

# 环境中重金属状态研究分析技术

庞 叔 薇

(中国科学院环境化学研究所)

金属的毒性与化学状态有关,游离铜的毒性比毒性有机络合铜毒性大,甲基汞比离子汞毒性大,元素的化学状态影响地球化学过程中的沉淀速率。因此,仅分析痕量金属元素在环境中的总浓度不足说明他们的生物效应和地球化学过程。本文扼要介绍环境中重金属状态研究的几种分类方法以及进行状态研究的分析新技术。

## 一、环境中重金属状态研究的分类方法

关于环境中重金属的状态研究,根据不同学科领域有各种分类方法,现将近年动向作一概览。

### (一) 天然水中痕量金属的化学状态

#### 1. 按物理化学特征分类 T. M. Florence<sup>[1]</sup>

将天然水中痕量金属按元素的物理化学特征分为四类状态,采用的技术是把紫外照射、Chelex-100 螯合树脂交换分离和 ASV 测定技术三者相结合。

将天然水通过孔隙度为 0.45 微米的滤膜,滤过者称溶解态金属,保留在滤膜上的用酸分解,再用 ASV 测定,称为颗粒态金属。溶解态金属根据其特征可分为两种(不安定的和稳定结合态的金属)四类,见表 1。

此种状态分类法得到的是分析操作上确定的化学状态,而不是分子形式说明的化学状态,只能粗略地说明一些问题,需进一步分析。

#### 2. 按海洋化学特征研究海水中痕量重金

属的化学状态分析有两种基本方法<sup>[2]</sup>。其一是设计一种分析技术,能区分海水样品中存在的不同化学状态,具有适当灵敏度、精密度和分辨率的 ASV 和电量分析方法给予海水中各种化学状态研究开辟了一个新领域;另一是根据元素的化学性质,研究一个适用于海洋环境的化学模式,力图在合成条件下通过各种技术(分光光度法,热力学和动力学方法)获得有关组成的资料,推导出环境化学模式。由于特定反应的平衡常数和速度常数与反应物浓度无关,在许多情况下对介质组成变化不灵敏,在这样的条件下就有可能在反应物浓度大于天然水体浓度而比较简单的溶

表 1 天然水中痕量重金属的化学状态分类

分类	处 理 方 式	状 态
I	用 0.45 微米薄膜滤过的溶液,在 pH4.8 的醋酸缓冲液中直接用 ASV 测定。能被 Chelex-100 树脂吸附。	游离金属离子 M 不安定有机络合物 ML <sub>1</sub> 不安定无机络合物 MA <sub>1</sub>
II	过滤溶液用 Chelex-100 树脂吸附,不为树脂吸附,用紫外灯照射释放与不释放的状态。	不安定有机络合物 + 为有机物吸附的不安定状金属 ML <sub>2</sub> 不安定无机络合物 + 为无机物吸附的不安定状金属 MA <sub>2</sub>
III	过滤溶液用 0.16M 硝酸热沸 5 分钟,用 ASV 测定“总”金属,减去相应的不安定态金属,为树脂吸附,紫外灯照射,释放与不释放的状态。	稳定的有机络合物 ML <sub>3</sub> 稳定的无机络合物 MA <sub>3</sub>
VI	同 III 处理,不为树脂吸附,紫外灯照射释放与不释放的状态。	稳定的有机络合物 + 有机物上吸附的稳定状金属 ML <sub>4</sub> 稳定的无机络合物 + 无机物上吸附的稳定金属 MA <sub>4</sub>

表 2 海水体系中某些痕量金属的无机状态(于 25°C, 1 大气压, 35‰ 盐度, PH~8)

