

提取剂pH对沉积物释放金属的影响

王晓蓉

(南京大学环境科学系)

J. 戴维·史密斯

(墨尔本大学无机化学系)

摘 要

本文研究了不同提取剂pH变化对从沉积物中释放金属浓度的影响。结果表明：沉积物中所释放的金属浓度随提取剂pH增加而减少，当pH为1.0时，相同的提取条件下，各种提取剂提取所获得的金属浓度相近。同时也研究了在所选择的提取液中沉积物对金属离子的吸附作用，发现沉积物对所加金属离子有明显的吸附作用。结果强烈地支持在实际对沉积物样品提取过程中存在着再吸附作用和提取剂的pH将对从沉积物中释放金属浓度起重要控制作用。

拟定了沉积物中三步连续提取的方法，即把沉积物金属结合态分为无机态（酸可提取态）、有机（包括硫化物）态和残渣态，并与Tessier的连续提取法进行比较。发现在非残渣态中二种方法的金属释放量类似，但三步连续提取法具有简单，快速和低消耗等优点。

前 言

近年来，形态分析已广泛应用于对沉积物的研究，这是由于沉积物中所有存在的重金属元素仅一部分可能参加至短期的地球化学过程或者为生物所利用^[1-8]。并且形态分析也为污染沉积物的环境影响评价提供更可靠的数据，因而引起各国环境科学家的重视，并根据自己的研究目的，提出各种形态分析方法^[9-18]。目前较普遍应用的如Tessier等^[9]的连续提取法，把沉积物分为五种形态，但这些方法存在如弱提取剂会使释放出的金属再吸附等问题^[5,19-21]。正如Paul, Rendell等^[21]指出的那样，用弱提取剂提取所释放金属的吸附作用将控制着从沉积物和土壤中所提取的金属浓度。由于不能真正代表金属在沉积物中的水平，因而可能导致错误的解释。

本文在前人工作基础上，较为系统地研究了在逐级提取过程中，改变所用各种提取剂的pH时对从沉积物中释放金属浓度的影响以及加入一定量的金属离子于这些提取剂中，研究是否发生再吸附作用等问题。并在此基础上，提出三步连续提取沉积物的金属形态分析方法。把沉积物中金属的存在形态分为无机态（酸可提取态）、有机（包括硫化物）态和残渣态，同时与Tessier等的连续提取法进行了比较，结果令人满意。

实 验 方 法

1. 样品的采集

沉积物取自Yarra river (Australia)。样品运回实验室后,于4℃保存。采用四分法取一定量沉积物,让其湿法通过63μm尼龙筛。小于63μm沉积物在105℃下烘干,然后再用玛瑙研钵磨细并贮于事先用酸浸泡洗净的塑料瓶中备用。

2. 金属释放试验

沉积物和提取剂比例为1:50。金属释放试验在25℃恒温搅拌或振荡条件下进行。用硝酸或氢氧化钠调节提取剂至所需pH。对于1M氯化镁或醋酸铵,提取时间为1h;1M醋酸钠、1M醋酸铵/0.25M盐酸羟胺或1M盐酸羟胺/25%醋酸溶液,提取时间为24h。而对于3.2M醋酸铵/20%硝酸溶液或0.1M盐酸溶液,则是在沉积物经过氧化氢、硝酸溶液在85±2℃下破坏有机质后,再按固液比为1:10提取半小时二次。所得提取液中痕量金属浓度用原子吸收光谱仪测定。

3. 吸附试验

使用加入痕量金属元素(铜1μg/ml, 锌5μg/ml, 锰5μg/ml, 铅2μg/ml, 镉0.2μg/ml和铁30μg/ml)的提取剂代替原先的提取剂,吸附量是用空白液和吸附平衡时溶液浓度的差值计算出(这里吸附平衡时溶液浓度是指平衡时具有痕量金属元素的提取剂中金属浓度和没有加入痕量金属元素的提取剂中该金属浓度之差值)。

