

· 监测技术 ·

# 环境污染事故中重金属优先快速监测方法研究

徐亮, 钟声, 魏宏农

(江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

**摘要:**在国内外重金属监测技术的基础上对环境污染事故中重金属(铜、铅、锌、砷、汞、铬、镉)的两种主要快速监测方法进行了研究。研究表明:比色法可测试铜、铅、锌、镉、六价铬5种重金属,且精密性与准确度均较好;阳极溶出伏安法(ASV)可测试铜、铅、锌、镉、砷、汞6种重金属,但测定六价铬时偏差较大;除六价铬和铜外,阳极溶出伏安法的测试范围较比色法宽,且检出限较低;阳极溶出伏安法可同时测定镉、铅、铜3种金属,具有较好的适用性。

**关键词:**重金属;快速监测;比色法;阳极溶出伏安法

中图分类号:X830.2

文献标识码:A

文章编号:1674-6732(2014)03-0020-04

## Study on Prior and Rapid Monitoring Method about Heavy Metal in Environmental Pollution Accidents

XU Liang, ZHONG Sheng, WEI Hong-nong

(Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

**Abstract:** Based on the monitoring technologies of heavy metals in the world, two major rapid methods for monitoring the heavy metals (Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cr and Cd) in environmental pollution accidents were studied in this paper. The results showed that: Colorimetric method can test the content of Cu, Pb, Zn, Cd and Cr (VI), which reveals a good precision and accuracy; Anodic stripping voltammetry (ASV) can test the content of Cu, Pb, Zn, Cd, As and Hg, but has a large discrepancy when applied in testing Cr (VI); ASV has a larger test range and lower detection limit than colorimetric method with exception of Cu and Cr (VI); ASV can test the content of Cd, Pb and Cu simultaneously, which also displays a good applicability.

**Key words:** Heavy metals; Rapid monitoring; Colorimetric method; ASV

目前,对于重金属尚无严格的统一定义,一般指比重大于5的金属,在环境污染方面的重金属主要是指铜、铅、锌、汞、铬、镉以及类金属砷等生物毒性显著的重金属元素。这些重金属在水中不能被分解,在食物链的生物放大作用下,它们成千百倍地富集,最后进入人体,轻则引发怪病,重则导致死亡<sup>[1]</sup>。

传统的重金属检测方法多采用大型化学仪器检测<sup>[2]</sup>,检测仪器昂贵,部分基体复杂的样品要经过湿法消解或微波消解,或逐个测定单种重金属浓度,虽然检测的精度高,但步骤繁琐,成本偏高,耗时过久,难以适应环境污染事故中快速监测的要求。近年来,随着科技发展和监测水平的进步,为实现简单、快速和低成本的重金属快速监测,越来越多的研究关注于此<sup>[3-5]</sup>。在国内外重金属监测技术的基础上,研究了环境污染事故中重金属

(铜、铅、锌、砷、汞、铬、镉)快速监测方法,以期实现快速有效地监控环境中的重金属残留,保障人民健康与生态安全<sup>[6-9]</sup>。

### 1 重金属快速监测方法

#### 1.1 方法简介

目前基于生物传感器的快速检测仪器商品化程度不高,在应急监测中使用较为广泛的方法主要有比色法和阳极溶出伏安法。

这两种化学分析法灵敏度、准确度均能满足水质分析要求,分析浓度范围宽,且设备简单,可实现自动化,便于携带,运行费用低,在环境科学领域的

收稿日期:2013-07-17;修订日期:2014-02-15

基金项目:江苏省环保科研基金资助项目(2012077)。

作者简介:徐亮(1981—),男,工程师,本科,从事环境应急监测技术与管理工作。

研究得到广泛的应用<sup>[10]</sup>。

## 1.2 试验条件

### 1.2.1 阳极溶出伏安法

#### 1.2.1.1 仪器和设备

分析仪器:PDV 6000 plus 重金属测定仪;