金属	主要状态	作者
Al <sup>3+</sup>	Al(OH) <sub>3</sub>	Sillen (1961)
Cr <sup>3+</sup>	Cr(OH) <sub>3</sub> 85%, CrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 14%	Elderfield (1970)
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 94%, HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 2%, KCrO <sub>4</sub> 2%, Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> 2%	Elderfield (1970)
Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> 58%, MnCl <sub>2</sub> 30%, MnSO <sub>4</sub> 7%	Crerar, Barnes (1974)
Fe <sup>2+</sup>	FeOH <sup>+</sup> 84%, FeCl <sup>+</sup> 7%, Fe <sup>2+</sup> 7%	Kester et al. (1975)
Fe <sup>3+</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub> 95%, Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> 5%	Kester et al. (1975)
Fe <sup>3+</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub> 60%, Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> 40%	Kester, Byrne (1972)
Co <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup> 54%, CoCl <sup>+</sup> 31%, CoCO <sub>3</sub> 7%, CoSO <sub>4</sub> 7%	Ahrland (1975)
Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> 53%, NiCl <sup>+</sup> 31%, NiCO <sub>3</sub> 9%, NiSO <sub>4</sub> 6%	Ahrland (1975)
Cu <sup>2+</sup>	Cu(OH) <sub>2</sub> 83%, CuCO <sub>3</sub> 11%	Zirino, Yamamoto (1972)
Cu <sup>2+</sup>	CuOHCl <sup>0</sup> 65%, CuCO <sub>3</sub> 22%, CuCl <sup>+</sup> 6%, CuOH <sup>+</sup> 4%	Dyrssen, Wedborg (1974)
Zn <sup>2+</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub> 50%, Zn <sup>2+</sup> 22%, ZnCl <sup>+</sup> 8%, ZnCO <sub>3</sub> 6%	Zirino, Yamamoto (1972)
Zn <sup>2+</sup>	ZnCl <sup>+</sup> 44%, Zn <sup>2+</sup> 16%, ZnCl <sub>2</sub> 15%, ZnOHCl 13%	Dyrssen, Wedborg (1974)
Mo(VI)	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sillen (1961)
Ag <sup>+</sup>	AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> 54%, AgCl <sub>2</sub> <sup>+</sup> 24%, AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> 17%	Ahrland (1975)
Cd <sup>2+</sup>	CdCl <sub>2</sub> 50%, CdCl <sup>+</sup> 40%, CdCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> 6%	Zirino, Yamamoto (1972)
Cd <sup>2+</sup>	CdCl <sub>2</sub> 38%, CdCl <sup>+</sup> 29%, CdCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> 28%	Dyrssen, Wedborg (1974)
Au <sup>+</sup>	AuCl <sub>2</sub> <sup>+</sup> 91%, AuClBr <sup>-</sup> 9%	Peshchevitskiy (1965)
Hg <sup>2+</sup>	HgCl <sub>2</sub> <sup>0</sup> 66%, HgCl <sub>3</sub> Br <sup>-</sup> 12%, HgCl <sub>2</sub> <sup>+</sup> 12%	Dyrssen, Wedborg (1974)
Pb <sup>2+</sup>	PbCO <sub>3</sub> 76%, PbCl <sup>+</sup> 11%, PbCl <sub>2</sub> 5%	Zirino, Yamamoto (1972)
Pb <sup>2+</sup>	PbCl <sub>2</sub> 42%, PbCl <sup>+</sup> 19%, PbOH <sup>+</sup> 10%, PbOHCl <sup>0</sup> 9%	Dyrssen, Wedborg (1974)

液中获得海洋化学资料。表 2 汇总了一些近年研究得到的海水金属化学模式。

### (二) 土壤和沉积物中痕量金属的状态

根据地球化学特征和模拟普遍的环境条件对水体沉积物的状态进行分类:

1. 按土壤化学分析方法分类: A. Tessler 等<sup>[3]</sup>提出用连续浸提法作痕量金属的状态研究,认为固体物质(沉积物或悬浮物)能分成特定的部份,采用适当的化学试剂能选择性地不同状态的痕量金属浸提出来,考虑到沉积物和土壤之间的相似性,可借鉴或采用土壤化学分析方法来设计浸提步骤,根据地球化学的特点和模拟常见的环境条件,将沉积物分为五个部份,见表3。作者对镉、钴、铜、镍、铅、锌等痕量金属进行了研究,结果认为此连续浸提法的精密度和准确度均较好。

2. 按地球化学状态分析分类 不久前 Robert 等<sup>[4]</sup>报道了汞的地球化学状态分析,用八个连续的化学浸提步骤对水体沉积物中

汞的地球化学状态进行分类,然后用原子吸收分光光度法分析,此多程序化学浸提法的概况见表 4。

3. 按化学性质(溶解度)分类 我们初步试验了用连续化学浸提法作底泥中汞的状态分析\*,根据汞在不同酸碱中的溶解度,对底泥作连续五次浸提,将底泥中汞分离为水溶性汞、酸溶性汞、碱溶性汞、硝酸溶汞、王水溶汞五个部份,用冷原子荧光测汞仪测定,见表 5。结果指出,各部份汞的状态总量与消化法测总汞数据相符。此分类法只是粗略地将汞分成若干状态,进一步可作有机质结合汞的状态分析。

