

知识介绍

环境监测中两种原位被动采样技术
——薄膜扩散平衡技术和薄膜扩散梯度技术

范洪涛 孙挺* 隋殿鹏 卞玉倩 翟晓东 连晓静

(东北大学化学系 沈阳 110004)

摘 要 介绍了近年来环境监测中两种新的原位被动采样技术-薄膜扩散平衡 (DET) 技术和薄膜扩散梯度 (DGT) 技术。综述了 DET 技术的原理、装置的组成和构造、特点及在环境监测中的应用。关于 DGT 技术着重论述了对被监测物质有效态的累积原理,总结了扩散相和结合相的发展,并展望了未来的发展方向。

关键词 环境监测 原位被动采样技术 薄膜扩散平衡 薄膜扩散梯度

In-situ Passive Sampling Techniques for Environmental Monitoring-Diffusive Equilibrium in Thin-Films and Diffusive Gradients in Thin-Films Technique

Fan Hongtao, Sun Ting*, Sui Dianpeng, Bian Yuqian, Zhai Xiaodong, Lian Xiaojing

(Department of Chemistry, Northeastern University, Shenyang 110004)

Abstract Two in-situ passive sampling techniques and devices including diffusive equilibrium in thin-films (DET) technique and diffusive gradients in thin-films (DGT) technique are introduced. The principles, devices, advantages and application of DET technique are summarized. The accumulation theory of DGT technique for labile species is reviewed. The diffusive and binding phases of DGT technique are also summarized. The prospects of DGT technique are also assessed.

Keywords Environmental monitoring, In-situ passive sampling technique, Diffusive equilibrium in thin-films, Diffusive gradients in thin-films

人类正面临着越来越严峻的环境污染问题,环境监测作为环境保护的重要组成部分是获取环境信息、了解环境变化、评价环境质量和监督排污状况的主要和重要途径,是监督执行环境法规、环境标准的重要手段。采样是环境监测质量控制的基础,决定了最后结论的可信度。近 10 几年来原位被动采样技术作为一种新型、廉价、使用方便、应用广泛的环境污染物采样方法,越来越受到环境分析化学研究者的广泛关注并得以迅速发展。原位被动采样技术可以在不影响母体溶液浓度和周围环境的前提下在线收集目标监测物质,积累在采样器中的被监测物质的浓度可以真实反映出其在被测体系中的真实浓度或者是时间平均浓度。原位被动采样方法作为一种被监测物质的采样方法显示出明显的优势,而且适用于多数的优先监测污染物^[1]。目前采用的原位采样技术有伏安法^[2]、透析法 (dialysis peepers)^[3]、半透膜装置 (semipermeable membrane device, SPMD)^[4]、薄膜扩散平衡技术 (Diffusive equilibrium in thin-films technique, DET)^[5]、薄膜扩散梯度技术 (Diffusive gradients in thin-films technique, DGT)^[6] 等。这里主要介绍 DET 技术的原理、装置的组成和构造、特点及在环境监测中的应用,评述了 DGT 技术有效态的测量原理,总结了近年来 DGT 技术的扩散相和结合相的发展,并展望了 DGT 技术发展趋势。

1 DET 技术

沉积物在生态循环中起着非常重要的作用,沉积物空隙水中的溶质的浓度梯度不仅改变物质在沉

和沉积物/水界面、上覆水体中输送和交换的过程,也改变了其化学、生物环境。对于沉积物空隙水而言,由于其结构特征,采用传统的采样方法将会破坏周围的物理、化学和生物环境,使采样的典型性和准确性降低;对于沉积物/水界面而言,由于其厚度很小($< 1\text{mm}$),很难利用传统方法进行采样。DET 技术恰恰满足了对沉积物空隙水、沉积物/水界面、上覆水体采样的要求。

DET 技术与透析法的采集原理相似,都是利用采样介质与水体之间的物质交换以达到扩散平衡来实现采样的目的;它与透析法的区别是采样介质不同,透析法采用去离子水或电解质溶液为采样介质,而 DET 技术采用水凝胶(含水量 95%)为采样介质^[5,7]。DET 技术中,采样位置的被监测物质的可溶性形态之浓度可以通过测量水凝胶介质中被监测物质的浓度来得到^[5,7]。