实验结果

1. 各种提取剂pH变化对释放金属浓度的影响

研究了七种提取剂(1M氯化镁, 1M醋酸铵, 1M醋酸钠, 1M盐酸羟胺/25%醋酸, 1M醋酸钠/0.25M盐酸羟胺, 3.2M醋酸铵/20%硝酸溶液和0.1M盐酸溶液)在不同pH条件下对从沉积物提取痕量金属铜、铅、锌、镉、铁和锰浓度的影响,结果见图1—6。

由图1—6结果可看出,使用1M氯化镁, 1M醋酸铵, 1M醋酸钠, 1M盐酸羟胺/25%醋酸, 1M醋酸钠/0.25M盐酸羟胺, 0.1M盐酸和3.2M醋酸铵/20%硝酸等七种提取剂提取沉积物中痕量金属,所释放出痕量金属浓度与提取剂的pH密切相关。总的来

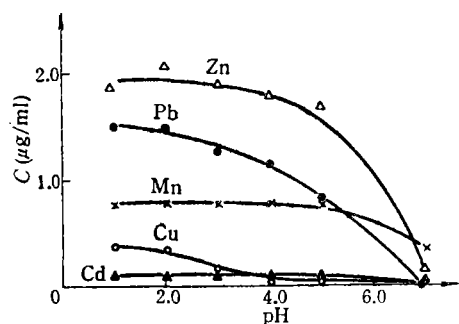


图1 在1M氯化镁溶液中pH对释放痕量金属浓度的影响

Fig.1 The effect of pH on concentration of trace metals released in 1M magnesium chloride

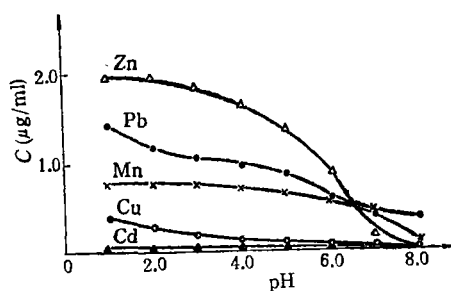


图2 在1M醋酸铵溶液中pH对释放痕量金属浓度的影响

Fig.2 The effect of pH on concentration of trace metals released in 1M ammonium acetate

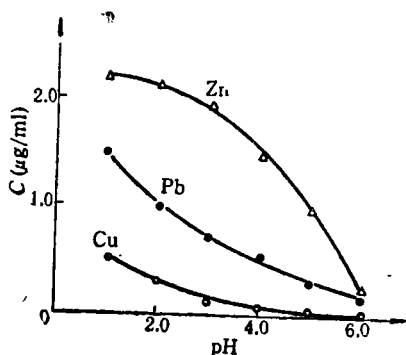


图 3 在 1M 醋酸钠溶液中 pH 对痕量金属浓度的影响

Fig.3 The effect of pH on concentration of trace metals released in 1M sodium acetate

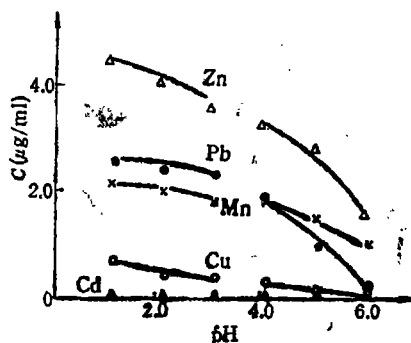


图 4 在 1M 盐酸羟胺/25% 醋酸溶液 (pH1.0—3.0) 和 1M 醋酸钠/0.25M 盐酸羟胺溶液 (pH4.0—6.0) 中, pH 对释放痕量金属浓度的影响

Fig.4 The effect of pH on concentration of trace metal released in 1M hydroxylamine hydrochloride/25%acetic acid (pH1.0—3.0) and 1M sodium acetate/0.25M hydroxylamine hydrochloride (pH4.0—6.0)