### (三) 大气中重金属的化学状态研究

有关大气中重金属的状态分析,近年来 R. S. Braman 等<sup>[5,6]</sup>作了大量工作,他们对空气中砷、硒、铅、汞<sup>[6-11]</sup>等化学状态的分离分

\* 中国科学院环境化学研究所污染化学室,连续化学浸提法作底泥中汞的形态分析初步探讨,1979。

表3 连续浸提法作痕量金属微粒的状态分析

分 类	操 作	状 态
I	于室温下用 8 毫升 $MgCl_2(1M, pH7.0)$ 浸提 1 小时, 在连续搅拌下进行, 离心分离 30 分钟, 用移液管吸上层清液, 用原子吸收分析	可交换态 由吸附在沉淀物上的离子组成
II	从 (I) 所得残渣, 于室温下用 8 毫升 $NaAc$ (用 $HAc$ 调 $pH$ 至 5.0) 浸提, 操作同 (I)	与碳酸盐结合态对 $pH$ 改变敏感
III	从 (II) 所得残渣加 20 毫升 $0.04M$ 盐酸羟胺, 于 25% (V/V) 的 $HAc$ 溶液浸提, 在 $96 \pm 3^\circ C$ 下进行, 操作同 (II)	与铁、锰氧化物结合态
IV	从 (III) 留下的残渣加 3 毫升 $0.02M$ 硝酸和 5 毫升 $30\% H_2O_2$ , 以硝酸调至 $pH2$ , 将混合物加热至 $85 \pm 2^\circ C$ , 历时两小时, 继续搅动然后再加 3 毫升 $30\% H_2O_2$ (用硝酸调至 $pH2$ ) 在 $85 \pm 2^\circ C$ 下再加热三小时, 不时搅动, 冷却后, 加入 5 毫升 $3.2M NH_4Ac$ (于 $20\% V/V$ 硝酸), 并将样品稀释至 20 毫升, 继续搅动 30 分钟, 离心分离, 操作同前	与有机质结合态
V	从 IV 剩余的残渣用 $HF-HClO_4$ 混合液消化	残留态进入晶体结构的痕量金属

表4 污水微粒和沉积物中汞的分部浸提程序

分 类	操 作	状 态
1	0.5—1.5 克湿沉积物, 用 100 毫升的去离子水提取(摇动 30 分钟), 然后离心分离, 离心液通过 GF/A 玻璃纤维滤器过滤, 滤液消化, 用 FAA 分析	水溶态汞
2	滤渣用 $1N MgCl_2$ 浸提, 离心分离, 离心液直接用 FAA 分析	离子交换态汞
3	用 $0.2N NaOH$ 处理, 同 (1)	与腐植酸、富啡酸缔合或络合的汞
4	用 $0.005N NaOH$ 处理, 同 (1)	
5	用 $0.005N HAc$ 处理, 同 (1)	与有机基团缔合或络合的汞
6	滤渣用 $3\% H_2O_2$ (调 $pH = 2$ ), 在 $85^\circ C$ 下消化两小时, 稀释, 用 100 毫升去离子水, 摇动, 离心分离, 过滤, 滤液用 FAA 分析	易氧化的有机物, 酸溶性硫化物
7	滤渣用 $30\% H_2O_2$ ( $pH = 2$ ), 在 $85^\circ C$ 下消化 5 小时, 用 (6) 中同样方法处理消化混合物, 并用 FAA 分析	留下的可降解的有机物, 某些硫化物
8	滤渣用王水在 $200^\circ C$ 消化两小时, 用去离子水稀释消化物, 并用 FAA 分析	余留的硫化物和结合态汞

析有过不少报道, 以大气中汞的化学状态研究为例, 可将汞分为微粒汞、元素汞、以氯化汞为代表的无机汞, 以氯化甲基汞为代表的甲基汞、以及二甲基汞。R. S. Braman 等<sup>[34]</sup>提出用串联在一起的五根吸收管分别吸着这五种挥发性汞的状态, 然后用直流放电发射光谱检测器测定, 见表 6。也可用无火焰原子