DET 技术与透析法相比较而言,具有更高的空间分辨率。采用切割的方法,DET 技术的空间分辨率能够达到 1mm ,如果利用声束技术,空间分辨率可以到达亚毫米级;而透析法的空间分辨率在 16mm 。DET 技术还具有快速的平衡响应时间,实验表明 DET 技术数小时就可达到平衡,而透析法要用 2~3 周。另外,DET 装置具有结构简单、容易使用、易于处理、非选择性和测量多维空间中被监测物质的可溶性形态等特点^[7~10]。

1.1 DET 装置及组成

DET 装置^[9](图 1)主要可分为塑料外壳与扩散层两部分。塑料外壳主要起到支撑、保护和固定的作用。塑料外壳分前开窗口和后面的支撑结构两大部分,前开窗口主要是作为扩散通道,并且限定了扩散面积;后面的支撑结构主要起到支撑扩散层的作用。

扩散层由纤维素滤膜和水凝胶扩散相两部分构成。 $0.45\mu\text{m}$ 纤维素滤膜通常具有表面孔径均匀、结构稳定等性质,并有一定的抗生物污染的能力,主要作用是保护内部的扩散相不受到污染,同时限定通过微粒的粒径。水凝胶扩散相是 DET 装置的核心部分,其作用是限定可溶性形态的通过速度,使其与时间、本体溶液离子浓度、内部离子浓度成比例。在纤维素薄膜足够薄时,可以将纤维素滤膜看作是扩散层的外延^[11~13]。DET 扩散相的选择通常要考虑在实验条件下扩散层在性质和结构上不能改变、与待测离子之间无明显作用和无吸附现象以及孔径适当 3 个原则。DET 技术中所用的扩散相为聚丙烯酰胺水凝胶薄层,其厚度为 0.4 或 0.8mm ,聚丙烯酰胺是一种亲水性高分子,在水中可以溶胀,吸取大量水后形成含有三维交联聚合物网络结构的水凝胶,这种结构中可以保持大量的水,溶胀后的聚丙烯酰胺水凝胶中可以含有 95% 的水^[5,7]。

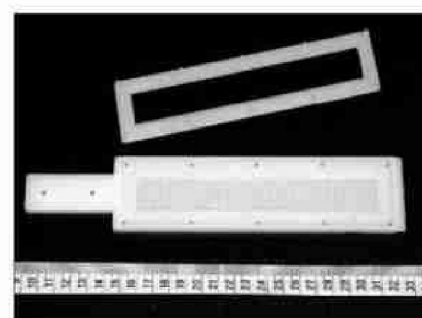


图 1 DET 装置图

Fig. 1 DET constrained device

1.2 DET 技术的原理

DET 的扩散以水凝胶(扩散相)与外部水体中被监测物质的浓度梯度为动力,随着扩散过程的进行,浓度梯度不断减小,直至为零,即达到扩散平衡,平衡后完成采样过程。水凝胶的扩散过程如图 2 所示^[7]。

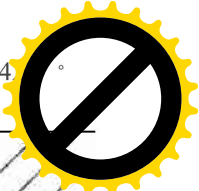
当 DET 装置插入沉积物后,水凝胶与外部水体进行物质交换,达到平衡后,取出 DET 装置,通过测量水凝胶中被监测物质浓度就可以得到采样点处被监测物质的可溶性形态之浓度。被监测物质浓度的测量符合变形的 Fick's 第一定律:

$$J = -\Phi \cdot D_s \cdot \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

式中, J 为被监测物质的可溶性形态的流入量, Φ 为沉积物空隙率, D_s 为被监测物质的可溶性形态在空隙水中的有效扩散系数, $\frac{dC}{dx}$ 为垂直浓度梯度。被监测物质的可溶性形态的流入量的准确性与试样采集时间、水体中被监测物质的可溶性形态的浓度梯度和扩散相中浓度测量的准确性有关^[7]。

1.3 DET 技术的应用

DET 技术主要用于准确有效地原位测量可溶性重金属(Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Cd、U、Re、Mo 等)^[14~16]、阴



离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 等)^[12, 17]以及营养元素(N等)^[17]在淡水或海水沉积物空隙水、沉积物/水界面中的纵向浓度分布。此项技术和装置国内尚无报道。

