

张红振,翁丽萍,骆永明,等. 2012. 道南膜技术测定 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液体系中汞的化学形态[J]. 环境科学学报, 32(8): 1842-1849
Zhang H Z, Weng L P, Luo Y M, et al. 2012. Measuring mercury form in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solutions using Donnan membrane technique [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 32(8): 1842-1849

道南膜技术测定 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液体系中汞的化学形态

张红振^{1,*}, 翁丽萍², 骆永明³, 余海波⁴

1. 环境保护部环境规划院 环境风险与损害鉴定评估研究中心, 北京 100012
 2. Department of Soil Quality, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 6700 EC
 3. 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台 264003
 4. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008
- 收稿日期: 2011-10-16 修回日期: 2011-11-25 录用日期: 2011-11-25

摘要: 虽然道南膜技术(DMT)已经成功用于土壤/溶液中多种重金属自由态离子浓度的测定,但 DMT 技术测定 Hg 的形态尚未解决. 采用 DMT 测定 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液体系中 Hg 化学形态. 实验结果表明, Hg 在阳离子交换膜内的吸附除静电吸附外还存在结合力更强的化学吸附, Hg 在阳离子交换膜内扩散成为 Hg 跨膜传输受阻的主要因素. 限制道南膜技术用于 Hg 形态测定. Hg^{2+} 和 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 都表现出在阳离子交换膜上的强烈吸附, 供端(Donor) Hg 损失达 50% 以上. 缩短试验时间至 8 h 以内,可在一定程度上降低 Hg 吸附. 计算结果表明,由于大量的 Hg 滞留在阳离子交换膜内,在计算受端(Acceptor) Hg 浓度时引入滞留系数补偿供端 Hg 的损失,较好地预测了 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液体系中 Hg 的化学形态.

关键词: 道南膜技术; 汞; 化学形态; 硝酸钙

文章编号: 0253-2468(2012)08-1842-08 中图分类号: X131.2 文献标识码: A

Measuring mercury form in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solutions using Donnan membrane technique

ZHANG Hongzhen^{1,*}, WENG Liping², LUO Yongming³, YU Haibo⁴

1. Centre for Environmental Damage and Risk Assessment, Chinese Academy for Environmental Planning, Beijing 100012
2. Department of Soil Quality, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 6700 EC
3. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003
4. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008

Received 16 October 2011; received in revised form 25 November 2011; accepted 25 November 2011

Abstract: Although the Donnan membrane technique has been applied successfully to measure some free metal ions in the environmental system, it has never been used for identifying mercury form yet. The rate-limiting step of Hg transport from donor side to acceptor side was Hg diffusion in the membrane. Apart from electrostatic adsorption, there was strong chemical adsorption of Hg in the membrane which played an important role in restricting the applicability of DMT in Hg species measurement. The Hg loss in the donor side was more than 50% because of strong chemical adsorption on the cation exchange membrane. The chemical adsorption of Hg can be reduced by shortening the sampling time to 8 hours. When a retardation factor was introduced to account for the retardation of Hg in membrane, the chemical form of Hg in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solution can be better predicted.

Keywords: Donnan membrane technique; mercury; chemical speciation; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

1 引言(Introduction)

自然水体/土壤溶液中重金属形态是决定其生物毒性、物理迁移以及化学行为的关键因素(Jiang et al., 2006). 环境中的 Hg 会被土壤有机物、粘土

矿物、金属氧化物等固体物质吸附,其吸附作用强弱与吸附剂种类、汞化合物形态及环境条件有关(Ullrich et al., 2001). 土壤中有机物也会与 Hg 形成稳定性极高的有机络合物(Ge et al., 2005). 在土壤及淡水中,无机化合态 Hg 主要以 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 、

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(No. 40432005); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(No. CXTD-Z2005-4)

Supported by the Key Project of the National Natural Science Foundation of China (No. 40432005) and the Program of Knowledge Innovative Engineering of the Chinese Academy of Sciences (No. CXTD-Z2005-4)

作者简介: 张红振(1980—)男, E-mail: hongzhenzhang@126.com; * 通讯作者(责任作者)

Biography: ZHANG Hongzhen(1980—), male, E-mail: hongzhenzhang@126.com; * Corresponding author

HgCl_2 形式存在; 在海水中, 无机化合态 Hg 主要以 HgCl^{3-} 、 HgCl_4^{2-} 的形式存在. 测定环境中 Hg 的形态一直是研究热点 (Cattani *et al.*, 2008; Docekalova *et al.*, 2005; 张红振等, 2011), 尤其是发现土壤及底泥中零价 Hg 对甲基化起重要作用后 (Ravichandran, 2004), 中性 Hg 离子浓度测定具有较重要的意义.

近年来发展起来的道南膜技术 (DMT) 对待测体系干扰小、可同时测定多种重金属离子, 得到较广泛的应用 (Temminghoff *et al.*, 2000). 当前 DMT 已经较成熟, 已有实验室道南装置 (lab-DMT) 和原位道南装置 (field-DMT), 并广泛应用于土壤溶液、地表水以及人工配制的络合溶液, 已成功测定的重金属离子包括: Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} ; 已开发出基于离子跨膜迁移动力学 DMT 技术, 解决了重金属离子达到平衡时间过长和待测液中自由态重金属离子低于 ICP-MS 检测限的问题. 由于 Hg 在环境介质中的强烈吸附特性, Hg 在 CaCl_2 溶液体系中存在约 10% ~ 35% 的吸附损失, DMT 用于土壤/溶液中 Hg 的形态测定尚未解决 (Weng *et al.*, 2005; 张红振等, 2010a).