吸收测定<sup>[8]</sup>。B. A. Soldano 等<sup>[9]</sup>与 R. S. Braman 等<sup>[11]</sup>分别用以上状态分析方法, 对中心污水处理厂有机汞气溶胶和元素汞的排放, 以及近地面大气中汞的状态分布作过研究。D. D. Gay 等<sup>[12]</sup>最近报道从矮枝豌豆散发到大气中的汞主要是二甲基汞。目前测定大气中二烷基汞的分析方法, 灵敏度可达  $0.5 ppt$  级<sup>[13]</sup>。

表 5 连续化学浸提汞的各种状态

分 类	操 作	状 态
I	0.1—1.0 克底泥, 用 20 毫升去离子水浸提, 振荡 30 分钟, 离心分离, 用冷原子荧光测汞仪分析	水溶性汞, 包括汞的氯化物, 溴化物, 硝酸盐, 硫酸盐等, 也包括微溶有机汞
II	残渣用 1N HCl 浸提, 并加入 0.5 毫升 1% CuSO <sub>4</sub> , 振荡 30 分钟, 离心分离, 离心液直接测定无机汞, 取一部份经溴化剂溴化后测‘总’汞, 另取一部份经巯基棉分离后, 分别测定有机、无机汞	HgCO <sub>3</sub> · 3HgO, HgCl <sub>2</sub> · 2HgO, HgHPO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> HgCl, CH <sub>3</sub> HgSR, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg, S 等
III	残渣加入 20—40 毫升 1% KOH, 振荡 10 分钟, 离心分离, 取一部份离心液经溴化剂溴化后测定	与有机质结合的汞, 腐植质汞、螯合汞等
IV	残渣用 10 毫升 2N 硝酸处理同 I	元素汞
V	残渣用 8 毫升王水在 40—60°C 消化两小时, 用去离子水稀释至一定体积, 测定无机汞	硫化汞为主的惰性汞

表 6 大气中汞的选择性吸收管

吸收管 No.	吸 附 剂	功 效
1	玻璃棉过滤管、预热至空白	吸着微粒汞, 通过其他状态汞
2	Chromosorb—W (45—60 目) 3% SE—30	吸着 HgCl <sub>2</sub> , 通过 CH <sub>3</sub> HgCl · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg 和 HgO
3	Chromosorb—W (45—60 目) 用 0.05 M NaOH 处理	吸着 CH <sub>3</sub> HgCl, 通过 HgO 和 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg
4	Ag-玻璃粉(60—80 目)	吸着 HgO, 通过 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg
5	Au-玻璃粉(60—80 目)	吸着 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg

关于对各种化学状态汞的吸收管研究, 近年报道甚多, 不下十数种<sup>[10]</sup>, 灵敏的分析方法仍在不断报道<sup>[14]</sup>。

## 二、状态研究分析新技术

近年来对环境中污染物存在的状态开始重视, 促进了分析方法的发展, 上面已提到 ASV, 原子吸收和原子荧光等测定方法。因为大多数状态分类方法, 所得到的分离物往往并非单一的化合物, 需进一步作化学状态的定量分析。而通常所遇到的样品浓度均较低, 因此需要高灵敏度和精密的分析方法, 其中各种色谱技术由于它们兼具分离富集作用, 是理想的手段。如大气飘尘分析范围可从每立方米大气含 1 微微克 (10<sup>-12</sup>克) 至 100 微克, 例如每立方米含 4—10 毫微克的砷可

进一步作砷 (IV)、砷 (V) 和甲基砷等多种状态的分析<sup>[15]</sup>。对水样一般情况也如此, 未污染的样品通常需要 ppt 级的检出限, 如在开放的海洋中, 汞存在浓度为 10ppt 级, 要求非常灵敏的分析方法才能解决汞的状态分析问题。

### (一) 各种联用技术

在所有的状态分析中, 为消除干扰都需采用分离技术, 各种类型的气相或液体色谱是经常使用的手段。金属的选择性检测器与色谱联用的文献, 公开发表的约有 150 篇左右<sup>[16]</sup>, 现将主要应用介绍如下:

1. 气相色谱-原子吸收联用 普遍应用于金属状态研究, 比较引人注目的工作在于研究汞<sup>[17]</sup>、硒<sup>[18]</sup>和铅<sup>[19]</sup>的生物甲基化过程。研究过鱼体中的汞化合物<sup>[20]</sup>, 汽油中的烷基铅

