

文章编号:1672-9250(2004)02-0087-05

土壤中游离重金属离子的测定——唐南膜平衡法

易丽^{1,2}, 朱咏焯¹, 洪业汤¹, 王多君³

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 中国科学院地球化学研究所地球深部物质与流体作用地球化学实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要:对比了最近几十年来国内外土壤溶液中游离重金属离子浓度的测定方法, 在此基础上建立了一种新的测量方法——唐南膜平衡法(DMT)。研究表明, 该实验方法可以在不影响反应体系平衡的基础上同时测定多金属元素, 而且彼此之间不会发生干扰。

关键词:土壤; 游离重金属离子; 唐南膜平衡法

中图分类号: P599 **文献标识码:** A

土壤作为环境的主要组成部分, 是人类赖以生存发展的生产资料。但是由于采矿、冶炼、化工、电镀、电子和制革等工业活动产生的含重金属废弃物进入土壤, 以及污灌、垃圾、粉煤灰和城市污泥的不合理使用引起了严重的土壤重金属污染。这些重金属最终将通过食物链危害人类的健康。

重金属元素对土壤生态系统的污染程度从根本上取决于它们的活动能力, 即土壤溶液中游离金属离子的浓度。游离金属离子浓度不仅与土壤中的金属总量有关, 而且与其在土壤中的存在形态有关。土壤的环境条件(pH、竞争离子浓度、溶液中络合配位体的浓度、土壤胶体的性质)以及土壤有机物的特性等对游离金属离子浓度都会产生影响^[1]。本文对比了最近几十年来国内外土壤溶液中游离重金属离子浓度测定方法的优缺点, 并依据国内现有条件对最近荷兰 Wageningen 大学建立的一种适用范围很广的方法——唐南膜平衡法^[1~3]所用离子交换膜和溶液介质进行了改进, 建立了自己的评估方法。该方法可以在不影响反应体系平衡的基础上同时测定多金属元素, 而且彼此之间不会发生干扰。

1 土壤溶液中游离重金属离子浓度的测定方法

研究表明, 在大多数情况下土壤溶液中游离重金属离子浓度是决定其重金属生物可给性和毒性的最主要因素^[4]。目前已经建立了多种测量游离金属离子浓度的方法, 现在仍然广泛应用于各个领域, 但它们都具有各自的优点和局限性^[5~7]。

离子选择性电极法:该方法可以直接测定土壤溶液中游离重金属离子的浓度, 方法简单易行, 元素形态是物种研究中一种直接有效的方法^[7]。但是固态电极品种有限, 测量中受其它金属离子的干扰, 其线性响应范围都在高浓度区, 而绝大多数环境样品中游离金属离子浓度远远低于其响应范围。

电化学伏安法:包括阳极溶出伏安法(ASV)和阴极溶出伏安法(CSV), 能直接测定低浓度的重金属离子浓度, 检出限可达 $10^{-8} \sim 10^{-11}$ mol/L^[7]。该方法的缺点是实验过程中由于电流的使用破坏了溶液平衡^[8], 溶液中存在的有机质容易吸附在电极上而影响电极的富集和溶出过程^[5]。

竞争螯合法:该方法灵敏度高, 能直接获得游离重金属离子浓度^[9~11]。然而, 与土壤溶液中重金属离子螯合达到平衡很慢^[12,13]。其测量精确度依赖于对金属螯合量及其相关的浓度估计的准确性。该

收稿日期:2004-02-25; 修回日期:2004-06-11

基金项目:国家自然科学基金重点项目(40231007)

第一作者简介:易丽(1974—), 女, 博士研究生, 从事环境地球化学研究。

方法只有在所研究的金属和被选为竞争离子的金属都是该螯合剂的主要螯合金属才能成功^[11]。

阳离子交换树脂法:该方法可以同时测定土壤溶液中多种游离重金属离子浓度^[6],然而,该方法需要对所选树脂的吸附特性有很详细的了解,在进行形态分析时还必须考虑土壤溶液的组成^[11],这就使得问题复杂化了。

为克服上述方法的缺点,人们一直在不断进行改进和寻找更好的方法。最近荷兰 Wagen ingen 大学建立了一种适用范围很广的方法——唐南膜平衡法^[1-3]。该方法可以在不影响反应体系平衡的基础上同时测定多金属元素,而且彼此之间不会发生干扰。而且测试体系与反应体系是分开的,还能避免反应体系中其它物质对测定的影响。本文根据国内现有的条件对其进行了部分改进,建立了自己的实验方法。

