

PM401 型树脂萃取定量海水中的重金属研究

刘榜城

(上海利元环保检测技术有限公司, 上海 201114)

摘要: 使用 PM401 型树脂对海水分别进行吸附效率、解吸效率、样品加标回收实验, 结果表明 pH=3.5 条件下 PM401 型树脂可以准确测定海水中铜、钴、钒、铅、锌, 测定回收率分别为: 87.0、89.7、94.9、103.4、96.5% 满足海水测定要求; 同时数据也显示海水会显著影响 PM401 型树脂对铍、镍、镉、钡、铬测定, 影响程度分别为: -39.5、-33.8、-52.3、-14.0、-32.5%。

关键词: 吸附树脂;海水;重金属

Determination of Heavy Metals in Seawater by PM401 Solid Phase Resin Extraction

Liu Bangcheng

(Shanghai Liyuan Environmental Protection Testing Technology Co., Ltd., Shanghai 201114)

Abstract: The adsorption efficiency, desorption efficiency and sample spiked recovery experiments of pm401 resin on seawater were carried out respectively. The results showed that under the condition of pH=3.5, PM401 resin could accurately determine copper, cobalt, vanadium, lead and zinc in seawater, and the recovery rates were 87.0, 89.7, 94.9, 103.4 and 96.5% respectively, meeting the requirements of seawater determination; At the same time, the data also show that seawater will significantly affect the determination of beryllium, nickel, cadmium, barium and chromium by pm401 resin, and the degree of influence is: -39.5, -33.8, -52.3, -14.0, -32.5% respectively.

Key words: Adsorbent resin; seawater; heavy metal

2022 年 1 月中国生态环境部联合农业部出台《关于加强海水养殖生态环境监管的意见》, 着重强调加强海洋生态监测的工作力度^[1], 海水重金属浓度测定是海洋生态监测工作的主要内容之一。由于海水的高盐高干扰效应, 使用常规方法测定重金属的加标回收率并不理想^[2], 目前的海水重金属测定主要有直接法、预富集法 2 种^[3-5], 前者测定限制条件较为苛刻^[6,7],

部分方法如 ICP-MS 法需要配备耐高盐系统,且设备价格昂贵不易推广,后者应用较为成熟,国际上广泛采用固相树脂预富集法作为海水重金属的测定方法^[8,9]。固相树脂预富集法具有显著环保和经济优势,现行国标 GB17378.3—2007 采用有机液液相预富集法,即使用甲基异丁基甲酮为主要试剂^[10]。而今碳排放成为主流关注问题,随着本地区环保要求日益提升,2015 年上海市首次将甲基异丁基甲酮列入废气排放管控指标^[11],检测活动过程中甲基异丁基甲酮污染排放问题亟待解决。目前,国产功能树脂加工制造取得长足进展,其在环境相关领域的应用日益广泛。有研究表明,含氨基多羧酸基团的功能树脂可以选择性吸附水体中的重金属^[12],PM401 型树脂就是其中的一种,它经济廉价,能有效吸附多种重金属元素,在环境监测领域应用前景广阔。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

主要材料:柠檬酸、马来酸、柠檬酸氢二钠、L-蛋氨酸、L-苹果酸、谷氨酸(AR 级,河南万邦化工科技有限公司);硝酸、盐酸、氨水、草酸、乙酸(GR 级,国药集团化学试剂有限公司);PM401 型亚氨基二乙酸基团大孔树脂[漂伊纯树脂(上海)有限公司]。

主要仪器:NexION-1000 型电感耦合等离子体质谱仪(美国铂金埃尔默仪器有限公司);100 mL 球形具砂小层析柱(江苏三爱思科学仪器有限公司)以及其他实验室常见辅助设备。

1.2 实验方法

1.2.1 树脂吸附效率

树脂吸附效率实验首先考察不同 pH 梯度下树脂的最大吸附效率,选择出最佳 pH 条件后,添加不同配位剂考察是否能够增强吸附效率,从而选择出最佳配位剂,最后在两者最优实验条件下,比较 2 种高低滤速滤芯对吸附效率的影响。