化合物<sup>[21]</sup>、生物体<sup>[22]</sup>、周围大气<sup>[23]</sup>和植物蒸发作用逸出气体中的硒化合物<sup>[24]</sup>。已经测定过水体中各种状态的砷化合物<sup>[25]</sup>。

2. 色谱-微波发射光谱联用 已对汞、铜、铝、铁、铍、砷、硒、锑、磷、硫、溴、氯、碘、氢、碳和氮进行过研究<sup>[26]</sup>。

3. 气相色谱-直流氦等离子体发射光谱联用 成功地应用在分析无铅汽油中的三萜基茂基锰 (cyclopenta dienyl manganese tricarbonyl)<sup>[27]</sup>，此化合物的检出限是 3 毫微克，相对标准偏差 0.8—3.4%。对于研究机动车辆造成的空气污染很重要。

4. 高效液体色谱-电化学检测器联用 带有灵敏的电化学检测器的高效液体色谱 (LCEC)<sup>[28]</sup>可同时测定水体中无机汞 ( $Hg^{++}$ )、甲基汞、乙基汞和苯基汞，见图 1。

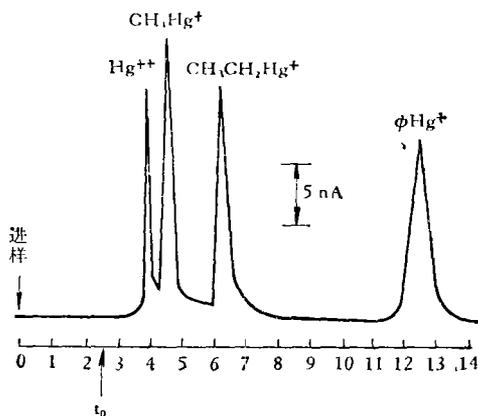


图 1 某些汞的 2-巯基乙醇络合物的分离

色谱条件: 色谱柱: SPHEROSORB ODS 5 微米柱,  $4.6 \times 250$  毫米; 流动相: 40% 甲醇/水含 0.06 克分子/升  $NH_4AC$  (pH5.5) 与  $5 \times 10^{-4}$  克分子/升 2-巯基乙醇; 流速: 1.0 毫升/分; 检测器电位: -0.90 伏; 电流灵敏度: 50 毫微安/伏; 背景补偿: 12.0 毫微安; 样品量: 130 毫微克  $Hg^{++}$ , 140 毫微克甲基汞, 300 毫微克乙基汞, 370 毫微克苯基汞。

不同金属有机物的分离, 见图 2。色谱条件: 色谱柱: LICHROSORB  $NH_2$  10 微米,  $4.6 \times 250$  毫米; 流动相: 40% 甲醇/水含 0.06

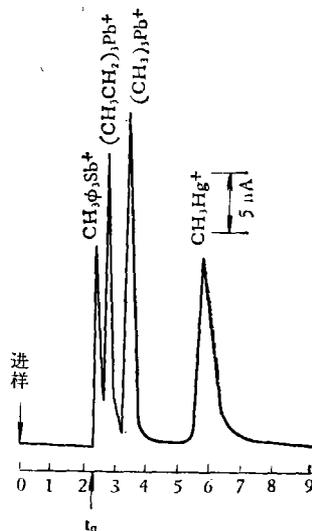


图 2 不同金属有机物的分离

克分子/升  $NH_4AC$  (pH5.5); 流速: 10 毫升/分; 检测器电位: -1.00 伏; 电流灵敏度: 100 毫微安/伏; 背景补偿: 6.0 毫微安; 样品量: 180 毫微克甲基三苯基锑, 430 毫微克三乙基铅, 170 毫微克三甲基铅, 400 毫微克甲基汞。

5. 色谱-原子荧光检测器联用 这方面应用还不太多, 有报道用于同时检出铜、锌和镍的 glucines 与 EDTA 络合物以及三乙撑四胺 (trien) 铜<sup>[29]</sup>。原子荧光检测已用于汽油中烷基铅和烷基镉的同时测定。

## (二) 检测器和检测系统<sup>[5]</sup>

任何分析仪器的特点是它的检测器, 各种检测器需具有选择性好, 低检出限, 动态检出范围和有效体积等特点。在环境研究中, 最常遇到的问题是样品种类复杂, 分析灵敏度要求高, 因此对样品处理中的预富集非常重要, 如用石英纤维过滤膜收集空气微粒, 低温实验法收集无机和金属有机化合物样品。检测器的多样化可用来分析毫微克级的污染物。今扼要介绍固、液、气三态检测器和检测系统的新技术。