说,除了铅在 0.1M 盐酸和 3.2M 醋酸铵/20% 硝酸这二种提取剂及镉在 1M 醋酸铵提取剂外,所释放出痕量金属铜、铅、锌、镉、铁和锰的浓度均随提取剂 pH 的增高而降低,

2. 提取剂 pH 对沉积物吸附痕量金属的影响

沉积物样品与具有铜 1µg/ml (或锌 5µg/ml, 镉 0.2µg/ml, 铁 30µg/ml, 铅 2µg/ml 和锰 5µg/ml) 的提取液振荡平衡后,研究沉积物吸附作用作为 pH 的函数。

表 1 pH 为 7.0 时沉积物对痕量金属铜、铅、锌和镉的吸附百分数

Table 1 The percentage of adsorption of trace metals copper, lead, zinc and cadmium onto sediment at pH7.0

吸附能力	提取剂	铜	铅	锌	镉
吸附百分数 (%)	在氯化镁中	86.7	72.2	102	27.3
	在醋酸铵中	87.5	81.1	93.2	14.1

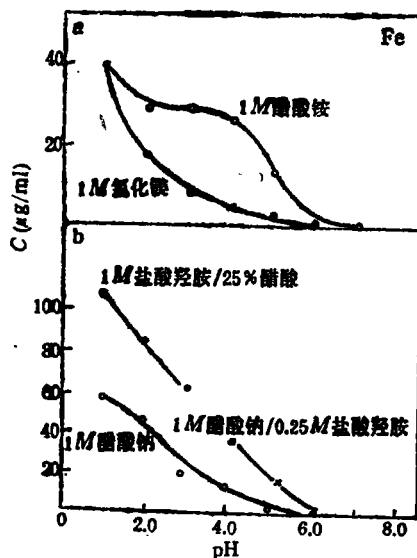


图 5 提取剂 pH 对释放铁浓度的影响

Fig.5 The effect of pH of leaching reagents on concentration of iron released

结果表明:对于所研究的每个元素,在 pH 很低的情况下,都发生吸附作用。当 pH 为 7.0 时,对于锌、铅、铜和镉已有较高的吸附百分数(见表 1),铁在 pH ≥ 4.0 时产生沉淀,仅锰在 pH 7.0 以上时,产生明显的吸附作用。

图 7 显示出在 1M 氯化镁和 1M 醋酸铵溶液中,沉积物对痕量元素的吸附作用与提取

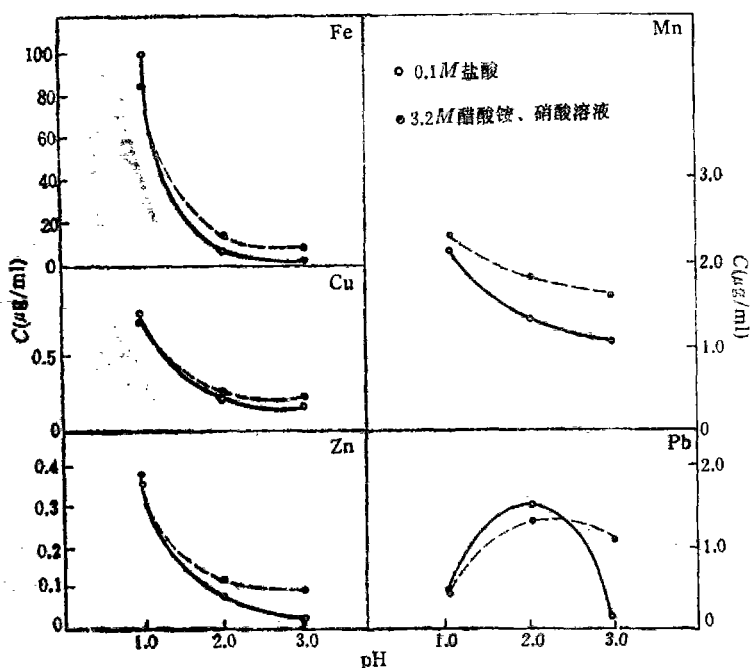


图 6 在3.2M醋酸铵·硝酸溶液和0.1M盐酸溶液中, pH对痕量金属释放的影响。

Fig.6 The effect of pH on concentrations of trace metals released in 0.1M hydrochloric acid and 3.2M ammonium acetate/20% nitric acid