1.2.1.1 不同 pH 对树脂吸附效率的影响

分别使用 GR 级氨水、乙酸配置不同 pH (2.5、3.5、4.5、5.5、6.5、7.5、8.5、10.5) 缓冲梯度的氨水-乙酸缓冲液。各移取 5mL 氨水-乙酸缓冲液,加入 100 mL 浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ (纯水基体) 溶液混匀,注入玻璃层析柱中(容积 100 mL、内径 1 cm、G0 砂芯、4g PM401 型树脂),测定过滤前后溶液浓度,计算吸附效率,其中吸附效率=(过滤前浓度-过滤后浓度) \div 过滤前浓度 \times 100%。

1.2.1.2 不同配位剂对树脂吸附效率的影响

研究显示,水体添加的配位剂可以有效和水体中的金属元素发生螯合配位从而增强树脂

吸附效率，同时，配位剂也可与树脂发生离子争夺从而增强吸附效率[13-15]。在最优 pH 条件下，添加 1%（质量比）自然界常见的含羧基有机酸和氨基酸（包括柠檬酸、马来酸、柠檬酸氢二钠、L-蛋氨酸、L-苹果酸、谷氨酸、草酸）后混匀，注入玻璃层析柱容器中（容积 100 mL、内径 1cm、G0 砂芯、4g PM401 型树脂），测定过滤前后溶液浓度，计算吸附效率。

1.2.1.3 不同滤速滤芯对吸附效率的影响

研究表明，样品过滤速度影响吸附效率[17]，选择 2 种不同孔径的玻璃砂芯层析柱进行对比实验，型号分别为 G0 型（孔径 45~60 μm ，滤速约 10 mL/min）和 G3 型（孔径 4.5~9 μm ，滤速约 0.25 mL/min）。在最优 pH 条件下，将相同浓度（10 $\mu\text{g/L}$ ）（纯水基体）的溶液分别注入装有不同滤芯的玻璃层析柱容器，测定过滤前后溶液浓度，计算吸附效率。

1.2.2 树脂解吸效率

比较盐酸和硝酸对树脂的解吸效率，改变加酸体积解吸，选择解吸效率较高的酸及其用量，最后，考察不同加酸方式对解吸效果的影响。

1.2.2.1 盐酸、硝酸的解吸效率比较

研究显示，硝酸、盐酸可以有效解吸树脂吸附的重金属[18-19]，考察了 2 种酸的解吸效率，在最优吸附实验条件下进行吸附，然后分别添加 2 mL 硝酸、盐酸对树脂进行解吸，解吸液用纯水定容至 100 mL，测定溶液浓度，计算解吸效率，其中解吸效率=（过滤前浓度-解吸后浓度） \div 过滤前浓度 \times 100%。

1.2.2.2 解吸酸用量对解吸效率的影响

解吸效率与解吸液用量相关[20]，确定出最佳解吸酸后，分别添加 1、2、4、8、10 mL 该酸进行解吸，解吸液定容至 100 mL，测定溶液浓度，计算解吸效率。

1.2.2.3 不同的加酸方式对解吸效率的影响

在最优解吸酸用量的基础上，比较直接加入和均匀加入 2 种洗脱方式对解吸效率的影响。直接加入为一次性加入所有酸，分 4 步，每次均匀加入 1 mL 酸直至所酸添加完后面用纯水润洗。2 种方式的解吸液均定容至 100 mL，测定溶液浓度，计算解吸效率。

1.2.3 加标回收验证

为考察重金属元素在纯水基体和海水基体中的测定准确度，研究海水介质是否会对重金属测定产生干扰，进行了加标回收验证实验。分别在纯水、海水基体中加入 10 $\mu\text{g/L}$ 的金属标准溶液，在树脂萃取和解吸效率最佳的条件下，使用 ICP-MS 测定计算加标回收率。

