

重金屬的危害特性及重金屬分析方法原理介紹

一、重金屬的危害特性

從環境污染方面所說的重金屬，實際上主要是指汞、鎘、鉛、鉻、砷等金屬或類金屬，也指具有一定毒性的一般重金屬，如銅、鋅、鎳、鈷、錫等。我們從自然性、毒性、活性和持久性、生物可分解性、生物累積性，對生物體作用的加和性等幾個方面對重金屬的危害稍作論述。

（一）自然性：

長期生活在自然環境中的人類，對於自然物質有較強的適應能力。有人分析了人體中 60 多種常見元素的分佈規律，發現其中絕大多數元素在人體血液中的百分含量與它們在地殼中的百分含量極為相似。但是，人類對人工合成的化學物質，其耐受力則要小得多。所以區別污染物的自然或人工屬性，有助於估計它們對人類的危害程度。鉛、鎘、汞、砷等重金屬，是由於工業活動的發展，引起在人類周圍環境中的富集，通過大氣、水、食品等進入人體，在人體某些器官內積累，造成慢性中毒，危害人體健康。

（二）毒性：

決定污染物毒性強弱的主要因素是其物質性質、含量和存在形態。例如鉻有二價、三價和六價三種形式，其中六價鉻的毒性很強，而三價鉻是人體新陳代謝的重要元素之一。在天然水體中一般重金屬產生毒性的範圍大約在 1~10mg/L 之間，而汞、鎘等產生毒性的範圍在 0.01~0.001mg/L 之間。

（三）時空分佈性：

污染物進入環境後，隨著水和空氣的流動，被稀釋擴散，可能造成點源到面源更大範圍的污染，而且在不同空間的位置上，污染物的濃度和強度分佈隨著時間的變化而不同。

（四）活性和持久性：

活性和持久性表明污染物在環境中的穩定程度。活性高的污染物質，在環境中或在處理過程中易發生化學反應，毒性降低，但也可能生成比原來毒性更強的污染物，構成二次污染。如汞可轉化成甲基汞，毒性很強。與活性相反，持久性則表示有些污染物質能長期地保持其危害性，如重金屬鉛、鎘等都具有毒性且在自然界難以降解，並可產生生物蓄積，長期威脅人類的健康和生存。

（五）生物可分解性：

有些污染物能被生物所吸收、利用並分解，最後生成無害的穩定物質。大多數有機物都有被生物分解的可能性，而大多數重金屬都不易被生物分解，因此重金屬污染一但發生，治理更難，危害更大。

（六）生物累積性：

生物累積性包括兩個方面：一是污染物在環境中通過食物鏈和化學物理作用而累積。二是污染物在人體某些器官組織中由於長期攝入的累積。如鎘可在人體的肝、腎等器官組織中蓄積，造成各器官組織的損傷。又如 1953 年至 1961 年，發生在日本的水俣病事

件，無機汞在海水中轉化成甲基汞，被魚類、貝類攝入累積，經過食物鏈的生物放大作用，當地居民食用後中毒。

（七）對生物體作用的加和性：

多種污染物質同時存在，對生物體相互作用。污染物對生物體的作用加和性有兩類：一類是協同作用，混合污染物使其對環境的危害比污染物質的簡單相加更為嚴重；另一類是拮抗作用，污染物共存時使危害互相削弱。

二、重金屬的定量檢測技術

通常認可的重金屬分析方法有：紫外可分光光度法（UV）、原子吸收法（AAS）、原子螢光法（AFS）、電感耦合等離子體法（ICP）、X 螢光光譜（XRF）、電感耦合等離子質譜法（ICP-MS）。日本和歐盟國家有的採用電感耦合等離子質譜法（ICP-MS）分析，但對國內使用者而言，儀器成本高。也有的採用 X 螢光光譜（XRF）分析，優點是無損檢測，可直接分析成品，但檢測精度和重複性不如光譜法。最新流行的檢測方法--陽極溶出法，檢測速度快，數值準確，可用於現場等環境應急檢測。

（一）原子吸收光譜法（AAS）

原子吸收光譜法是 20 世紀 50 年代創立的一種新型儀器分析方法，它與主要用於無機元素定性分析的原子發射光譜法相輔相成，已成為對無機化合物進行元素定量分析的主要手段。

原子吸收分析過程如下：1、將樣品製成溶液（空白）；2、製備一系列已知濃度的分析元素的校正溶液（標樣）；3、依次測出空白及標樣的相應值；4、依據上述相應值繪出校正曲線；5、測出未知樣品的相應值；6、依據校正曲線及未知樣品的相應值得出樣品的濃度值。

