

# 利用 Chelex-100 树脂预浓缩管柱 测定海水中的钒

陈镇东 张宏杰

(中山大学海洋地质研究所, 高雄)

白书楨

(台湾大学海洋研究所, 台北)

**【摘要】**由树脂含量、pH、管柱口径与流速等浓缩条件的改变,可得到一个以 Chelex-100 树脂浓缩钒之预测方程式。依此方程式预测结果,与实际回收结果比较发现,若能使用醋酸钠缓冲溶液调配成 pH 为 4.0 左右的海水,利用由太空管所制作而成,含有 2g Chelex-100 树脂之 7.938mm 口径之预浓缩管柱,在海水流经树脂速度不超过 5cm<sup>3</sup>/min 的流速下,经由海水添加实验,可得到钒回收率的结果为(99±3)%。不过钒与树脂的亲合力不如其他重金属离子,在流速大于 6cm<sup>3</sup>/min 以上时,因钒与树脂反应不完全,使实测值回收率较预测值低。

从实际水样测定结果发现,溶解性钒在南海北部表层海水的浓度浓度为 1.56 μg/dm<sup>3</sup>,随深度增加则浓度渐增。海水深度大于 500m 时,则钒的浓度不再有明显的变化,浓度介于 1.69~1.70 μg/dm<sup>3</sup> 之间,经盐度校正后显示,表层钒有轻度消耗的现象。

**关键词** 溶解性钒,海水测定,南海

海洋中存在有许多的微量元素阴离子,钒是其中的一种。阴离子元素在海水中因浓度的变化相当小,被认为是恒定的元素<sup>[1]</sup>。近来因测定仪器性能与技术的提高,对海水中钒的浓度有较精准的测定,经由多位学者研究指出,表层海水中钒的浓度有轻度消耗的现象<sup>[2-4]</sup>,与大部分重金属阳离子在海水中的分布类似。不过钒在海水中浓度很低,不易测定,需经预浓缩以提高浓度。虽然海水中钒的预浓缩方法很多,但对海上现场预浓缩还是以 Chelex-100 树脂之浓缩法较方便。自 Chan and Riley<sup>[5]</sup>提出使用 Chelex-100 树脂来浓缩海水中的钒以来,陆续有一些学者也跟着使用<sup>[6,7]</sup>。不过到目前为止,还没有一篇报告详尽地描述 Chelex-100 树脂对钒的螯合行为。



螯合树脂的性质与离子交换树脂不同,因使用离子交换树脂浓缩重金属,不同重金属对树脂的交换能力不同,在淋洗(elute)的过程中就可使重金属分离。依液相层析法中分离效率的理论,若重金属之间分离效果越低,则其理论板数(number of theoretical plates)越高。而螯合树脂对过渡元素有相当高的螯合效率,被螯合的重金属不易以析洗液分离,因此其理论板数很低,也就是其螯合效果高,所以只需少量树脂,就可达到完全回收的目的。若由串联树脂管柱实验<sup>[8]</sup>,在固定流速下,使用 Chelex-100 树脂对钒的浓缩效率与树脂克数所得曲线图上,可发现树脂的含量与螯合效果有很大之关系,此关系可简单以下式表示:

$$dc/dW = -Kc \quad R(\%) = (c^0 - c)/c^0 = 1 - \exp(-KW)$$

其中,  $c^0$  为开始反应前溶液中钒的浓度,  $c$  为被螯合后的钒浓度,  $R(\%)$  为螯合效率,也等于回收率,  $W$  为树脂克数。而常数  $K$  可能因不同 pH、树脂大小、管柱口径与流速而变。本工作使用颗粒大小为 100~200 目(mesh)的 Chelex-100 树脂,在改变不同 pH、树脂克数、管柱口径与流速的条件下,求出  $K$  值与预浓缩方程式,进而找出浓缩海水中钒的最佳条件。

## 一、预浓缩理论与条件设定

使用 Chelex-100 树脂浓缩重金属,虽然在 pH 为 6.5 的溶液中对重金属元素有相当高的螯合效率<sup>[8]</sup>,但对阴离子过渡元素,因物种不同,所需 pH 就应与其他阳离子重金属分开讨论。在经三氯化铁纯化后的海水中,取出 250cm<sup>3</sup> 海水加入 1 $\mu$ g 的钒,并加入顺丁烯二酸缓冲溶液<sup>[9]</sup>配成所需各 pH 溶液,经由管柱口径为 6.350mm 之太空管(tygon),在不同克数 Chelex-100 树脂,于流速同为 2cm<sup>3</sup>/min 情形下浓缩所得结果(图 1),可发现在 pH 为 3~5 之海水中,树脂对钒的螯合有相当令人满意之结果。其中又以 pH 为 4 之海水环境中,钒与树脂的结合最快。于较低的 pH 时钒为阳离子,氢离子会与钒离子竞争树脂上的位置,因此降低 pH 会使钒之螯合百分率减少。反之,于高 pH 时,钒为阴离子,与氢氧离子竞争树脂上的位置,因此增加 pH 亦会降低钒之螯合百分率<sup>[10~12]</sup>。