2 实验原理与方法

唐南膜平衡法(DMT)是建立在唐南平衡的理论基础上的:两种溶液被一张小离子能透过而大分子不能透过的半透膜隔开。实验开始时,由于两边溶液的化学势不等,就引起两边溶液中包含的小离子互相扩散,最后导致化学势相等,即达到唐南平衡。实验装置可简化为图1,阳离子交换膜将反应池分为两部分:给体池和受体池,给体池装有与土壤建立平衡的基质液;受体池装有与给体液相同离子强度的空白基质液。实验达到唐南膜平衡时,给体液和受体液中金属离子的活度比(电荷修正)相等^[19],即:

$$(a_{id}/a_{ia})^{1/Z_i} = (a_{jd}/a_{ja})^{1/Z_j} \quad (1)$$

式中 a_{id} 和 a_{ia} 分别表示第 i 种离子在给体液和受体液中的活度, Z_i 表示该离子所带的电荷; a_{jd} 和 a_{ja} 分别表示第 j 种离子在给体液和受体液中的活度, Z_j 表示 j 离子所带的电荷。通过测定受体液中重金属离子活度,就能由以上公式算出给体液中游离重金属离子浓度。如果在实验中给体液与受体液的体积比足够大,受体液中的重金属离子就可以忽略不计,因此,本实验选定给体液体积为 500 mL,受体液为 25 mL,这样体系中游离重金属离子误差范围在 5% 以内。这一方法可同时完成多个游离重金属离子的测定。设计的实验装置用蠕动泵分别循环给体溶液和受体溶液,并使二者在一个微型离子交换隔膜室

内进行交换平衡,金属离子浓度用原子吸收光谱法(PE-AA800)测定。

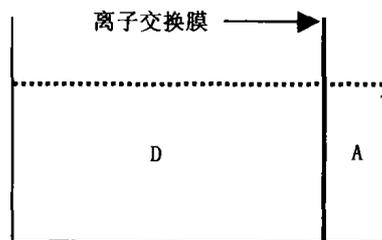


图1 唐南膜平衡法实验装置示意图

D. 给体池; A. 受体池

Fig. 1. Sketch of the Donnan membrane technique.

3 实验结果与结论

溶液介质和阳离子交换膜的选择是唐南膜平衡法测定游离重金属离子浓度成功与否的关键。溶液介质应选用组分阴阳离子络合能力都很小的盐作为基质。阴离子如 NO_3^- , 阳离子如 Ca^{2+} 、 K^+ 等。这样被测土壤中的阳离子就不会被强烈络合而影响真实平衡浓度,由于作者实验所用土壤中 Ca^{2+} 含量很高,所以在本文中不适宜选用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 因此从现有测试条件与体系的性质考虑选用 KNO_3 作为实验的溶液介质。交换膜应选用选择性好、传质快,而且金属络合物不能透过的膜,这样才能保证在受体液中测定的为游离重金属离子浓度,而又尽可能缩短实验达到平衡的时间。实验前,离子交换膜用 0.1 mol/L HNO_3 浸泡,而后再用与实验相同的介质漂洗。

3.1 离子交换膜的选择

本文对两种离子交换膜进行了测试。实验 a 所用离子交换膜为一般水处理工业所用的异相离子交换膜,由聚乙烯磺酸型阳离子交换树脂以聚乙烯为粘合剂,经混炼拉片,用尼龙网布增强热压而成。实验 b 所用离子交换膜是北京环宇利达环保设备有限公司开发生产的 JAM-I 型均相离子交换膜,采用芳香族烃类化合物、双烯类化合物和线型高分子材料经涂浆工艺制造而得,其基本技术指标见表 1。反应给体溶液初始组成为: 0.12 mmol/L CuCl_2 ; 0.12 mol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; EDTA = 0.15 mmol/L; 1.00 mmol/L KNO_3 , 体积为 500 mL,受体溶液为 25 mL 1.00 mmol/L KNO_3 溶液。图 2 为两次实验中游离金属离子浓度对数随反应时间的变化图。

表 1 离子交换膜基本技术指标

Table 1. Ion exchange membrane properties

膜类型	外观	干膜厚度 (mm)	交换容量 (mol/kg 干)	含水量(%)	面电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	迁移数(%)	爆破强度 (MPa)
异相膜	棕黄色	0.42	2.0	35~50	15	90	0.35
均相膜	黑色	0.11~0.13	≥ 1.6	≥ 22	≤ 8	≥ 95	≥ 1.5

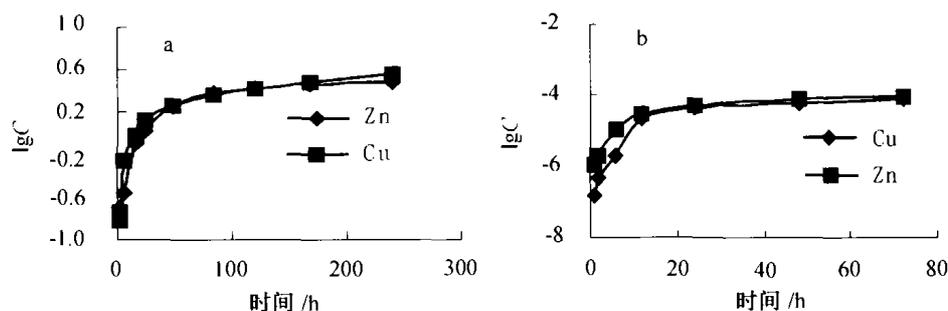


图 2 游离金属离子浓度对数随反应时间的变化图

a. 异相离子交换膜; b. 均相离子交换膜

Fig. 2. Concentrations of free metal ions expressed in $\log \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

