

文章编号: 0254-5357(2015)01-0118-11

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.01.016

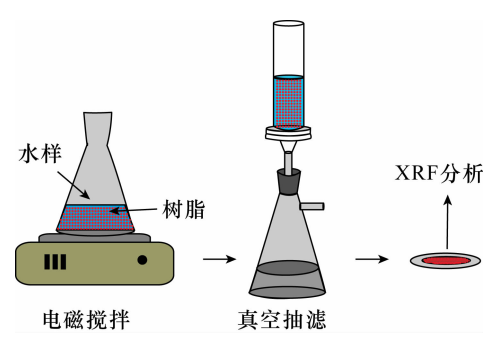
应用 S930 树脂富集薄样 - X 射线荧光光谱现场分析环境水体中 8 种重金属的方法研究

翟磊¹, 詹秀春^{1*}, 樊兴涛¹, 温宏利¹, 焦 距¹, 刘雷雷^{1,2}
(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
2. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 使用便携式 X 射线荧光光谱法结合富集技术已能分析液体样品中近 20 种金属元素,但检出限相对较高(0.1 ~ 100 $\mu\text{g/L}$)、富集操作繁多、一种富集法可测元素种类较少等因素制约了该技术的发展。本文研究了一种适应于现场测试环境水样的 XRF 分析方法。使用 20 mg S-930 螯合树脂对 100 mL 水体中 8 种重金属(V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 和 Pb)进行预富集,控制溶液 pH = 4,搅拌 30 min,经真空抽滤系统过滤制得均匀薄样,再使用自制的双层膜包夹样品盒并利用小型台式波长色散 XRF 测定。结果表明,8 种元素标准曲线的相关性 $R^2 > 0.997$,检测范围为 10 ~ 1000 $\mu\text{g/L}$,检出限为 1.0 ~ 6.2 $\mu\text{g/L}$,方法精密度(RSD, $n = 12$)小于 5%,加标回收率为 80% ~ 120%;标准水样和模拟水样的测定结果分别与标准值和理论值基本一致。本方法巧妙地使用双层聚丙烯膜包夹薄试样的制样方法,较好解决了薄膜样品的污染等问题,简化了水样的预富集操作,制备的树脂薄样可直接供 XRF 测量。方法检出限较低,稳定性较好,适用于检测 I ~ V 类水体中 Fe、Co、Ni 和 Cu, II ~ V 类水体中 V 和 Zn, III ~ V 类水体中 Mn 和 Pb,基本具备对 8 种重金属污染水体进行环境监测、水质调查等现场分析的能力。

关键词: 环境水样; 重金属; 螯合树脂; 化学富集; 薄试样; 便携式能量色散 X 射线荧光光谱法; 现场分析

中图分类号: P641; O657.31 **文献标识码:** A



水质污染是我国面临的最为严重的环境问题之一^[1]。我国多地金属矿区的土壤及周边水体受到 Mn、Pb、Cd 等重金属的复合污染^[2-3],造成污染地区人群中各种疾病甚至癌症的频发。目前,针对环境水样中微量重金属离子的检测有电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等多种方法,但都需在短时间内送回实验室测定。尤其是在偏远地区进行水样分析时存在样品运输周期长、测试成本高等问题,急需研发野外快速分析水样的技术,为野外现场进行环境评价、水质调查提供数据基础,也能指导大范围的水样采集工作。

X 射线荧光光谱法(XRF)已在地质、环境等领域获得广泛应用^[4-5]。小型台式能量色散 X 射线荧光光谱法(EDXRF)适合野外现场快速分析^[6],但直接检测水样中金属元素的检出限为 1 ~ 10 mg/L ,无法满足自然界水体 1 ~ 1000 $\mu\text{g/L}$ 金属元素的直接测量^[7],需采用合适的预富集方法。在 XRF 分析领域,预富集方法常与薄试样制备技术配合使用^[8-9]。近几年 Marguí 等^[10-11]对台式及手持式 XRF 分析液体样品中痕量元素时所采用的多种预富集方法及最新应用进展进行了全面评述。目前,使用便携式 XRF 法结合富集技术已能分析液体样

收稿日期: 2014-06-13; 修回日期: 2014-12-10; 接受日期: 2015-01-06
基金项目: 国土资源公益性行业科研专项经费(201311013); 中国地质大调查项目(12120113091000)
作者简介: 翟磊,在读硕士研究生,分析化学专业。E-mail: zhailei1989@126.com。
通讯作者: 詹秀春,研究员,从事 X 射线荧光光谱与激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱应用研究。
E-mail: zhanxiuchun2012@126.com。

品中近 20 种金属元素,但检出限相对较高(0.1 ~ 100 $\mu\text{g/L}$)、富集操作繁多、一种富集法可测的元素种类较少等因素制约了该技术的发展。常用的富集法有螯合物沉淀法^[12-13]、共沉淀法^[14-16]、电解沉积法^[17-18]、液液萃取法^[19-21]和树脂富集法^[22-24]等。树脂富集法倍数较高($10^2 \sim 10^4$),加入螯合功能基团后可增加吸附金属离子种类,达到更为理想的富集效果^[25-27]。通过将树脂制成薄试样直接分析,操作简捷,可改善方法检出限。例如,Heiden 等^[28]利用 IRC748 树脂交换柱在 pH = 5.5 富集目标元素后经硝酸洗脱,用台式 EDXRF 分析洗脱液中 Cu、Zn、Pb、Ni 和 Fe,检出限为 18 ~ 76 $\mu\text{g/L}$ 。Jiang 等^[29]采用 Dowex - 1 树脂分离富集海水中 Co、Cu 和 Zn,经 EDXRF 测定的检出限约 1 $\mu\text{g/L}$,但该树脂对金属元素最佳吸附 pH 值为 9,碱性高,可能产生其他金属沉淀。S - 930 树脂能定量分离、提取多种重金属离子而不受碱/碱土金属元素的影响,已有较多文献^[30-32]报道了该树脂富集水体中多种重金属元素。本文选用 S - 930 螯合树脂富集水样中 8 种重金属(V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 和 Pb),经真空抽滤制成固态薄试样,放入自制的 XRF 测量用双层膜包夹样品盒后采用 EDXRF 进行分析。本研究方法为小型台式 XRF 应用于水样的现场分析奠定了基础。

1 X 射线荧光光谱测量用双层膜包夹样品盒制作

在课题组使用 XRF 测量液体的样品盒基础上^[33],本实验巧妙地使用双层聚丙烯膜包夹薄试样结合样品盒的制样方法:将载有树脂的微孔滤膜以双层聚丙烯膜(厚 4 μm)包夹的方式,放在聚乙烯塑料内套管上,用外套环套住、压平,制作成适合 XRF 直接测量的样品盒(图 1),其中带有树脂的一面为测量面。这样既可直接使用市售的微孔滤膜,又保证滤膜的平整,防止树脂脱落、龟裂,还避免了测量面的污染。因所测量元素均为重金属元素,表层 4 μm 的覆盖膜对测量影响很小。