2 实验结果与分析

2.1 树脂吸附效率

2.1.1 不同 pH 下树脂的吸附效率

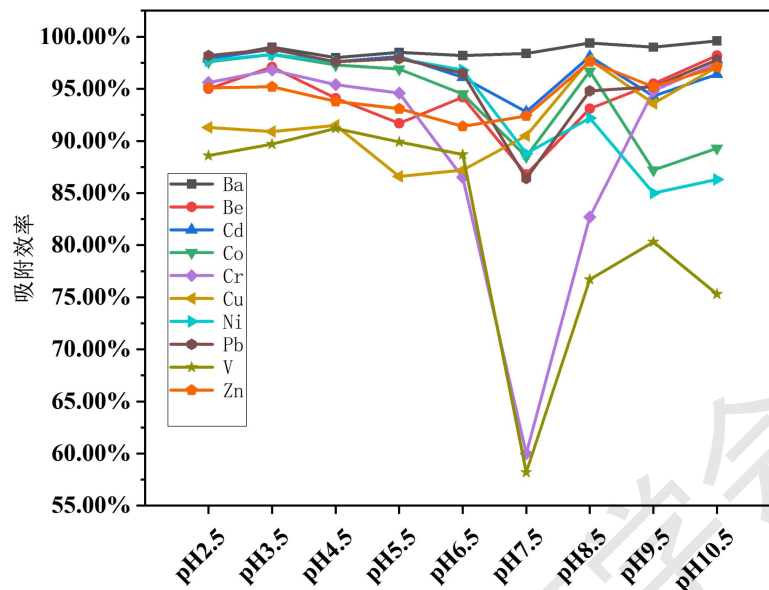


图 1 不同 pH 下树脂的吸附效率

不同 pH 下 PM401 型树脂对海水中重金属的吸附效率见图 1, 较广 pH 范围内(2.5~10.5) PM401 型树脂对各金属元素均显示出较高的吸附效率, 但 pH 7.5 条件下 V、Cr 吸附效率较低, 仅接近 60%; 各元素最佳吸附效率 pH 分别为: Ba(pH 10.5)、Be(pH 10.5)、Cd(pH 3.5)、Co(pH 3.5)、Cr(pH 10.5)、Cu(pH 8.5)、Ni(pH 3.5)、Pb(pH 3.5)、V(pH 4.5)、Zn(pH 8.5); 不同 pH 下吸附区间分别为: Ba97.9%~99.6%、Be86.8%~98.2%、Cd92.8%~98.8%、Co87.2%~98.3%、Cr60.0%~97.5%、Cu86.6%~97.8%、Ni85.0%~98.3%、Pb86.4%~98.8%、V58.2%~91.2%、Zn91.4%~97.6%; 不同 pH 条件下金属元素在水中的赋存形态不同, 直接影响金属配体与氨基多羧酸基团特异性结合稳定性, 较广 pH 范围内 (2.5~10.5) PM401 型树脂对各金属元素与 PM401 型树脂中的氨基多羧酸基团特异性结合稳定良好; pH3.5 条件下, 多个元素如 Cd、Co、Ni、Pb 树脂吸附效率最高, 且其余元素吸附效率 89.7%~99.0%之间, 吸附效率良好, 选择 pH3.5 进行下阶段实验研究。

