

[研究简报]

HPSEC-UV-ICP-MS 法测定天然水体中元素 在不同分子量段 DOM 中的分布

王 征, 荆 森, 黎先春, 王小如

(国家海洋局第一研究所现代分析技术及中药标准化重点实验室, 青岛 266061)

关键词 溶解有机物(DOM); 元素形态; 联用技术

中图分类号 O657

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)06-1045-03

溶解有机物(DOM)对痕量金属的形态、生物可利用性及其最终归属都有着很大的影响. 由于腐殖质(HS)是DOM的最大组成部分, 占溶解有机碳比重的40%~70%^[1], 而HS是由芳香族、酚族、醌族和杂环的结构单元无规则缩合连接成的大分子. 这种多官能团的结构使得HS与痕量金属有着很强的络合能力, 从而增加了天然水体中的金属浓度^[2]. 由于对金属与DOM络合形态的研究在很大程度上受到分析技术的影响, 所以近年来高效凝胶色谱(HPSEC)^[3~7]、场流动分级^[8]及超滤^[9]等一系列基于分子尺寸的分选方法与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)联用技术开始用于此方面的分析, 其中HPSEC-ICP-MS耦联技术本身发展得较成熟, 重现性较好. 本文利用此技术首次获得了11种元素在海水水体中DOM上不同分子量的天然分布, 探讨了DOM对痕量金属在天然水体中的形态及迁移的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 聚苯乙烯磺酸钠(PSS, 210~49 000, Fluka)及丙酮(色谱纯, Merck); 实验用水为超纯水(18.2 MΩ/cm); 20 mmol/L Tris-HCl 溶液(Roche); 腐殖酸标准品(Merck).

HP1100 高效液相色谱(HPLC, Agilent); 7500ce ICP-MS(Agilent); TSKG3000PW 凝胶色谱柱及保护柱(TOSOH). HPSEC-UV-ICP-MS 分离及检测条件的最优化参数如下: 流动相为20 mmol/L Tris-HCl, pH=8.0, 流速为0.4 mL/min, 进样体积为100 μL; 检测波长为254及280 nm; ICP-MS射频功率为1 350 W, 辅助气流速为0.6 L/min, 载气流速为0.45 L/min. 检测元素见表1.

1.2 实验过程 河水采自青岛市海泊河距离入海口上游约1 500 m处, 附近有电厂废水和生活污水排放. 海水采自海泊河入海口附近的胶州湾内及离岸很远的渤海海上. 样品采集后冷冻保存并运回实验室, 立即解冻, 用0.45 μm 微孔纤维滤膜对水样进行过滤, 滤液分装在洁净的聚乙烯瓶中, 为避免发生感光分解和微生物降解等反应, 样品须避光冷冻保存直到进样. 由于PSS的电荷浓度与DOM的相似^[10], 文中利用不同分子量的PSS来校正SEC柱. 分子量的对数值lgM_w与各PSS分子保留时间(t_R)呈现近似线性的关系(R²=0.910 7).

$$\lg M_w = -0.1398 t_R + 6.4146 \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 HPSEC 法分析水样中的DOM 由于DOM的多分散性和不均匀性, 因此必须测量其平均分子量. 测量络合了痕量金属的DOM各峰的平均分子量, 有助于了解痕量金属的形态及其是否随DOM一起在水体中迁移. 平均分子量中最常用的是数均分子量(M_n), 其值可按式求出:

$$M_n = \sum_{i=1}^n h_i / \sum_{i=1}^n (h_i / M_i) \quad (2)$$

收稿日期: 2005-09-14.

基金项目: 国家“八六三”计划(批准号: 2003A635180)资助.

联系人简介: 王小如(1949年出生), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事元素形态分析. E-mail: mt2elp@fio.org.cn

其中 h_i 表示样品在洗脱体积为 i 时的检测器的响应值. M_i 为洗脱体积为 i 的分子的分子量, 通过式(1)可以换算出 M_i , n 为样品中不同分子量的分子数量.

从色谱图 1 可看出, 海泊河水主要包含一个未能完全分离的大峰 ($M_n = 10\ 150$) 及一个较大的锐峰 ($M_n = 2\ 750$). 而海泊河海水样品只出现了一个锐峰, 其 M_n 为 2 190. 两个样品重复进样 3 次, 测量方法的精密性. 3 次 M_n 的相对标准偏差 [RSD (%)] 分别为 4.8% (河水) 和 6.4% (海水).

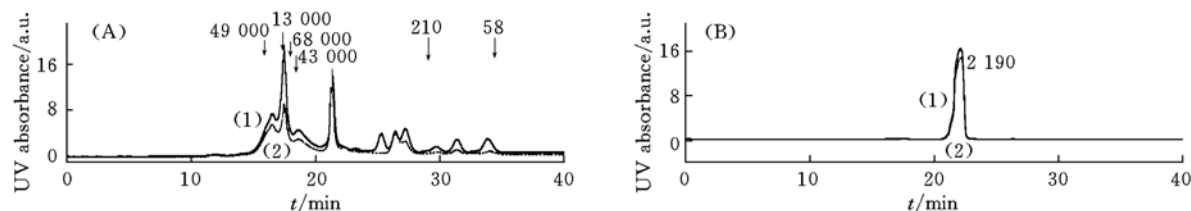


Fig. 1 Typical HPSEC-UV-Vis absorbance chromatograms for nature waters

(A) Haibo river water; (B) Jiaozhou sea water. (1) at 254 nm; (2) at 280 nm.

