



环境中的化学形态

Chemical Speciation in the Environment

第二版

[A.M. URE C.M. DAVIDSON 编著
王亚平 许春雪 王苏明 等译]



 中国标准出版社

环境中的化学形态

第 二 版

Chemical Speciation in the Environment
(SECOND EDITION)

中国标准出版社

北 京

图书在版编目(CIP)数据

环境中的化学形态:第二版/(英)尤尔(Ure, A. M.),
(英)戴维森(Davidson, C. M.)编著;王亚平等译.—2版.
—北京:中国标准出版社,2010
ISBN 978-7-5066-5917-8

I. ①环… II. ①尤… ②戴… ③王… III. ①环境
化学-研究 IV. ①X13

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 193636 号

Chemical speciation in the environment/edited
by A. M. Ure and C. M. Davidson. -2nd ed.
p. cm.
Includes bibliographical references and index.
ISBN 0-632-05848-X
© 2002 by Blackwell Science Ltd.

All rights reserved.

No part of this book may be reproduced in any form or by any means,
electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise,
without the prior written permission of the publisher.
未经出版者预先书面许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。
北京市版权局著作权合同登记号:图字:01-2010-0910

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045
网址 www. spc. net. cn
电话:68523946 68517548
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 26 字数 600 千字
2010 年 11 月第二版 2010 年 11 月第二次印刷

*

定价 58.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533

翻译：王亚平 许春雪 王苏明 安子怡

王 岚 李艳艳

审校：胡圣虹 王亚平

译者的话

化学元素的分布、迁移及其生物有效性等特征并非仅仅取决于元素的全量的高低,关键在于其存在形式。化学元素的不同形态具有不同的活性、特性,对环境和人体健康的影响程度不同。由于环境条件的变化,例如 pH 值、氧化还原电位、有机配位体浓度等,都会引起化学形态的改变,进而影响其在环境中的行为。因此,了解化学元素的存在形态,是评价元素毒性、研究其迁移和转化规律的重要依据。

元素形态分析是当前分析化学领域研究和应用的热点内容之一,主要研究某一化学元素主要存在形态及其行为特性,并解释这些不同形式之间的相互转化及其对环境的影响。近年来,形态分析在我国也有了飞跃的发展,科学界的研究兴趣愈加浓厚,其应用研究工作已深入到各领域。

由 A. M. Ure, C. M. Davidson 负责编写的《Chemical Speciation in the Environment》一书,系统介绍了日常形态分析工作中使用的各种方法,阐述了不同环境介质中的各种化学形态,总结了形态分析科学的近期发展,并探讨了这一学科的未来研究趋势。本书力求提供给读者形态分析工作中最新文献及研究动态,对深入了解形态分析的研究工作具有重要的指导意义和参考价值。我们将本书翻译出版,希望能对我国形态分析技术的发展和應用有所借鉴。

在本书的译制工作中,还得到国家地质实验测试中心硕士研究生龚礼胜、嵇鹏和袁建,清华大学博士研究生朱振利、赵梦夏和李伟,中国地质大学硕士研究生张路远、李艳香和代阿芳的大力支持与帮助,在此表示衷心的感谢。

限于水平有限,本书错误和不当之处在所难免,敬请广大读者朋友批评指正。

序

近来有相当多的研究集中在环境中化学形态分析这一领域。人们正逐渐地认识到：化学元素的分布、迁移和生物可用性不是简单地取决于其总浓度，严格地说，它们取决于其在自然界中的存在形式。分析化学的持续发展使得形态分析目前可以实现痕量水平的分析（在自然样品中通常正是如此）。

在本书中，我们与化学形态分析领域各方面专家协作，力求对形态分析科学的研究现状进行概括性总结，并探讨这一学科的发展方向。

在本书第一版付梓后的几年中，科学界对于形态分析的研究兴趣愈加浓厚。在这一趋势下，目前已经发展了一系列的新技术，可用于多种物质中化学形态的定性和定量分析。在此基础上，已经研究发表了大量关于自然界中形态分析方法的文献。所以我们认为出版本书第二版的时机已经成熟。在这一版中我们对上一版中的内容进行了更新，并添加一些新的章节使得我们对形态分析的理解更为充分。

