

天然水循环中的 痕量金属离子

——水汽—金属离子溶液化学——

顾宏堪 陈钧铭 刘明星 著
李国基 包万友 张首临

海洋出版社

天然水循环中的痕量金属离子

——水汽-金属离子溶液化学——

顾宏堪 陈钧铭
刘明星 李国基 著
包万友 张首临

国家自然科学基金资助项目



海洋出版社

1991年·北京

内 容 提 要

本书论述著者们所提出的一个新体系——《顾宏堪体系》，包括防吸附物理涂汞电极，天然水痕量金属离子均匀分布规律，天然水痕量金属离子随水蒸发循环，原始天然水由 Zn^{2+} 等饱和的水蒸汽形成，金属离子在水蒸汽中的“溶解度”及热力学平衡理论在痕量物理-化学体系中的反常。

本书可供水分析化学、水化学、海洋化学、物理化学及环境化学工作者参考。

天然水循环中的痕量金属离子

——水汽-金属离子溶液化学——

顾宏堪 陈钧铭

刘明星 李国基 著

包万友 张首临

*

海洋出版社出版（北京市复兴门外大街1号）

新华书店北京发行所发行 海洋出版社印刷厂印刷

开本：787×1092 1/16 印张：7.125 字数：200千字

1991年4月第一版 1991年4月第一次印刷

印数：1—900册

*

ISBN 7-5027-1031-0/TV·13 定价：6.00元

前 言

本书是一本专著，内容都是作者们的研究成果，并已构成了一个体系，包括天然水痕量金属离子研究方面的新方法、新规律、新机理、新理论及新概念。

作者大胆地发表这个新体系，是因为从分析化学角度来看，野外及实验室的分析数据都充分地支持它。

发表这一新体系的期望，是让有关科学家们了解它，并从各方面去考虑和验证它的真实性，去发展它。

痕量浓度物理-化学体系的门将被打开，《水汽化学》新科学正在建立。

顾宏堪

1984年12月12日于青岛

zAc06/05

目 录

总论	(1)
天然水痕量金属离子均匀分布规律及水-汽定值转移 规律	(3)
热力学平衡理论在痕量物理-化学体系中出现 反 常	(9)
原始天然水由 Zn^{2+} 等饱和的水蒸汽形成	(10)
金属离子在水蒸汽中的“溶解度”	(11)
防吸附物理涂汞电极系统	(12)
天然水中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Bi^{3+} 离子的分析	(25)
中国近海海水中几种微量金属离子的分布研究	(38)
关于海水中微量金属离子的浓度	(44)
西北太平洋表层海水中Zn, Cd, Pb, Cu的形态分布	(48)
西北太平洋及赤道海水中的Sn及Bi	(54)
长江口和东海水体中的Sn和Bi	(60)
东海间隙水中若干微量金属离子的分布	(70)
天山及青藏高原天然水中的痕量金属离子	(76)
黄海溶解氧垂直分布最大值及其机理	(82)
长江口附近氮的地球化学	(89)
参考文献	(106)

总 论

顾宏堪等发现,在未污染的中国的海水、江水、湖水、井水、雪水及雨水中^[1-6],以及在太平洋海水^[1,5,6]、南极海水及冰中, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Bi^{3+} 离子的浓度是相似的。在整个天然水循环中,金属离子形式显示没有重要变化,调查区域及离子浓度如下图所示。