2 X 射线荧光光谱分析实验方法

2.1 仪器装置及工作条件

PANalytical MiniPal 4 台式能量色散 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司)。

磁力加热搅拌器(常州国华电器有限公司);量筒式过滤器(北京优晟联合科技有限公司);隔膜真空泵(天津津腾实验设备有限公司);实验室 pH 计

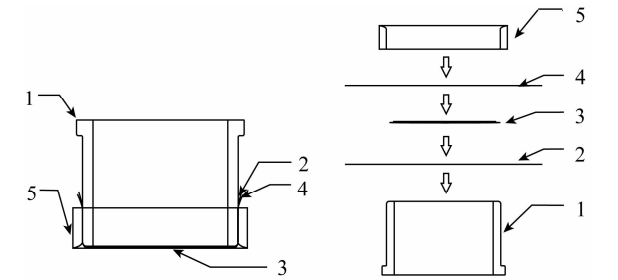


图 1 双层膜包夹样品盒结构图及分解示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of the homemade double polypropylene film sample cup

1—聚乙烯塑料内套管,2—4 μm 厚的聚丙烯膜,3—载有树脂的微孔滤膜,5—聚乙烯外套环。

(美国梅特勒 - 托利多公司);0.45 μm 微孔滤膜(北京北化黎明膜分离技术有限责任公司)。

2.2 标准溶液和主要试剂

单元素标准溶液:V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 和 Pb,浓度 1000 $\mu\text{g/mL}$,介质为 1 mol/L 硝酸(国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

分析纯试剂:硝酸铜、乙酸铅、氯化镍、硫酸锰、氯化铁、硝酸钴、偏钒酸铵(国药集团化学试剂有限公司);硝酸锌(北京益利精细化工有限公司)。

S - 930 螯合树脂(郑州勤实科技有限公司);pH 调节溶液:乙酸钠 - 乙酸缓冲液(1 : 1),0.1 mol/L 氢氧化钠,0.1 mol/L 硝酸(BⅧ级,北京化学试剂研究所)。

超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

2.3 混合标准溶液的制备

根据地表水和地下水环境质量标准基本项目标准限值,采用单元素标准溶液配制了 12 个浓度范围为 5 ~ 1500 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液,其中各元素浓度范围覆盖了 5 种水质,详见表 1。

2.4 样品分离富集

树脂预处理:取 S - 930 树脂约 20 g,在 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘 4 h 后放入高速粉碎机中碎 2 min,取出后放入行星球磨机中,在 500 r/min 条件下运行 10 min,过 200 目筛。过筛后的树脂经去离子水冲洗后,用 4 mol/L 盐酸浸泡过夜,过滤盐酸后再经去离子水冲洗至 pH ≈ 5 ,储存于聚乙烯瓶中。

预富集过程:取 20 mg 处理后的树脂,放入盛有 100 mL 待测水样的 300 mL 锥形瓶中,用乙酸钠 - 乙酸缓冲液调节 pH = 4,电磁搅拌 30 min 后,将树脂与水样混合溶液经真空抽滤装置过滤到 0.45 μm

微孔滤膜上,取下滤膜不经干燥直接按图 1 方式制作样品盒,用台式 EDXRF 测量。

2.5 X 射线荧光光谱测量

本文使用 PANalytical MiniPal4 EDXRF 台式能量色散 X 射线荧光光谱仪进行测量,仪器条件详见

表 1 多元素混合标准储备液浓度

Table 1 Concentration of the multielement calibration standard solutions

元素	浓度(μg/L)											
	Std - 1	Std - 2	Std - 3	Std - 4	Std - 5	Std - 6	Std - 7	Std - 8	Std - 9	Std - 10	Std - 11	Std - 12
V	25	10	5	1000	750	500 *	250	100	75	50	50 *	500
Mn	500	250	100	75	50 *	25	1500	1250	1000	750	50	500 *
Fe	1000	750	500	250	100	75	50	25	2000	1500	50 *	1200
Co	600	400	200	100	50	25	5	1250	1000	800	50 *	500 *
Ni	5	1000	750	500	250	100	75	50	25	10	50 *	500 *
Cu	1500	1250	1000	750	500	250	100	50	25	5	50 *	1100
Zn	50 *	25	5000	2500	1500	1000	750	500	250	100	50	2000
Pb	20	10	5	2	600	150	100	50	200	400	300	500
Σi	4525	4245	7835	5287	3880	3175	3605	3785	4830	4715	650	6800

注:“*”为标准曲线中未使用的浓度值。

表 2 EDXRF 仪器分析条件

Table 2 Working conditions of the EDXRF instrument

元素	分析线	能量范围 (keV)	电压 (kV)	电流 (μA)	测量时间 (s)	X 射 线管	过滤片
V	Kα	4.854 ~ 5.054	30	260	400	Rh 靶	Al
Mn	Kα	5.796 ~ 6.008	30	260	400	Rh 靶	Al
Fe	Kα	6.302 ~ 6.526	30	260	400	Rh 靶	Al
Co	Kα	6.832 ~ 7.044	30	260	400	Rh 靶	Al
Ni	Kα	7.374 ~ 7.609	30	260	400	Rh 靶	Al
Cu	Kα	7.939 ~ 8.163	30	260	400	Rh 靶	Al
Zn	Kα	8.539 ~ 8.751	30	260	400	Rh 靶	Al
Pb	Lβ	12.529 ~ 12.719	30	260	400	Rh 靶	Al

3 结果与讨论

3.1 S-930 树脂富集条件

3.1.1 S-930 树脂的选择及其用量

Purolite S-930 属 N-O 配位基氨基酸类螯合树脂,官能团为亚氨基二乙酸基(IDA),对金属元素亲和力顺序为:Cu²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Co²⁺ > Cd²⁺ > Fe²⁺ > Mn²⁺ > Ca²⁺,对 Ni 和 Cu 的最大饱和吸附量分别为 0.9 mmol/g、2 mmol/g^[30]。该螯合树脂突出的优点在于能定量分离、提取重金属离子而不络合碱金属或碱土金属。该树脂 pH 适用范围为 2 ~ 11,磨碎至 200 目后易在水中充分混匀。

选取 S-930 树脂进行富集条件优化实验。配制 8 种微量元素 Cu、Zn、Pb、Ni、Mn、Fe、Co 和 V (1000 μg/L) 混合标准溶液,适量加入 Na (20 mg/L)、K (2 mg/L)、Mg (20 mg/L)、Ca (20 mg/L) 和 Al (20 μg/L) 元素以模拟实际天然水样成分。实验操作如下:量取 100 mL 混合标准溶液于 300 mL 锥