本研究尝试并探索道南膜技术 (DMT) 测定溶液体系中 Hg 化学形态的方法条件, 测定了 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 作为背景溶液时, DMT 技术用于 Hg 形态测定的特征及可行性. 结果表明, 采用动力学 DMT 方法, 缩短实验时间, 可减少 Hg 的化学吸附, 为 DMT 方法测定 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液体系中 Hg 的化学形态提供可能.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 理论基础

(1) 动力学道南膜技术 (DMT) 理论

根据动力学 DMT 理论, 当待测体系中目标重金属浓度过低或达到平衡所需时间过长时, 可以根据离子跨膜总量计算待测体系目标重金属浓度 (Weng 等 2005). 该方法假设供端和受端溶液处于循环中, 重金属各种形态完全混合而处于平衡状态. 离子跨过阳离子交换膜包括以下 3 个限制步骤 (Marang 等 2006): ① 供端溶液与阳离子交换膜之间的扩散层; ② 离子跨过阳离子交换膜; ③ 阳离子交换膜与受端溶液的扩散层. 在试验初期, 受端的目标重金属浓度远低于供端和阳离子交换膜内重金属浓度, 因此离子跨膜扩散的主要限制因素为供

端扩散层或阳离子交换膜. 假设溶液中目标重金属各种形态离子的扩散速率相同, 则目标重金属跨过供端扩散层的通量 $J_{i, \text{solution}}$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) 可用 Fick 第二定律表达:

$$J_{i, \text{solution}} = -D_i \frac{\Delta C_{i, \text{tot}}}{\Delta \delta} = -D_i \cdot P_i \frac{\Delta C_i}{\Delta \delta}$$

$$\text{其中 } P_i = \frac{C_{i, \text{total}}}{C_{i, \text{free}}} \quad (1)$$

式中 D_i 为离子在水中的扩散系数 ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$); $C_{i, \text{tot}}$ 为目标重金属的总浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); $C_{i, \text{free}}$ 为目标重金属自由离子在溶液中的浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); δ 为扩散层厚度 (m); P_i 为目标重金属总浓度与自由离子态浓度比值.

目标重金属跨阳离子交换膜的通量 $J_{i, \text{membrane}}$ 表达为:

$$J_{i, \text{membrane}} = -D_{i, m} \cdot B^{Z_i} \frac{\Delta C_i}{\Delta \delta_m} \quad \text{其中 } D_{i, m} = \frac{D_i}{\lambda_i} \quad (2)$$

式中 $D_{i, m}$ 为离子在阳离子交换膜内扩散系数 ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$); B 为波尔兹曼常数; Z_i 为离子电荷数; λ 为扭曲系数.

当 $\frac{D_i P_i}{\delta} \ll \frac{D_{i, m} B^{Z_i}}{\delta_m}$ 时 $J_{i, \text{solution}} \ll J_{i, m}$, 供端扩散

层控制目标重金属跨膜迁移; 当 $\frac{D_i P_i}{\delta} \gg \frac{D_{i, m} B^{Z_i}}{\delta_m}$ 时, $J_{i, \text{solution}} \gg J_{i, m}$, 阳离子交换膜控制目标重金属跨膜迁移.

根据上述公式建立微分方程并求其解析解, 如果供端扩散层为目标重金属跨膜迁移的限制步骤, 则

$$C_{i, \text{tot}, \text{acc}} = C_{i, \text{tot}, \text{donor}} \frac{A_e \cdot D_i}{V_{\text{acc}} \cdot \delta} \cdot t \quad (3)$$

式中, $C_{i, \text{tot}, \text{acc}}$ 为接受端目标重金属总浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); $C_{i, \text{tot}, \text{donor}}$ 为供给端目标重金属总浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); A_e 为膜有效表面积 (m^2); V_{acc} 为接受端溶液体积 (m^3); t 为实验进行时间 (s).

如果阳离子交换膜为目标重金属跨膜迁移的限制步骤, 则

$$C_{i, \text{tot}, \text{acc}} = C_{i, \text{donor}} \frac{A_e \cdot D_i \cdot B^{Z_i}}{V_{\text{acc}} \cdot \delta_m \cdot \lambda} \cdot t \quad (4)$$

(2) HgSO_4 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 体系 Hg 跨膜迁移理论

Hg 在 HgSO_4 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 体系中主要形态及其随 pH 的变化见图 1. 在低 pH 段 Hg^{2+} 占主导成份, 高

pH 段 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 为主要形态. pH > 4 时 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 就占主要形态, 与 $\text{HgCl}_2\text{-CaCl}_2$ 体系不同 (pH > 7 后 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 逐渐增加) (张红振等, 2010b).