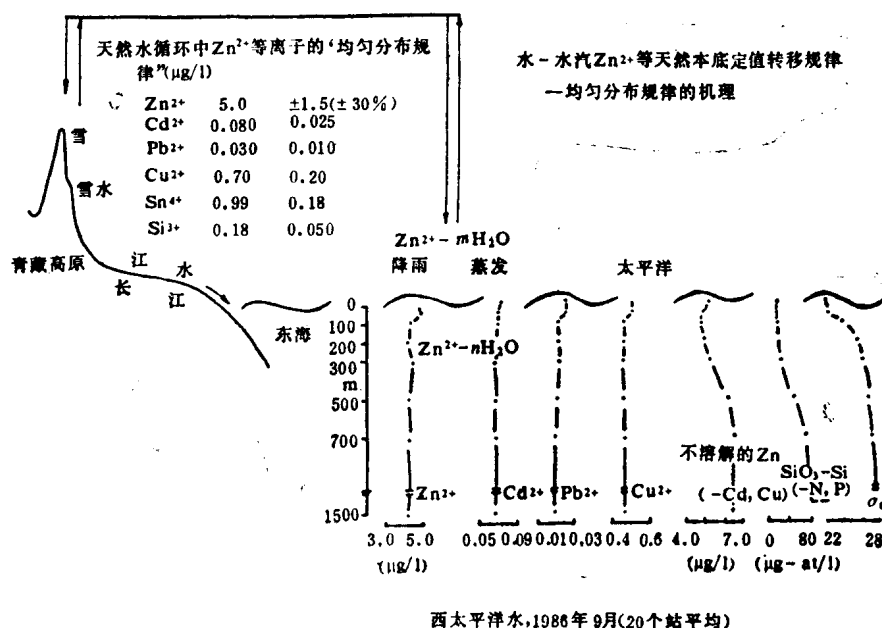


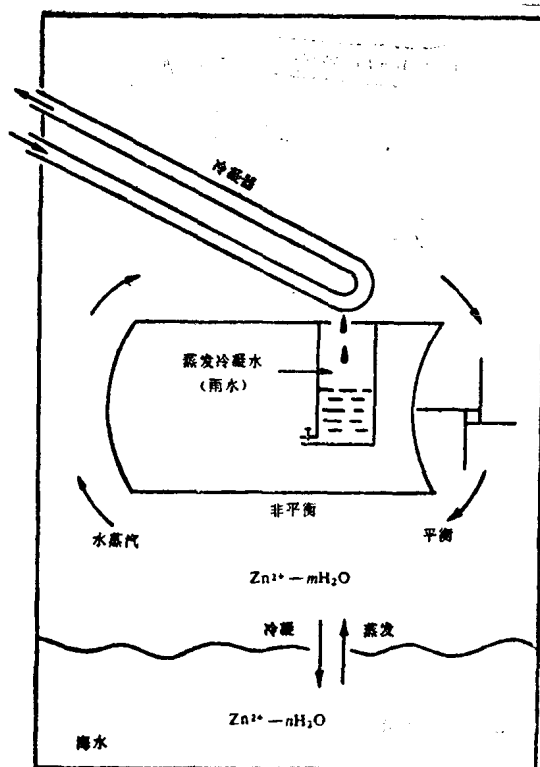
图1 天然水循环中自由离子 Zn^{2+} 等的“均匀分布规律”及“水-水汽本底值转移规律”

注: 图中“不溶解的 Zn ”应为“溶解- Zn ”

天然水中痕量金属离子均匀分布的现象表明,在天然水循环中,痕量金属离子 Zn^{2+} 等以100%浓度被携带。雨水主要来自海水的蒸发,因而水蒸发时必然将痕量金属离子从海水带入到大气中。江水主要来自雨水,并流入海洋。在天然水pH条件下,痕量金属离子与悬浮体固相之间无重要的平衡转移。

痕量离子 Zn^{2+} 等随天然水蒸发而循环,已被模型实验所证实。实验模型及平均结果如图2^[7-9]。

在天然水循环中,痕量金属离子被水所携带。转移不决定于金属离子的蒸发能,因存在非蒸发平衡浓度。当一种离子在痕量浓度时,环境的影响是特别重要的,它将不简单地遵循热力学平衡。也许可以得出结论,热力学平衡理论不能直接应用于痕量浓度物理-化学过程。在此情况下,自由能 ΔG° 不能直接用来判断一个痕量物理-化学过程的可能性^[7]。



水蒸汽冷凝水: Zn^{2+} 5.1 $\mu g/l$ Cd^{2+} 0.088 Pb^{2+} 0.025 Cu^{2+} 0.61 Bi^{3+} 0.19 Sn^{4+} 0.93	水蒸汽冷凝水: Zn^{2+} 等浓度同左	水蒸汽冷凝水: Zn^{2+} 2.3 $\mu g/l$ Cd^{2+} 0.050 Pb^{2+} 0.011 Cu^{2+} 0.30	水蒸汽冷凝水: Sn^{4+} 1.0 $\mu g/l$ 2.1 2.5 $SnCl^{2-}_{(s-4)}$ 具挥发性
蒸发	蒸发	蒸发	蒸发
冷凝	冷凝	冷凝	冷凝
海水: Zn^{2+} 5.2 $\mu g/l$ Cd^{2+} 0.090 Pb^{2+} 0.026 Cu^{2+} 0.63 Bi^{3+} 0.19 Sn^{4+} 0.95 本底, pH 8.2	海水: Zn^{2+} 10.0 $\mu g/l$ Cd^{2+} 0.19 Pb^{2+} 0.054 Cu^{2+} 1.4 Bi^{3+} 1.8 Sn^{4+} 9.0 加标, pH 8.2	海水: Zn^{2+} 2.4 $\mu g/l$ Cd^{2+} 0.052 Pb^{2+} 0.012 Cu^{2+} 0.34 空白, pH 8.2	海水: Sn^{4+} 1.0 $\mu g/l$ 2.0 2.5 + 0.24 M HCl