辅助设备:20 ~ 100  $\mu\text{L}$  可调移液枪,200 ~ 1 000  $\mu\text{L}$  可调移液枪,1 ~ 10 mL 可调移液枪,30 mL分析杯。

#### 1.2.1.2 试剂和材料

参比电解液:KCl 1 mol/L;

电镀液:Hg 电镀液、Cr 电镀液;

标准液:Cd、Pb、Cu 混合标准液 20 mg/L,Zn、Cd、Pb 混合标准液 20 mg/L,As 标准液 20 mg/L,Hg 标准液 20 mg/L,Cr 标准液 20 mg/L;

电解稀释液:稀释液 A、稀释液 B;

电解质粉剂:CLAC 电解质粉剂,As 电解质粉剂,Hg/Cr 电解质粉剂;

电极调节液:电极调节液 A 为 1M NaOH、电极调节液 B 为 5M HCl;

电极清洁包;

蒸馏水。

### 1.2.2 比色法

#### 1.2.2.1 仪器和设备

哈希 DR 2800 分光光度计;

1 英寸方形比色皿 2 个。

#### 1.2.2.2 试剂和材料

实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水;

铜:CuVer<sup>®</sup> 1Copper 试剂粉枕包;

六价铬:ChromaVer<sup>®</sup> 3 铬试剂粉枕包;

铅:LeadTrak<sup>®</sup> 试剂组件,150 mL 聚丙烯烧杯 2 个,250 mL 聚丙烯烧杯 1 个,25 mL 和 100 mL 聚丙烯量筒各一个,带 0.5 mL 与 1.0 mL 刻度线标记的塑料滴管 1 个;

镉:镉 TNT 852 试剂组件,遮光罩 1 个,1 ~ 5 mL 可变吸液管管理器 1 个,用于 1 ~ 5 mL 吸液管管理器的吸液管管理器枪头,100 ~ 1 000  $\mu\text{L}$  可变吸液管管理器 1 个,用于 100 ~ 1 000  $\mu\text{L}$  吸液管管理器的吸液管管理器枪头 1 个,10 mL 移液管,安全移液管球 1 个;

锌:环己酮,ZincoVer<sup>®</sup> 5 试剂粉枕包,25 mL 带玻璃塞混合量筒,比色皿 2 个。

### 1.2.3 标准样品

标准样品均采用国家有证标准物质,分别为: Cd (201417、201418), Pb (201218、201219), Cu (201117、201118), Zn (201315、201316), Hg (202025、202026), As (200427、200428), Cr (203333、203334)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 重金属目标组分的选择和定性

该方法测定的是水中的铜、铅、锌、镉、汞、六价铬和砷 7 种重金属离子。

建议根据现场调查结果,确定重金属组分后选择合适的方法,如确实不知是何种金属,建议采取排除法。

阳极溶出伏安法可以根据它们氧化电势的差异同时测量多种金属。图 1 为同时对 Cd、Pb 和 Cu 进行分析。如果是这 3 种重金属,可以通过氧化还原电势的不同进行定性。

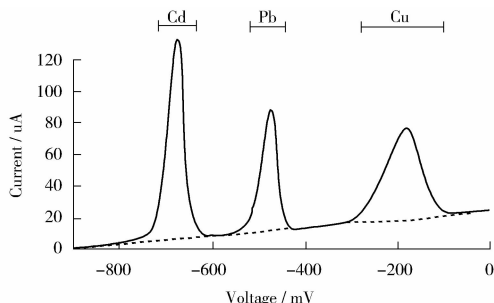


图 1 Cd、Pb 和 Cu 伏安图示例

### 2.2 精密度和准确度试验

按照该方法确定的分析测定条件和步骤,对重金属离子的加标水样进行测定。比色法每种重金属按照测定浓度范围选择 0.3C、0.5C 和 0.8C 3 组浓度(C 为方法测定浓度上限),每种浓度重复测定 6 次;阳极溶出伏安法选择两组电极富集时间,每个富集时间选择 3 组浓度,重复测定 6 次;测得相对偏差为 0.05% ~ 16.9%,相对误差为 0.57% ~ 45.6%,除使用阳极溶出伏安法测定六价铬时偏差较大外,其余几种重金属均能满足测试精密度和准确度的要求。具体的精密度和准确度数据见表 1。