Table 1 The concentration, calculated M_n of element-bound complexes from three nature waters and percentage distribution of elements among different molecular size fractions

Sample	Haibo river water					Jiaozhou sea water					Bohai sea water				
	HMW		LMW		$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	HMW		LMW		$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	HMW		LMW		$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
	M_n	(%) ^a	M_n	(%) ^a		M_n	(%) ^a	M_n	(%) ^a		M_n	(%) ^a	M_n	(%) ^a	
³¹ P	9 160	95.01	2 700	4.99	ND	0	2 150	100	ND	8 990	100	2 000	100	ND	
³⁴ S	11 900	99.00	2 500	1.00	ND	9 230	100	0	ND	8 990	100	0	ND	ND	
⁵³ Cr			3 100	83.3	7.56	0	2 310	100	3.4	0	2 200	100	0.15	0.15	
⁵⁷ Fe	12 300	39.41	2 400	60.59	298.00	0	2 000	100	192.0	8 770	15.47	84.53	10.21	10.21	
⁶⁰ Ni	10 700	44.67	2 700	55.33	17.60	9 300	4.39	—	95.61	6.9	9 080	2.99	97.01	4.21	
⁶³ Cu	10 400	71.45	2 900	28.55	12.20	0	2 100	100	9.7	0	2 000	100	0.98	0.98	
⁶⁶ Zn	11 500	72.16	2 900	27.84	26.20	9 610	11.22	2 320	88.78	32.3	9 330	7.11	—	86.45	3.42
⁷⁵ As	8 050	25.68	2 700	74.32	8.04	0	2 000	100	15.6	0	2 100	100	7.21	7.21	
¹¹¹ Cd	12 800	81.44	2 900	18.56	10.20	0	—	100	10.1	14.82	—	85.18	1.01	1.01	
²⁰⁸ Pb	12 200	92.9	2 800	7.10	2.03	8 760	8.85	2 100	91.15	1.3	8 790	4.16	95.84	0.78	
²⁰² Hg	11 400	100.00			ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	

HMW: high molecular weight; LMW: low molecular weight. ND: not detect. *a*. The percentage of the peak area referred to the total area under the chromatogram; *b*. element concentration in nature water.

2.2 元素在 DOM 不同分子量段的分布规律及讨论 图 2 是 ICP-MS 检测各水样中元素离子流图, 从海泊河水的离子流图可见, DOM 上键合的元素大部分都分布在高、低两个分子量段. 而胶州湾海水的离子流图中却发现大部分被测元素只在 DOM 分子量较低的部分有分布. 渤海海水离子流图与胶州湾海水相似. 由图 2 中两个海水样品各元素的响应强度可以看出, 海水中 Fe, Cu, Ni 及 Cr 这 4 种痕量金属与 DOM 的络合量较高属于高亲和性金属; Zn, As 及 Pb 次之, 属于中等亲和性金属. Cd 及 Hg 与 DOM 上络合量极少. 这与前人的结论一致^[5,6]. 水样中元素在 DOM 不同分子量段中所占比例及各部分的 M_n 见表 1. 从表 1 可看出, 高、低两分子量段的 M_n 及元素在其中分布的百分比均为: 海泊河水 > 胶州湾海水 > 渤海海水; 各种元素在 DOM 上的分布表现出很大的不同. 与海泊河水相比, 海水中高

分子量的 DOM 减少, 与 DOM 络合的金属在高分子量段的分布极少. 对于类似的现象前人提出过几种可能的解释, 第一种解释是由于分子量高的 DOM 比较容易发生团聚作用, 很多文献中提到金属离子有可能具有聚合分子的能力^[7,11], 也有文献提出金属离子在聚合水体里的较低分子量化合物 (< 2 000) 中起到了至关重要的作用^[12], 这表明