2 DGT 技术

DGT 技术是近十几年发展起来的在土壤、水、沉积物、沉积物/水界面等环境中原位定量累积和测量重金属、营养元素(S, P)有效态或生物可给性的新方法^[18, 19]。DGT 技术是通过可渗入离子水凝胶将离子交换树脂与溶液隔开,通过水凝胶控制离子交换过程来实现对被监测物质有效态的定量累积和测量^[6]。

2.1 DGT 技术的原理

DGT 技术是在 DET 技术的基础上于扩散层水凝胶的后面紧密连接了一个结合相。DGT 技术相对于 DET 技术而言,两者的相同之处是:两者都是以 Fick's 第一扩散定律为理论基础的,其扩散过程也是以水凝胶与外部水体中被监测物质的浓度差为动力的。但是,其不同在于:DGT 装置的结合相可以迅速结合水凝胶和结合相界面间的被监测物质,从而在水凝胶和外部水体间形成一个稳定的浓度梯度,而 DET 技术的浓度梯度在扩散过程中则逐渐减小;两者的机理也不一样,DET 技术是平衡采样技术,而 DGT 技术是一种动力学采样技术,它只与被监测物质的动力学性质和扩散相的特性有关;还有,DGT 技术具有形态选择性,DGT 技术只能测量那些能够通过扩散层并且能被结合相累积的可溶性形态,而 DET 技术没有选择性,只要被监测物质的可溶性形态能够扩散到水凝胶中,就能够测量^[7, 20]。

通常 DGT 技术所能测量的形态即 DGT 有效态包括:游离金属离子、不稳定无机络合形态、不稳定有机络合形态,往往这些形态是产生生物毒性的形态。对于 DGT 技术而言,被监测物质的形态可分为有效态、惰性态和部分有效态 3 种情况。图 3 为被监测物质 3 种形态在水凝胶和结合相的扩散和累积原理示意图。对于部分有效态的情况,使用一个高效的结合相如 Chelex100 就能够诱导活性,因为其功能基团亚氨基二乙酸能与金属结合的自然配体进行竞争^[6, 18]。

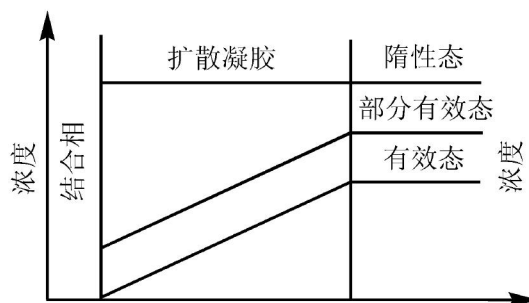
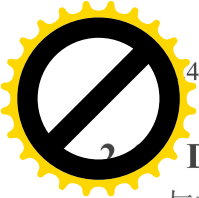


图 3 被监测物质在 DGT 装置的扩散层和结合相中的扩散和累积

Fig. 3 The diffusion and accumulation of analytes in the diffusive layer and binding layer of DGT

2.2 DGT 技术的扩散相

DGT 装置的核心由扩散相和结合相两部分组成。最早的 DGT 装置采用的扩散相与 DET 技术的扩散相相同,都是聚丙烯酰胺凝胶^[5, 18]。随着 DGT 技术的不断应用,发现聚丙烯酰胺中的酰胺基不可避免地会与金属离子发生络合反应,虽然这种相互作用在大部分情况下可以忽略,但仍会因此引起不必要的测量误差。为此,近年来有人提出用琼脂凝胶^[21]、透析膜^[22]、色谱纸^[23]为扩散相,并且在实际应用中取得了较好的测定结果。