本书遵从与上一版相似的结构安排。总体分为两部分：第一部分以方法学为主，并包括了质量控制的应用，第二部分则概述了不同环境介质中的化学形态。最后一章对近期的发展和未来的研究趋势进行了综述。

本书（第二版）可能更加适合于需要关注环境科学的研究者阅读，包括化学、生物化学、物理学、地球化学、水和土壤科学这些研究领域的工作者。本书也可作为官方和立法者的参考资料，应用于环境监控、环境保护和污染环境的治理等过程中。

我们要再一次感谢各位新老作者，正是他们的出色工作，使得本书第二版能够顺利完成。

目 录

1 绪论	1
A. M. URE 和 C. M. DAVIDSON	
1.1 形态分析的重要性	1
1.2 本书宗旨及结构	2
1.3 形态的定义	3
致谢	4
参考文献	4

第一部分 形态分析的技术方法

2 形态分析的总体策略	9
W. F. PICKERING	
2.1 形态分析——分析化学的挑战	9
2.1.1 引言	9
2.1.2 对平衡态的干扰	9
2.1.3 基于计算方法的形态分析	10
2.2 形态分析的实验方法	10
2.2.1 技术选择方针	10
2.2.2 选择测量技术	11
2.2.3 基本分离策略	11
2.3 基于粒径选择的形态分离方法	12
2.3.1 筛分和离心	12
2.3.2 超滤、透析和凝胶渗透色谱	13
2.4 依据电荷和尺寸效应进行的分离	14
2.4.1 电泳(平板电泳和毛细管电泳)	14
2.4.2 离子交换柱	14
2.4.3 螯合树脂	14
2.4.4 吸附柱	15

2.4.5 液-液萃取	15
2.5 色谱分离法	16
2.5.1 开口柱液相色谱	16
2.5.2 高效液相色谱	16
2.5.3 离子色谱	16
2.5.4 气相色谱	17
2.5.5 超临界流体色谱	17
2.5.6 平板色谱	17
2.6 选择性化学提取	18
2.6.1 依据化学反应确定土壤和沉积物中元素的形态	18
2.6.2 土壤和沉积物的形态分析方案	18
2.6.3 形态分析策略	19
2.6.4 “不稳定金属”的测定	19
2.7 电化学形态分析技术	20
2.7.1 电分析技术的作用	20
2.7.2 使用离子选择性电极的电位分析法	21
2.7.3 极谱法	21
2.7.4 溶出伏安法	22
2.7.4.1 阳极溶出伏安法	22
2.7.4.2 电位溶出伏安法	23
2.7.4.3 阴极溶出伏安法	23
2.7.5 安培滴定和电化学检测器	23
2.8 结束语	23
参考文献	24
进一步需要阅读的文献	25
3 金属形态的直接测定方法	26
B. A. GOODMAN 和 S. M. GLIDEWELL	
3.1 引言	26
3.2 测试方法	27
3.2.1 双色谱分析法	27
3.2.2 放射性同位素示踪	27
3.2.3 电子光谱	27
3.2.4 旋光性-科顿效应	28
3.2.5 磁化性	29
3.2.6 振动光谱	30
• 10 •	

3.2.6.1 傅立叶变换红外光谱	30
3.2.6.2 拉曼光谱	31
3.2.7 磁共振技术	32
3.2.7.1 核磁共振(NMR)谱	32
3.2.7.2 电子顺磁共振(EPR)谱	41
3.2.7.3 双共振技术	46
3.2.8 核波谱技术	48
3.2.8.1 穆斯堡尔(Mössbauer)谱	48
3.2.8.2 核四极共振(NQR)谱	49
3.2.9 X射线技术	49
3.2.9.1 晶体X射线衍射	49
3.2.9.2 光电子能谱	49
3.3 结论	50
致谢	51
参考文献	51
4 形态分析中的联用技术	58
G. M. GREENWAY	
4.1 引言	58
4.2 分离技术	58
4.3 气相色谱	59
4.3.1 气相色谱-原子吸收光谱联用技术(GC-AAS)	59
4.3.2 气相色谱-微波诱导等离子体光谱(GC-MIP)联用	60
4.3.3 气相色谱-其他原子光谱联用	62
4.3.4 气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)	62
4.4 液相色谱	63
4.4.1 分离过程	64
4.4.2 高效液相色谱与等离子体光谱联用	64
4.4.3 高效液相色谱与其他光谱联用	66
4.4.4 高效液相色谱与质谱联用	66
4.5 毛细管区带电泳(CZE)	68
4.6 利用产生挥发性物质进行分离	69
4.7 其他在线分离方法	69
4.7.1 吸附提取法	69
4.7.2 流动注射法	69
4.8 结论	70
参考文献	70