图2 上: 海水 Zn^{2+} 等随水蒸发而循环的实验模型

下: 水-水汽 Zn^{2+} 等天然水本底定值转移规律

注: 图中的“冷凝”与“蒸发”应互换位置

既然实验表明痕量 Zn^{2+} 等随水蒸发转移有定值, 并且其值即为 Zn^{2+} 等在天然海水中的本底浓度, 则又可得到另外两个新概念: 即, 原始天然水由 Zn^{2+} 等饱和的水蒸气形成⁽⁸⁾; 金属离子 Zn^{2+} 等在水蒸气中有其“溶解度”⁽⁹⁾。

顾宏堪等应用他们的防吸附物理涂汞电极反向极谱所测者, 仅为自由离子及不稳定络离子。稳定络离子及悬浮体中金属没有可以觉察的影响⁽¹⁰⁻¹⁶⁾。

天然水痕量金属离子均匀分布规律及水-汽定值转移规律

顾宏堪等发现^[1-6], 在未污染的中国的海水及淡水中, 痕量金属离子 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Bi^{3+} 的浓度是相似的, 从而判断, 天然水循环必定伴随着这些离子, 包括海水蒸发; 在天然水 $\text{pH}7-8$ 的条件下, 离子与悬浮体之间无重要平衡转移; 离子随水蒸出可能是水的携带, 不依于离子本身的蒸发能。

顾宏堪等^[10-16]应用他们的防吸附物理涂汞电极反向极谱所测者, 仅为自由离子及不稳定络离子。悬浮体中离子没有可以觉察的影响。

本节通过自青藏高原到太平洋的考察资料证实, 天然水痕量金属离子“均匀分布”及“水-汽定值转移”, 是二个普遍规律, 后一化学规律即是前一地球化学规律的机理; 通过海水痕量金属离子随水蒸发循环的模型实验, 同样证实, 均匀分布的机理, 是 Zn^{2+} 等离子随水蒸发循环。

一、分析及测定的离子形式

顾宏堪等^[14]的防吸附物理涂汞电极系统, 用于反向极谱, 包括三项方法: 防吸附膜、物理涂汞电极及单池示差电解池系统。

电极防吸附膜系一网状结构的褐藻酸或褐藻酸钙膜, 系由1%的褐藻酸钠与0.10N HCl 或饱和 CaCl_2 在电极上反应生成。金属离子可通过该膜, 悬浮体不能通过, 借以保持电极表面的洁净及灵敏度。物理涂汞电极系先将银丝在1:1 HNO_3 中处理, 然后以物理方法涂以汞膜。单池双极示差反向极谱测定用示差极谱仪(Davis A1660)进行。海水样品25毫升, -1.3伏预电解3—5分钟。测定海水中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 时不加任何试剂。测定淡水时加一半海水作为极谱底液, 混合水样由于海水的缓冲作用而仍保持着海水的 pH 值不变。

聚乙烯海水样品桶(5升)及有机玻璃采水器(2.5升)在使用前均经海水浸泡数次, 以使金属离子在器壁上的吸附与解吸达到平衡而避免其影响。采样后样品分析尽可能立即进行。

由上述方法可知, 所测定的金属形式, 仅为自由离子及不稳定金属络离子。稳定络离子难以在-1.30伏在电极上电解还原。水样保持在天然水 pH 范围内, 并且不加任何试剂, 因而从稳定络离子及悬浮体中释出金属自由离子是不重要的。

如果水样较长时间的与酸或其他试剂接触, 则可从稳定络离子及悬浮体中部分地释出金属自由离子。原子吸收光谱法可使稳定络离子及微细悬浮体原子化。这都会使结果增高。反之, 如用酸预先冲洗水样瓶, 则洁净的瓶壁会吸附海水样品中的金属离子而使之浓度降低。

二、天然水痕量金属离子的“均匀分布规律”及“水-汽定值转移规律”