DGT 技术的结合相

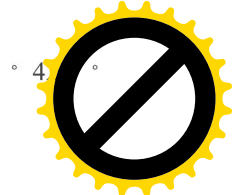
与扩散层内部紧密相连的是结合相。结合相的主要作用就是与通过扩散层的被监测物质配位,使扩散相与结合相间的被监测物浓度减至最低(接近为 0)。DGT 技术采用的结合相其分子结构中含有一些可提供配位电子对的官能团(如羟基、氨基、羧基)^[20]。这些官能团可以与重金属离子发生配位反应。最早使用的结合相是离子螯合树脂 Chelex 100,在复杂环境下 Chelex 100 对 Cu、Cd、Mn、Ni 等许多重金属离子都有较好的累积和测量,并且适用于较大的酸度范围^[6, 18, 24]。后来发现,作为柱层析固相使用的 CELLPHOS 不仅对 Cu、Cd、Ni、Cr 等重金属具有一定的选择性,而且在强酸性条件下洗脱效率高,适用于河水、海水、沼泽等复杂样品中重金属离子的累积^[25],可以代替 Chelex 100 作为新的结合相。另外,CELLPHOS 具有良好的机械强度、便于安装、可回收等优点。随着 DGT 技术的不断发展,许多实验室也尝试性地合成了一些具有一定选择性的高分子络合剂,例如 Li 等^[26, 27]利用合成的聚丙烯酰胺-聚丙烯酸共聚物选择性地对水中有效态 Cu 检测和聚(丙烯酰乙醇酸-丙烯酰胺)共聚物用于对水中有效态 Cu 和 Cd 含量的检测。另外还有利用商品化的离子交换层析纸为结合相,例如 Li 等^[28, 29]利用离子交换层析纸 Whatman P81 测量水中的有效态的 Cu 和 Cd、用层析纸 Whatman DE-81 测量水中的 U,与其他结合相(Chelex 100 和 Dow resin)相比,DE-81 可以测量水中 98% 的 U,而 Chelex 100 和 Dow 树脂只能测量 49% 和 45%。Divis 等^[30]利用巯基化的 Speron 树脂测量沉积物中的 Hg。Zhang 等^[31]将水合氧化铁嵌入水凝胶中作为结合相累积和测量水中可溶性的 P。Chang 等^[32]使用离子交换树脂 AG50W-X8 为结合相,测量水中的 Cs 和 Sr。Teasdale 等^[33]将 AgI 嵌入凝胶中作为结合相测量水体和沉积物中的 S。

表 1 DGT 装置的结合相

Tab. 1 The binding phases of DGT devices

结合相	测量对象	应用	参考文献
Chelex-100	55 种重金属	水、土壤、沉积物	[18, 20, 24]
Cellphos	Cu, Cd, Ni, Cr	水	[25]
PAM-PAA	Cu, Cd	水	[26]
PAAG-PAM	Cu, Cd	水	[27]
Whatman P81	Cu, Cd	水	[28]
Whatman DE-81	U	水	[29]
Dow 树脂	U	水	[29]
Thiol-Speron	Hg	水、沉积物	[30]
水合氧化铁	P	水、沉积物	[31]
聚对苯乙烯磺酸钠	Cu, Cd	水	[22]
AG50W-X8 树脂	Cs, Sr	水	[32]
AgI	S	水、沉积物	[33]

特别值得关注的是液态结合相的出现。2003 年 Li 等^[22, 34]使用 0.020mol/L 的聚对苯乙烯磺酸钠(PSS)溶液为结合相,累积和测量了不同水体中有效态的 Cu 和 Cd。液态结合相的使用发展了固态结合相 DGT 装置。首先,避免了检测固态结合相中的被监测物质时的淋洗步骤,在以固态 Chelex 100 为结合相的 DGT 装置中,重金属的淋洗效率只有 80%左右^[18],定量测量操作烦琐,需用一定体积的酸淋洗,由于每次酸淋洗的程度和凝胶的状态都不一样,造成淋洗效率的重现性差,直接影响了 DGT 装置的准确性和精密度。在液态结合相中,被监测物质只要适当的稀释就可以使用 FAAS 或 ICP-MS 直接测量,从而避免了淋洗效率对 DGT 装置的影响,提高了 DGT 装置的准确性和精密度^[22, 34]。其次,解决了固态结合相与固态扩散相紧密连接的问题,最早的 DGT 装置中结合相和扩散相均是固态的,两种固态物质结合会产生间隙,间隙存在是由两者的物理状态决定的,是不可避免的,这一缺陷使被监测物质在 DGT 装置中的扩散、累积和测量偏离了理论设计,在计算本体溶液浓度时产生系统误差和随机误差,也会直接影响 DGT 装置的准确性和精密度。液态结合相克服了这一缺陷,液态物质与固态物质之间能容易做到