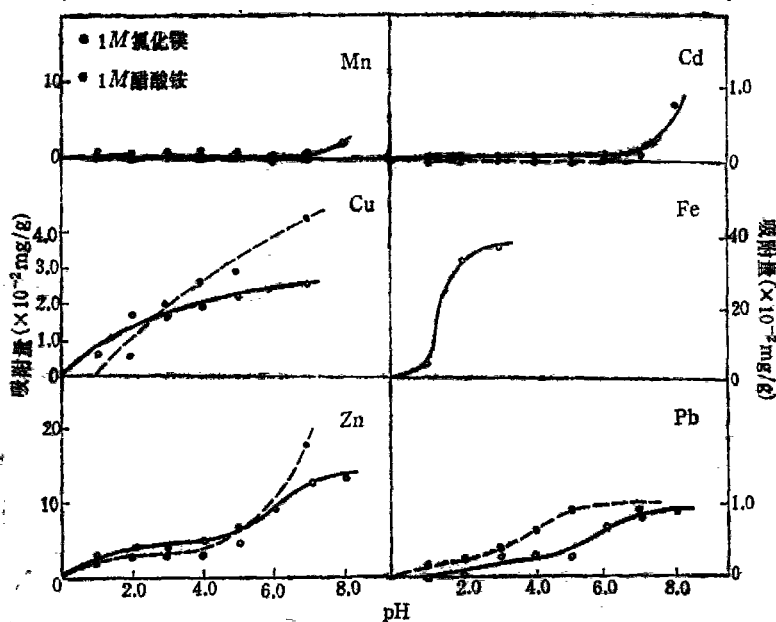


图 7 在1M氯化镁和1M醋酸铵溶液中, pH对沉积物吸附痕量金属铜、铅、锌、镉、铁和锰的影响

Fig.7 The effect of pH on adsorption of trace metals copper, lead, zinc, cadmium, iron and manganese onto sediment in 1M magnesium chloride and 1M ammonium acetate

剂pH的关。当提取剂的pH升高时,沉积物对痕量金属的吸附作用也随之增大。

类似地,用1M醋酸钠作为提取剂时,铜、铅和锌也出现了吸附作用随提取剂pH升高而增大(见图8)。也单独研究了盐酸羟胺提取剂的pH变化时,沉积物对痕量金属吸附作用的影响。图9所显示出的吸附量-pH曲线表明:在pH1.0至3.0时,铜、锌和铁均发生吸附作用,铅和锰出现负吸附现象。而在pH为4.0至6.0时,吸附百分数随提取剂pH升高而增大。其中铜的吸附作用与pH的关系图变化不是非常明显,可能与盐酸羟胺对铜离子有强的络合作用有关^[22-23]。