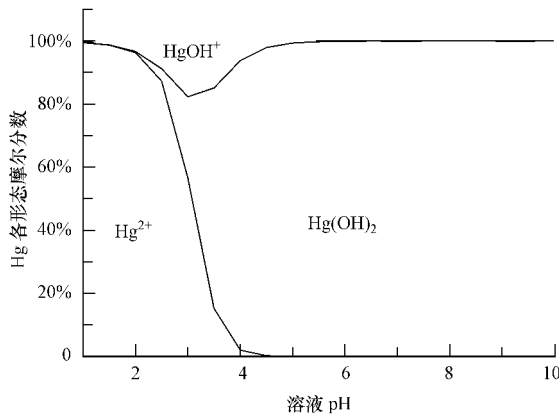


图 1 $0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ 背景溶液中 Hg 形态随 pH 变化

Fig. 1 Change of Hg species in the $0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ solution with different pH values ($500 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HgSO}_4$, calculated using ECOSAT)

由预备试验可知, Hg^{2+} 与 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 表现出比 HgCl_2 更强烈的吸附特性. 在 $\text{HgSO}_4\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 体系中 Hg 的吸附率达到 50% ~ 70%. 如果采用动力学 DMT 方法解释实验现象, 则必须把由于化学吸附而滞留在阳离子交换膜上损失的 Hg 考虑进去. 计算方法如下式. 对于低 pH 时 Hg^{2+} 占主导形态:

$$[\text{Hg}^{2+}]_{\text{donor}} = \text{Hg}_{\text{tot acc}} \times \frac{V_{\text{acc}} \cdot \delta_m \cdot \lambda}{A_e \cdot D_{\text{Hg}^{2+}} \cdot B^2 \cdot t} \quad (5)$$

对于中高 pH 时 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 占主导形态:

$$[\text{Hg}(\text{OH})_2]_{\text{donor}} = \text{Hg}_{\text{tot acc}} \times \frac{V_{\text{acc}} \cdot \delta_m \cdot \lambda}{A_e \cdot D_{\text{Hg}(\text{OH})_2} \cdot B^0 \cdot t} \quad (6)$$

式(5)、(6)中,

$$\text{Hg}_{\text{tot acc}} = \frac{(\text{Hg}_{\text{Dor tot } t=0} - \text{Hg}_{\text{Dor tot } t}) \cdot V_{\text{Donor}} + \text{Hg}_{\text{Acc } t} \cdot V_{\text{acc}}}{V_{\text{acc}}} \quad (7)$$

$\text{Hg}_{\text{tot acc}}$ 不仅包括受端的 Hg, 而且把供端损失的 Hg 加和后重新计算所得. 计算中所用的平衡常数如表 1 所示. 其他参数取值如下: $\delta_m = 1.6 \times 10^{-4} \text{ m}$ (0.16 mm)、 $\delta = 5.0 \times 10^{-5} \text{ m}$ (0.05 mm)、 $A_e = 1.4 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ($A_e = 0.2 \times A$, $A = 7 \times 10^{-4} \text{ m}^2$)、 $V_{\text{acc}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ (Kalis et al., 2007).

表 1 Hg^{2+} 与 OH^- 反应的平衡常数 (20°C) (Tipping, 2007)

Table 1 Constants for reactions used in the modeling calculations (Tipping, 2007)

Reaction	$\log K_0 (T = 298 \text{ K})$
$\text{Hg}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HgOH}^+$	10.6
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2^0$	21.8
$\text{Hg}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_3^-$	20.9

2.2 试验准备与仪器条件

2.2.1 DMT 装置

DMT 装置 (Lab-DMT) 引自荷兰瓦赫宁根大学; 阳离子交换膜购自英国杜邦公司 (DBH, No. 55165 2U); 蠕动泵购自保定兰格 (BT100-1L); 管路采用 Toflen 材料, 购自江苏滨海正红塑料厂. DMT 管路连接的泵头管采用内径 1.64 mm 的硅胶管, 长约 15 cm; 采用内径 2.0 mm 的 Toflen 管连接泵头、DMT cell、Donor 端容器 (1000 mL Toflen 窄口瓶)、Acceptor 端容器 (60 mL Toflen 窄口瓶). DMT 装置清洗, 先用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 浸泡并振荡 2 次; 然后超纯水 (UPW) 清洗并振荡两次; 晾干备用. DMT 管路清洗, 先用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 清洗 2 次; 然后 UPW 清洗 1 次; 然后背景溶液 ($2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$) 清洗 2 次 (每次至少 2 h); 纯水清洗 2 次; 晾干备用. Toflen 瓶清洗, 1:3 硝酸浸泡过夜; 超纯水清洗; 晾干备用. DMT 用阳离子交换膜前处理, 先用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ (6.25 mL 优级纯浓硝酸定容至 1000 mL) 清洗振荡 2 次 (去除膜内吸附的杂质离子); 超纯水清洗振荡 2 次; $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ 清洗振荡, 用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 中和 Ca^{2+} 交换出来的 H^+ , 直至滴加 NaOH 后再次振荡 0.5 h 内溶液 pH 恒定并且大于 5.0 为止; 更换 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ 振荡 1 次; 超纯水清洗振荡 2 次; 背景溶液 ($2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ 或者 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$) 清洗振荡 2 次; 置于冰箱 4°C 保存备用. 上述清洗振荡时间至少 2 h 为 1 次.