紧密结合而没有缝隙,进一步提高了 DGT 装置的准确性和精密度。

2.4 DGT 技术的应用

DGT 技术作为一种简单、易行的新方法,可以测量超痕量的被监测物质的有效态在监测期间的平均浓度。在国际上已经广泛应用于土壤^[35~37],淡水、海水、污水^[38~40],河流、海洋沉积物^[41~43]以及多维空间^[44,45]中重金属有效态的检测以及放射性元素 U^[29,46,47]、重金属的同位素^[48,49]的测量。在国内范英宏等^[50]利用 DGT 方法研究沉积物孔隙水中 Cd、Co、Cr 和 Cu 的浓度和释放通量。

2.5 DGT 技术的发展趋势

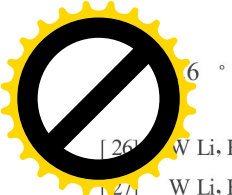
由于液态结合相出现得较晚,目前报道的液态结合相只有聚对苯乙烯磺酸钠一种,有待于进一步深入研究;DGT 技术的结合相不同,其累积和测量的被监测物的有效态也有所不同,开发一系列不同结合相的 DGT 装置已成为 DGT 技术研究的热点之一;DGT 技术的选择性较差,开发出具有高度选择性的 DGT 装置也是目前 DGT 技术发展的另一个方向;DGT 技术在应用过程中,受到生物污染的严重干扰,降低了 DGT 装置在自然环境中采样时间和准确性,已经成为 DGT 技术发展的瓶颈之一,如何提高扩散相和结合相的抗污染能力也将成为 DGT 技术研究的热点;目前以聚丙烯酰胺凝胶为扩散相,离子螯合树脂 Chelex 100 为结合相的 DGT 装置已经商品化,如何实现新的 DGT 装置的商品化、国产化将成为国内学者的研究课题之一。

3 结语

DET 和 DGT 虽然仅仅发展了十几年,作为分析化学和环境化学研究的一个新的热门课题,其良好的应用前景,已引起人们对它的广泛关注,国际上已成立了第一家 DGT 研究有限责任公司。近几年来在主要的国际分析化学和环境类刊物上发表的论文迅速增加,DET 和 DGT 技术将会越来越受到更多的关注和研究。

参 考 文 献

- [1] T Gorecki, J Namiesnik. Trends Anal. Chem., 2002, 21: 276~291.
- [2] M L Tercier, J Buffle, A Zirino et al. Anal. Chim. Acta, 1990, 237: 429~437.
- [3] R Carignan, F Rapin, A Tessier. Geochim. Cosmochim. Acta, 1985, 49: 2439~2497.
- [4] A Södergren. Environ. Sci. Technol., 1987, 21: 855~859.
- [5] W Davison, G W Grime, J A Morgan. Nature, 1991, 352: 323~325.
- [6] W Davison, H Zhang. Nature, 1994, 367: 546~548.
- [7] M P Harper, W Davison, W Tych. Environ. Sci. Technol., 1997, 31: 3110~3119.
- [8] H Docekalova, O Clarisse, S Salomon. Talanta, 2002, 57: 145~155.
- [9] H Zhang, W Davison, C Ottley. Aquat. Sci., 1999, 61: 354~361.
- [10] S M Shuttleworth, W Davison, J Hamilton-Taylor. Environ. Sci. Technol., 1999, 33: 4169~4175.
- [11] M Koschorreck, I Brookland, A Matthias. J. Exp. Mar. Bio. Ecol., 2003, 285-286: 71~84.
- [12] W Davison, H Zhang, G W Grime. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 1623~1632.
- [13] H Li, J Chen, K Y Lam. Biosens. Bioelectron., 2007, 22: 1633~1641.
- [14] G R Fones, W Davison, U G W Grime. Sci. Total Environ., 1998, 221: 127~137.
- [15] S Tankere-Muller, H Zhang, W Davison et al. Mar. Chem., 2007, 106: 192~207.
- [16] J Morford, L Kalnejais, W Martina. J. Exp. Mar. Bio. Ecol., 2003, 285-286: 85~103.
- [17] R J G Mortimer, M D Krom, P O J Hall. Mar. Chem., 1998, 63: 119~129.
- [18] H Zhang, W Davison. Anal. Chem., 1995, 67: 3391~3400.
- [19] 戴树桂. 环境化学进展. 北京: 化学工业出版社, 2005: 195~196.
- [20] 隋殿鹏, 孙挺, 范洪涛 等. 化学通报, 2007, 70(12): 954~960.
- [21] H. Docekalova, P. Divis. Talanta, 2005, 65: 1174~1178.
- [22] W Li, P R Teasdale, H Zhao. Anal. Chem., 2003, 75: 2578~2583.
- [23] B L Lerner, A J Seen. Anal. Chim. Acta, 2005, 539: 349~355.
- [24] Ø Garmo, O Røyset, E Steinnes et al. Anal. Chem., 2003, 75: 3573~3580.
- [25] R S Mohammed, J H Michael, A H Keith. Anal. Chim. Acta, 2002, 456: 241~251.