### 1. 检测系统——固体表面分析

(1) 电子能谱 直接观测固体表面痕量金属存在的化学状态, 检出限接近 1 毫微

克。

(2) X-射线荧光光谱 多元素同时分析,但不能测出化学状态,检出限根据元素而异,如对锌、铀为 0.02 毫微克;铝为 5 微克。

### 2. 检测系统——溶液分析

(1) 紫外-可见吸收光谱 广泛地用于环境分析,基于离子或络合物吸收谱线的原理,此检测系统能很好地应用于状态分析。虽灵敏度稍低,但有时也能达到 ppb 级的检出限,主要的不方便是同时只能测一种化合物,此技术已广泛自动化。

(2) 高效液体色谱 用紫外吸收检测器大量应用在金属离子的有机络合物分析,无机络合物或许也能灵敏检出,检出限约 10 毫微克/样。

(3) 荧光光谱 大量应用在有机物分析,也可用于 ppb 级的金属离子分析,此方法对状态分析有潜力,测定铅和镉的检出限分别是 2.24 毫微克/毫升或  $2 \times 10^{-8} M$ 。

(4) 离子选择性电极 一种电极仅对某一离子有特效,检出限一般可达  $10^{-6}$ — $10^{-8} M$ ,能满足测定水 ppm 至 ppb 级浓度范围。预先在高效液体色谱的离子交换柱上富集,可提高检出限。曾有人报道<sup>[30]</sup>直接测定海水中的未络合铜,可达 1ppb 级检出限。

(5) 阳极溶出伏安 (ASV) 和差分脉冲极谱 对有些金属,ASV 的灵敏度可达 0.005ppb,是化学状态研究的一个新领域。

### 3. 检测系统——气态分析

几乎这方面的检测器均需有一个分离装置,并使分析物以气相进入检测器。

(1) 火焰离子化和电子俘获检测器 环境分析中主要使用的检测器是 ECD,如测定生物样品中的烷基汞化合物,检出限为  $10^{-9}$ — $10^{-12}$  克在较小的有效体积中。

近来有人用 FID 与 HPLC 联用<sup>[30]</sup>,检出限可达 3—4 毫微克/样。

(2) 质谱(MS) 气相色谱-质谱联用已广泛应用,而高效液体色谱-质谱联用的潜力

还很大,金属络合物的分离和分析是完全可行的,虽然尚未见到报道。用化学离子化质谱测定各种金属螯合物的检出限接近  $10^{-11}$  克<sup>[32]</sup>。

(3) 原子吸收光谱 无火焰原子吸收一般检出限可达  $10^{-11}$ — $10^{-12}$  克/样,检出浓度限一般在 ppb 级。虽然只能测元素‘总’量,但可用于经分离后的状态分析。

### (4) 发射方法

感应耦合等离子体源具有非常稳定的和多元检测的能力,检出限为 ppb 级范围。

氢载气中的直流感电技术已应用于砷、锗和锡的无机与金属有机化合物,需预先在 U 阱中使形成氢化物或甲基氢化物后<sup>[33]</sup>,再分离测定之。检出限接近 1 毫微克/样,对于 100 毫升样品的检出限为 0.01ppb,方法用于研究铅、铋、硒和碲。直流感电也应用于大气中汞的状态分析<sup>[34]</sup>。对于砷和甲基砷化合物的分析,使还原成 ASH,后测定之<sup>[35]</sup>,检出限达 0.02 毫微克/样,浓度检出限在 ppb 级范围。

原子荧光检出限接近 0.1 毫微克/样。

## 三、展 望

为研究重金属污染物的毒理学和迁移转化规律,化学状态分析已提到日程上来。各种类型的检测系统和检测器可用来分析毫微克量的分析物,为环境分析提供可选择的联用方法,为了分离或预先富集目的,需大力发展选择性化学(Selective Chemistry)和分离化学(Separation Chemistry)。如由于分离化学上的成就,已经解决环境中生物甲基化元素的状态分析。下一个课题将是分离和(或)测定关注的过渡金属的氧化态,结合特效络合反应与高效液体色谱分离,然后采用灵敏检出器有望达到目的。