由图 2 可以看出实验 a 达到唐南膜平衡的时间约为 120 h, 实验 b 达到唐南膜平衡的时间约为 24 h, 时间缩短很多, 这可能是由交换膜的厚度和面电阻的不同引起的。而且对两组实验平衡后的受体液用阳离子树脂交换过后, 再测定其流出液的金属离子浓度, 最后发现实验 a 中还能检测出金属离子, 可以断定实验 a 在平衡过程中给体液中有金属络合物通过阳离子交换膜进入受体液, 说明测定的就不只是游离重金属离子浓度。通过以上实验发现 JAM-I 型均相离子交换膜不仅达到平衡的时间短, 而且受体液中也未发现金属络合物的存在, 因此 JAM-I 型均相离子交换膜能满足实验需求。

从图 2(b) 不难看出在实验反应前 12 h 游离金属离子浓度急剧增长, 而后增长速率渐渐缓慢, 既而达到平衡, 这是因为刚开始时受体液中重金属离子浓度几乎为零, 给体液与受体液之间重金属离子浓度的差别大, 因而离子交换膜两边的化学势之差也很大, 所以前段时间离子扩散速率快, 而后浓度差变小, 则化学势差变小, 进而离子扩散速率随之变慢。

3.2 不同体系中游离重金属离子的测定

为了验证所选的离子交换膜与溶液介质的正确性, 本文对不同体系中游离重金属离子浓度进行了

测定, 取得了较好的一致性, 由此表明实验中所选的条件是适宜的。

3.2.1 合成有机络合物 EDTA 是最常见的合成有机络合物, 本文选择它作为合成有机络合物的代表。该反应中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 游离金属离子浓度对数随反应时间的变化见图 2(b)。

3.2.2 天然有机络合物 自然界常见的天然有机络合物应该首推腐殖酸, 本实验所用腐殖酸从四川红原泥炭中提取, 提取方法遵循国际腐殖酸协会提供的方法^[15]。实验 $\text{pH}=6.00$, 水溶性腐殖酸的浓度用溶解有机碳表示为 4.24 mg/L , 基质液为 $1.00 \text{ mmol/L KNO}_3$ 溶液, 总铜的浓度分别为 $0.957, 6.238, 12.734, 16.820, 18.140, 39.712, 63.010 \text{ mg/L}$; 总锌的浓度分别为 $0.878, 5.332, 10.576, 15.400, 20.960, 34.075, 56.223 \text{ mg/L}$, 受体溶液均为 $25 \text{ mL } 1.00 \text{ mmol/L KNO}_3$ 溶液。图 3 为该组反应的游离金属离子浓度与总浓度的负对数图。由图可以看出重金属浓度比较低时, 游离重金属离子浓度与它所对应的离子总浓度成线性关系, 而后随着总浓度的增高, 则变成非线性, 这可能是因为腐殖酸包含两种络合点位: 络合能力较弱的酚羟基和络合能力较强的羧基羟基, 在金属离子浓度较低时, 主要是络合能力较强的羧基羟基与之络合, 而随着金属

离子浓度增高,酚羟基也与之络合,由此引起非线性。

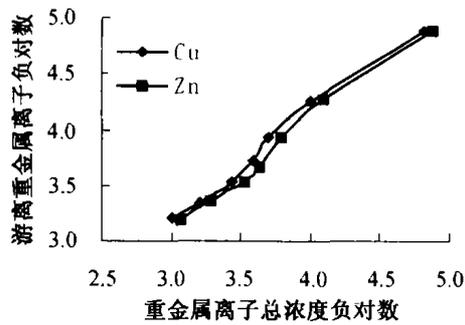


图3 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 与腐殖酸络合时游离重金属离子浓度负对数图

Fig. 3. $-\log M_{FMI}$ vs. $-\log M_{Tot}$ plot for the humic acid system.