2.1.2 不同配位剂对树脂吸附效率的影响

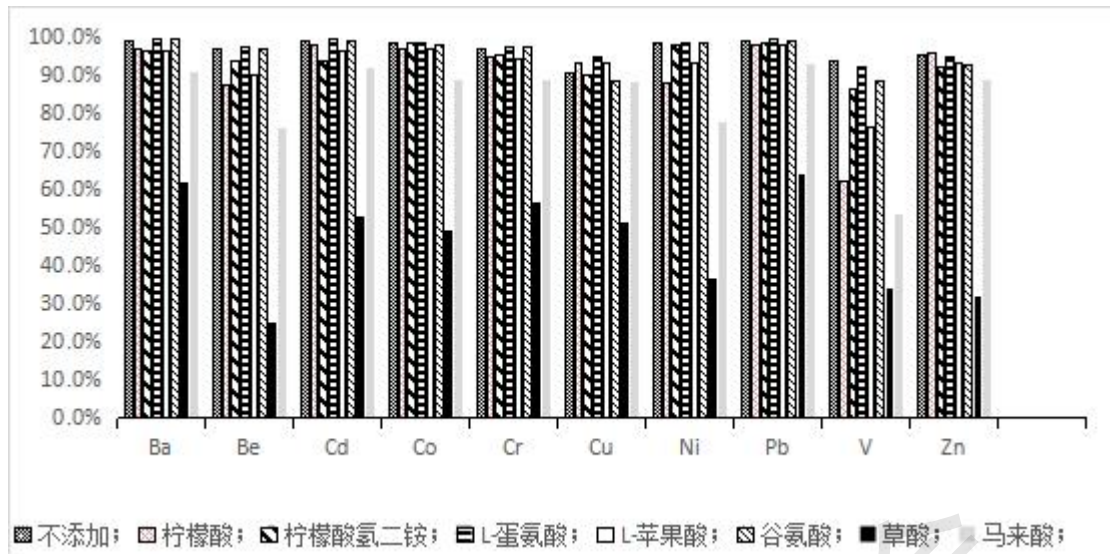


图 2 不同配位剂对吸附效率的影响

添加配位剂前后 PM401 型树脂对海水中重金属的吸附效率的变化见图 2。其中，L-蛋氨酸略增加了金属元素的吸附效率；马来酸、柠檬酸无明显吸附增强作用，但对 Ni、V、Be 显示出较强的抑制作用；谷氨酸、柠檬酸氢二铵、苹果酸没有显示出增强或抑制作用；草酸对各金属显示出较明显的抑制作用。从结果来看添加配位剂后树脂吸附增强并不明显，主要是由于 PM401 型树脂对各元素吸附效率达 90.9~99.0%，配位剂增强空间并不大，树脂高吸附效率下，配位剂配位竞争强于树脂，导致吸附效率下降。另外已知水体中氨基酸过量时会与树脂发生离子争夺作用导致树脂吸附效率下降[16]，不添加组各金属元素吸附效率均值高达 95%，已满足检测需要。增加配位剂会增加试剂环境污染排放，故选择不添加配位剂进行下一步实验。

2.1.3 不同滤速滤芯对吸附效率的影响

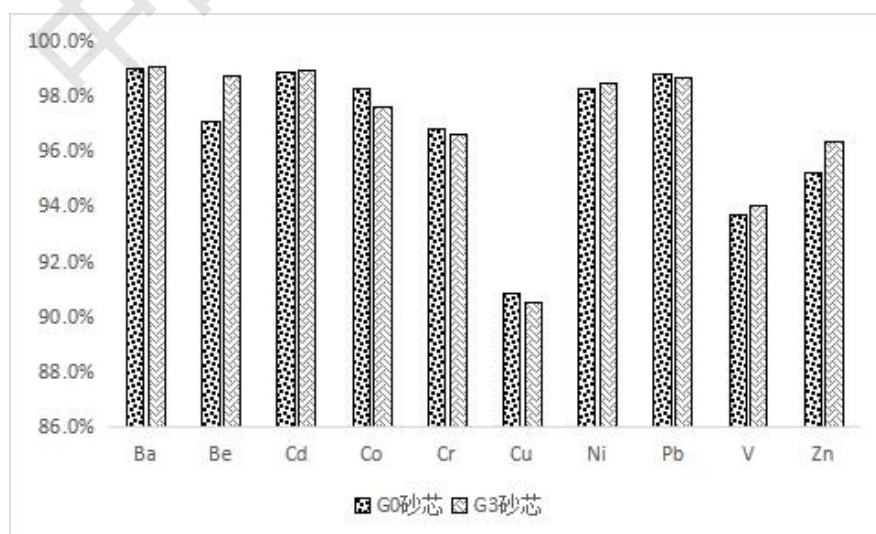


图 3 不同滤芯的吸附效率比较

G0、G3 两种不同滤芯的吸附效率见图 3，两者对多种元素的吸附效率均大于 90%，吸附效率的差异不显著。G0、G3 滤芯的滤速分别约为 10、0.25 mL/min，过滤 100 mL 液体的时间分别约为 10、400 min，因此使用 G0 滤芯具有时间优势。