讨 论

1. 提取剂 pH 控制着从沉积物中释放痕量金属的浓度

实验结果表明:随着提取剂pH升高,从沉积物中提取出的金属浓度降低。例如

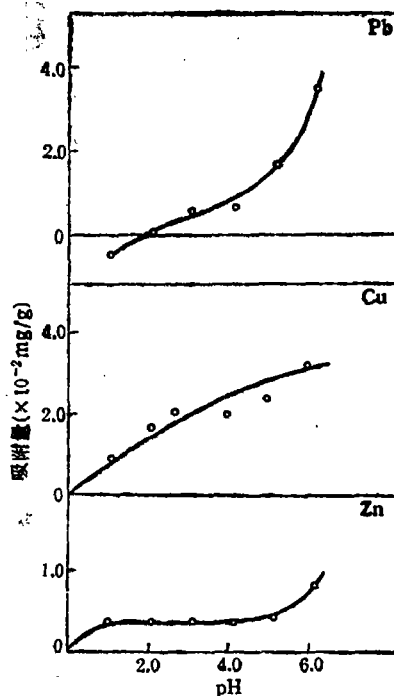


图8 在1M醋酸钠溶液中, pH对沉积物吸附痕量金属铜、铅和锌的影响

Fig.8 The effect of pH on adsorption of trace metals copper, lead and zinc onto sediment in 1M sodium acetate

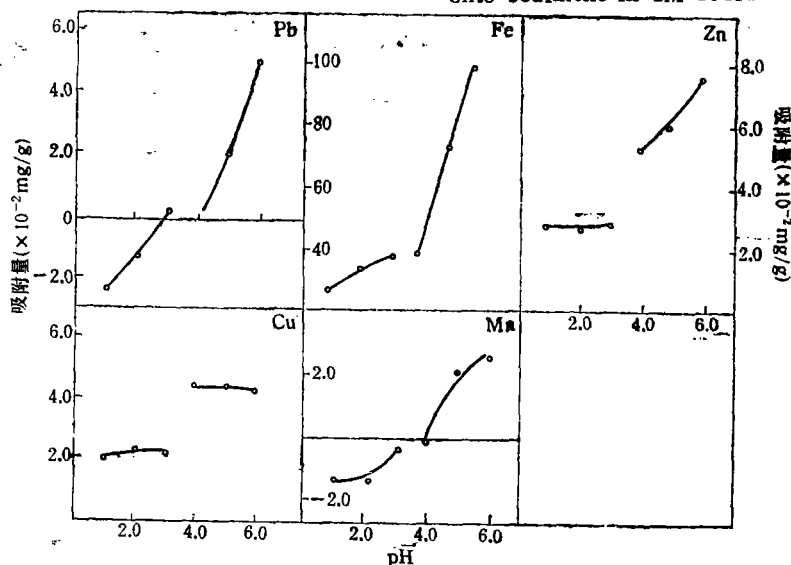


图9 在1M盐酸羟胺/25%醋酸(pH1.0至3.0)和1M醋酸钠/0.25M盐酸羟胺溶液中(pH4.0至6.0), pH对沉积物吸附痕量金属铜、铅、锌、铁和锰的影响

Fig.9 The effect of pH on adsorption of trace metals copper, lead, zinc, iron and manganese onto sediment in 1M hydroxylamine hydrochloride/25% acetic acid(pH1.0 to 3.0) and in 1M sodium acetate/0.25M hydroxylamine hydrochloride(pH 4.0 to 6.0)

用1M氯化镁或1M醋酸铵作为提取剂时,若假设pH为1.0时痕量金属释放量为1,那么在不同pH条件下痕量金属释放量的百分数将如图10所示。从图中即可看出:当提取剂的pH为7.0时,除镉在1M²的醋酸铵提取剂中没有明显变化外,其余金属释放量的百分数均明显下降,有的几乎接近于零。由此可见,提取剂的pH对沉积物中痕量金属的释放影响极大。