表1 两种方法的精密度与准确度

重金属种类	阳极溶出伏安法		比色法	
	相对标准偏差/%	相对误差/%	相对标准偏差/%	相对误差/%
铜	0.71 ~ 3.64	1.30 ~ 6.75	0.37 ~ 0.60	2.00 ~ 6.92
铅	0.72 ~ 5.22	0.57 ~ 0.85	1.26 ~ 2.65	5.80 ~ 10.3
锌	0.53 ~ 3.50	4.80 ~ 6.58	0.43 ~ 0.69	2.15 ~ 4.00
镉	0.05 ~ 1.56	1.93 ~ 9.90	0.42 ~ 1.02	2.73 ~ 3.82
六价铬	0.93 ~ 11.8	2.00 ~ 45.6	0.27 ~ 0.45	3.08 ~ 3.93
汞	0.92 ~ 7.24	1.73 ~ 1.63	/	/
砷	2.35 ~ 16.9	8.38 ~ 15.5	/	/

## 2.3 方法检出限

取浓度为3倍检出限的重金属空白加标水样按上述条件和步骤进行测定,计算出重金属的相对

偏差,则方法检出限为3倍的标准偏差。试验结果如表2所示,这两种方法的检出限在0.5~5 $\mu\text{g/L}$ 。

表2 两种方法的检出限与检测范围

重金属种类	阳极溶出伏安法			比色法		
	检出限	测定下限	测定上限	检出限	测定下限	测定上限
铜	0.5	2	800	10	40	5 000
铅	0.5	2	800	1.3	5	150
锌	0.5	2	800	2.5	10	3 000
镉	0.5	2	800	5	20	300
六价铬	5	20	10 000	2.5	10	700
汞	0.6	5	1 500	/	/	/
砷	2	10	500	/	/	/

## 2.4 实际水样的测定

对实际采集的地表水样品进行了测定,因样品中未检出重金属,增加了加标回收率的测定,具体测定结果见表3和表4。通过实际样品加标回收

试验,除阳极溶出伏安法的六价铬回收率较差外,其余所有重金属检测方法的加标回收率均在88.1%~108.4%之间。

表3 比色法实际水样的测定结果

重金属种类	实际水样浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加标样		
		添加浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
铜	<10	2.50	2.44	97.3
铅	<1.3	0.042	0.037	88.1
锌	<2.5	1.49	1.46	98.0
镉	<5	0.151	0.146	96.7
六价铬	<2.5	0.210	0.207	98.6

表4 阳极溶出伏安法实际水样的测定结果

重金属种类	实际水样浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加标样		
		添加浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
铜	<0.5	1.590	1.483	93.3
铅	<0.5	5.930	5.880	99.2
锌	<0.5	4.070	3.803	93.4
镉	<0.5	0.813	0.805	98.9
六价铬	<5	1.300	1.858	142.9
汞	<0.6	0.103	0.101	98.3
砷	<2	0.503	0.545	108.4

### 3 结论

比色法可以测试铜、铅、锌、镉、六价铬 5 种重金属,且精密度和准确度均较好;阳极溶出伏安法可以测试铜、铅、锌、镉、砷、汞 6 种重金属,但测定六价铬时偏差较大。

除六价铬和铜外,阳极溶出伏安法的测试范围较比色法宽,且检出限较低;阳极溶出伏安法可同时测定镉、铅、铜 3 种金属,具有较好的适用性。综上推荐的测试方法如表 5 所示。