2.2.2 仪器及测定条件

Hg 测定及仪器条件: 溶液 pH 及 Hg 含量的测定在采样后半小时内完成. pH 采用玻璃电极 pH 计测定. Hg 测定采用国产荧光光谱仪 (AFS-930), 仪器检出线为 0.04 ppb ($2 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). 载流: $5\% \text{ HNO}_3$ 和 $0.5\% \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 混合液; 还原剂: $0.5\% \text{ KOH}$ 和 $1\% \text{ KBH}_4$ 混合液; 灯电流 30 mA ; 载气 400/800, 负高压 -270 V .

由于在受端引入胡敏酸 (Humic Acid) 测定 Hg 之前必须进行样品前处理. 取受端水样 5.0 mL 置于 15 mL 离心管中, 加入 0.2 mL 浓硫酸、 0.4 mL 1%

溴酸钾-溴化钾溶液. 摇匀后(水浴加热 $40 \sim 50^\circ\text{C}$) 放置 10 min, 滴加盐酸羟胺-氯化钠溶液至黄色褪尽, 用去离子水定容至 10.0 mL, 用于测 Hg.

2.3 实验设计

DMT 实验参数: 供端约 500 mL; 受端 15 mL. 供端背景溶液 $2/20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 受端背景溶液 $2/20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 胡敏酸. (胡敏酸选用 Product No. 53680, Fluka, Switzerland. 1 g 胡敏酸溶于 2% NaOH, 定溶于 1000 mL, 作为 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 胡敏酸母液. 吸取 20 mL 母液溶于 $2/20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液定溶于 1000 mL. 溶液过 $0.45 \mu\text{m}$ DOC-free 滤膜, 然后用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 调节 pH 值约 7.0, 保存于 4°C 冰箱, 备用.) 试验中泵速控制在 $1.9 \sim 2.1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 采样时间见表 2. DMT 体系连接完成开动蠕动泵后, 待 Donor 端、Acceptor 端完全充满液体并且回滴后, 开始计时试验. 每次采样时, 先排空

DMT cell 及整个管路后再采样. Donor 端每次采样 4 mL, 其中 2 mL 用于测定 pH; 1 mL 稀释 (5% HNO_3 和 0.5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 混合液) 用于 AFS 测定 Hg 浓度; 1 mL 稀释 11 倍 (5% HNO_3 和 0.5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 混合液) 用于 ICP-AES 测定 Ca^{2+} 浓度. 取样时受端取样 9 mL, 其中 5 mL 用于测定 Hg, 2 mL 用于测定 pH, 2 mL 稀释后 ICP-OES 测定 Ca; 取样后受端补充 9 mL 背景溶液. 实验在控温控光实验室内进行, 温度为 20°C .

由于供端 Hg 在 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 体系中存在比 CaCl_2 体系更强烈的吸附损失, 本实验仍分为 A、B 两部分, 实验 A 部分采用 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 作为背景溶液 (表 2), 实验 B 部分采用 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 作为背景溶液 (表 3), 目的是比较离子强度、供端 Hg 总浓度和溶液 pH 不同对 Hg 损失的影响, 以及 Hg^{2+} 和 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 透过阳离子交换膜性质的异同.

表 2 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 体系中 HgSO_4 道南平衡实验设计

Table 2 Experiment design of HgSO_4 - $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -DMT

实验	Hg 浓度 $/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	背景溶液		配体		pH	采样时间 /h
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / (\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$					
		供端	受端	供端	受端		
A1	1.00	2	2	—	胡敏酸 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3.0	0 3 6 24 48
A2	1.00	2	2	—	胡敏酸 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	7.0	0 3 6 24 48
A3	0.50	2	2	—	胡敏酸 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4.0	0 3 6 24 48
A4	0.10	2	2	—	胡敏酸 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3.0	0 3 6 24 48
A5	0.10	2	2	—	胡敏酸 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	7.0	0 3 6 24 48

表 3 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 体系中 HgSO_4 道南平衡实验设计

Table 3 Experiment design of HgSO_4 - $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -DMT

实验	Hg 浓度 $/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	背景溶液		配体		pH	采样时间 /h
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / (\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$					
		供端	受端	供端	受端		
B1	1.00	20	20	—	胡敏酸 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3.0	0 3 6 24 48
B2	1.00	20	20	—	胡敏酸 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	7.0	0 3 6 24 48
B4	0.10	20	20	—	胡敏酸 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3.0	0 3 6 24 48
B5	0.10	20	20	—	胡敏酸 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	7.0	0 3 6 24 48

3 结果 (Results)

3.1 Hg^{2+} 的 DMT 测定

Hg^{2+} 表现出在阳离子交换膜上较强烈的吸附作用, 吸附强度随着体系离子强度的升高而降低, 同时 Hg^{2+} 透过阳离子交换膜的能力也随着离子强度的升高而降低 (图 2). 然而, 当供端 Hg 浓度降低到 $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (即 $0.10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, Hg 的吸附随离子强度升高而降低的现象却不再明显 (图 3). 同

样, 受端的 Hg 增加量也随着离子强度的增加而变缓.