自青藏高原到赤道太平洋的采水站位及分析结果, 分别列于图3及表1中。

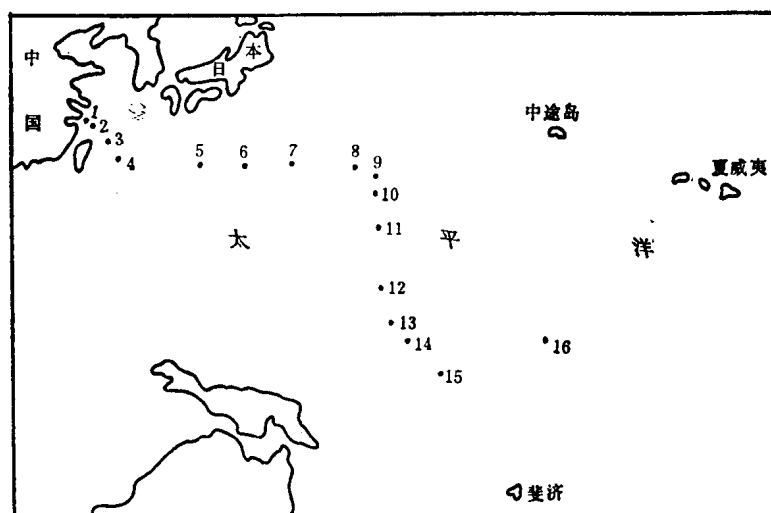
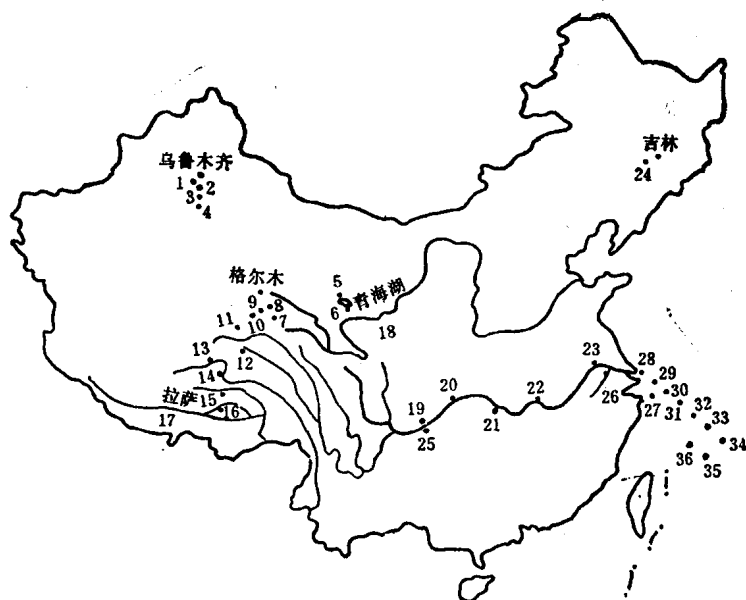


图3 采水站位

上：内陆及东海采样站 下：太平洋采样站

由分析结果可见，自青藏高原到赤道太平洋，尽管相隔如此遥远，但天然水中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 痕量金属离子的浓度却相似，表明“天然水痕量金属离子均匀分布规律”是客观存在的，离子包括自由离子及不稳定络离子。不稳定络离子中 Zn^{2+} 等与各种负离子之间的结合可能是松散的，是不断在相互交换的。

图1表明，西太平洋水中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子0—1500米水深呈垂直均匀分布^[1]，而同时在船上分析的溶解Zn、Cd、Cu则为“营养盐型分布”^[1]。

离子浓度出现某些变化是局部原因造成的，它不影响离子在整个天然水中的浓度。分

表1 天然水中痕量金属离子的浓度 (ppb, 微克/升)

站号	样品	Zn ²⁺		Cd ²⁺		Pb ²⁺		Cu ²⁺	
		范围	平均	范围	平均	范围	平均	范围	平均
1—4	新疆天山 1982年5月	5.0—10	7.1	0.084—0.18	0.13	0.023—0.060	0.037	0.58—1.4	0.98
5—6	青海湖 1982年5月	2.0—7.1	4.2	0.040—0.089	0.060	0.035—0.099	0.059	0.81—1.6	1.3
7—17	青藏高原 1982年5, 6月	2.0—9.7	5.4	0.042—0.140	0.074	0.029—0.084	0.051	0.63—1.6	1.1
8, 9, 16	泉水 1982年5月	2.7—9.1	6.2	0.042—0.11	0.084	0.028—0.076	0.048	0.75—1.6	1.0
25—26	1983年4月								
78	黄河 1982年5月	4.6—6.1							
19—23	长江 1982年6月	2.0—9.7	5.7	0.060—0.16	0.11	0.020—0.070	0.043	0.46—1.1	0.85
24	吉林地区 1982年11月	5.8		0.10		0.030		0.90	
	内陆平均值范围	4.2—7.1		0.060—0.13		0.037—0.059		0.94—1.3	
	总平均(±变幅%)	5.7(±26%)		0.092(±41%)		0.048(±23%)		1.1(±18%)	
28—36	东海海水 1982年6—7月	6.5—9.8	7.3	0.11—0.17	0.12	0.030—0.050	0.036	0.70—1.2	0.94
1—16	西北太平洋水 1983年6—7月	3.0—6.9	4.7	0.060—0.10	0.068	0.017—0.031	0.025	0.40—0.63	0.45
	海洋平均值范围	4.7—7.3		0.068—0.12		0.025—0.036		0.45—0.94	
	总平均(±变幅%)	6.0(±22%)		0.094(±28%)		0.031(±16%)		0.70(±34%)	
	南极海水 1984年1月	5.1		0.11		0.031		0.92	
	南极冰川水 1984年1月	5.1		0.070		0.033		0.97	
	南极冰 1984年1月	5.1		0.070		0.067		0.79	

