochemical*, **21**, 293 (1970).
[34] Stiff, M. J., *Water Research*, **5**, 585 (1971).
[35] Penrose, W. R., *CRC Critical Reviews in Environ. Control*, **4**, 465 (1974).
[36] 成都市科学技术交流站电镀技术协作组编《电镀技术》。成都人民出版社, 1976年第2页。
[37] Gowda, B. T. *et al.*, *Talanta*, **24**, 325 (1977).
[38] Szekeres, L., *Talanta*, **21**, 1 (1974).
[39] 黑羽敏明, *分析化学(日)*, **21**, 506 (1972).
[40] Püschel, R. *et al.*, *Chelates in Analytical Chemistry Vol. 1.*, 265 (1967).
[41] Алимарин, И. П. и др., *Ж. Анал. Хим.*, **30**, 2007 (1975).
[42] Торопова, В. Ф. и др., *Ж. Анал. Хим.*, **28**, 1355 (1973).

中国环境科学学会成立

中国环境科学学会成立大会于一九七九年三月在成都召开,近三百名环境科学工作者参加了会议。会议选举产生了理事会,李超伯任理事长,李苏、郭子恒、马大猷、曲仲湘、刘东生、陈西平任副理事长,陈西平兼秘书长。会议收到环境科学学术报告和资料一百八十余篇,会上宣读了九十九篇。

(本刊讯)