对上述现象可以做如下解释: Hg^{2+} 在阳离子交换膜上的吸附同样可分为静电吸附和化学吸附, 作为二价离子, Hg^{2+} 与阳离子交换膜的交互作用受到 Ca^{2+} 离子浓度的强烈影响. 假如离子强度的改变对 Hg^{2+} 在阳离子交换膜上化学吸附的影响可以忽略, 则 Hg^{2+} 在阳离子交换膜上吸附随离子强度改变的部分主要为静电吸附. 当 Hg^{2+} 浓度高时 (200

$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 静电吸附 Hg 相对于化学吸附 Hg 的比例相对于低浓度时 ($20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 要高, 引起离子强度

对 Hg^{2+} 在阳离子交换膜上的吸附在高浓度时比低浓度时明显.

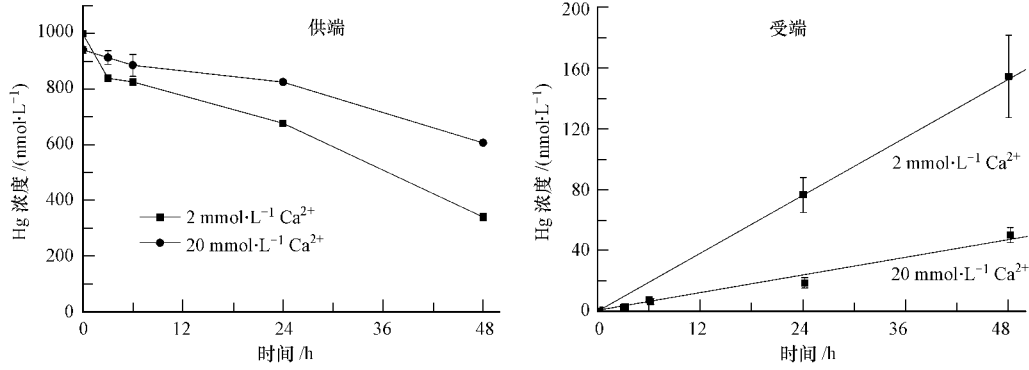


图 2 低 pH ($\text{pH}=3.0$) $\text{HgSO}_4-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -DMT 实验供端和受端 Hg 浓度随时间变化

Fig. 2 Change of Hg concentrations in the donor and acceptor side (Results of experiment A1 and B1 $\text{pH}=3.0$)

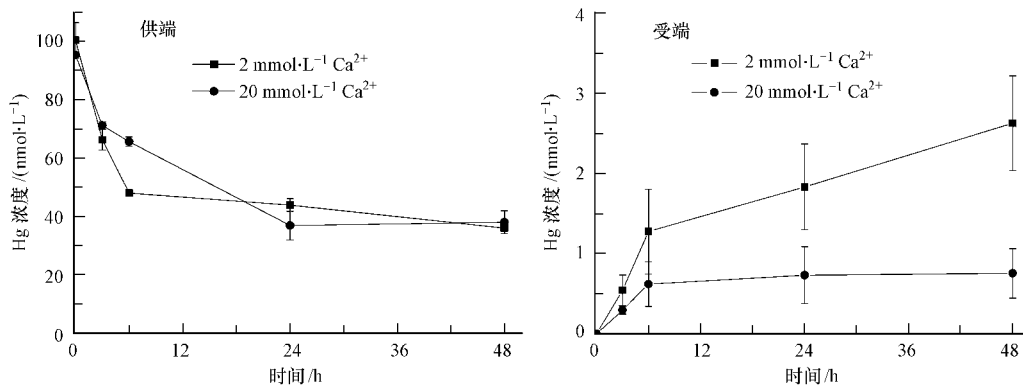


图 3 供端 Hg 浓度为 $20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 低 pH ($\text{pH}=3.0$) $\text{HgSO}_4-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -DMT 实验供端和受端 Hg 浓度随时间变化

Fig. 3 Change of Hg concentrations in the donor and acceptor side (Results of experiment A4 and B4 $\text{pH}=3.0$, $20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Hg concentration in the donor side)

3.2 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 的 DMT 测定

$\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 表现出比 Hg^{2+} 更强的阳离子交换膜

吸附, 而且 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 在阳离子交换膜上的吸附并不随着离子强度的变化而变化 (图 4 和图 5).

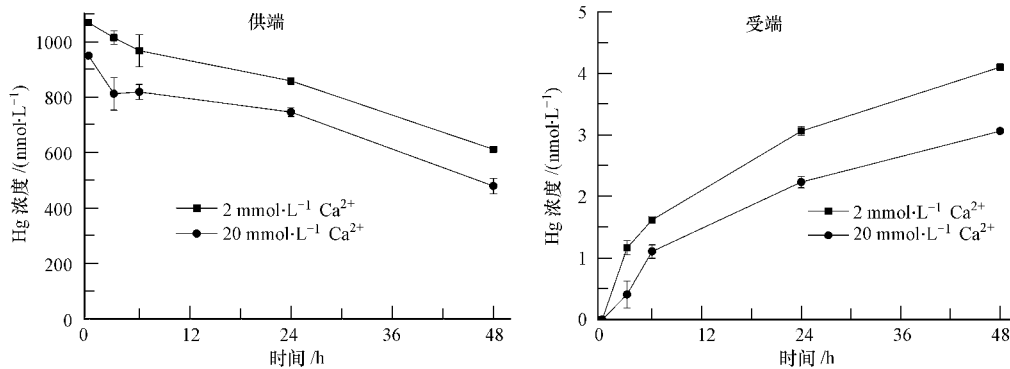


图 4 中 pH ($\text{pH}=7.0$) $\text{HgSO}_4-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -DMT 实验供端和受端 Hg 浓度随时间变化