析也带来一定偏差。

分析结果同样表明, 天然水痕量金属离子Zn²⁺等“水-汽本底定值转移规律”的存在。

三、海水痕量金属离子随水蒸发循环的模型实验——均匀分布规律机理的证实

实验模型如图4所示, 模型由有机玻璃及聚乙烯管制成, 为封闭型。实验前, 模型中

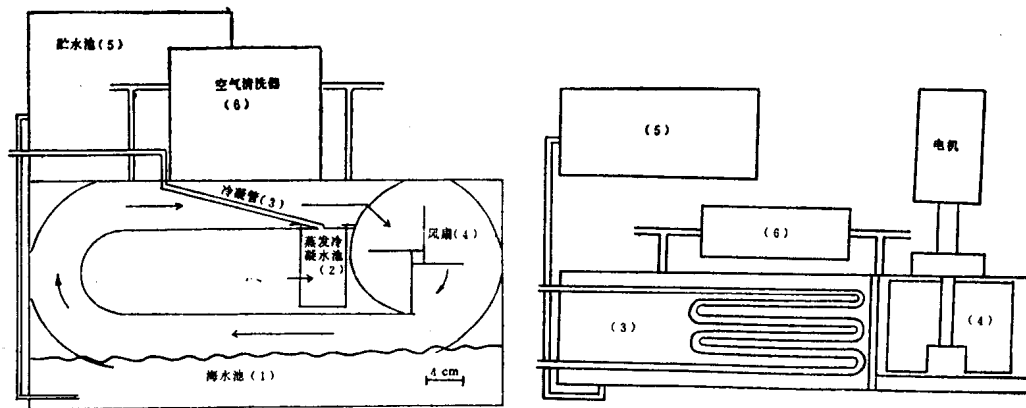


图4 海水痕量金属离子随水蒸发循环的实验模型
左: 为正视图 右: 为上视图

表2 海水及其蒸发水中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的浓度 (ppb, 微克/升)

序号	水 样	Zn^{2+}	平均 (S.D.)	Cd^{2+}	平均 (S.D.)
1	石英蒸馏水+ $Fe^{3+}+OH^{-}$ 蒸发水	2.3 2.3 2.5 1.8 2.2 1.5 2.0 2.2 1.8	2.2 (0.30) 1.9 (0.30)	0.030 0.030 0.030 0.030 0.030 0.030 0.030 0.030	0.030(0) 0.030(0)
2	海水+ $Fe^{3+}+OH^{-}$ 蒸发水 海水 (已知浓度)	2.2 2.2 2.8 2.6 2.3 2.3 2.2 2.2 2.4 2.1 2.6 2.3 5.2 5.2 5.2 5.2 5.2 5.2	2.4 (0.25) 2.3 (0.8) 5.2 (0)	0.050 0.060 0.054 0.050 0.050 0.050 0.035 0.065 0.048 0.050 0.050 0.050 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090	0.052(0.0041) 0.50 (0.0025) 0.090(0)
3	2号处理海水+标准 Zn^{2+} 等 蒸发水 海水 (已知浓度)	5.5 4.7 5.2 5.2 5.2 5.2 4.8 4.7 5.2 4.7 5.2 4.7 5.2 5.2 5.2 5.2 5.2 5.2	5.2 (0.26) 4.9 (0.25) 5.2 (0)	0.080 0.10 0.090 0.090 0.090 0.090 0.080 0.090 0.080 0.10 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090	0.090(0.0063) 0.088(0.0075) 0.90 (0)
4	3号加标海水+标准 Zn^{2+} 等 蒸发水 海水 (已知浓度)	7.5 7.6 4.8 4.8 5.2 4.7 5.7 5.7 5.2 5.2 5.2 5.2 5.2 5.2	7.6 (0.070) 5.2 (0.46) 5.2 (0)	0.14 0.13 0.090 0.090 0.090 0.070 0.080 0.10 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090	0.14 (0.0071) 0.08 (0.010) 0.090(0)
5	4号加标海水 蒸发水 海水 (已知浓度)	5.2 5.7 5.0 5.0 4.7 5.2 5.2 5.2 5.2 5.2 5.2 5.2	7.6 5.1 (0.33) 5.2 (0)	0.080 0.10 0.080 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090	0.14 0.088(0.0057) 0.090(0)
6	4号加标海水+标准 Zn^{2+} 等 蒸发水 海水 (已知浓度)	11 9.9 9.9 10 11 4.7 4.7 4.7 5.2 5.7 5.2 5.2 5.2 5.2 5.2 5.2 5.2	10 (0.59) 5.0 (0.14) 5.2 (0)	0.19 0.19 0.19 0.19 0.19 0.19 0.090 0.010 0.090 0.010 0.090 0.080 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090	0.19 (0) 0.032(0.0075) 0.090(0)
7	海水 (已知浓度) 蒸发水	5.2 5.2 5.2 5.2 5.2 5.2 4.6 5.2 5.2 5.2 5.2 5.2	5.2 (0) 5.1 (0.25)	0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.070	0.090(0) 0.087(0.0082)
8	海水 (已知浓度) 蒸发水	5.2 5.2 5.2 5.2 5.2 5.2 5.2 5.8 5.8 5.2 5.2 5.2	5.2 (0) 5.4 (0.31)	0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.090 0.080 0.090 0.090 0.090 0.090	0.090(0) 0.088(0.0014)
9	蒸发水平均 (3—8)	5.1±0.70		0.088±0.012	
10	海 水	5.2		0.090	