2.2 解吸效率实验

2.2.1 盐酸、硝酸的解吸效率比较

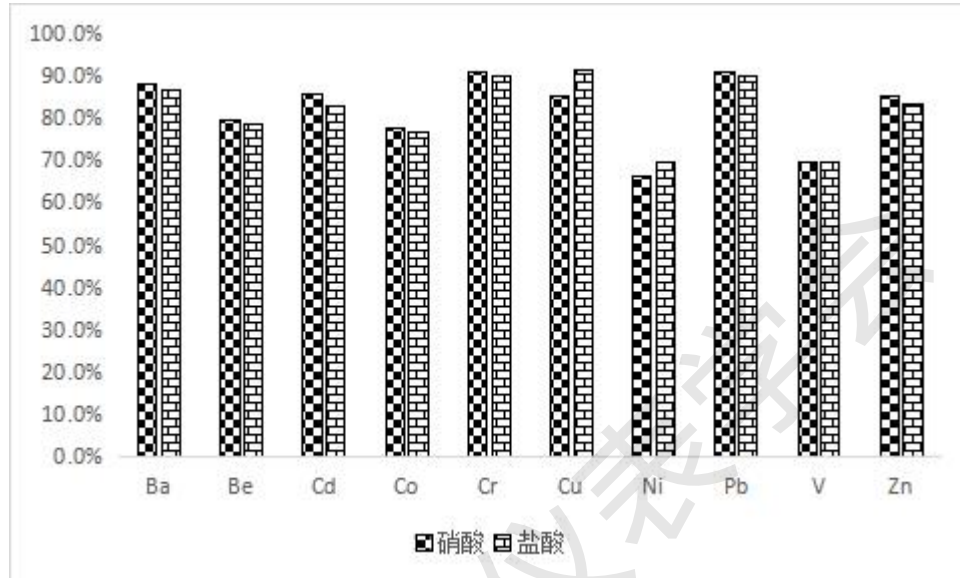


图 4 盐酸、硝酸的解吸效率比较

盐酸、硝酸的解吸效率比较见图 4，两者差异较小，有报道显示氯离子会干扰石墨炉法的测定[21-22]，而盐酸的加入会增加氯离子含量，对石墨炉法测定海水重金属含量产生干扰，故选择硝酸作为解吸酸。