5 化学形态预测和计算机模拟	78
D. G. LUMSDON 和 L. J. EVANS	
5.1 引言	78
5.2 基本化学原理	78
5.2.1 平衡热力学	79
5.2.2 活度系数	79
5.2.3 平衡常数的校正	81
5.2.4 热力学平衡常数	81
5.2.4.1 化学计量反应和术语	81
5.2.4.2 逐级离解常数	82
5.2.4.3 累积离解常数	82
5.2.4.4 配合物形成常数	83
5.2.4.5 溶度积常数	83
5.2.4.6 气体溶解度	84
5.2.4.7 表面配位常数	85
5.2.5 平衡问题的定义	85
5.2.5.1 质量作用方程	85
5.2.5.2 物料平衡方程	86
5.2.5.3 化学组分概念	86
5.2.5.4 平衡问题矩阵	86
5.2.5.5 质子平衡和电中性	86
5.2.5.6 怎样确定问题	87
5.2.6 一些计算实例	87
5.2.6.1 水中单体羟基-铝形态的形成	87
5.2.6.2 水铝矿平衡中铝的总浓度	89
5.2.6.3 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的 pH 值	90
5.2.6.4 敞开体系的碳酸平衡	90
5.3 表面或吸附的形态	91
5.3.1 引言	91
5.3.2 表面配位模型	92
5.3.2.1 恒电容模型	93
5.3.2.2 扩散双层模型(DDLM)	96
5.3.2.3 三层模型	96
5.3.3 有机物表面配位模型	97
5.3.3.1 离散官能团模型	98
5.3.3.2 随机结构模型	98
5.3.3.3 分布官能团模型	99

5.3.3.4 静电离散官能团模型	99
5.4 氧化-还原反应和形态	100
5.4.1 砷的氧化还原反应	102
5.4.2 硒的氧化还原反应	103
5.5 计算机模型在解决平衡问题中的应用	104
5.5.1 引言	104
5.5.2 输入	105
5.5.3 计算	106
5.5.4 一些输出实例	106
5.5.4.1 酸性河水中铝的形态	106
致谢	108
参考文献	108
6 环境监测中形态研究的质量控制	114
Ph. QUEVAUVILLER	
6.1 引言	114
6.1.1 简介	114
6.1.2 定义	114
6.2 如何得到准确的结果:QA 原理概述	115
6.2.1 总则	115
6.2.2 统计控制	115
6.2.3 与其他方法所得结果的比较	115
6.2.4 有证标准物质(CRM _s)的应用	116
6.2.5 实验室间的研究	116
6.3 形态研究中的误差来源概述	117
6.3.1 提取	117
6.3.2 衍生化作用	118
6.3.3 分离	119
6.3.4 测定	119
6.3.5 校准	119
6.4 改进方案	119
6.4.1 定义	120
6.4.2 组织机构	120
6.4.3 基本原则	121
6.4.4 参与者	121
6.4.5 组织者	121
6.5 方法性能研究中的标准物质	122
6.5.1 标准物质制备的要求	122