- [26] W Li, H Zhao, P R Teasdale. *React. Funct. Polym.*, 2002, 52: 31 ~ 41.
- [27] W Li, H Zhao, P R Teasdale. *Polymer*, 2002, 43: 4803 ~ 4809.
- [28] W Li, H Zhao, P R Teasdale et al. *Anal. Chim. Acta*, 2002, 464: 331 ~ 339.
- [29] W Li, J Zhao, C Li et al. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 575: 274 ~ 280.
- [30] P Divis, M Leemakers, H Dočekalová et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, 382: 1715 ~ 1719.
- [31] H Zhang, W Davison, R Gadi et al. *Anal. Chim. Acta*, 1998, 370: 29 ~ 38.
- [32] L Y Chang, W Davison, H Zhang et al. *Anal. Chim. Acta*, 1998, 368: 243 ~ 253.
- [33] P R Teasdale, S Hayward, W Davison. *Anal. Chem.*, 1999, 71: 2186 ~ 2191.
- [34] W Li, H Zhao, P R Teasdale et al. *Talanta*, 2005, 67: 571 ~ 578.
- [35] M P Harper, W Davison, H Zhang et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62: 2757 ~ 2770.
- [36] Å R Almås, L R Bakken, J Mulder. *Soil Biol. Biochem.*, 2004, 36: 805 ~ 813.
- [37] J Song, F Zhao, Y Luo et al. *Environ. Pollut.*, 2004, 128: 307 ~ 315.
- [38] M Tusseau-Vuillemin, C Gourlay, C Lorgeoux et al. *Sci. Total Environ.*, 2007, 375: 244 ~ 256.
- [39] A S Palmer, I Snape, S Stark et al. *Mar. Pollut. Bull.*, 2006, 52: 1441 ~ 1449.
- [40] R J K Dunn, P R Teasdale, J Warnken et al. *Environ. Pollut.*, 2007, 148: 213 ~ 220.
- [41] C Naylora, W Davison, M Motelica-Heinoa et al. *Sci. Total Environ.*, 2006, 357: 208 ~ 220.
- [42] Y Gao, M Leemakers, M Elskens et al. *Sci. Total Environ.*, 2007, 373: 526 ~ 533.
- [43] L Giusti, H Zhang. *Environ. Geochem. Health*, 2002, 24: 47 ~ 65.
- [44] Ł Sochaczewski, W Tych, B Davison et al. *Environ. Model. Softw.*, 2007, 22: 14 ~ 23.
- [45] D Jézéquel, R Brayner, E Metzger et al. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 2007, 72: 420 ~ 431.
- [46] W Li, J Zhao, R J Cornett. *Anal. Chim. Acta*, 2007, 592: 106 ~ 113.
- [47] H Vandenhove, K Antunes, J Wannijn et al. *Sci. Total Environ.*, 2007, 373: 542 ~ 555.
- [48] D Malinovsky, R Dahlgvist, D C Baxter et al. *Anal. Chim. Acta*, 2005, 537: 401 ~ 405.
- [49] R Dahlgvist, T P S Andersson, J Ingri. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 2005, 233: 9 ~ 16.
- [50] 范英宏, 林春野, 何孟常 等. *环境科学*, 2007, 28: 2750 ~ 2757.



范洪涛

1977 年 3 月生于辽宁沈阳

2003 年获辽宁师范大学硕士学位

现系东北大学理学院博士生

从事分析化学研究

Email: htlyf-77@163.com



孙挺

1960 年 4 月生于辽宁大连

1996 年获东北大学工学博士学位

现系东北大学理学院博士生导师、教授

从事分析化学和材料化学研究

Email: suntg@mail.neu.edu.cn