2.2.2 解吸酸体积与解吸效率关系

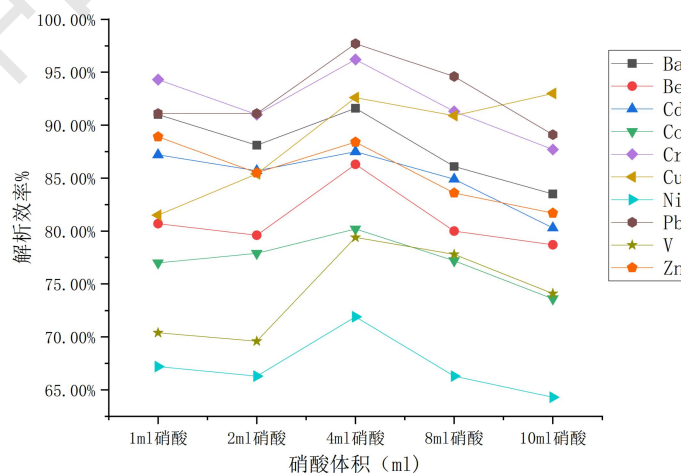


图 5 硝酸体积对解吸效率的影响

硝酸体积对解吸效率的影响见图 5，金属元素解吸效率并不会随硝酸加入量的增加而显

著增加，由图可见加入 4 mL 硝酸时各元素的解吸效率相对最高。

2.2.3 不同加酸方式对解吸效率的影响

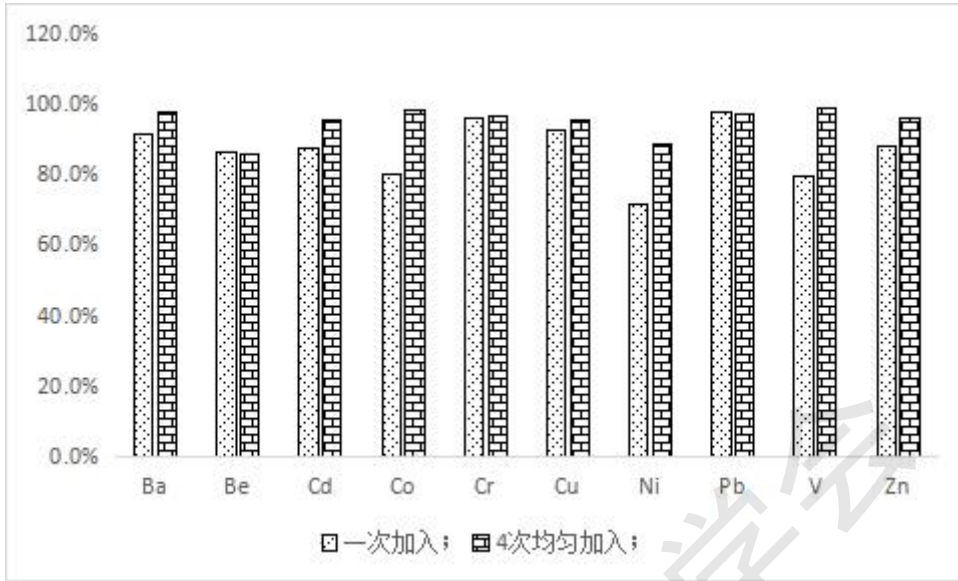


图 6 不同加酸方式的解吸效率比较

单次加入所有硝酸与分 4 次均匀加入硝酸的解析效率见图 6，分 4 次加入硝酸能部分增加固相吸附树脂的解吸效率，钡、镉、钴、钒、锌的解吸效率上升明显。

2.3 加标回收实验

表 1 样品加标回收测定结果

样品	元素浓度/($\mu\text{g/L}$)									
	Cu	Ni	Be	Co	Cr	V	Pb	Zn	Cd	Ba
纯水	0.048	0.000	0.000	0.018	0.010	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
纯水-P	0.006	0.000	0.000	0.000	0.031	0.000	0.000	0.000	0.008	0.037
纯水加标	8.576	8.899	7.095	11.564	10.865	9.129	9.183	11.635	10.260	7.126
纯水加标-P	10.119	7.124	8.481	10.987	10.367	9.917	9.349	9.259	10.242	8.735
加标回收率%	93.2	80.1	77.9	112.7	106.0	95.2	92.7	104.5	102.5	79.1
海水	4.746	5.696	0.045	2.673	1.843	2.065	1.916	9.804	0.617	15.357
海水-P	4.216	4.760	0.000	2.722	1.417	1.885	1.642	8.526	0.081	13.711
海水加标	13.474	9.867	3.728	12.022	9.529	11.768	13.711	20.254	5.741	21.322
海水加标-P	12.878	9.845	3.995	11.318	8.430	11.168	10.527	17.372	4.997	20.773
加标回收率%	87.0	46.3	38.4	89.7	73.5	94.9	103.4	96.5	50.2	65.1

注 1 “-P” 表示平行样

注 2 加标回收率= (加标样品测定值-样品值) / 加标理论值 \times 100%

纯水和海水基体的样品加标实验结果见表 1, 由表 1 可知, 纯水基体各元素加标回收率为 77.9%~106%, 各元素回收率均值 94.4%, 回收效果良好; 海水基体回收率 38.4%~103.4%, 各元素回收率均值 74.5%, 海水基体会显著影响元素铬、镍、铍、镉、钡的回收率, 回收率变化幅度分别为: -32.5%、-33.8%、-39.5%、-52.3%、-14.0%; 海水元素钒、铅、锌、钴、铜回收率良好, 分别为 94.9%、103.4%、96.5%、89.7%、87.0%, 应用 PM401 型树脂固相萃取测定海水中钒、铅、锌、钴、铜结果较准确。

3 结论

(1) 以氨水、乙酸为缓冲液, PM401 型树脂在 pH 2.5~10.5 范围内, 对元素铜、镍、铍、钴、铬、钒、铅、锌、镉、钡的吸附效率为 58.2%~99.6%, 对多数元素的适用 pH 范围较宽, 但钒、铬的吸附受 pH 影响最大, 在 pH 7.5 状态下吸附效率最低, 分别为 58.2%、60.0%。

(2) 柠檬酸、马来酸、柠檬酸氢二钠、谷氨酸、L-苹果酸, 谷氨酸、草酸等配位剂的加入会影响 PM401 型树脂吸附效率, 其中草酸会显著降低 PM401 型固相吸附树脂吸附效率; L-蛋氨酸会总体轻微增强 PM401 树脂吸附效率; 马来酸、柠檬酸无明显吸附增强作用, 但对 Ni、V、Be 显示出较强的抑制作用; 谷氨酸、柠檬酸氢二铵、苹果酸没有显示出增强或抑制作用。

(3) 分步逐次加入硝酸的方式可以增强 PM401 树脂的解吸效率, 钡、镉、钴、钒、锌的解吸效率较一次性直接加入硝酸的解吸效率显著上升。

(4) PM401 型树脂对海水中钒、铅、锌、钴、铜加标回收率较高, 分别为分别为 94.9%、103.4%、96.5%、89.7%、87.0%, 能够满足海水测定要求; 但海水基体会显著影响元素铬、镍、铍、镉、钡的回收率, 回收率变化幅度分别为: -32.5%、-33.8%、-39.5%、-52.3%、-14.0%。

总体来说, PM401 型树脂萃取定量海水中重金属具有简单、高效、环保、适用 pH 范围广等优点, 能满足日常海水铜、钴、钒、铅、锌的检测需要, 与液相萃取相比, 固相萃取减少了试剂对环境的污染, 在海洋生态监测工作中应用前景广阔。