表 2。为防止薄膜样品放置过久发生龟裂,需在制得薄膜样品后 2 h 内完成测量,测量前需用吸耳球吹扫上下两层薄膜以防止沾染灰尘,测量后的样品应放入保鲜盒中保存,防止薄膜样过快干燥,发生龟裂。

形瓶中,加入缓冲溶液,用 pH 计控制溶液初始 pH 值(2 ~ 6),加入一定质量(10 ~ 50 mg)树脂,以转速约 500 r/min 电磁搅拌一定时间(3 ~ 90 min),控制实验过程中的温度(273 ~ 313 K),具体富集实验条件见表 3。抽滤后,滤膜用 EDXRF 测量,计算元素归一化强度(图 2 左纵坐标);滤液用 ICP-AES 测量,计算吸附率(图 2 右纵坐标)。

表 3 富集条件的选择

Table 3 Optimized properties of pre-concentration condition

组号	树脂用量 (mg)	pH	时间 (min)	温度 (K)
1	10	4	30	293
	15	4	30	293
	20	4	30	293
	25	4	30	293
	30	4	30	293
	50	4	30	293
2	20	2	30	293
	20	3	30	293
	20	4	30	293
	20	5	30	293
	20	6	30	293
3	20	4	3	293
	20	4	10	293
	20	4	20	293
	20	4	30	293
	20	4	60	293
	20	4	90	293
	20	4	30	273
4	20	4	30	293
	20	4	30	313

如图 2(a) 所示,Fe、Cu 和 Pb 在 10 mg 树脂时达到约 100% 吸附,V、Co、Ni 和 Zn 吸附率随树脂量增加略微上升,20 mg 后保持稳定;Cu、Fe 和 V 强度在 20 mg 后略微下降,应与样品厚度增加、薄试样满足度降低有关。Mn 吸附率和强度随树脂量的增加而增加,最大吸附率约 30%,说明 S-930 树脂对 Mn 富集性能较差。考虑自然水体中金属离子浓度、吸附率和抽滤速度等因素,最终选取 20 mg 树脂量。

3.1.2 溶液 pH 值

如图 2(b) 所示,随溶液 pH 值增加,Mn 的强度和吸附率明显升高;V 的强度和吸附率先增加后减少,在 pH = 3~4 时达到最大;Co、Ni、Zn 和 Pb 的强度和吸附率随溶液 pH 值的增加而增加,pH = 4 后保持稳定;Fe 和 Cu 的强度和吸附率基本不受 pH 值影响。最终选取 pH = 4,与荆晓生等^[32]报道一致。

3.1.3 富集时间和温度

如图 2(c) 所示,Co、V、Ni 和 Zn 随富集时间的增加,其强度和吸附率增加,但在 30 min 后保持稳定,其他元素在搅拌 10 min 之后,其强度和吸附率

无明显变化,这与 Kuz'min 等^[30]和 Jachuła 等^[31]研究的至少 20 min 搅拌时间可达较好吸附的结论相符,故本文选择 30 min 富集时间。

如图 2(d) 所示,Mn、Cu、Zn、Ni 和 Co 随吸附温度的升高,其强度和吸附率略微增加;Pb、Fe 和 V 强度和吸附率无明显变化。结合 Kołodźńska^[23]提出 20~50℃ 温度变化对树脂吸附金属元素影响不明显的结论,本法不严格控制实验温度,可满足野外地区 0~40℃ 水温环境下的现场实验。此次实验因加入的混合标准溶液均为 200 μg/L,故使得 Mn 吸附率(80%~90%)较 1000 μg/L 标准溶液升高。

3.2 其他相关条件分析

富集条件优化实验中所用标准溶液为 8 种微量元素(1000 μg/L)及 5 种主量元素 Na(20 mg/L)、K(2 mg/L)、Mg(20 mg/L)、Ca(20 mg/L)和 Al(20 μg/L),但自然界、废弃水体中所含主量元素浓度范围较广,需探讨不同浓度主量元素对树脂吸附过程的影响。在 Cu、Zn、Pb、Ni、Mn、Fe、Co 和 V 混合标准溶液(1000 μg/L)中分别添加 5~100 mg/L 的 Na、Ca 和 Mg,0.5~