在纯化海水中加入 1 mol/dm<sup>3</sup> 醋酸钠缓冲溶液,可配成所需 pH=4 的海水。在改变流速、树脂克数与管柱口径之情形下,使用 Chelex-100 树脂(100~200 目, H<sup>+</sup>型),可得到各条件下之回收率(表 1)。代入  $R(\%) = 1 - e^{-KW}$  式中可得到  $K$  值。 $K$  值随流速( $F$ )增加而减少,因此假设  $F$  正比于  $1/K$ ,由  $F$  与  $1/K$  作图可得图 2。图 2 中三条直线因树脂管柱与口径不同,而有不同的截距( $b$ ),但三者斜率( $a$ )相同,因此可设方程式为:

$$1/K = a \times F + b = a[F + (b/a)]$$

$$\text{令 } g = b/a$$

$$\text{代入 } R(\%) = 1 - e^{-KW}$$

$$R(\%) = 1 - \exp[-W/(aF + ag)]$$

$$\text{令 } J = 1/a$$

$$R(\%) = 1 - \exp[-JW/(F + g)] \quad (1)$$

式中,  $g$  随树脂管柱口径而变,其值在 9.525mm 口径时为 11.15; 7.938mm 时为 6.93; 6.350mm 时为 3.62。而常数  $J$  则随 pH 与树脂颗粒大小而变,在颗粒大小固定为 100~200 颗粒度时,  $J$  只随 pH 而变,由公式(1)可算出各 pH 条件下的  $J$  值(表 2)。经由式(1)预浓缩公式预测结果,与实测值所得结果显示(图 3),实测值部分会偏离预测值,这可能是因为流速  $\geq 6$

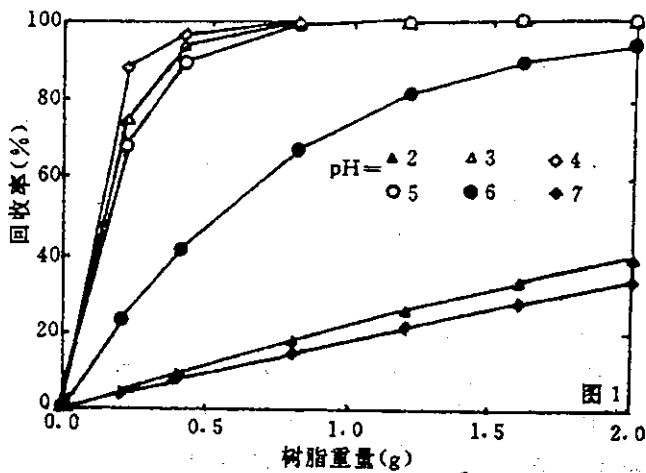


图 1 不同 pH 条件下,树脂重量对钒回收率的影响  
Fig.1 Vanadium recovery percentage vs resin weight at various pH

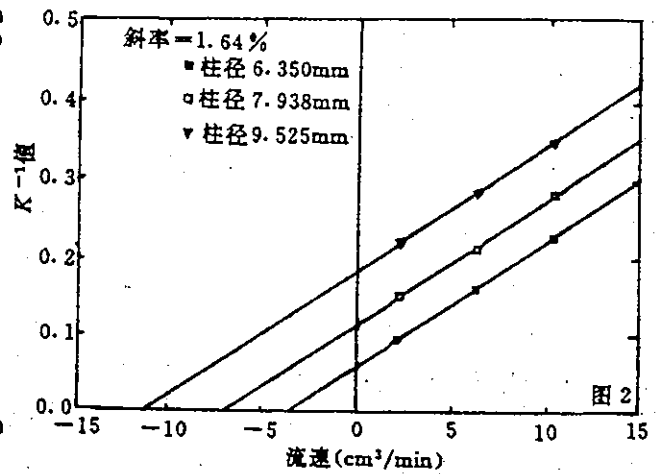


图 2 不同管柱口径下 1/K 值随流速的变化  
Fig.2 1/K vs flow rate at various column sizes

cm<sup>3</sup>/min情形下,钒与树脂螯合反应时间不够,以至于螯合反应向下层树脂方向移动,造成回收结果偏低,使得实测值结果低于预测值。因此钒可能与树脂螯合反应较慢,不如其他阳离子重金属,需预浓缩时间较长。若在不考虑  $\geq 6\text{cm}^3/\text{min}$  流速情形下,预测值与实测值会有很好之线性关系。虽然越慢结果越好,但由实验得知,只要流速控制在 2~4cm<sup>3</sup>/min,就可完全螯合海水中的钒,并不一定需要更慢的流速。当不考虑高流速之情形下,由预测公式所得结果与实测值会有很好的线性关系。经由上式实验可很容易地找出,使用 Chelex-100 树脂