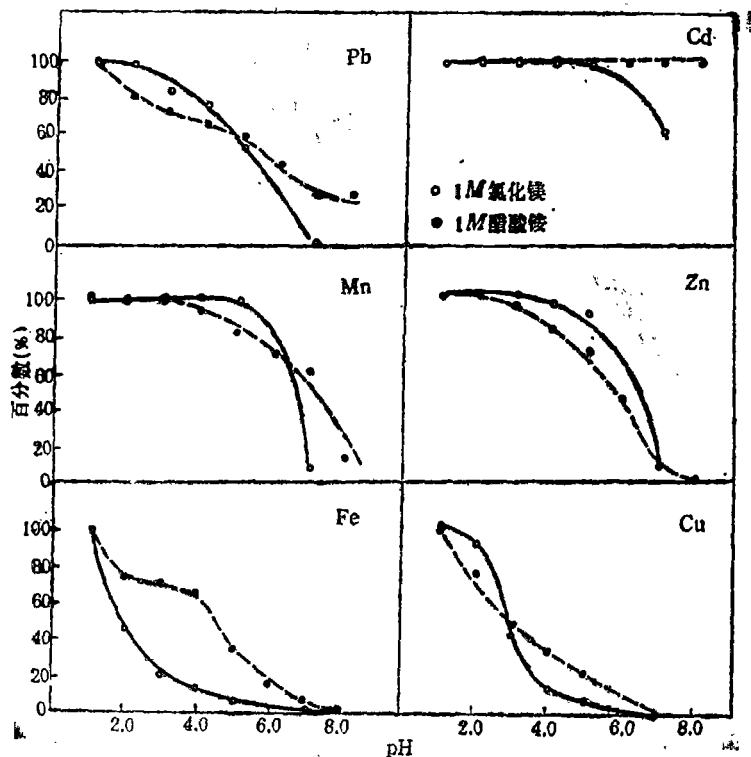


图 10 提取剂 pH 与沉积物中释放痕量金属百分数的关系
(结果是以 pH 为 1.0 时所释放的金属浓度作为 1 计算出)

Fig.10 The relationship between pH of leaching reagents and percent of trace metals released from sediment. (Results are given relative to amount released at pH1.0)

此外,在相同提取条件下,提取剂的 pH 为 1.0 时,不论使用何种提取剂,所释放出的痕量金属浓度基本相同,见表 2。由表中结果更进一步证明提取剂的 pH 对痕量金

表 2 当 pH 为 1.0 时,使用不同提取剂所释放出的痕量金属浓度

Table 2 Concentrations of trace metals released using different reagents at pH 1.0

pH	元素	提取剂 浓度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	MgCl_2^1	NH_4OAc^1	NaOAc^2	$\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}/\text{HOAc}^2$	HCl^2
1.0	Fe		39.0	39.5	86.5	108	89.2
	Mn		0.80	0.75		1.07	1.13
	Cu		0.38	0.35	0.50	0.33	0.57
	Zn		1.90	1.95	2.20	2.25	2.20
	Pb		1.52	1.40	1.50	1.29	1.37

1. 实验在 25℃ 下持续搅拌 1h 所得的结果。

2. 实验在 25℃ 下振荡并放置过夜所得的结果。

属浓度的释放起着重要控制作用。

2. 提取剂的pH较低时, 沉积物对所研究的每个元素均存在吸附作用

即使在pH为1.0时, 吸附作用也不同程度存在着, 并且吸附量随pH的升高而增大。这个结果再次表明在实际的提取过程中存在着再吸附作用以及提取剂 pH 对于从沉积物中释放金属浓度起主要控制作用, 而金属对生物体的生物有效性将取决于沉积物对释放出的金属的再吸附和水-沉积物界面的pH值。

3. 寻找合适的沉积物金属形态分析方法仍十分重要

考虑到提取剂 pH 值的重要性, 通过进一步的条件试验, 提出了对沉积物三步连续提取方法, 其相应的金属形态为无机态 (酸可提取态)、有机态 (包括硫化物) 和残渣态。具体提取方法如下:

(1) 无机态 (酸可提取态)

按固液比为1:50, 向沉积物中加入0.10M HCl (pH 1.0), 在25℃下恒温振荡5h, 放置过夜, 离心分离, 提取液中重金属浓度用原子吸收分光光度计测定。残渣全部转移至离心管, 并用去离子水洗涤残渣二次。

