

海水中的重金属检测方法及治理技术分析

黄 静

广州市环境技术中心

摘 要: 随着人类近海活动增加, 工业和商业发展为海洋带来大量污染物, 大量重金属残留在海水中, 导致重金属污染频发, 给海洋及沿海生态系统造成不可弥补的损害, 必须加强检测和治理, 实现我国海洋可持续发展。本文对目前常用海水中重金属检测方法进行归纳, 积极探索海水中重金属治理方法, 包括物理治理、化学治理和生物治理, 构建集监测、治理于一体的防治机制, 助力我国海洋生态事业发展。

关键词: 海水; 重金属检测; 治理技术; 金属离子

重金属污染是海水污染的重要组成, 正常情况下, 海水中重金属含量属于微量元素, 不会对海洋生物造成影响。重金属污染与有机化合污染不同, 在环境中很难降解, 会通过海水进入动植物体内, 人类一旦食用这些动植物, 就会造成重金属中毒。为解决日益严峻的海水重金属污染问题, 越来越多科研人员投入至海水重金属检测领域中, 不断加强我国海水重金属检测与治理水平。

1 海水中常用重金属监测方法

1.1 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法(AAS), 是原子光谱法的一种, 当吸收一定波长的光辐射能量后, 气态原子外层电子状态发生改变, 由基态跃迁至激发态, 原子吸收光谱法就利用这一原理, 通过分析待测元素对应谱线的吸收程度, 对其进行定性和定量分析。该检测方法主要应用在定痕量和超痕量元素监测上, 具有高灵敏性、强选择性、高抗干扰和大范围分析性优势, 且操作便捷、结果准确, 是目前应用较为普遍的一种重金属检测方法。原子吸收光谱法包括火焰原子吸收法和无火焰原子吸收法两种, 其中, 火焰原子吸收法中的石墨炉原子吸收光谱法是常规海水检测中, 测定水体环境中铅、铜、镉、总铬含量的标准方法, 具有使用样品少、检出限低的优势。但是, 火焰原子吸收法在检测数量和单个样品检测速度方面更具优势, 具体重金属检测方法和种类如表1。

1.2 阳极溶出伏安法

阳极溶出伏安法, 属于电化学分析法的一种, 是海水分析中较常使用的一种检测方法, 最早诞生于19世纪20年代。该方法主要通过还原电势施加于工作电极的方

表1 《海洋监测规范》原子吸收光谱法测定重金属 (部分)

重金属种类	检测方法
铅(Pb)	火焰/无火焰原子吸收分光光度法
砷(As)	氢化物发生原子吸收分光光度法
汞(Hg)	冷原子/金捕集冷原子吸收分光光度法
铬(Cr)	无火焰原子吸收分光光度法
镉(Cd)	火焰/无火焰原子吸收分光光度法

法实现, 具体指在电解过程中, 部分金属离子会发生还原反应, 还原为金属, 这些金属会析出至电极表面, 此时如果反向扫描电势, 就能发生反应产生电流, 即电流和电压变化曲线, 继而完成特定金属物质的含量检测分析^[1]。例如, José A. Rodrigues等人使用阳极溶出伏安法对自然环境中动植物进行重金属含量分析, 已经实现g/L级别的含量检测。据统计, 使用该方法能够测量40多个元素, 也能够测定低浓度的金属含量, 《海洋监测规范第4部分: 海水分析》指出, 可用催化极谱法测定海水中砷含量, 用阳极溶出伏安法测定海水中铜、铅、锌、镉等含量。传统溶出伏安法在分析过程中, 汞会被释放出来, 对周围环境和分析人员产生危害, 随着科技发展和技术进步, 现有阳极溶出伏安法具有无害、低成本、高效、高灵敏度、操作便捷、设备简单的优势, 已广泛应用在环境监测与分析中。浙江大学岳超等基于阳极溶出伏安法和离子选择性电极法设计出了重金属离子检测系统, 并对两种电化学检测方法进行实验验证, 最终确定两种检测方法均可靠, 均能满足在线应急监测需求。

1.3 痕量重金属检测法

痕量重金属检测法主要依据分光光度法、流动注射分析法、多组分分析法组成。其中, 分光光度法由比色法延伸而来, 目前已经扩展至红外波段及紫外波段, 其认为物质内部存在电子能级、振动能级、转动能级三种特性, 当一种物质分子被一束单色光照射, 就会将光辐

作者简介: 黄静, 出生年月: 1994.7, 性别: 女, 民族: 汉族, 籍贯: 江西省, 学历: 硕士研究生, 研究方向: 生态环境监测专业, 海水中重金属分析, 工作单位: 广州市环境技术中心。

