

关于天然水中痕量金属离子的均匀分布

顾宏堪 刘明星 李国基 包万友 张首临

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

顾宏堪及刘明星等^[1,2]发现,在未污染的中国海海水、河水、湖水、井水及雨水中,痕量金属离子 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{4+} 及 Bi^{3+} 的浓度及基本形式是相似的.从而,判断天然水循环必然伴随着这些离子,包括海水在现场条件下的蒸发;在天然水 pH 条件下(约 7—8),离子与悬浮体之间没有重要的平衡转移;离子随水循环可能是由于水的携带,不依于离子本身的能量,因而不存在热力学的可能性问题.

顾及刘等^[3-5]应用他们的防吸附物理涂汞电极反向极谱所测者,仅为自由离子及不稳定络离子.悬浮体中离子没有可以觉察的影响.

Goldberg 指出^[6],重金属可能由于一未知的效应而自海表转移到大气.这是一个谜.

本文提出并讨论天然水中痕量金属离子的均匀分布问题.

分析方法及测定的离子形式

顾及刘等^[3-5]的防吸附物理涂汞电极反向极谱,包括三项方法:防吸附膜、物理涂汞电极及单池示差电解池系统.

电极防吸附膜系一网状结构的褐藻酸或褐藻酸钙膜,系由 1% 的褐藻酸钠与 0.10N HCl 或饱和 $CaCl_2$ 在电极上反应生成.金属离子可通过该膜,悬浮体不能通过,籍以保持电极表面的洁净及灵敏度.物理涂汞电极系先将 Ag 丝在 1:1 HNO₃ 中处理,然后以物理方法涂以 Hg 膜.单池双极示差反向极谱测定用示差极谱仪进行.海水样品 25ml, -1.3V 预电解 3—5 分钟,测定海水 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 时不加任何试剂.测定淡水时加一半海水作为极谱底液,混合水样仍保持着海水的 pH 值不变.

聚乙烯海水样品桶(5L)及有机玻璃采水器(2.5L)在使用前均经海水浸泡数次,以使金属离子在器壁上的吸附与解吸达到平衡而避免其影响.分析于采样后在船上立即进行.

由上述方法可知,所测定的金属形式,仅为自由离子及不稳定金属络离子.稳定络离子难以在 -1.30V 在电极上电解还原.水样保持在天然水 pH 范围内,并且不加任何试剂,因而从稳定络离子及悬浮体中释出金属自由离子是不重要的.取样及贮存中污染与吸附的影响也已避免.

如果水样较长时间的与酸或其它试剂接触,则将从稳定络离子及悬浮体中部分地释出金属自由离子.原子吸收光谱法将使稳定络离子及微细悬浮体原子化.这都会使结果增高.反之,如用酸预先洗水样瓶,则洁净的瓶壁会吸附海水样品中的金属离子而使之浓度降低.

痕量金属离子在天然水中的均匀分布

顾及刘等发现,在未污染的中国海海水^[1,2]、河水、湖水、井水及雨水中,痕量金属离子

本文 1982 年 4 月 21 日收到, 1982 年 10 月 23 日收到修改稿.

表 中国天然水中痕量金属离子的浓度 (ppb, 25℃测定)

样 品	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Sn ⁴⁺	Bi ³⁺
中国海水及河水 1973—1976 ^[1]	3.9—7.1	0.40—0.58(45℃)	0.031—0.043	0.75—1.3	0.81—1.4	0.15—0.25
青海湖水 1978	7.2	0.44 (45℃)	0.037	1.1	1.0	0.21
中国内陆河水及井水 1978	5.9—7.2	0.44—0.56(45℃)	0.033—0.043	0.80—1.2	0.93—1.2	0.15—0.21
青岛雨水 1979、1980	5.7—8.3	0.40—0.60(45℃)	0.030—0.040	0.70—1.3		
中国东海海水 1982.6—7.	6.5—9.8	0.11—0.17	0.030—0.050	0.70—1.13	0.63—1.35	0.13—0.21
新疆天山天池雪 1982.5.	6.5	0.080	0.022	1.30		
天山天池水	6.5—11.7	0.080—0.13	0.022—0.037	0.63—1.26		
天山白杨沟雪水	5.0—5.5	0.14	0.038	0.69—1.39		
青海湖水 1982.5.	6.1—12.4	0.040—0.080	0.034—0.122	0.82—1.51		
青藏高原河水 1982.6.						
格尔木河	4.8	0.080	0.056	1.01		
楚玛尔河	6.1—9.1	0.050—0.070	0.042—0.056	1.01—1.64		
沱沱河	4.0—4.9	0.030—0.040	0.046—0.050	0.76—1.26		
通天河	2.9—16.0	0.070—0.080	0.052—0.056	1.01—1.26		
布曲河	6.5—9.8	0.040—0.080	0.040—0.068	0.82—1.13		
扎加藏布河	6.5—9.1	0.040—0.070	0.034—0.040	0.95—1.01		
怒江	6.1—9.1	0.080—0.14	0.040—0.048	0.82—1.01		
拉萨河(郊外)	6.1	0.080	0.034	1.13		
雅鲁藏布江	4.4—7.8	0.080	0.036—0.068	0.63—1.26		
青藏高原泉水 1982.6.						
格尔木泉水	7.8	0.080	0.052	0.95		
纳赤台泉水	9.1	0.040—0.070	0.042—0.074	1.01—1.26		
拉萨泉水	3.9	0.030—0.080	0.028—0.060	1.01—1.64		
浙江普陀山泉水 1982.7.	8.6	0.11	0.030	0.76		
黄河水(刘家峡口) 1982.5.	4.6—6.1		0.074—0.10	1.76—2.21		