(2) 有机质及硫化物态

参考Gupta和Chen^[17]提出的方法, 把 pH 为2.0的30% H_2O_2 /0.02M HNO_3 溶液 (按体积比为5:3) 加至残渣中, 在85±2℃水浴上间断搅拌 2h, 然后同法再提取 3h。冷却后, 按固液比为1:10 加入 0.10M HCl (pH为1.0) 连续搅拌0.5h, 离心分离, 上清液转移至容量瓶中, 再加入相同体积的 0.10M HCl 重复操作一次, 上清液亦转移至容量瓶中, 定容待测。

(3) 残渣态

用 $HF-HClO_4$ 消解。表 3—5 给出用所提出的方法与Tessier等的方法对三条河流沉积物进行形态分析的结果 (由于残渣态对生物的有效性可不考虑, 这里不准备作进一步讨论)。

表 3 在 Yarra 河沉积物中使用二种连续提取步骤的数据比较

Table 3 Comparison data using two methods in sequential extraction procedure in sediment from Yarra river, Australia

提 取 剂		所 释 放 出 的 金 属 浓 度 (ppm)				
		Fe	Mn	Zn	Pb	Cu
A	$MgCl_2$ (pH7.0)	11.6	9.4	0.0	0.0	0.40
	$NaOAc$ (pH5.0)	12.5	13.4	29.4	8.7	1.90
	$NH_2OH \cdot HCl/HOAc$	4.95×10^3	24.0	69.5	58.0	7.90
	$H_2O_2 \cdot HNO_3, NH_4OAc$	1.43×10^3	12.3	9.4	3.6	12.4
	四态总和	6.40×10^3	59.1	108	70.0	22.6
B	HCl (pH1.0)	4.24×10^3	52.5	112	67.0	23.9
	H_2O_2, HNO_3, HCl (pH1.0)	1.82×10^3	9.5	5	7.0	3.9
	二态总和	6.06×10^3	62.0	117	74.0	27.8

A—按Tessier方法进行连续提取前四态的结果

B—按本实验提出的三步连续提取前二态的结果

表 4 在 Murray 河沉积物中使用二种连续提取步骤的数据比较
Table 4 Comparison data using two methods in sequential extraction
procedure in sediment from Murray river, Australia

提 取 剂		所 释 放 的 金 属 浓 度 (ppm)				
		Fe	Mn	Zn	Pb	Cu
A	MgCl ₂ (pH7.0)	30.5	446	7.5	3.7	0.40
	NaOAc (pH5.0)	730	39.0	3.0	0.0	0.90
	NH ₂ OH·HCl/HOAc	5.40×10^3	79.5	8.0	8.0	0.0
	H ₂ O ₂ ·HNO ₃ , NH ₄ OAc	1.26×10^3	26.0	11.5	0.0	4.4
	四态总和	7.42×10^3	589	30.0	11.7	5.7
B	HCl (pH1.0)	6.00×10^3	570	26.0	12.3	5.0
	H ₂ O ₂ ·HNO ₃ , HCl (pH1.0)	375	17.5	3.5	0.5	1.6
	二态总和	6.38×10^3	588	29.5	12.8	6.6

A、B参见表3注。

表 5 在 Darling 河沉积物中使用二种连续提取步骤的数据比较
Table 5 Comparison data using two methods in sequential extraction
procedure in sediment from Darling river, Australia

提 取 剂		所 释 放 的 金 属 浓 度 (ppm)			
		Fe	Mn	Zn	Pb
A	MgCl ₂ (pH7.0)	0.0	44.0	0.80	1.3
	NaOAc (pH5.0)	215	24.0	3.0	1.2
	NH ₂ OH·HCl/HOAc	2.07×10^3	43.0	9.0	2.5
	H ₂ O ₂ ·HNO ₃ , NH ₄ OAc	695	13.0	5.5	0.0
	四态总和	2.98×10^3	124	18.3	5.0
B	HCl (pH1.0)	2.29×10^3	140	17.0	7.0
	H ₂ O ₂ ·HNO ₃ , HCl (pH1.0)	605	1	2.7	0.0
	二态总和	2.89×10^3	141	19.7	7.0