续表

序号	水样	Pb ²⁺			平均 (S.D.)			Cu ²⁺			平均 (S.D.)	风	t(°C)	pH
1	石英重蒸馏水+Fe ³⁺ +OH ⁻ 蒸发水	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010(0)	0.40	0.37	0.30	0.28	有风	24	8.0
		0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010(0)	0.4	0.29	0.37	0.33			
2	海水+Fe ³⁺ +OH ⁻ 蒸发水	0.013	0.013	0.013	0.011	0.010	0.012(0.0014)	0.42	0.40	0.32	0.32	有风	25	8.0
	海水(已知浓度)	0.013	0.010	0.010	0.011	0.011	0.011(0.0014)	0.34	0.28	0.23	0.32			
		0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026(0)	0.63	0.63	0.63	0.63			8.2
3	2号处理海水+标准Zn ²⁺ 等蒸发水	0.023	0.023	0.027	0.021	0.022	0.023(0.0020)	0.63	0.63	0.63	0.52	有风	25	8.0
	海水(已知浓度)	0.020	0.022	0.026	0.021	0.022	0.022(0.0021)	0.52	0.60	0.54	0.63			
		0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.26(0)	0.63	0.63	0.63	0.63			8.2
4	3号加标海水+标准Zn ²⁺ 等蒸发水	0.030	0.021	0.026	0.028	0.028	0.041(0)	0.59	0.69	0.66	0.50	有风	25	8.0
	海水(已知浓度)	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.027(0.0031)	0.63	0.63	0.63	0.63			
							0.041	0.63	0.63	0.63	0.63			8.2
5	4号加标海水蒸发水	0.023	0.026	0.022	0.026	0.023	0.024(0.0019)	0.69	0.57	0.61	0.57	无风	25	8.0
	海水(已知浓度)	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026(0)	0.63	0.63	0.63	0.63			
								0.63	0.63	0.63	0.63			8.2
6	4号加标海水+标准Zn ²⁺ 等蒸发水	0.047	0.052	0.057	0.057	0.052	0.054(0.0041)	1.4	1.4	1.4	1.3	无风	25	8.0
	海水(已知浓度)	0.020	0.026	0.026	0.026	0.020	0.024(0.0031)	0.63	0.60	0.58	0.59			
		0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026(0)	0.63	0.63	0.63	0.63			8.2
7	海水(已知浓度)蒸发水	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026(0)	0.63	0.63	0.63	0.63	无风	25	8.2
		0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.027(0.0029)	0.56	0.63	0.67	0.56			
								0.63	0.63	0.63	0.63			8.2
8	海水(已知浓度)蒸发水	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026(0)	0.63	0.63	0.63	0.63	有风	25	8.2
		0.023	0.025	0.026	0.023	0.026	0.025(0.0015)	0.54	0.63	0.57	0.63			
9	蒸发水平均(3—8)	0.025±0.0030						0.61±0.090						
10	海水	0.026						0.63						

注: 1. Fe(OH)₃共沉淀为在水中加入FeNH₄(SO₄)₂·12H₂O (60mg Fe/l) 及NH₄OH, pH8.0. 取上部清液作实验。

2. 风仅使水面起微波, 无浪花, 蒸发水为淡水. 有风时10ml/h, 无风时2ml/h.