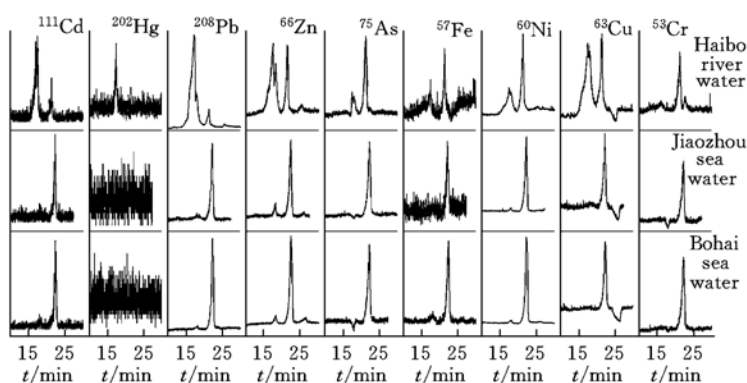


Fig. 2 Typical HPSEC-ICP-MS chromatograms for elements

某些金属(如 Fe 和 Cu)对 DOM 的聚集和分子量分布起着很大的作用. 因此,它们与高分子络合是因为具备上述聚合分子的能力,而较多地络合在 DOM 相对分子量较大的部分. 当聚合达到一定程度时就会发生沉淀. 第二种解释是由于阳光及水体中的细菌对 DOM 有降解作用^[13]. 这种解释能够较好地说明海水 DOM 中各分子量段的 M_n 以及高分子量段 DOM 所占比例会较河水 DOM 发生骤降,即河水中高分子量的 DOM 在阳光及细菌的综合作用下发生降解变为海水中分子量较小的 DOM 的原因. 第三种解释是 DOM 分子大小会因为水体的离子强度增加而从延展度较高的平板状结构变成较为蜷曲的球状结构^[1],从而导致由 HPSEC 测出的分子量减小. 因为近岸海水的离子强度高于河水,而远岸海水的离子强度又高于近岸海水,所以会导致水体 DOM 各分子量段的 M_n 由河水、近岸海水到远岸海水依此减少. 模拟实验(先分别配制 NaCl 浓度为 0, 5, 10, 25, 50, 100 和 500 mmol/L 的 5 mg/L 的腐殖酸溶液,再用 HPSEC-UV 法对它们进行检测)结果表明,前 3 种离子强度下色谱图几乎重叠,后 4 种离子强度下色谱图在低分子量段新出现了一个峰,且其峰高和峰面积都随着离子强度的增加而变大,而色谱图上原有的谱峰则随着离子强度的增高逐渐降低. 这与海泊河水 DOM 入海时所表现的情况十分相似. 因此,较低分子量段 DOM 对痕量金属在环境中的活动起到重要作用,它可以载带大量金属在各种水体环境中长时间迁移,将影响到这部分金属的生物可利用性及最终归属.

参 考 文 献

- [1] Schlautman M. A., Morgan J. J. . Environ. Sci. Technol. [J], 1993, **27**: 961—969
- [2] Cook R. L., Langford C. H. . Environ. Sci. Technol. [J], 1998, **32**(5): 719—725
- [3] Wrobel K., Sadi B. B. M., Caruso J. A. *et al.* . Anal. Chem. [J], 2003, **75**: 761—767
- [4] Grant T. D., Wuilloud R. G., Caruso J. A. *et al.* . J. Chromatogr. A [J], 2004, **1054**: 313—319
- [5] Sadi B. B. M., Wrobel K., Caruso J. A. *et al.* . J. Environ. Monit. [J], 2002, **4**: 1010—1016
- [6] Casartelli E. A., Mieleke N. . Anal Bioanal. Chem. [J], 2003, **377**: 58—64
- [7] WU Feng-chang, Evans D., Dillon P. . J. Anal. At. Spectrom. [J], 2004, **19**: 979—983
- [8] Amarasiriwardena D., Siripinyanond A. . J. Anal. At. Spectrom. [J], 2001, **16**: 978—986
- [9] Rocha J. C., Sene J. J. D., Zara L. F. *et al.* . J. Environ. Monit. [J], 2000, **2**: 39—44
- [10] ZHOU Qun-hui, Cabaniss S. E., Maurice P. A. . Wat. Res. [J], 2000, **34**(14): 3505—3514
- [11] Evangelou V. P., Marsi M. . Plant Soil [J], 2001, **229**: 13—24
- [12] Charles M. S., Linda B. M. . Environ. Sci. Technol. [J], 1999, **33**: 3264—3270
- [13] Dixon A. M., Larive C. K. . Appl. Spectr. [J], 1999, **53**: 426A—440A

Molecular Size Distribution Characteristics of the Element-DOM Complexes in Nature Waters by HPSEC-UV-ICP-MS

WANG Zheng, JIANG Miao, Frank S. C. Lee, WANG Xiao-Ru *

(Analytical Technology Development & Standardization of Chinese Medicine Laboratory,
The First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao 266061, China)

Abstract The complexation of the elements P, S, Cr, Ni, Cu, Zn, Fe, Hg, Pb, Cd and As with different molecular size fractions of dissolved organic matter in one river water sample and two sea water samples were investigated by coupling size-exclusion chromatography sequentially with UV-Vis and inductively coupled plasma mass spectrometric detectors. It can provide quantitative information regarding the distribution of both DOM and its element-bound complexes. This information would be helpful in understanding of the speciation, mobility and bio-accessibility of elements in the environment and further elucidation of the dissolved organic matter structure.

Keywords Dissolved organic matter(DOM); Elemental species; Hyphenated technique

(Ed.: A, G)