4 结语

本实验测试了在合成有机物和天然有机物络合物存在状态下铜离子和锌离子透过阳离子交换膜的时间,通过图2我们可以了解到反应达到唐南平衡的时间约为24 h。实验体系涉及含有合成有机物络合物的体系,还有含有天然有机络合物的体系,还同时测定了其中几种游离重金属离子浓度。而且我

们不仅实测了游离金属离子浓度,还利用几种地球化学水溶液化学平衡模型对本文所涉及的实验进行了模拟,如:Visual Minteq、ECOSAT, Visual Minteq是由USEPA建立的MINTEQA2模型发展而来的,主要用于对土壤和水体中金属物种平衡、溶解平衡等模拟;ECOSAT是荷兰Wageningen大学编制的一个计算机程序,可以用来计算土壤-水系统化学平衡组成,它依赖于物种和迁移。实测结果与模拟结果取得较好的一致,相对误差在10%以内。作者还对贵州都匀地区土壤中游离重金属离子浓度进行了测定,也取得了较好的结果,实验发现随着pH的降低,土壤释放出的重金属离子浓度随之增大,由此表明酸雨会促进重金属离子的活动性,从而加大重金属污染,详细情况以后报道。由此可以说明该方法适用范围很广,不仅适用于包含合成有机物络合物的体系,还适用于含有天然有机络合物的体系;不仅适用于水溶液体系,也适用于固液平衡体系;不仅适用于污染区,也适用于非污染区。而且该实验方法可以同时测定多金属元素,彼此之间不会发生干扰。在自然条件下,土壤与土壤孔隙水处于平衡状态,该实验中反应给体液在整个反应过程始终处于平衡状态,这就使得实验结果可靠性得到了保障。

参 考 文 献

- [1] Temminghoff E J M, Plette A C C, Eck R, *et al.* Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by Wageningen Donnan Membrane Technique[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 417: 149~157.
- [2] Weng L, Temminghoff E J M, Riemsdijk W H V. Determination of the free ion concentration of trace metals in soil solution using a soil column Donnan membrane technique[J]. *European Journal of Soil Science*, 2001, 52: 629~637.
- [3] Liping Weng, Temminghoff E J M, Riemsdijk W H V. Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 4 436~4 443.
- [4] Parker D R, Pedler J F. Reevaluation of the free-ion activity model of trace metal availability to higher plants[J]. *Plant and Soil*, 1996, 196: 223~228.
- [5] Florence T M. Electrochemical approaches to trace element speciation in waters; a review[J]. *Analyst*, 1986, 111: 489~505.
- [6] Apte S C, Batley G E. Trace metal speciation of labile chemical species in natural waters and sediments; non-electrochemical approaches[M]. In: Tessier A, Turner D R. *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*[M]. Chichester: John Wiley & Sons, 1995, 256~306.
- [7] Mota A M, Correia D S M M. Trace metal speciation of labile chemical species in natural waters; electrochemical methods[M]. In: Tessier A, Turner D R. *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*[M]. Chichester: John Wiley & Sons, 1995, 205~258.
- [8] Nordstrom D K. Trace metal speciation in natural waters; computational vs. analytical[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1996, 90: 257~267.

- [9] Norvell W A, Lindsay W L. Estimation of the concentration of Fe^{3+} and the $(\text{Fe}^{3+})(\text{OH}^-)_3$ ion product from equilibrium of EDTA in soil[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1982, 46: 710~715.
- [10] Amacher M C. Determination of ionic activities in soil solutions and suspensions; principal limitations[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1984, 48: 519~524.
- [11] Workman S M, Lindsay W L. Estimating divalent cadmium activities measured in arid-zone soils using competitive chelation[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1990, 54: 987~993.
- [12] Norvell W A, Lindsay W L. Reactions of EDTA complexes of Fe, Zn, Mn, and Cu with soil[J]. *Soil Science Society of America Proceedings*, 1969, 33: 86~91.
- [13] Norvell W A, Lindsay W L. Reactions of DTPA complexes of iron, zinc, copper, and manganese with soil[J]. *Soil Science Society of America Proceedings*, 1972, 36: 773~788.
- [14] Fotovat A, Naidu R. Ion exchange resin and MINTEQA2 speciation of Zn and Cu in alkaline sodic and acidic soil extracts[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1997, 35: 711~726.
- [15] Thurman E M, Malcolm R L. Preparative isolation of aquatic humic substances[J]. *Environ. Sci. Tech.* 1981, 15: 463~466.

MEASURING OF THE CONCENTRATIONS OF FREE HEAVY METAL IONS IN THE SOIL—DONNAN MEMBRANE TECHNIQUE

YI Li^{1,2}, ZHU Yong-xuan¹, HONG Ye-tang¹, WANG Duo-jun³

- (1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Laboratory for Study of the Earth's Interior and Geofluids, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract

Some methods of measuring the concentrations of free heavy metal ions were compared, and a new method, Donnan Membrane Technique (DMT), was established. By this method, many metals could be measured at the same time without disturbing the balance of the reaction. Furthermore, all the metals did not interfere each other.

Key words: soil; free heavy metal ion; Donnan Membrane Technique (DMT)