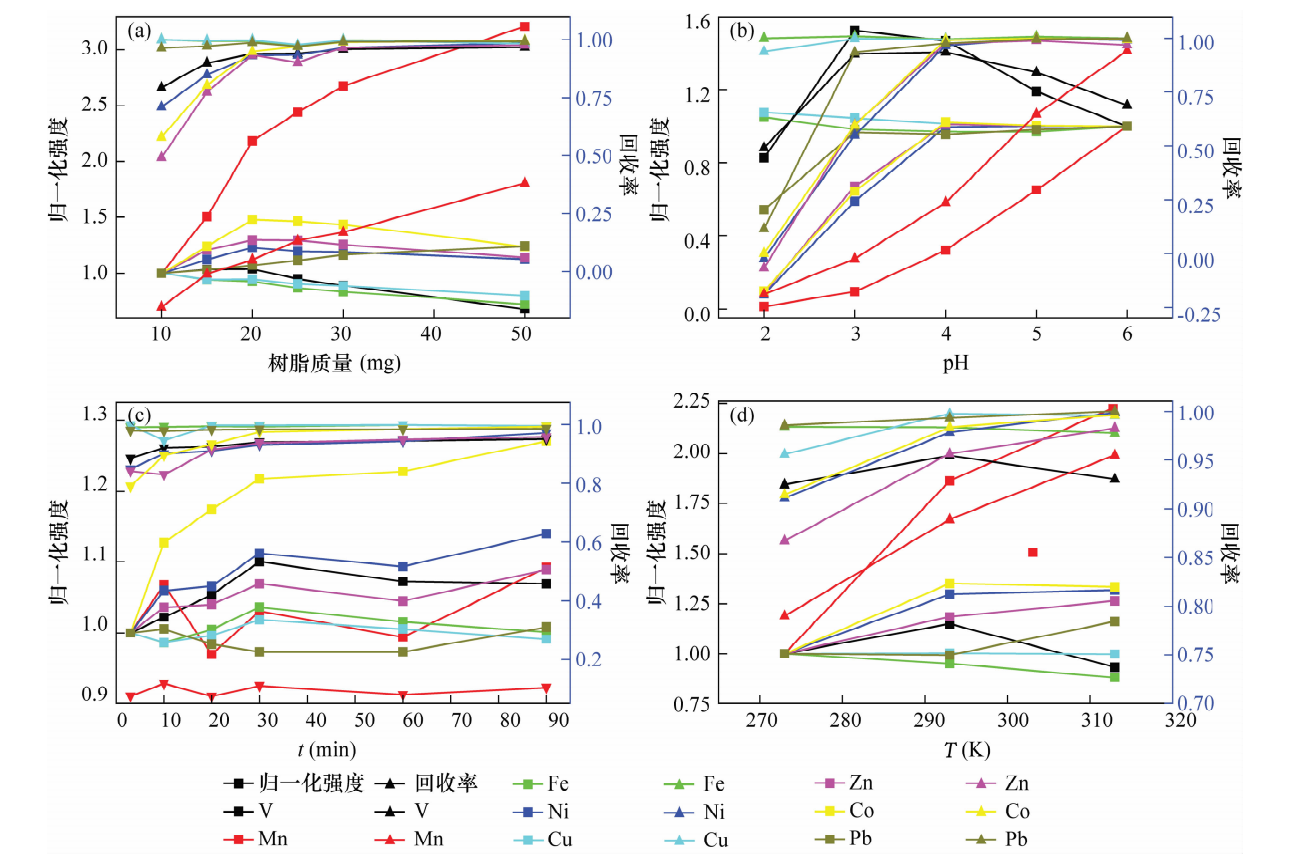


图 2 预富集实验的优化条件选择

Fig. 2 Optimization of pre-concentration procedure

图中的归一化强度为 EDXRF 数据,以某一实验参数下获得强度为基准计算得出;吸附率为 ICP-AES 数据(国家地质实验测试中心提供)。

10 mg/L的K和10~500 μg/L的Al,按照最优化实验条件进行富集过程,所得结果如图3所示。在所试验浓度范围内,Ca和Mg加入量越大,Mn富集率越低;Al加入量超过0.1 mg/L后,Mn富集率显著降低;Na和K对Mn富集影响不明显,其他元素基本不受影响。

实验发现,S-930树脂对Mn²⁺吸附受温度、pH、干扰元素的影响较大,原因在于螯合树脂吸收金属离子主要依据软硬酸碱理论,其中Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Co²⁺、Pb²⁺、V⁵⁺、Fe³⁺属于交界离子,易与S930树脂的中等偏硬LEWIS碱N/O配体形成强配合物,而Mn²⁺属于硬离子LEWIS酸,不宜与N/O原子配位^[32]。故针对Mn²⁺的吸附,有待开发出更优的含有硬LEWIS碱配体的螯合树脂。

3.3 方法技术指标

3.3.1 标准曲线

分别取2.3节所配制的12个混合标准溶液各100 mL,加入Na(20 mg/L)、K(2 mg/L)、Mg(20 mg/L)、Ca(20 mg/L)和Al(20 μg/L)。按照最优化实验条件富集,EDXRF测量,以元素浓度为横坐标,净强度为纵坐标建立标准曲线,Mn和Pb的相关系数分别为0.9975、0.9976,其他元素均优于0.9990,说明在配制的标准溶液浓度范围内,各元素浓度与XRF强度具有很好的线性关系。