A、B参见表3注。

从表3至表5的结果就可看出,使用二种提取步骤所获得的非残渣态结果极为相近,但三态法是在提取剂pH为1.0时进行提取的,因而尽可能的减少了沉积物对金属的再吸附作用,且方法简便,低耗。故可考虑用此法进行污染评价研究。

参 考 文 献

- [1] Salomons W, 1980. *Science & Technology Letters*, 1:506—518
- [2] Chester R, Kudoja W M, Thomas A et al., 1985. *Environmental Pollution*, (Series B) 10:213—218
- [3] Robinson Gene D, 1984/1985. *Chemical Geology*, 47:97—112
- [4] Calmano W, Wellershaus S, Förstner U, 1982. *Environmental Technology Letters*, 3:199—208
- [5] Calmano W, Förstner U, 1985. *The Science of the Total Environment*, 28:77—90
- [6] Shailandra K Gupta, Kenneth Y Chen, 1975. *Environmental Letters*, 10(2):120—158
- [7] Nibreward, Peachey D, 1983. *The Science of the Total Environment*, 27:155—162

- [8] Jackson M L, 1958, Soil Chemical Analysis, Englewood Cliffs, Prentice Hall
- [9] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M, 1979, *Anal. Chem.*, 51:844—851
- [10] Gibbs R, 1973, *Science*, 180:71—73
- [11] Engler R M, Brannon J M, Rose J, Bigham G, 1977, In: Chemistry of Marine sediments, (Ed. Chen T F), Ann Arbor, Science Publ. Inc., 163—171
- [12] Pathineelam S R, 1975, Diss. Univ. Heidelberg, 138
- [13] Deurer R, Forstner U, Schmoll G, 1978, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42:425—427
- [14] Chester R, Hughes M J, 1967, *Chem. Geol.*, 2:249—269
- [15] Schwertman U, 1964, *Zeitschr. Pflanzenernahr. Duno. Bodenkunde*, 105:194—202
- [16] Chao L L, 1972, *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36:764—768
- [17] Gupta S K, Chen Y K, 1975, *Environ. Letters*, 10:127—158
- [18] Rashid M A, King L H, 1971, *Chem. Geol.*, 7:37—43
- [19] Guy R D, Chakrabarti C L, McBain D C, 1978, *Water Res.*, 12:21—24
- [20] Malo B A, 1977, *Environ. Sci. Technol.*, 11:277—282
- [21] Rendell P S, Bately G E, Cameron A J, 1980, *Environ. Sci. Technol.*, 14:314—318
- [22] Szilard I, 1963, *Acta Chem. Scand*, 17:2674—2680
- [23] Bengtsson G, 1973, *Acta Chem. Scand*, 27:1717—1724

1988年6月9日收到。

THE EFFECT OF pH OF LEACHING REAGENTS ON METAL CONCENTRATIONS RELEASED IN SEDIMENT

Wang Xiaorong

Smith J D

(Dept. of Environ. Science, Nanjing University)

(Dept. of Inorg. Chem., University of Melbourne)

ABSTRACT

The effect of pH of different leaching reagents on metal concentrations released was investigated in sediment. The results show that metal concentrations released decreased with increasing pH of leaching reagents and similar results were obtained using different leaching reagent at pH 1.0 under the same conditions.

The adsorption of trace metals from selected extracted solutions onto the river sediment was also investigated. Significant adsorption of added metals was found. The results strongly support that the readsorption would occur during an actual extraction from a sediment sample and pH of leaching reagents should have an important control over metal concentrations released in sediment.

A three-step procedure, inorganic phase (or acid extractable phase), organic (including sulphide) phase and residual, was developed in sediment. The procedure was compared with Tessier's method. It was found that concentrations of trace metals released using two methods in non-residual phase draw near, but the new procedure has the advantages of being rapid, simple and lower in cost.