表 5 应急监测推荐使用方法

重金属种类	推荐方法	原因
铜	阳极溶出伏安法	两种方法均适用,优先推荐阳极溶出伏安法
铅	阳极溶出伏安法	两种方法均适用,比色法检测范围过小,优先推荐阳极溶出伏安法
锌	阳极溶出伏安法	两种方法均适用,优先推荐阳极溶出伏安法
镉	阳极溶出伏安法	两种方法均适用,优先推荐阳极溶出伏安法
六价铬	比色法	阳极溶出伏安法检出限较高,且精密密度、准确度较差
汞	阳极溶出伏安法	比色法不适用于应急现场监测
砷	阳极溶出伏安法	

#### [参考文献]

[1] 吕彩云. 重金属检测方法研究综述[J]. 资源开发与市场, 2008, 24(10): 887-890.

[2] 姜天久, 牛涛. 重金属污染物的免疫学检测技术研究进展[J]. 生态环境, 2005, 14(4): 590-595.

[3] SOLDATKIN A P, VOLOTOVSKY V, EISKAYA A V, et al. Improvement of urease based biosensor characteristics using additional layers of charged polymers[J]. Analytica Chimica Acta, 2000(403): 25-29.

[4] MARIA T G, MICHAL K, JIRI M. Photosystem II-based biosensors for the detection of pollutants[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2001(16): 1027-1033.

[5] KUKLA A L, KANJUK N I, STARODUB N F, et al. Mul-

tienzyme electrochemical sensor array for determination of heavy metal ions[J]. Sensors and Actuators B, 1999, 57: 213-218.

[6] US EPA Method 200.5 Determination of trace elements in drinking water by axially viewed inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[S].

[7] US EPA Method 200.8 Determination of trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-mass spectrometry[S].

[8] US EPA Method 200.10 Determination of trace elements in marine waters by on-Line chelation preconcentration and inductively coupled plasma-mass spectrometry[S].

[9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[10] 于庆凯, 李丹. 阳极溶出伏安法同时测定海水中铜、铅、镉、锌[J]. 化学工程师, 2009, 169(10): 25-26.

(上接第 16 页)

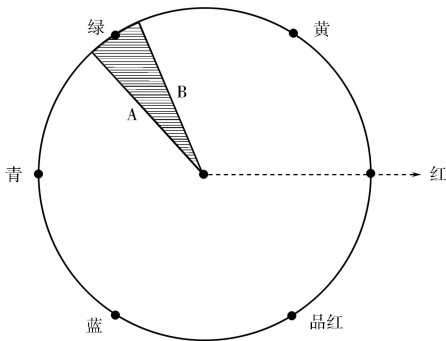


图 11 摄像头晃动时颜色阈值设定示意

5 min 之内的平均值减小阈值范围,提升精确度。设置颜色角度判断的上下两个阈值,如果当前测量值超过该阈值即通过 GSM 模块向中心报警并上传位置与当前图像。实验结果表明,通过该方式实时

监控植被的破坏情况,可以大幅度降低监管人员的劳动强度,提高工作效率与成功率。

#### [参考文献]

[1] 楼毅, 韦希勤. 华东监测区森林资源监测体系现状及其完善对策[J]. 华东森林经理, 2011, 25(2): 39-44.

[2] 张会儒, 鞠洪波. 荒漠化监测中县级植被监测和评价信息系统的框架结构[J]. 林业资源管理, 2006(4): 96-101.

[3] 张旭, 刘新春, 肖继东, 等. EOS/MODIS 影像处理在塔里木河下游植被监测中的应用[J]. 干旱区研究, 2005, 22(4): 532-536.

[4] 李忠平, 黄国胜, 曾伟生, 等. 巴西森林资源监测及遥感技术应用的基本做法和启示[J]. 林业资源管理, 2012(5): 125-128.

[5] 吕妙儿, 蒲英霞, 黄杏元. 城市绿地监测遥感应用[J]. 中国园林, 2000, 16(71): 41-44.

[6] 黄宇辉. 基于 VRS 技术的 GPS-PDA 在森林资源调查监测中的应用[J]. 林业调查规划, 2012, 37(3): 9-14.