3.3.2 方法精密度

采用2.2节的单元素标准溶液,配制浓度分别为20、50、200、500和1000 μg/L多元素混合溶液,按

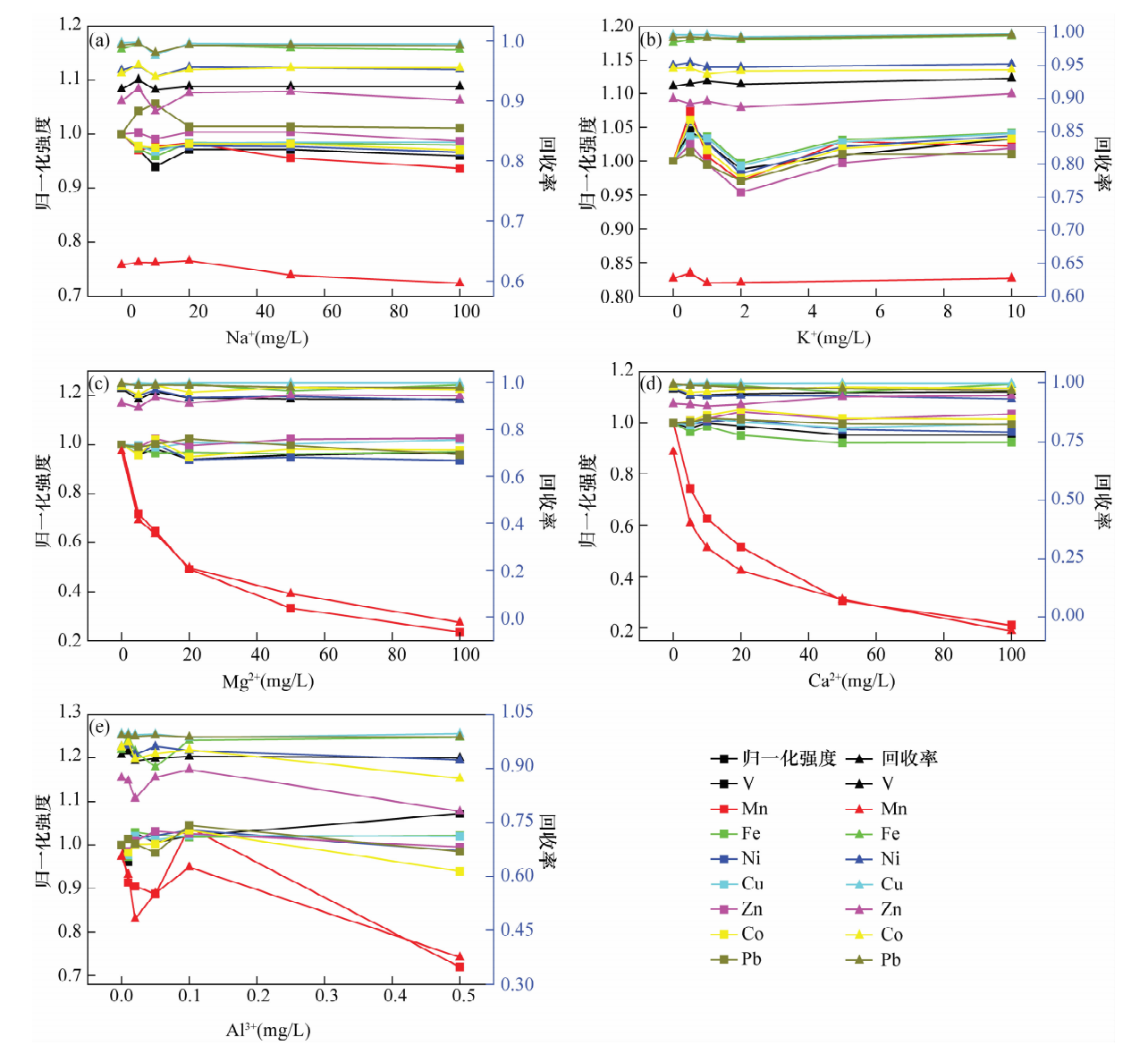


图3 主量元素的干扰实验

Fig.3 Influence of major elements on the recoveries of eight metal ions

照最优化实验条件,平行富集、测定 10 次,得到平均浓度值和 RSD,详见表 4。发现各种元素在 20 μg/L 和 50 μg/L 浓度时 RSD 均控制在 3% ~ 15% 以内,除 20 μg/L Zn、Pb、Fe 和 50 μg/L Zn 的 RSD 较差,与理论浓度的误差也较大之外(可能因为采用玻璃器皿等因素,造成 Zn 空白值较大;Pb 谱峰位置附近散射本底较高,因滤膜上水分含量不完全一致,造成散射本底变化,影响 Pb 谱线强度计算的准确性)。上述各元素在 200 μg/L 以上 RSD < 5%,与理论浓度基本一致,能够满足测试要求。

3.3.3 方法准确度

(1)加标回收实验:选取 4 份采自北京某地区农田水样 100 mL 进行加标回收实验,1 号样品 Mn 和 Pb 值加标量为 200 μg/L,其他加标量均为 20 μg/L,加标液体积均为 1 mL,忽略对总体积的改变。按照上述实验方法处理 4 种水样,经 EDXRF 测试,计算各元素回收率(数据省略)。从回收率数据可发现,树脂对 Mn 元素的吸附受实验条件影响较大,

其回收率较差(58% ~ 154%);较低浓度 Zn(约 30 μg/L)回收率(约 50%)也不理想,当浓度 > 80 μg/L 时有较好回收率,这与实验室条件下存在较高 Zn 空白干扰有关;较低浓度 Pb 和 Fe(约 20 μg/L)回收率不稳定,这与 Fe 在低浓度(< 50 μg/L)时测量精密度较差(约 15%)及 Pb 吸附受散射本底影响较大有关;V、Co、Ni 和 Cu 加标回收率稳定在 80% ~ 120%。综上所述,Mn、Fe、Zn 和 Pb 在 < 50 μg/L 时回收率不理想,V、Co、Ni 和 Cu 回收率较为稳定。

(2)标准物质分析:选择水样标准物质 DW - 1 ~ DW - 4(国家地质实验测试中心配制),经上述实验方法测量得到的数据见表 5(测定次数 $n = 5$)。大部分元素的测量值与标准值一致;Pb 存在 12 μg/L 系统偏差,可能因为 Pb 截谱方法不完善;Fe 存在 - 60 μg/L 系统偏差,原因尚待讨论。表 5 给出的是 Pb 和 Fe 校正后数据。大于 100 μg/L 的 Mn 测量不准确,这可能因为水样中高含量 Ca、Mg 对 Mn 富集有干扰。

表 4 方法精密度

Table 4 Precision tests of the method

元素	样品一			样品二			样品三			样品四			样品五		
	平均值 (μg/L)	理论值 (μg/L)	RSD(%) $n = 10$	平均值 (μg/L)	理论值 (μg/L)	RSD(%) $n = 12$	平均值 (μg/L)	理论值 (μg/L)	RSD(%) $n = 10$	平均值 (μg/L)	理论值 (μg/L)	RSD(%) $n = 12$	平均值 (μg/L)	理论值 (μg/L)	RSD(%) $n = 10$
V	17.3	20	13.9	51	50	3.5	210	200	5.6	473	500	1.6	729	800	1.4
Mn	17.4	20	10.2	49.5	50	6.6	187	200	4.5	491	500	6.3	968	1100	3.4
Fe	29.6	20	17.5	52	50	14.6	213	200	5.8	504	500	2.0	1214	1200	1.4
Co	18.6	20	3.8	53.5	50	3.0	200	200	2.9	508	500	1.3	843	900	1.7
Ni	18.4	20	5.8	55.8	50	2.8	209	200	3.0	513	500	1.8	770	800	0.8
Cu	20.3	20	16.1	50.7	50	8.9	202	200	3.3	499	500	1.5	1068	1100	1.1
Zn	26.1	20	50.0	68.8	50	21.9	194	200	4.4	554	500	4.0	2019	2000	1.0
Pb	8.9	20 *	61.6	57.9	50	7.8	200	200	3.4	512	500	1.5	300	300	1.1

注:标注“*”的数据由国家地质实验测试中心采用 ICP - MS 测定获得。

表 5 标准物质 DW - 1 ~ DW - 4 分析

Table 5 Analytical results of reference standard materials DW-1 - DW-4

元素	DW - 1		DW - 2		DW - 3		DW - 4	
	测量值 (μg/L)	标准值 (μg/L)	测量值 (μg/L)	标准值 (μg/L)	测量值 (μg/L)	标准值 (μg/L)	测量值 (μg/L)	标准值 (μg/L)
V	1.2 ± 2.9	3.3 *	0.8 ± 1.1	3.5 *	0.8 ± 0.6	3.6 *	7.4 ± 1.3	13.0
Mn	9.1 ± 4.6	6.9	33.6 ± 15.6	33.3	118.7 ± 73.4	160.0	69.3 ± 60.0	135.0
Fe	89.3 ± 24.4	100.0	218.3 ± 30.8	220.0	350.3 ± 33.2	340.0	542.0 ± 50.6	540.0
Co	0.9 ± 2.8	0.98 *	0.7 ± 0.8	0.63 *	0.9 ± 0.8	0.85 *	3.3 ± 3.1	3.8 *
Ni	15.8 ± 3.0	15.5	34.4 ± 3.4	29.5	41.4 ± 7.3	41.6	69.2 ± 6.5	75.8
Cu	13.6 ± 4.2	14.8	53.1 ± 3.6	53.2	61.1 ± 10.4	61.0	90.3 ± 10.0	91.5
Zn	26.0 ± 9.5	20.2	37.2 ± 23.4	31.2	54 ± 22.8	50.7	165.4 ± 21.0	167.0
Pb	3.5 ± 9.2	3.3	3.9 ± 6.8	7.0	21.0 ± 1.1	21.7	34.0 ± 10.0	30.2