4 参考文献

- [1] 国家生态环境部.关于加强海水养殖生态环境监管的意见 [EB/OL]. (2022-01-10)[2022-07-06]. https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk03/202201/t20220112_966759.html
- [2] 黄素梅. 电热原子吸收法直接测定海水中痕量元素的概述[J]. 台湾海峡, 1987 (3): 297-306.
- [3] LEYDEN E, FARKAS B J, GILBERT S, et al. A simple and rapid ICP-MS/MS determination of sulfur isotope ratios ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) in complex natural waters: A new tool for tracing seawater intrusion

- in coastal systems[J]. *Talanta*, 2021 (235): 122708.
- [4] BELBACHIRA I, LOPEZ-LOPEZ J A, HERCE-SESA B, et al. A liquid micro-extraction based one-step method for the chemical fractionation of copper in seawater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022 (430): 128505.
- [5] 林梵宇, 曾怡杭, 尹希杰. 共沉淀富集法测定海水中稀土元素含量方法研究[J]. *应用海洋学报*, 2020 (4):581-859.
- [6] OrhanAcar, Determination of cadmium,copper and lead in soils, sediments and sea water samples by ETAAS using a Sc+Pd+NH₄NO₃ chemical modifier[J].*Talanta*,2005(65):672-677
- [7] Betül Arı,Süleyman Z.Can,Sezgin Bakırdere,Traceable and accurate quantification of iron in seawater using isotope dilution calibration strategies by triple quadrupole ICP-MS/MS: Characterization measurements of iron in a candidate seawater CRM[J].*Talanta*,2020(209):120503
- [8] United States Environmental Protection Agency.Determination Of Trace Elements In Ambient Waters By Chelation Preconcentration With Graphite Furnace Atomic Absorption :METHOD 1637[S].Washinton,DC,1995
- [9] 日本环境省,方法 53 规定[S].东京,2003
- [10] 中华人民共和国国际质量监督检验检疫总局.海洋监测规范第 4 部分海水分析:GB17378.4-2007[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [11] 上海市环境保护局.大气污染物综合排放标准: DB31/933-2015[S].上海:中国质监出版社,2015
- [12] Eveliina Repo,Jolanta K.Warchoł,Amit Bhatnagar,et al.Aminopolycarboxylic acid functionalized adsorbents for heavy metals removal from water[J]. *Water Research*,2013,47(15):4812-4832
- [13] 刘步云,姚忠,周冶等.螯合树脂对铜离子的吸附动力学和热力学[J]. *过程工程学报*,2009(9):865-970
- [14] 王惠君,孙静亚.亚氨基二乙酸树脂对镍(II)吸附的配位比研究[J].*浙江海洋学院学报(自然科学版)*,2004(23):137-139
- [15] Maria Pesavento,Giancarla Alberti,Antonella Profumo.Determination of the metal complexing capacity of aqueous solutions containing ligands by titration in the presence of complexing resins[J].*Analytica Chimica Acta*,2000(405):309-319
- [16] 许庆清,阳新,翁连进.D113 弱酸性离子交换树脂吸附 L-组氨酸[J].*云南化工*,2007,34(6):1-9
- [17] 刘惠林,建平岑,沛霖.S-核-L-L-在弱树脂 D113 上的酸交换蛋研究[J]. *离子交换与吸附*,2008,2:148-153

- [18] 王永江,陈宣友,赵清泉.不同体系中 D401 对铈(II)的吸附及解吸行为研究[J].2005,27(2):40-42
- [19] Shotaro Takano,Masaharu Tanimizu,Takafumi Hirata,et al.inductively coupled plasma mass spectrometry after pre-concentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin[J].Analytica Chimica Acta,2013(784):33-41
- [20] 洪小峰,马晓鸥,杨为,铬洗脱液钠树脂的筛选及再生条件优化[J].广东化工,2014,10(41):4-25
- [21] Walter.Slavin,G.R.Carrick,D.C.Manning.Chloride interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry[J].American Chemical Society,1984,56,2:163-168
- [22] Wolfgang Frech,Anders Cedergren.Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures: Part II. An experimental study of the rôle of hydrogen in eliminating the interference from chlorine in the determination of lead in steel[J].Analytica Chimica Acta,1976.82(1):93-102
- [23] 杨冬梅,徐淑英,刘克亭.纤维素螯合树脂的合成及对金离子的提取[J].辽宁工学院学报,2022,22(4):49-51