除此之外,还需发展能观测环境污染物动态变化的分析方法,如离子色谱能同时测定多元素(状态),可追踪化学行为的变化,研

究反应机理、氧化过程等,非常有用。

利用电子计算机开展环境化学模式研究也是重金属状态分析的一种途径。

### 主要参考文献

- [1] Florence, T. M., Batley, G. E., *Talanta*, **24**, 151 (1977).
- [2] Stumm, W. *et al.*, *Chemical Speciation in Seawater. Nature of Seawater*, pp. 17—41, Dahlem Workshop, 1977.
- [3] Tesser, A. *et al.*, *Anal. Chem.*, **5**, 644 (1979).
- [4] Eganhouse R. P. *et al.*, *ES&T*, **12**, 1151 (1978).
- [5] Braman, R. S., *Environmental Pollutions Detection and Measurement*, pp. 451—458, NBS Special Publication 464, 1977.
- [6] Thomassen, Y. *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **110**, 1 (1979).
- [7] Andreal, M. O., *Anal. Chem.*, **49**, 820 (1977).
- [8] Zenko Yoshida *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **106**, 405 (1979).
- [9] Soldano, B. A. *et al.*, *Atoms. Environ.*, **9**, 941 (1975).
- [10] Makris, W. E. *et al.*, *4th Joint Conference on Sensing of Environmental Pollutants*, p. 192, Conference Proceedings, Nov. 1977.
- [11] Johnson, D. L., Braman, R. S., *ES&T*, **8** 1003 (1974).
- [12] Gay, D. D. *et al.*, *4th Joint Conference on Sensing of Environmental Pollutants*, p. 187, Conference Proceedings, Nov. 1977.
- [13] Shoriat, M., *J. of Chromatographic Science*, **17**, 527 (1979).
- [14] Fitzgerald, W. F. *et al.*, *Anal. Chem.*, **51**, 1714 (1979).
- [15] Braman, R. S., Johnson, D. L., *Anal. Chem.*, **49**, 621 (1977).
- [16] Jon C. Van Loon, *Anal. Chem.*, **51**, 139A (1979).
- [17] Longbottom, J. E., *Anal. Chem.*, **44**, 111 (1972).
- [18] Chau, Y. K. *et al.*, *Anal. Chem.*, **47**, 2279 (1975).
- [19] Chau, Y. K. *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **85**, 421 (1976).
- [20] Kolb, B. *et al.*, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **21**, 166 (1966).
- [21] Coker, D. T., *Anal. Chem.*, **47**, 386 (1975).
- [22] Sirota, G. R., Uthe, J. F., *Anal. Chem.*, **49** 823 (1977).
- [23] Radziuk, B. *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **88**, (1979).
- [24] Radziuk, B., Jon C. Van Loon, *Sci. Total Environ.*, **6**, 251 (1976).
- [25] Edmonds, J. S. *et al.*, *Anal. Chem.*, **48**, 2020 (1976).
- [26] Quimby, B. D., *Anal. Chem.*, **50**, 2112 (1978).
- [27] Uden, P. C. *et al.*, *Anal. Chem.*, **50**, 852 (1978).
- [28] MacCrehan, W. A. *et al.*, *4th Joint Conference on Sensing of Environmental Pollutants*, p. 635, Conference Proceedings, Nov. 1977.
- [29] Jon C. Van Loon *et al.*, *J. Chromatogr.*, **136**, 301 (1977).
- [30] Jasinski, P. *et al.*, *Anal. Chem.*, **46**, 364 (1974).
- [31] Szakasits, J. J. *et al.*, *Anal. Chem.*, **46**, 1648 (1974).
- [32] Dulka, J. J. *et al.*, *Anal. Chem.*, **48**, 640A (1976).
- [33] Braman, R. S. *et al.*, *Science*, **182**, 1247 (1973).
- [34] Braman, R. S. *et al.*, *ES&T*, **8**, 996 (1974).
- [35] Talmi, Y. *et al.*, *Anal. Chem.*, **47**, 2145 (1975).

## 我国河流污染研究综述

关伯仁

王华东

郑英铭

(北京大学地理系)

(北京师范大学地理系)

(华东水利学院)

### 一、我国河流污染研究的回顾

我国是世界上河川径流资源最丰富的国家之一,多年平均河川径流总量近 27,000 亿

立方米,居世界第三位。丰富的河川径流资源,给我们的工农业发展提供了有利的条件,如我国目前在淡水的利用方面,主要是依靠地表水的河川径流。全国 29 个省市的首府,