6.5.1.1 采集	122
6.5.1.2 稳定性	122
6.5.1.3 均匀性	123
6.5.2 均一性控制	123
6.5.3 稳定性控制	123
6.5.4 储存和运输	124
6.5.5 验证规程和定值	124
6.5.5.1 标准物质的认证	124
6.5.5.2 定值	124
6.5.5.3 结果的评估	124
6.6 BCR 形态研究标准物质	125
6.6.1 鱼组织和沉积物中的甲基汞	125
6.6.2 贻贝组织和沉积物中的丁基锡化合物	126
6.6.3 合成雨水和城市粉尘中的三甲基铅	128
6.6.4 鱼组织中的砷形态	128
6.6.5 冻干溶液和焊尘中的铬形态	128
6.6.6 人工合成淡水中的硒形态	129
6.6.7 土壤和沉积物中可提取的痕量元素	129
6.7 结论	130
6.8 补充说明	130
致谢	130
参考文献	131

第二部分 环境体系中的形态

7 大气中金属的形态	139
L. J. SPOKES 和 T. D. JICKELLS	
7.1 引言	139
7.2 金属的大气循环	139
7.3 气溶胶粒径	141
7.4 气溶胶的化学形态	144
7.5 大气迁移过程	146
7.6 痕量金属的溶解性	146
7.7 雨水和气溶胶中金属的化学形态	148
7.8 有机配合物的作用	150
7.9 大气中的汞	151
7.10 大气物质输入对海洋生物地球化学的影响	152

致谢.....	154
参考文献.....	154
8 淡水中的形态	164
M. FILELLA, R. M. TOWN 和 J. BUFFLE	
8.1 引言	164
8.2 形态方法学	165
8.3 重要的形态	169
8.3.1 淡水成分的组成和浓度	169
8.3.1.1 无机成分	172
8.3.1.2 有机成分	173
8.3.2 淡水成分的粒径特性	174
8.3.3 天然非均质配位体的特性	176
8.4 金属离子和天然配位剂的相互作用	177
8.4.1 金属离子和天然配位剂之间相互作用能力的化学分类	177
8.4.2 配位金属的粒度分布	179
8.4.3 不同配位剂的物理化学配位特性	179
8.4.3.1 概念	179
8.4.3.2 金属氧化物和黏土的配位作用	180
8.4.3.3 腐殖质的配位作用	181
8.4.3.4 微生物体的配位作用	183
8.4.4 动力学性质	186
8.5 将来的发展和相关需求	187
参考文献.....	188
9 土壤中的形态	211
G. S. P RITCHIE 和 G. SPOSITO	
9.1 引言	211
9.2 土壤溶液	212
9.2.1 影响溶液形态的因素	214
9.2.2 溶液中的动力学和形态	216
9.3 土壤颗粒表面	219
9.3.1 吸附形态	219
9.3.2 表面形态的平衡	221
9.3.3 表面形态动力学	226
9.4 土壤中的形态分布	228
9.5 对农业与土壤污染的启示	230
致谢.....	232

参考文献	232
10 土壤中的化学形态及其相应物质的选择性化学提取	237
A. M. URE 和 C. M. DAVIDSON	
10.1 引言	237
10.2 选择性提取和分析的形态类型	237
10.2.1 按功能定义的形态	237
10.2.2 按操作定义的形态	239
10.3 土壤样品	239
10.3.1 采样方法	239
10.3.2 形态研究的土壤预处理	240
10.4 功能定义的形态提取剂	240
10.4.1 农作物中的植物有效性形态	240
10.4.2 严重污染的土壤中以功能定义的形态	241
10.5 操作定义的形态	242
10.6 目标土壤相和专属提取剂的选择	244
10.6.1 土壤溶液	244
10.6.2 可交换/非专属吸附类	245
10.6.3 专属吸附类形态	245
10.6.4 金属有机配合态	245
10.6.5 碳酸盐态	246
10.6.6 铁锰水合氧化物	246
10.6.7 强酸性可提取态;假定的痕量元素总量	247
10.7 其他选择性提取方法	247
10.8 顺序提取	247
10.9 顺序提取方法	248
10.9.1 BCR 顺序提取步骤	248
10.9.2 标准物质的顺序提取	250
10.9.3 顺序提取的新方法	250
10.9.4 化学计量学的应用	251
10.10 顺序提取法的应用	251
10.10.1 土壤	251
10.10.1.1 工业污染土壤	252
10.10.2 相关基质	252
10.10.2.1 污水污泥和污泥-改良土壤	252
10.10.2.2 废弃物	253
10.10.2.3 路尘和雨水的冲刷物	254
10.10.2.4 其他混杂物	254