注:因 DW 系列标准物质中未定值,标注“*”的数据由国家地质实验测试中心采用 ICP - MS 测定获得。表中的测量值 = 平均值 ± 2 倍标准偏差。

(3) 模拟水样分析: 根据《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 和《地下水质量标准》(GB/T 14848—93) 规定的基本项目标准限值, 分别配制 3 种含有 8 种微量元素达到 I 类、Ⅲ类和 V 类的模拟水样, 并加入 5 种主量元素, 其中 Na、Mg 和 Ca 均为 I 类水加 20 mg/L, Ⅲ类 50 mg/L, V 类 100 mg/L; K 为 I 类 2 mg/L, Ⅲ类 5 mg/L, V 类 10 mg/L; Al 为 I 类 20 μg/L, Ⅲ类 50 μg/L, V 类 100 μg/L。根据 S-930 树脂最大饱和吸附量, 对于水溶液中金属元素总含量 < 8 mg/L 时直接检测水样, 模拟 V 类水体金属元素总含量为 10 mg/L, 将其稀释一倍后再同法测定。所得数据详见表 6, 以下分析测量值与理论值的相对误差评价方法的准确性。

Pb 测量值比理论值偏高, 约有 20 μg/L 系统偏差, 测量相对误差也较大。I 类水体中 60 μg/L Zn 测量相对误差最大为 79.2%, Mn 测量不准确, 原因同加标回收实验分析。V、Fe、Co、Ni 和 Cu 相对误差控制在 < ±20%, 各别元素为 ±20% ~ ±30%。对比直接测量 V 类水体与稀释一倍后 V 类水体测量结果, Fe 和 Cu 测量值没有明显变化, 稀释后 V 类水中 V、Mn、Co 和 Ni 测量值更接近理论值, 相对误差减

小。故较低浓度 Pb 和 Zn 的测量相对误差较大, 其他元素相对误差 < ±30%。当水体中金属元素总量接近 S-930 树脂最大饱和吸附量(约 10 mg/L) 时, 选择稀释水样方法。

3.3.4 方法检出限

表 7 中的检出限(μg/L) 按照以下公式计算, 经 12 个混合标准溶液谱图数据计算得到, 为各元素最低 5 个浓度的平均值。

$$LLD = \frac{3 \sqrt{2N_{Bi}}}{S_i}$$

式中: N_{Bi} 为元素 i 的背景强度值(counts); S_i 表示元素 i 的灵敏度(counts/μg/L)。

本法得到的检出限优于唐红梅等^[34] 使用 100 mg PAN 树脂, 90 min 吸附时间并经 WDXRF 测量得到 Cu、Pb、Co 的检出限(4.5 ~ 19.7 μg/L); 比普通 XRF 直接测量水体样品^[35] 的检出限降低约 2 个数量级; 与便携式全反射 X 射线荧光光谱仪直接测量水体检出限在同一水平^[36]。但本法实验操作简捷, 在于 TXRF 结合点滴支持装置, 再经 60 ~ 80℃ 干燥等处理步骤。

表 6 模拟水样的分析结果

Table 6 Analytical results of simulated water samples

元素	模拟 I 类水体					模拟Ⅲ类水体				
	测量值 1 (μg/L)	测量值 2 (μg/L)	平均值 (μg/L)	理论值 (μg/L)	相对误差 (%)	测量值 1 (μg/L)	测量值 2 (μg/L)	平均值 (μg/L)	理论值 (μg/L)	相对误差 (%)
V	10.0	8.0	9.0	8	13.5	77.0	73.0	75.0	90	-16.7
Mn	74.0	77.0	75.5	45(54.2)	67.8	77.0	73.0	75.0	90	-16.7
Fe	91.0	89.0	90.0	90	0.0	259.0	245.0	252.0	250	0.8
Co	8.7	5.7	7.2	5(8.5)	44.0	47.7	45.7	46.7	45	3.8
Ni	6.0	5.0	5.5	5	10.0	45.0	44.0	44.5	45	-1.1
Cu	9.5	8.5	9.0	8	13.5	529.5	514.5	522.0	500	4.4
Zn	123.0	92.0	107.5	60	79.2	1545	1485	1515	1200	26.3
Pb	11.0	10.0	10.5	8(18)	31.3	66.0	67.0	66.5	50	33.0

元素	模拟 V 类水体					稀释一倍后的模拟 V 类水体				
	测量值 1 (μg/L)	测量值 2 (μg/L)	平均值 (μg/L)	理论值 (μg/L)	相对误差 (%)	测量值 1 (μg/L)	测量值 2 (μg/L)	平均值 (μg/L)	理论值 (μg/L)	相对误差 (%)
V	786.0	769.0	777.5	900	-13.6	418.0	414.0	416.0	450	-7.6
Mn	384.0	473.0	428.5	1200	-64.3	436.0	508.0	472.0	600	-21.3
Fe	1839	1842	1841	1800	3.3	935.0	935.0	935.0	900	3.9
Co	936.7	980.7	958.7	1100	-12.8	590.7	610.7	600.7	600	0.1
Ni	266.0	270.0	268.0	300	-10.7	145.0	149.0	147.0	150	-2.0
Cu	1214	1226	1220	1200	1.7	619.5	623.5	621.0	600	3.5
Zn	3766	4025	3896	3700	5.3	2256	2324	2290	1850	23.8
Pb	126.0	127.0	126.5	100	26.5	71.0	67.0	69.0	50	38.0

注: 括号内的数据由国家地质实验测试中心 ICP-MS 测定获得。

表 7 方法检出限

Table 7 Detection limits of the method

元素	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	最低 测定限 ($\mu\text{g/L}$) *	XRF 直接测量 水体检出限 ($\mu\text{g/mL}$) ^[35]	全反射 XRF 直接 测量水体检出限 ($\mu\text{g/L}$) ^[36]
V	1.1	20	—	—
Mn	2.8	80	0.2	3.9
Fe	1.2	50	—	3.0
Co	1.0	5	—	3.3
Ni	1.3	5	0.7	3.1
Cu	1.2	10	0.2	3.7
Zn	1.8	100	0.2	3.1
Pb	6.2	50	0.6	—

注:“*”最低测定限结合各元素的检出限、标准曲线线性范围、精密度、加标回收实验和标准物质、模拟水样、实际水样分析结果给出,允许最高误差为 $\pm 25\%$ 。

4 结语

本方法自制了一种可用于野外现场分析环境水体的双层膜包夹样品盒,将元素分离富集与测量合为一体,实验操作简捷。采用 S-930 螯合树脂富集薄样法并结合台式 EDXRF,可快速分析水体中 8 种浓度在 10 $\mu\text{g/L}$ 以上的重金属。实验最优化条件为:20 mg 树脂,初始 pH = 4,室温下富集 30 min。方法检出限低,精密度好,加标回收率较为稳定,测量标准水体和模拟废水误差较小;可检测 I ~ V 类水体中 Fe、Co、Ni 和 Cu, II ~ V 类水体中 V 和 Zn, III ~ V 类水体中 Mn 和 Pb。本法满足便携式 XRF 快速分析水体中多种重金属的要求,为野外现场进行环境监测、水质调查提供技术手段。

但本法还存在不足之处,例如 Pb 检出限较高, Mn 测量受实验条件影响明显,需严格控制实验过程以防止 Zn 空白值过高,针对 S-930 螯合树脂对各种元素的吸附机理、吸附动力学理论等问题研究不深入等。若在本实验基础上添加其他类型树脂或螯合剂进行富集,可扩展本法测量的金属元素种类,有望实现一次富集便可同时分析 10 种以上重金属元素并进行野外现场快速测定水样的目标。

致谢:感谢国家地质实验测试中心邓月金研究员提供的 DW1 ~ DW4 系列标准物质和马天芳老师提供的农田水样。感谢评审专家对本文提出的宝贵意见。

5 参考文献

[1] 傅国伟. 中国水土重金属污染的防治对策[J]. 中国环境科学,2012,32(2):373-376.