Zn²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、Sn⁴⁺ 及 Bi³⁺ 的浓度及基本离子形式是相似的。若干数据列于表中。

天然水中痕量金属离子的均匀分布表明,天然水循环几乎定量地伴随着这些离子。雨水主要来自海水的蒸发,因而海水在天然条件下的蒸发必定伴随这些离子。河水主要来自雨水并随后排入海中。天然水中痕量金属离子与其悬浮固相之间,没有重要的平衡转移,否则,天然水中金属离子浓度就不会相似,特别在含悬浮体多及 pH 变化较大的河口水。在天然水循环中,痕量金属离子可能系为水所携带,不决定于它本身的能量,因而不存在热力学可能性的问题。如果痕量金属离子由本身的能量自海水蒸发到大气,则金属离子必定在海水及雨水中有一平衡浓度,而不可能在天然水中其浓度相似。根据不同水样获得相同的极谱特性(如峰高及峰形等),可见痕量金属离子在天然水中的基本离子形式^[7,8],无重要变化(如 Pb²⁺ 自由离子及 Pb²⁺—不稳定络离子,后者 Pb²⁺ 与各种负离子之间的结合可能是松散的,是不断在相互交换的)。

痕量金属离子在天然水中的均匀分布规律的不易被发现,主要是分析方法及污染与吸附的问题。许多分析方法所给予的分析结果,包括了部分自稳定络离子及悬浮体中释放出的离子,因而给予含悬浮体等多的河水及跃层处海水以高的结果。如,用酸及试剂处理水样,及用原子吸收法分析等,均可能导致这一结果。河水、沿岸水及表层海水的污染,也得到了河水等含金属离子高的结果,而掩盖了离子均匀分布。反之,用酸预先洗泡样品瓶,则结果会因吸附而偏低。然而,Chow 等所收集的资料表明^[9],大西洋、太平洋及地中海 1000 米以下 Pb 含量为

0.03±0.01ppb (同位素稀释法); Greenland 雪中 Pb 含量 1940 年以前为 0.04±0.02ppb (随后由于工业污染 Pb 含量增至 20ppb)。这与本文所列出的数据相一致。

热力学平衡理论在痕量物理—化学过程中的适用性问题

热力学理论计算,重金属离子如 Pb^{2+} 及 Cd^{2+} 等的蒸发能是比较大的 ($\Delta G^0 > 1.4eV$)。它们在常温下的蒸发是可以忽略的 (Savchenko 等^[10])。然而痕量金属离子在天然水中的均匀分布表明,它们是可以转移的。它们不是本身蒸发,而可能是水的携带。因而,热力学平衡理论在痕量物理—化学过程中的适用性必须考虑,自由能 ΔG^0 不足以直接判断一个痕量物理—化学过程进行的可能性。

参 考 文 献

- [1] 顾宏堪、刘明星、包万友、张星君、王琦、郭如新、曾昭文,海洋科学集刊,13(1978),1.
- [2] 顾宏堪、刘明星、张星君、包万友、郭如新、王琦、曾昭文,同上,14(1978),23.
- [3] 顾宏堪、刘明星,分析化学,1(1973),15.
- [4] ————同上,2(1974),175.
- [5] 顾宏堪、刘明星、包万友,化学学报,38(1980),4: 381.
- [6] Goldberg, E. D., in *Advances in Oceanography* (H. Charnock etc. ed.), Plenum Press, 1978, 49—63.
- [7] 张正斌、刘莲生,化学通报,1977,6:23.
- [8] 张正斌、刘莲生、陈念貽,海洋与湖泊,10(1977),3:214.
- [9] Chow, T. J., in *The Biogeochemistry of Lead in the Environment* (J. O. Nriagu ed.), Elsevier Biomedical Press, 1978, 185—218.
- [10] Savchenko, A., Smirnov, V. & Svirskunova, P., *Water, Air and Soil Pollution*, 1979, 12: 407—415.