射能量吸收, 继而进行能级跃迁, 从基态跃迁至激发态^[1]。由此可知, 当一束平行单色光穿过待测海水样品时, 样品吸光度与离子浓度呈线性关系。流动注射分析法, 需要将固定量样品注入至密闭容器中, 容器中同时存在适量、连续流动的反应剂和水, 样品注入后会与反应剂发生反应生成待测物质, 将待测物质流经检测器时, 会产生相应电信号, 从而确定样品中各项物质含量。多组分分析法, 主要针对多种金属离子混合的样品, 这些离子或相互独立、或某一离子对其他离子产生影响、或离子间相互影响, 采用传统检测方法难以实现共存组分的同时测定。多组分分析法中, 只需要多种离子样品检测时, 单金属离子吸光度相加与所有离子共同存在时吸光度一致, 就能分析得到每种离子溶液浓度。痕量重金属检测法就是建立在这三种分析法的具体工作原理、工作特点和实际应用的有机融合基础上。燕山大学张胜依据分光光度法、流动注射分析法、多组分分析法设计出了一种痕量重金属检测系统和仪器, 能够检测 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等样品离子浓度, 测量结果与ICP-OES检测结果非常接近, 误差在 $\pm 6\%$, 并达到了 10^{-9} (ppb) 检测下限。

1.4 质谱法

质谱法在海水检测中最常使用的方法是电感耦合等离子体原子发射光谱法, 主要工作原理是待测物质在高频电感耦合作用下, 会产生等离子点反应, 在放电同时, 向周围发射光能量形成质量谱, 质量谱具备一定规则能够进行物质含量检测与分析, 具有单一组分物质鉴别能力强、检测限低、精度高的特点^[3-4]。例如, Iva Juranović Cindrić等人便利用这一原理成功监测出含量为20g/L的重金属元素。但是在分析海水时, 其中富含的盐会在测试仪器的采样锥、炬管、离子透镜上沉积, 继而对检测准确度和精度造成影响, 可以与其他技术联合应用, 如色谱法、流动注射技术、激光烧蚀技术等。例如, 王静等人就利用电感耦合等离子体质谱标准加入法对海水重金属含量进行测定, 包括Cu、Cr、Ni、Cd、Pb, 实验得出监测精密度在1.2%~4.8%, 检出限在0.04~0.13g/L。

2 海水中重金属治理方法

2.1 物理治理

海水中重金属污染治理中最为普遍的治理方法为物理治理, 能够在不改变海水中重金属化学形态的情况下达成治理成效, 主要由沉淀、吸附、浓缩、分离等手段。以吸附法为例, 通过各种天然吸附材料吸附海水中的重金属离子, 具有一定吸附性能, 但吸附性有限且可再生性欠缺, 因而, 多采用合成高分子有机物进行吸附, 极大地提高了吸附效率, 经济成本也较为低廉。溶剂萃取法也是较常使用的一种物质净化分离技术, 传统溶剂萃

取法采用的溶剂具有一定毒性, 很容易出现溶剂残留或反萃处理问题, 随着技术发展, 室温离子液体逐渐应用在重金属污染治理中, 具有不易挥发、不易燃、毒性低的优势, 在海水重金属污染治理中发挥着越来越重要的作用。

2.2 化学治理

化学治理, 利用化学反应将海水中重金属去除的一种方法, 目前较为普遍的方法有化学沉淀法、混凝法、电解法、氧化还原法等。沉淀法是应用范围最广的一种治理技术, 其中, 铁氧化学沉淀法应用体系最为成熟, 处理后海水中金属离子浓度能够达到有效排放指标, 但治理周期较长, 且存在一定沉渣。电解法耗电量较高, 适合小量高浓度废水处理; 氧化还原法在应用过程中会衍生二次污染。现阶段化学治理手段还存在一定不足, 需要进一步加大研究力度, 开发出更高效、无害、低成本的处理手段。

2.3 生物治理

生物治理, 是借助海水中微生物或者海洋植物自身吸收、累积功能, 达到去除海水中重金属的目的。主要有生物吸附、植物整治等手段, 相较物理和化学处理手段, 具有成本低、成效好、管理方便、不会产生二次污染的优势。目前, 我国海水中重金属污染生物治理技术还处于初级阶段, 但随着科学技术进步, 未来必将有十分广阔的应用前景。

3 结束语

总之, 随着沿海海岸带人数增加, 越来越多的生活污水、农药、化工、金属冶炼等废水等被排放进海水中, 这些废水中包含大量汞、铬、镉、铅等重金属元素, 造成严峻重金属污染。为更好地检测和治理重金属污染, 必须积极应用原子吸收光谱法、痕量重金属检测法、阳极溶出伏安法、质谱法等, 并极大治理力度, 逐渐实现我国海洋生态平衡发展。

参考文献:

- [1]张晔霞, 刘琳娟, 陈秀梅. 阳极溶出伏安法, 石墨炉原子吸收法测定海水中总铬的方法比较研究[J]. 环境科学与管理, 2018, 043 (007): 133-137.
- [2]许星鸿, 姚海洋, 孟霄, 等. 连云港附近海域海水, 表层沉积物和水产品的重金属污染及生态风险评价[J]. 海洋湖沼通报, 2019, No.170 (05): 112-118.
- [3]贺仕昌, 蔚广鑫, 王德鸿, 等. 七连屿海域表层海水及沉积物重金属环境质量评估[J]. 应用海洋学学报, 2020, 39 (2): 7.
- [4]王静, 王鑫, 耿哲, 等. 碰撞池-电感耦合等离子体质谱测定海水重金属[J]. 2021 (2016-4): 2139, 2143.