Fu G W. Countermeasures for Water and Soil Heavy Metal Pollution in China [J]. China Environmental Science,2012,32(2):373-376.

[2] 马迎群,时瑶,秦延文,等. 浑河上游(清原段)水环境中重金属时空分布及污染评价[J]. 环境科学,2014,35(1):108-116.

Ma Y Q, Shi Y, Qin Y W, et al. Temporal-spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Upper Reaches of Hunhe River(Qingyuan Section), Northeast China [J]. Environmental Science, 2014, 35(1):108-116.

[3] 简敏菲,李玲玉,徐鹏飞,等. 鄱阳湖-乐安河湿地水土环境中重金属污染的时空分布特征[J]. 环境科学,2014,35(5):1759-1765.

Jian M F, Li L Y, Xu P F, et al. Spatiotemporal Variation Characteristics of Heavy Metals Pollution in the Water, Soil and Sediments Environment of the Lean River-poyang Lake Wetland[J]. Environmental Science, 2014,35(5):1759-1765.

[4] West M, Ellis A T, Potts P J, et al. 2014 Atomic Spectrometry Update—A Review of Advances in X-ray Fluorescence Spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014,29(9):1516-1563.

[5] West M, Ellis A T, Potts P J, et al. 2013 Atomic Spectrometry Update—A Review of Advances in X-ray Fluorescence Spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2013,28(10):1544-1590.

[6] 樊兴涛,李迎春,王广,等. 车载台式能量色散 X 射线荧光光谱仪在地球化学勘查现场分析中的应用[J]. 岩矿测试,2011,30(2):155-159.

Fan X T, Li Y C, Wang G, et al. On-site Geochemical Exploration Analysis by Vehicle-loaded Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer [J]. Rock and Mineral Analysis,2011,30(2):155-159.

[7] Marguí E, Hidalgo M, Queralt I, et al. Analytical Capabilities of Laboratory, Benchtop and Handheld X-ray Fluorescence Systems for Detection of Metals in Aqueous Samples Pre-concentrated with Solid-phase Extraction Disks [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,2012,67:17-23.

[8] van Grieken R. Preconcentration Methods for the Analysis of Water by X-ray Spectrometric Techniques [J]. Analytica Chimica Acta,1982,143:3-34.

[9] 安庆骧. 离子交换纸富集、X-荧光光谱测定岩石中痕量稀土元素及铀[J]. 岩矿测试,1984,3(2):162-165.

An Q X. X-ray Fluorescence Spectrometric Determination of Trace Amounts of REE in Ores by Ion Exchange Paper

- [J]. Rock and Mineral Analysis, 1984, 3 (2): 162 – 165.
- [10] Marguí E, Zawisza B, Sitko R. Trace and Ultratrace Analysis of Liquid Samples by X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2014, 53: 73 – 83.
- [11] Marguí E, Van Grieken R, Fontàs C, et al. Preconcentration Methods for the Analysis of Liquid Samples by X-ray Fluorescence Techniques[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2010, 45 (3): 179 – 205.
- [12] Skorek R, Turek E, Zawisza B, et al. Determination of Selenium by X-ray Fluorescence Spectrometry Using Dispersive Solid-phase Microextraction with Multiwalled Carbon Nanotubes as Solid Sorbent [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, 27 (10): 1688 – 1693.
- [13] Melquiades F L, Parreira P S, Appoloni C R, et al. Quantification of Metals in River Water Using a Portable EDXRF System [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2011, 69 (2): 327 – 333.
- [14] Feist B, Mikula B. Preconcentration of Some Metal Ions with Lanthanum-8-Hydroxyquinoline Co-precipitation System[J]. Food Chemistry, 2014, 147: 225 – 229.
- [15] Peng Y, Huang Y, Yuan D, et al. Rapid Analysis of Heavy Metals in Coastal Seawater Using Preconcentration with Precipitation/Co-precipitation on Membrane and Detection with X-ray Fluorescence[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40 (6): 877 – 882.
- [16] Teixeira L S G, Chaves T J, Guimarães P R B, et al. Indirect Determination of Chloride and Sulfate Ions in Ethanol Fuel by X-ray Fluorescence after a Precipitation Procedure[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 640 (1 – 2): 29 – 32.
- [17] Zawisza B, Sitko R. Micro-electrodeposition in the Presence of Ionic Liquid for the Preconcentration of Trace Amounts of Fe, Co, Ni and Zn from Aqueous Samples [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013, 82: 60 – 64.
- [18] Zawisza B, Sitko R. Electrochemically Assisted Sorption on Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes for Preconcentration of Cr, Mn, Co, Ni, Cu and Zn from Water Samples[J]. The Analyst, 2013, 138 (8): 2470 – 2476.
- [19] 于文佳, 林莉, 卫碧文, 等. 分散液相微萃取 – X 射线荧光法快速同时分析水溶液中的重金属[J]. 分析试验室, 2013, 32 (7): 98 – 102.
- Yu W J, Lin L, Wei B W, et al. Rapid and Simultaneous Analysis of Heavy Metal Ions in Aqueous Solutions using Pre-concentration with Dispersive Liquid-liquid Micro-extraction and X-ray Fluorescence Detection[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2013, 32 (7): 98 – 102.
- [20] Kocot K, Zawisza B, Sitko R. Dispersive Liquid-liquid Microextraction Using Diethyldithiocarbamate as a Chelating Agent and the Dried-spot Technique for the Determination of Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se and Pb by Energy-dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012, 73: 79 – 83.
- [21] Pytlakowska K, Rafal S. Directly Suspended Droplet Microextraction Combined with Energy-dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry to Determine Nano Levels of Phosphate in Surface Water [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, 27 (3): 460 – 465.
- [22] Edebalı S, Pehlivan E. Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1 × 8 Ion-exchange Resins for the Removal of Cr (VI) from Aqueous Solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 161: 161 – 166.
- [23] Kołodyńska D. The Effects of the Treatment Conditions on Metal Ions Removal in the Presence of Complexing Agents of a New Generation [J]. Desalination, 2010, 263: 159 – 169.
- [24] Duran C, Senturk H B, Elci L, et al. Simultaneous Preconcentration of Co (II), Ni (II), Cu (II), and Cd (II) from Environmental Samples on Amberlite XAD-2000 Column and Determination by FAAS [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162 (1): 292 – 299.
- [25] Sharma R K, Pant P. Preconcentration and Determination of Trace Metal Ions from Aqueous Samples by Newly Developed Gallic Acid Modified Amberlite XAD-16 Chelating Resin [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163 (1): 295 – 301.
- [26] Oral E V, Dolak I, Temel H, et al. Pre-concentration and Determination of Copper and Cadmium Ions with 1, 6-bis (2-Carboxy Aldehyde Phenoxy) Butane Functionalized Amberlite XAD-16 by Flame Atomic Absorption Spectrometry [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186 (1): 724 – 730.
- [27] Metwally S S, Hassan M A, Aglan R F. Extraction of Copper from Ammoniacal Solution Using Impregnated Amberlite XAD-7 Resin Loaded with LIX-54 [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 34: 1 – 8.
- [28] Heiden E S, Gore D B, Stark S C. Transportable