現在由於電腦技術、化學計量學的發展和多種新型元器件的出現，使原子吸收光譜儀的精密度、準確度和自動化程度大大提高。用微處理機控制的原子吸收光譜儀，簡化了操作程式，節約了分析時間。現在已研製出氣相色譜—原子吸收光譜（GC-AAS）的聯用儀器，進一步拓展了原子吸收光譜法的應用領域。

（二）紫外可見分光光度法（UV）

其檢測原理是：重金屬與顯色劑—通常為有機化合物，可於重金屬發生絡合反應，生成有色分子團，溶液顏色深淺與濃度成正比。在特定波長下，比色檢測。

分光光度分析有兩種，一種是利用物質本身對紫外及可見光的吸收進行測定；另一種是生成有色化合物，即“顯色”，然後測定。雖然不少無機離子在紫外和可見光區有吸收，但因一般強度較弱，所以直接用於定量分析的較少。加入顯色劑使待測物質轉化為在紫外和可見光區有吸收的化合物來進行光度測定，這是目前應用最廣泛的測試手段。顯色劑分為無機顯色劑和有機顯色劑，而以有機顯色劑使用較多。大多當數有機顯色劑本身為有色化合物，與金屬離子反應生成的化合物一般是穩定的螯合物。顯色反應的選擇性和靈敏度都較高。有些有色螯合物易溶於有機溶劑，可進行萃取浸提後比色檢測。近年來形成多元配合物的顯色體系受到關注。多元配合物的指三個或三個以上組分形成

的配合物。利用多元配合物的形成可提高分光光度測定的靈敏度，改善分析特性。顯色劑在前處理萃取和檢測比色方面的選擇和使用是近年來分光光度法的重要研究課題。

(三) 原子螢光法 (AFS)

原子螢光光譜法是通過測量待測元素的原子蒸氣在特定頻率輻射能激以下所產生的螢光發射強度，以此來測定待測元素含量的方法。

原子螢光光譜法雖是一種發射光譜法，但它和原子吸收光譜法密切相關，兼有原子發射和原子吸收兩種分析方法的優點，又克服了兩種方法的不足。原子螢光光譜具有發射譜線簡單，靈敏度高於原子吸收光譜法，線性範圍較寬干擾少的特點，能夠進行多元元素同時測定。原子螢光光譜儀可用於分析汞、砷、銻、鉍、硒、碲、鉛、錫、鍺、鎘、鋅等 11 種元素。現已廣泛用環境監測、醫藥、地質、農業、飲用水等領域。在國標中，食品中砷、汞等元素的測定標準中已將原子螢光光譜法定為第一法。

氣態自由原子吸收特徵波長輻射後，原子的外層電子從基態或低能態會躍遷到高能態，同時發射出與原激發波長相同或不同的能量輻射，即原子螢光。原子螢光的發射強度 I_f 與原子化器中單位體積中該元素的基態原子數 N 成正比。當原子化效率和螢光量子效率固定時，原子螢光強度與試樣濃度成正比。

現已研製出可對多元素同時測定的原子螢光光譜儀，它以多個高強度空心陰極燈為光源，以具有很高溫度的電感耦合等離子體 (ICP) 作為原子化器，可使多種元素同時實現原子化。多元素分析系統以 ICP 原子化器為中心，在周圍安裝多個檢測單元，與空心陰極燈一一成直角對應，產生的螢光用光電倍增管檢測。光電轉換後的電信號經放大後，由電腦處理就獲得各元素分析結果。

(四) 電化學法—陽極溶出伏安法

電化學法是近年來發展較快的一種方法，它以經典極譜法為依託，在此基礎上又衍生出示波極譜、陽極溶出伏安法等方法。電化學法的檢測限較低，測試靈敏度較高，值得推廣應用。如國標中鉛的測定方法中的第五法和鉻的測定方法的第二法均為示波極譜法。

陽極溶出伏安法是將恒電位電解富集與伏安法測定相結合的一種電化學分析方法。這種方法一次可連續測定多種金屬離子，而且靈敏度很高，能測定 10^{-7} - 10^{-9} mol/L 的金屬離子。此法所用儀器比較簡單，操作方便，是一種很好的痕量分析手段。我國已經頒佈了適用於化學試劑中金屬雜質測定的陽極溶出伏安法國家標準。

陽極溶出伏安法測定分兩個步驟。第一步為“電析”，即在一個恒電位下，將被測離子電解沉積，富集在工作電極上與電極上汞生成汞齊。對給定的金屬離子來說，如果攪拌速度恒定，預電解時間固定，則 $m=Kc$ ，即電積的金屬量與被測金屬離子的濃度成正比。第二步為“溶出”，即在富集結束後，一般靜止 30s 或 60s 後，在工作電極上施加一個反向電壓，由負向正掃描，將汞齊中金屬重新氧化為離子回歸溶液中，產生氧化電流，記錄電壓-電流曲線，即伏安曲線。曲線呈峰形，峰值電流與溶液中被測離子的濃度成正比，可作為定量分析的依據，峰值電位可作為定性分析的依據。