空气经空气清洗器(6)循环清洗,海水池(1)中的水,由储水池(5)近底部之导管流入,以避免海水表面膜的影响,

海水由海水池(1)蒸发,经冷凝器(3)流入蒸发冷凝水池(2),流入电解池作分析。蒸发冷凝水流出时,洁净空气则从空气清洗器(6)流入以补充其空间。海水(1)的分析,由联接储水池(5)的导管中取样,取样立即分析。

分析方法,用顾宏堪等的防吸附物理涂汞电极系统的反向极谱法^[10-15]。

实验结果列于上表。

实验结果表明,天然水中 Zn^{2+} 等痕量金属离子,确能随水蒸发循环,且循环的转移限值是一定的。转移限值 Zn^{2+} 平均为 5.1 ± 0.70 ppb, Cd^{2+} 为 0.088 ± 0.012 ppb, Pb^{2+} 为 0.025 ± 0.0030 ppb, Cu^{2+} 为 0.61 ± 0.090 ppb,显然,转移限值等于这些离子在天然水中的本底浓度,表明 Zn^{2+} 等随天然水循环是100%浓度定量进行的。偏差主要来自分析误差。风只影响海水蒸发速度。不影响离子转移浓度。

实验结果证实,天然水中痕量金属离子的均匀分布规律,其机理就是水蒸发时其中 Zn^{2+} 等痕量金属离子100%浓度随水蒸发循环规律。

热力学平衡理论在痕量物理-化学体系中出现反常

实验结果表明,海水中 Zn^{2+} 等痕量离子,能随水蒸发循环,并且各离子有其一定的转移限值。离子随水蒸发循环的转移限值, Zn^{2+} 平均为 $5.1 \pm 0.70 \text{ ppb}$, Cd^{2+} 为 $0.088 \pm 0.012 \text{ ppb}$, Pb^{2+} 为 $0.025 \pm 0.0030 \text{ ppb}$, Cu^{2+} 为 $0.61 \pm 0.090 \text{ ppb}$ 。偏差主要来自分析误差及水的性质。

离子随水循环是水的携带,不依于离子本身的蒸发能,因为存在非蒸发平衡浓度。

风只影响水的蒸发速度,不影响转移的离子浓度。

热力学理论计算,重金属离子如 Pb^{2+} 及 Cd^{2+} 等的蒸发能是比较大的($\Delta G^\circ > 1.4 \text{ eV}$),它们在常温下的水-汽转移是可以忽略的(Savchenko等^[17])。然而,实验结果表明,在离子随水蒸发循环的转移限值以下,水蒸发时其中痕量 Zn^{2+} 等可100%浓度转移到蒸发水中。因而,自由能 ΔG° 不足以直接判断这个痕量物理-化学过程进行的可能性。

热力学理论在痕量物理-化学体系中出现反常^[7]。

原始天然水由 Zn^{2+} 等饱和的水蒸汽形成

实验结果表明,海水中 Zn^{2+} 等痕量离子,能随水蒸发循环,并且各离子有其一定的转移限值,离子随水蒸发循环的转移限值, Zn^{2+} 平均为 $5.1 \pm 0.70 \text{ ppb}$ 、 Cd^{2+} 为 $0.088 \pm 0.012 \text{ ppb}$ 、 Pb^{2+} 为 $0.025 \pm 0.0030 \text{ ppb}$ 、 Cu^{2+} 为 $0.61 \pm 0.090 \text{ ppb}$ 。偏差主要来自分析误差及水的性质。

风只影响水的蒸发速度,不影响转移的离子浓度。

既然 Zn^{2+} 等痕量金属离子随水蒸发循环的转移限值,等于这些离子在天然水中的本底浓度,即 Zn^{2+} 等随天然水蒸发循环是100%地进行的,则原始天然水必由 Zn^{2+} 等饱和的蒸汽相形成。设想在原始时, Zn^{2+} 等盐按其在水蒸汽中的“溶解度”溶于水蒸汽中,当水蒸汽冷凝为水时, Zn^{2+} 等在水中的浓度也就决定了。并且,此后水中 Zn^{2+} 等与地球固相物质之间没有重要的平衡转移。这个原始浓度一直保持到现在。变化是局部的,不影响天然水主体浓度。现代河口 Cu^{2+} 等浓度在pH7—8的无污染水中没有明显变化,也表明了这一点。由于 Cu^{2+} 等在痕量状态。尽管它与粘土及腐殖质等的相互作用要强于常量成分,但常量成分等的阻隔使痕量成分的“有效碰撞机率”极小,因而没有明显作用。生物对 Cu^{2+} 的吸收也是如此,并且与释出处在量平衡中。首先碰撞并起作用的是大量的悬浮体和常量成分。作用以后,再进行痕量成分的置换就更困难。因而,由于海水各体系浓度相差悬殊,就使海水中的很多痕量体系常常主要不是受热力学及动力学控制,而是受由常量成分等造成的“碰撞障碍”控制⁽⁸⁾。