Fig. 4 Change of Hg concentrations in the donor and acceptor side (Results of experiment A2 and B2 $\text{pH}=7.0$)

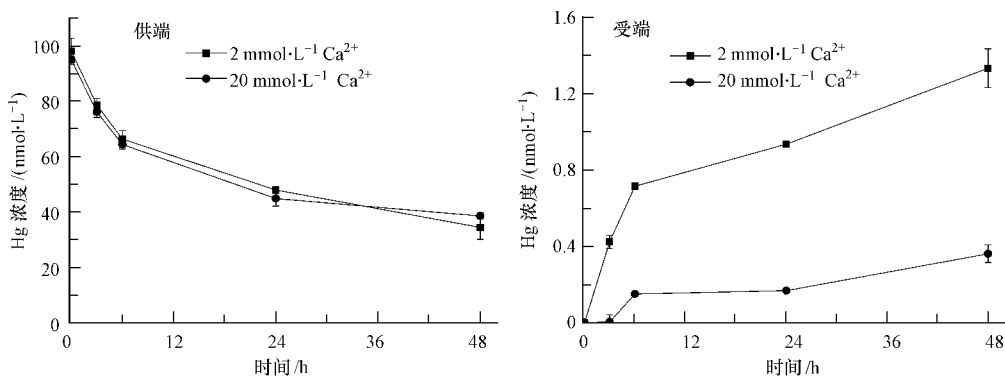


图5 $\text{HgSO}_4\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-DMT}$ 实验供端和受端 Hg 浓度随时间变化(供端 Hg 浓度为 $20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,pH=7.0)

Fig. 5 Change of Hg concentrations in the donor and acceptor side (Results of experiment A4 and B4 pH=7.0 , $20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Hg concentration in the donor side)

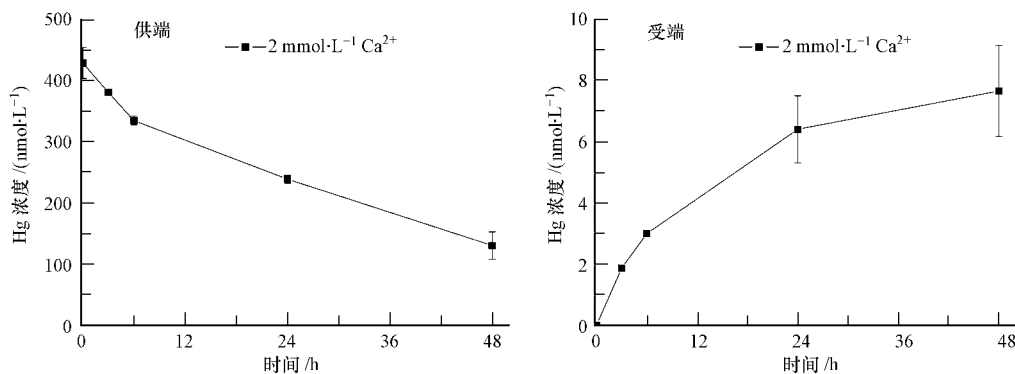


图6 pH=4.0 时 $\text{HgSO}_4\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-DMT}$ 实验供端和受端 Hg 浓度随时间变化

Fig. 6 Change of Hg concentrations in the donor and acceptor side (Results of experiment A3 pH=4.0)

$\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 与 Hg^{2+} 不同,本身不带电荷,因此可以推断 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 在阳离子交换膜上的吸附主要是化学吸附. 供端高浓度时($200\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 在阳离子交换膜的吸附量相对低浓度时($20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)要小.

虽然 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 在阳离子交换膜内有强烈吸附,但透过阳离子交换膜到受端的 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 并不比同浓度 HgCl_2^0 多,甚至略慢一些,这可能是由于 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 在膜内具有很强的滞留能力.

4 讨论(Discussion)

4.1 $\text{HgSO}_4\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-DMT}$ 体系中 Hg 吸附机理

供端 Hg 浓度为 $200\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,提高溶液离子强度能够显著降低 Hg^{2+} 在阳离子交换膜上的吸附,对于 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 的吸附则起到了相反的结果(图 7).