示波極譜法又稱“單掃描極譜分析法”。一種極譜分析新法。它是一種快速加入電解電壓的極譜法。常在滴汞電極每一汞滴成長後期，在電解池的兩極上，迅速加入一鋸齒形脈衝電壓，在幾秒鐘內得出一次極譜圖，爲了快速記錄極譜圖，通常用示波管的螢光屏作顯示工具，因此稱爲示波極譜法。其優點：快速、靈敏。

(五) X 射線螢光光譜法 (XRF)

X 射線螢光光譜法是利用樣品對 x 射線的吸收隨樣品中的成分及其多少變化而變化來定性或定量測定樣品中成分的一種方法。它具有分析迅速、樣品前處理簡單、可分析元素範圍廣、譜線簡單，光譜干擾少，試樣形態多樣性及測定時的非破壞性等特點。它不僅用於常量元素的定性和定量分析，而且也可進行微量元素測定，其檢出限多數可達 10^{-6} 。與分離、富集等手段相結合，可達 10^{-8} 。測量的元素範圍包括週期表中從 F-U 的所有元素。多道分析儀，在幾分鐘之內可同時測定 20 多種元素的含量。

x 射線螢光法不僅可以分析塊狀樣品，還可對多層鍍膜的各層鍍膜分別進行成分和膜厚的分析。

當試樣受到 x 射線，高能粒子束，紫外光等照射時，由於高能粒子或光子與試樣原子碰撞，將原子內層電子逐出形成空穴，使原子處於激發態，這種激發態離子壽命很短，當外層電子向內層空穴躍遷時，多餘的能量即以 x 射線的形式放出，並在教外層產生新的空穴和產生新的 x 射線發射，這樣便產生一系列的特徵 x 射線。特徵 x 射線是各種元素固有的，它與元素的原子係數有關。所以只要測出了特徵 x 射線的波長 λ ，就可以求出產生該波長的元素。即可做定性分析。在樣品組成均勻，表面光滑平整，元素間無相互激發的條件下，當用 x 射線（一次 x 射線）做激發原照射試樣，使試樣中元素產生特徵 x 射線（螢光 x 射線）時，若元素和實驗條件一樣，螢光 x 射線強度與分析元素含量之間存在線性關係。根據譜線的強度可以進行定量分析

(六) 電感耦合等離子體質譜法 (ICP-MS)

ICP-MS 的檢出限給人極深刻的印象，其溶液的檢出限大部份爲 ppt 級，實際的檢出限不可能優於你實驗室的清潔條件。必須指出，ICP-MS 的 ppt 級檢出限是針對溶液中溶解物質很少的單純溶液而言的，若涉及固體中濃度的檢出限，由於 ICP-MS 的耐鹽量較差，ICP-MS 檢出限的優點會變差多達 50 倍，一些普通的輕元素（如 S、Ca、Fe、K、Se）在 ICP-MS 中有嚴重的干擾，也將惡化其檢出限。

ICP-MS 由作爲離子源 ICP 焰炬，介面裝置和作爲檢測器的質譜儀三部分組成。

ICP-MS 所用電離源是感應耦合等離子體 (ICP)，其主體是一個由三層石英套管組成的炬管，炬管上端繞有負載線圈，三層管從裡到外分別通載氣，輔助氣和冷卻氣，負載線圈由高頻電源耦合供電，產生垂直於線圈平面的磁場。如果通過高頻裝置使氬氣電離，則氬離子和電子在電磁場作用下又會與其它氬原子碰撞產生更多的離子和電子，形成渦流。強大的電流產生高溫，瞬間使氬氣形成溫度可達 10000k 的等離子焰炬。被分析樣品通常以水溶液的氣溶膠形式引入氬氣流中，然後進入由射頻能量激發的處於大氣壓下的氬等離子體中心區，等離子體的高溫使樣品去溶劑化，汽化解離和電離。部分等

離子體經過不同的壓力區進入真空系統，在真空系統內，正離子被拉出並按照其質荷比分離。在負載線圈上面約 10mm 處，焰炬溫度大約為 8000K，在這麼高的溫度下，電離能低於 7eV 的元素完全電離，電離能低於 10.5eV 的元素電離度大於 20%。由於大部分重要的元素電離能都低於 10.5eV，因此都有很高的靈敏度，少數電離能較高的元素，如 C，O，Cl，Br 等也能檢測，只是靈敏度較低。