金属离子在水蒸汽中的“溶解度”

李及顾通过海水痕量金属离子随水蒸发循环的实验,发现随水蒸发循环的各痕量金属离子的量是一定的,这表明金属离子在水蒸汽中也有其“溶解度”。

实验结果表明,海水中 Zn^{2+} 等痕量金属离子,可随水蒸发循环,且各离子有其一定的转移限值。超过限值的水中的金属离子,则仍留在水中,不能转入水蒸汽中。离子随水循环的转移限值, Zn^{2+} 平均为 $5.1 \pm 0.70 \text{ ppb}$, Cd^{2+} 为 $0.088 \pm 0.012 \text{ ppb}$, Pb^{2+} 为 $0.025 \pm 0.0030 \text{ ppb}$, Cu^{2+} 为 $0.61 \pm 0.090 \text{ ppb}$,偏差可能主要来自分析误差及水的性质。

风只影响水的蒸发速度,不影响转移的离子浓度。

离子随水蒸发循环及其有一定的转移限值,表明 Zn^{2+} 等金属离子在水蒸汽中也有其“溶解度”。在水蒸汽的冷凝水中,“溶解度”值即为转移限值。

已知 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 在海水中的饱和浓度分别为2.6,444,3.3,1.0 $\text{ppm}^{[2]}$,因而 Zn^{2+} 等在水蒸汽中的“溶解度”与其在海水中的溶解度没有相关性。

在普通石英重蒸馏水中, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子浓度与 25°C 模型蒸发水中的近似,因而,温度($25-100^\circ\text{C}$)对 Zn^{2+} 等在水蒸汽中的“溶解度”的影响不大^[9]。

防吸附物理涂汞电极系统

“防吸附物理涂汞电极单池示差反向极谱海水超痕量分析系统”，是著者关于电分析的三项具有开创性研究成果的综合^[10-14]。它包括：电极防吸附膜；物理涂汞大面积银丝电极及无试剂单池示差电解池系统。同时，研究了电极系统的特性及机理。

海水25毫升，预电解3分钟，可定量 $2 \times 10^{-10} M Pb^{2+}$ ，与平均值之偏差 $< \pm 10-15\%$ 。连续测10个以上含有大量表面活性剂及悬浮体的新鲜海水样品，仍不必处理电极而保持稳定。

本分析系统，不仅在电化学分析方法学上有独创性，而且是一个实用的超痕量分析系统。对于测定含有大量表面活性剂及悬浮体，被测离子又以超痕量存在的样品，如新鲜海水等，本分析系统表现出了独特的优越性。这也就是，天然水痕量 Zn^{2+} 等的“均匀分布规律”及“水-汽定值转移规律”被发现的特殊方法学。

一、试剂及仪器

(1) 试剂

Hg, HNO_3 , HCl, $CaCl_2$: 均为A. R. 级。

褐藻酸钠 (Sodium Alginate): C.P. 日本关东化学株式会社。

蒸馏水: 一次蒸馏。

陈海水: 作为天然底液，采离岸约100米之高潮水。旱季，无大陆水影响。将海水立即通过0.5微米滤膜抽滤，以除去生物及悬浮体，在暗处放置约4—5天，使趋于热力学稳定状态。新鲜海水中的催化、氧化剂及表面活性剂，将使标准曲线不通过零点并下弯，陈放后，将自动净化。

Pb标准液: A. R. $PbCl_2$ 0.1393克，用蒸馏水稀释至500毫升。浓度为 $1.00 \times 10^{-3} M Pb^{2+}$ 。使用时，移取0.50毫升用陈海水稀释至500毫升，浓度为 $1.0 \times 10^{-6} M$ ，并以此进一步用陈海水稀释为 $1.0 \times 10^{-7} M$ 及 $1.0 \times 10^{-8} M$ 等标准。

(2) 仪器

Ag丝: 纯, $\phi 1.626 mm$ BDH SWG 16⁺。

预电解电源: 甲电1.5伏，或晶体管稳压电源。

N_2 气: 钢瓶 N_2 ，按极谱常规方法洗涤。

停表。

极谱仪: 示差示波极谱仪，DAVIS A1660，英国南方分析仪器公司，扫描周期7秒，扫描时间2秒，扫描速率为0.5伏/2秒。

二、方法

(1) 银丝物理涂汞电极的制备

电极面积大、汞膜薄，则反应面大，且避免金属向膜内部扩散，因而灵敏度高。但过大的电极面积，带来处理上的困难。银丝直接涂汞，易于控制汞膜厚度，且方法极为简