EDXRF Analysis of Environmental Water Samples Using Amberlite IRC748 Ion-exchange Preconcentration[J]. X-Ray Spectrometry,2010,39(3):176-183.

[29] Jiang Z T, Yu J C, Liu H Y. Simultaneous Determination of Cobalt, Copper and Zinc by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry after Preconcentration on PAR-loaded Ion-exchange Resin [J]. Analytical Sciences,2005,21(7):851-854.

[30] Kuz'min V I, Kuz'min D V. Sorption of Nickel and Copper from Leach Pulps of Low-grade Sulfide Ores Using Purolite S930 Chelating Resin [J]. Hydrometallurgy,2014,141:76-81.

[31] Jachuła J, Kołodźńska D, Hubicki Z. Sorption of Zn (II) and Pb (II) Ions in the Presence of the Biodegradable Complexing Agent of a New Generation [J]. Chemical Engineering Research and Design,2012,90(10):1671-1679.

[32] 荆晓生,刘福强,凌盼盼,等. 螯合树脂 S930 对 Cu (II)、Pb(II)、Cd(II) 的吸附性能与作用机理研究 [J]. 离子交换与吸附,2010,26(6):481-489.

Jing X S, Liu F Q, Ling P P, et al. Adsorption Behaviors and Mechanisms of S930 Chelating Resin toward Cu(II), Pb(II) and Cd(II) from Aqueous Media[J]. Ion Exchange and Adsorption,2010,26(6):481-489.

[33] 蒯丽君,樊兴涛,詹秀春,等. 酸消解 - 车载偏振能量色散 X 射线荧光法现场测定祁曼塔格多金属矿中高品位铜铅锌[J]. 岩矿测试,2013,32(4):538-546.

Kuai L J, Fan X T, Zhan X C, et al. On-site Analysis of Cu, Pb and Zn in Polymetallic Ores from Qimantage Area by Vehicle-loaded Polarized Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer with Acid Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis,2013,32(4):538-546.

[34] 唐红梅,邱海鸥,田雨荷,等. β - 环糊精聚合物包结 PAN 树脂富集 - XRF 测定痕量 Cu、Co、Cr 与 Pb[J]. 分析试验室,2012,31(10):89-91.

Tang H M, Qiu H O, Tian Y H, et al. Determination of Trace Cu, Co, Cr and Pb by X-ray Fluorescence Analysis with Adsorption of β -cyclodextrin Polymer including PAN Resin[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory,2012,31(10):89-91.

[35] 刘明,林霖. X 射线荧光能谱法测试水样中重金属元素[J]. 实验科学与技术,2013,11(6):7-8.

Liu M, Lin L. Determination of Heavy Metals in Water by XRF[J]. Experiment Science and Technology,2013,11(6):7-8.

[36] 高愈霄,薛荔栋,滕恩江,等. 便携式全反射 X 荧光同时测定清洁水体中多种元素[J]. 光谱实验室,2013,32(6):3174-3179.

Gao Y X, Xue L D, Teng E J, et al. Simultaneous Determination of Cu, Zn, Cr, Fe, Mn, Co, Ni in Clean Water by Portable Total Reflection X-ray Fluorescence [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory,2013,32(6):3174-3179.

Portable EDXRF Analysis of Eight Heavy Metals in Environmental Water Using Pre-concentration with Purolite S930 and Thin-layer Sample Technique

ZHAI Lei¹, ZHAN Xiu-chun^{1*}, FAN Xing-tao¹, WEN Hong-li¹, JIAO Ju¹, LIU Lei-lei^{1,2}

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Faculty of Material Science and Chemistry, China University of Geosciences (Wuhan),
Wuhan 430074, China)

Abstract: Analysis of environmental water samples is primarily conducted in the laboratory, which costs considerable time and money. Pre-concentration methods coupled with portable X-ray Fluorescence (XRF) have been developed for the determination of almost twenty kinds of heavy metals, but with a relatively high detection limit, complex operation, and less element types can be measured using one pre-concentration strategy. All of these problems restrict the development of the technique. To solve these issues an on-site-oriented rapid and convenient analysis method of heavy metal ions in aqueous solutions has been developed utilizing a bench-top type portable Energy-Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF). Based on pre-concentration with purolite S930 chelating resin and thin-layer sample preparation technique, the method could determine trace V^{5+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in environmental water samples. After the heavy metal ions have been absorbed by 20 mg of S-930 resin powder for about 30 min in the pH=4 solution, the resin powders are filtrated onto a 0.45 m filter to form a thin-layer sample which can be directly measured by EDXRF using a homemade double polypropylene film sample cup. With an amount of 100 mL of solution, the linear ranges were 10 – 1000 g/L and the correlation coefficients of the calibration curves were good ($R^2 > 0.997$) for all the eight elements. The lower limit of detection was between 1.0 and 6.2 g/L. Precision tests carried out on multi-element mixed solutions showed that the relative standard deviations (RSD, $n=12$) were better than 5% except for those of Zn and Pb at the concentration level of 20 g/L. Most of the recoveries were 80% – 120% with spikes of 20 g/L for each element. The analysis results of DW standard substances and simulation samples were consistent with reference values and the theoretical value respectively. This method skillfully uses a double polypropylene membrane preparation method to make a thin-layer film sample which solves the pollution problem and simplifies the pre-concentration steps. The resin film samples can be directly measured by XRF. A lower detection limit and better stability make the method suitable for a spot investigation, water quality monitoring, and assessment of Fe, Co, Ni, Cu, V, Zn, Mn and Pb in heavy metal polluted environmental water.

Key words: environmental water; heavy metal; chelating resin; chemical pre-concentration; thin-layer sample; portable Energy-Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF); in-site analysis