10.10.3 放射性核素	255
10.11 结束语	255
参考文献	256
附录:修正的三步 BCR 顺序提取步骤	270
11 沉积物中痕量金属的形态	272
M. KERSTEN	
11.1 引言	272
11.2 仪器方法	272
11.3 湿化学提取法	276
11.3.1 简介	276
11.3.2 顺序提取的基本原理	277
11.3.3 沉积物的采样、贮存和预处理	278
11.3.4 湿法提取与仪器形态分析技术或化学平衡模型的结合	281
11.4 结论	285
参考文献	285
12 海水中的形态	292
R. H. BYRNE	
12.1 引言	292
12.2 海水中主要元素的形态	293
12.3 微量元素的形态	295
12.4 主要生物体必需元素(C、N、O、P 和 H)的形态和分布	296
12.5 第 1 和第 2 族元素的形态和分布	299
12.6 第 3 族元素的形态和分布	301
12.7 第 4 族元素(Ti、Zr 和 Hf)的形态和分布	303
12.8 第 5、6 和 7 族元素的形态和分布	304
12.9 第 8、9 和 10 族元素的形态和分布(铂族元素(PGEs))	305
12.10 第 11 和 12 族元素(Ag、Au、Cd 和 Hg)的形态和分布	307
12.11 第 13 族元素(B、Al、Ga、In 和 Tl)的形态和分布	308
12.12 第 14 和 15 族元素(Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb 和 Bi)的形态和分布	309
12.13 第 16 族元素(S、Se、Te 和 Po)的形态和分布	312
12.14 第 17 族元素(F、Cl、Br、I 和 At)的形态和分布	313
12.15 第 18 族元素(He、Ne、Ar、Kr、Xe 和 Rn)的形态和分布	314
12.16 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 的形态和分布	315
12.17 需要进一步的研究	316
致谢	318
参考文献	318

13 放射性核素的形态	325
B. R. HARVEY 和 K. S. LEONARD	
13.1 引言	325
13.2 发展历史	325
13.3 可能的形态	326
13.3.1 水柱和沉积物孔隙水	326
13.3.2 生物圈	327
13.4 放射性核素形态的研究方法	327
13.4.1 固-液分配比	327
13.4.2 选择性浸出技术	329
13.4.3 溶液中的氧化态	330
13.4.3.1 超铀元素的共沉淀法	331
13.4.3.2 铀和钍	334
13.4.3.3 碘、钨和钨	334
13.4.3.4 钴	336
13.4.4 胶体相的分离	337
13.4.4.1 超滤实验	338
13.4.4.2 钚形态分离	340
13.5 模拟技术	341
13.6 有待进一步的研究	342
参考文献	343
14 生物系统中金属和非金属的形态	348
P. H. E. GARDINER	
14.1 引言	348
14.2 生物体内金属和非金属的形态	348
14.3 取样前的注意事项	349
14.4 样品采集	349
14.4.1 样品材料的选择	349
14.4.2 样品采集的影响	349
14.4.3 从生命系统中分离样品的影响	350
14.5 样品预处理	350
14.6 样品储存	351
14.7 化学形态的近期发展	351
14.7.1 铍	351
14.7.2 砷	351
14.7.3 硒	352

14.7.4 锡	355
14.8 结论	355
参考文献	356
15 趋势和发展	361
R. R. BAREFOOT	
15.1 引言	361
15.2 生物材料(参见第 14 章)	361
15.3 样品的处理和提取	362
15.4 粒径分布	363
15.5 电化学方法	365
15.5.1 阳极溶出伏安法	365
15.5.2 阴极溶出伏安法	366
15.6 流动注射分析	366
15.7 仪器联用分析方法	367
15.8 元素	369
15.8.1 铝	369
15.8.2 铈	370
15.8.3 砷	371
15.8.4 钙、铜和锌	372
15.8.5 铬	373
15.8.6 金和铂	374
15.8.7 铁	375
15.8.8 铅	375
15.8.9 汞	377
15.8.10 硒	379
15.8.11 锡	381
15.9 结论	383
致谢	383
参考文献	383