而在供端 Hg 浓度为 $20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,改变离子强度并没有显著影响 Hg 的吸附,同时 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 和 Hg^{2+} 的吸附差异也不再明显(图 7). 与 HgCl_2^0 类似,我们假设 Hg 的损失主要由化学吸附和静电吸附造成. 对于 Hg^{2+} 和 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$,理论计算静电吸附量约占供端 Hg 总量的 3.29% 和 0.33%,其余的 Hg 损失量应该由化学吸附来解释. 大量对于其他金属离子如 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 等应该透过阳离子交换膜到达受端的 Hg 离子却滞留在阳离子交换膜内,使得常规的动力学 DMT 方法不再适用于该体系. 因此,引入滞留系数 R_f 来描述 Hg 在阳离子交换膜内的化学吸附, Hg^{2+} 和 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 实验测定值与化学软件计算值比较见图 8.

$$R_f = \frac{(C_{D, \text{total}} - C_{D, \text{total}}) \times V_{\text{Donor}} - C_{\text{acc}} \times V_{\text{acc}}}{A_e \times \delta_m} \quad (4)$$

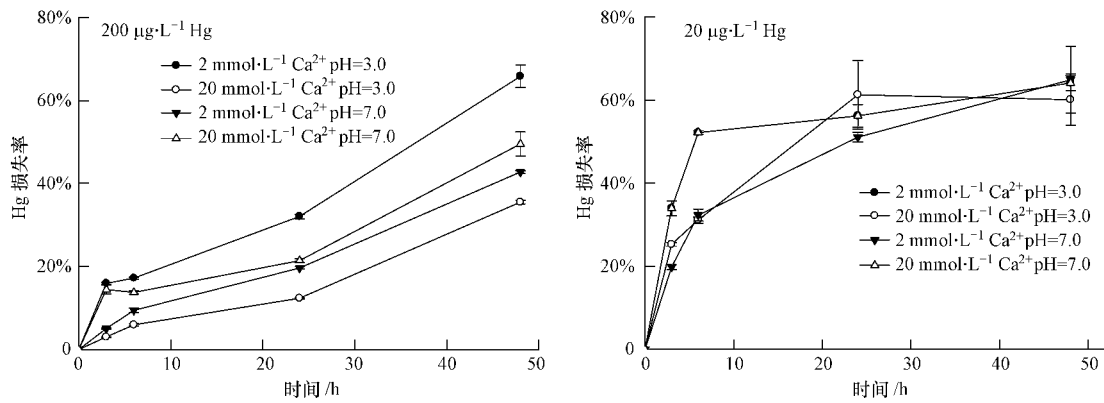


图 7 供端 Hg 损失率比较

Fig. 7 Decrease of Hg in Donor side

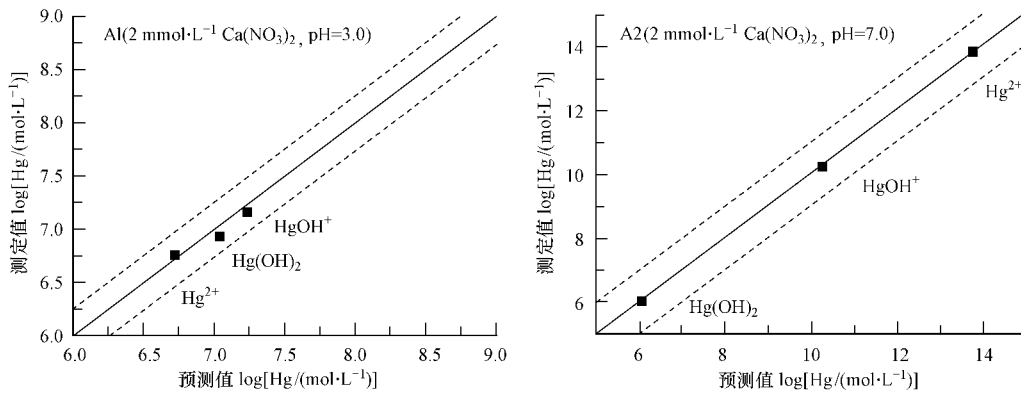


图 8 Hg 形态实验结果与软件计算值比较

Fig. 8 Comparison between calculated and measured Hg species

表 4 供端 Hg 的实际吸附率与理论静电吸附率比较

Table 4 Comparison between the actual and electrostatic adsorption rate of Hg in the donor side

Hg Species	静电吸附 Hg 占 Donor 总 Hg 比例	48 h Donor 端 Hg 实际损失率
Hg ²⁺ (2 mmol·L ⁻¹ Ca ²⁺)	3.29%	65.9%
Hg ²⁺ (20 mmol·L ⁻¹ Ca ²⁺)	0.33%	35.5%
Hg(OH) ⁰ (2 mmol·L ⁻¹ Ca ²⁺)	0.0045%	42.8%
Hg(OH) ⁰ (20 mmol·L ⁻¹ Ca ²⁺)	0.0045%	49.6%
HgCl ₂ ⁰	0.0045%	—

4.2 DMT 技术用于环境中 Hg 测定的制约因素分析

环境中 Hg 的形态测定一直是研究的难点, Docekalova 等 (Docekalova *et al.*, 2005) 曾尝试改进 DGT 技术测定简单溶液体系中易解离态 Hg, Cattani 等 (Cattani *et al.*, 2008) 结合 HPLC-ICP-MS 技术测定土壤中生物有效态 Hg. 虽然 DMT 技术现已成功用于水体及土壤溶液中 Mg²⁺、Fe³⁺、Al³⁺、Cu²⁺、

Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Ni²⁺、Co²⁺ 形态测定,但由于 Hg 在环境介质中的强烈吸附特性,DMT 用于土壤/溶液中 Hg 的形态测定尚未解决. 本研究尝试并探索道南膜技术 (DMT) 测定溶液体系中 Hg 化学形态的方法条件,研究了 Ca(NO₃)₂ 作为背景溶液时,DMT 技术用于 Hg 形态测定的特征及可行性. 虽然通过缩短采样时间,在一定程度上缩短供端 Hg 的损失,但 Hg 损失量随着供端 Hg 浓度降低及溶液 pH 升高而不断增大. 将 Hg 损失解释为主要由 Hg 在阳离子交换膜上的化学吸附,且化学吸附态 Hg 不能透过阳离子交换膜,受端 Hg 主要来源于 Donnan 扩散供给. 缩短实验条件至 8 h 以内,可以较好地预测该简单体系中供端 Hg 的化学形态.

5 结论 (Conclusions)

1) 当采用 Ca(NO₃)₂ 溶液为背景溶液时, Hg²⁺ (pH < 4.0) 和 Hg(OH)⁰ (pH > 4.0) 为溶液中 Hg 的主要形态,两种化学形态的离子都表现出在阳离子

交换膜上的强烈吸附行为,造成供端 Hg 的大量损失,严重制约着 DMT 技术用于上述两种 Hg 形态的测定.

2) 采用动力学 DMT 技术,缩短试验时间至 4 ~ 8 h,可明显减少 Hg 的吸附损失.在计算时引入滞留系数,将阳离子交换膜内滞留的 Hg 考虑在内,可较好地模拟 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液体系中 Hg 的化学形态.

3) 虽然 Hg^{2+} 和 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 在阳离子交换膜上大量积累,但并没有比 HgCl_2^0 更快地透过阳离子交换膜.在阳离子交换膜内有较多滞留.

4) DMT 技术用于水体/土壤溶液体系中 Hg 的化学形态测定的主要限制因素为 Hg 在阳离子交换膜上的大量吸附,预计通过增大供端溶液体积和缩短试验时间可以得到有效缓解.原位 DMT 技术的成熟和应用也会增大 DMT 技术用于 Hg 的形态测定的可行性.

参考文献(References):

- Cattani I, Spalla S, Beone G M, *et al.* 2008. Characterization of mercury species in soils by HPLC-ICP-MS and measurement of fraction removed by diffusive gradient in thin films[J]. *Talanta*, 74: 1520-1526
- Docekalova H, Divis P. 2005. Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems [J]. *Talanta*, 65: 1174-1178
- Ge Y, Hendershot W. 2005. Modeling sorption of Cd, Hg and Pb in soils by the NICA-Donnan model [J]. *Soil Sediment Contam*, 14: 53-69
- Jiang G B, Shi J B, Feng X B. 2006. Mercury pollution in China [J]. *Environ Sci Technol*, 15: 3673-3678
- Kalis E J J, Weng L P, Temminghoff E J M, *et al.* 2007. Measuring free metal ion concentrations in multicomponent solutions using the Donnan Membrane Technique [J]. *Anal Chem*, 79: 1555-1563
- Ravichandran M. 2004. Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review [J]. *Chemosphere*, 55: 319-331
- Temminghoff E J M, Plette A C C, van Eck R, *et al.* 2000. Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by the Wageningen Donnan Membrane Technique [J]. *Analytica Chimica Acta*, 417: 149-157
- Tipping E. 2007. Modelling the interactions of Hg (II) and methylmercury with humic substances using WHAM/Model VI [J]. *Appl Geochem*, 22: 1624-1635
- Ullrich S M, Tanton T W, Abdurashitova S A. 2001. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation [J]. *Crit Rev Env Sci Tec*, 31: 241-293
- Weng L P, Van Riemsdijk W H, Temminghoff E J M. 2005. Kinetic aspects of Donnan Membrane Technique for measuring free trace cation concentration [J]. *Anal Chem*, 77: 2852-2861
- 张红振, 骆永明, 宋静, 等. 2010a. 基于中性盐提取的土壤重金属固液分配与自由态金属离子浓度测定 [J]. *环境科学学报*, 30(1): 124-132
- Zhang H Z, Luo Y M, Song J, *et al.* 2010a. Solid-solution partitioning of soil heavy metals and free-ion concentration measurement in neutral salt extractions [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 30(1): 124-132 (in Chinese)
- 张红振, 骆永明, 翁丽萍, 等. 2010b. 道南膜技术测定 CaCl_2 溶液体系中汞的化学形态 [J]. *环境化学*, 29(3): 502-507
- Zhang H Z, Luo Y M, Weng L P, *et al.* 2010b. Measuring mercury speciation in CaCl_2 solutions using Donnan Membrane Technique [J]. *Environmental Chemistry*, 29(3): 502-507 (in Chinese)
- 张红振, 骆永明, 翁丽萍, 等. 2011. 道南膜技术测定自由态重金属离子研究 [J]. *环境污染与防治*, 32(12): 75-80
- Zhang H Z, Luo Y M, Weng L P, *et al.* 2011. Measuring free heavy metal ion concentrations using Donnan membrane technique: a review [J]. *Environmental Pollution and Control*, 32(12): 75-80 (in Chinese)