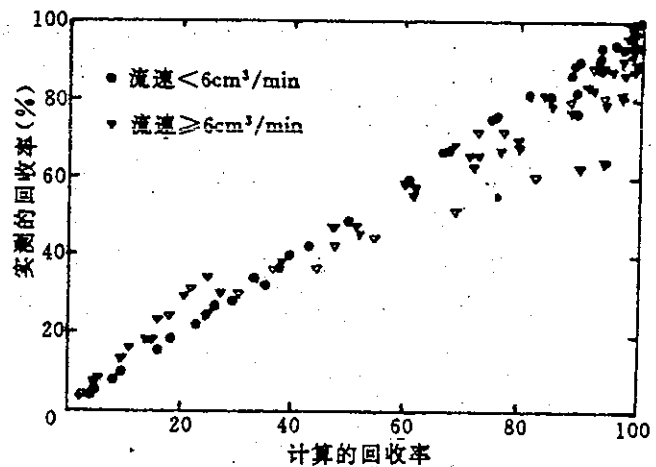


图 3 预测回收率与实测值的关系  
Fig.3 Measured recovery percentage vs calculated efficiency

(100~200 目, H<sup>+</sup>型)2g,置于 7.938mm 口径树脂管柱中,所得预浓缩管柱能有效浓缩海水中的钒<sup>[12]</sup>。

表 1 管柱内径、流速与树脂重量对钒回收率的影响  
Tab.1 Vanadium recovery percentage at pH 4 and various column sizes, flow rates and resin weights

管柱内径 (mm)	流速 (cm <sup>3</sup> /min)	树脂重量(g)					
		0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
回收率(%)							
9.525	10	25	36	51	59	62	63
9.525	6	30	47	66	79	80	81
9.525	2	38	60	80	88	93	97

7.938	10	28	45	71	76	78	80
7.938	6	38	57	78	88	92	93
7.938	2	49	75	91	96	100	100
6.350	10	42	58	81	89	90	91
6.350	6	50	72	90	96	99	100
6.350	2	66	86	97	100	100	100

表 2 利用 Chelex-100 树脂浓缩海水中钒时,各 pH 条件下之 J 值

Tab. 2 J values at various pH

pH	2	3	4	5	6	7
J 值	1.4	38.9	61.0	31.7	7.8	1.2

## 二、实验方法

### 1. 药品

Chelex-100 螯合树脂(Bio-Rad, 100~200 目,  $\text{Na}^+$ 型)。2mol/dm<sup>3</sup> 硝酸:在 1 000cm<sup>3</sup> 量筒中加入 138cm<sup>3</sup> 沸点下蒸馏所得之硝酸,并定量至 1 000cm<sup>3</sup>。

1 mol/dm<sup>3</sup> 醋酸钠缓冲溶液:取去离子蒸馏水 800cm<sup>3</sup> 加入 57.2cm<sup>3</sup> 的醋酸(Merck, GR, 100%),并定量至 1 000cm<sup>3</sup>,此为 1 mol/dm<sup>3</sup> 之醋酸溶液。另外,在 800cm<sup>3</sup> 去离子蒸馏水中加入 82g 醋酸钠粉末(Merck, GR),待溶解后定量至 1 dm<sup>3</sup> 而成 1 mol/dm<sup>3</sup> 醋酸钠溶液。取 817cm<sup>3</sup> 1 mol/dm<sup>3</sup> 醋酸溶液加入 183cm<sup>3</sup> 1 mol/dm<sup>3</sup> 醋酸钠溶液,可成 pH=4.0 的 1 mol/dm<sup>3</sup> 醋酸钠缓冲溶液。

醋酸钠缓冲清洗溶液:取上述 1 mol/dm<sup>3</sup> 醋酸钠缓冲溶液 200cm<sup>3</sup>,以去离子蒸馏水定量至 1 dm<sup>3</sup>,所得为 pH=4.0 的醋酸钠清洗溶液。

### 2. 实验步骤

取口径 7.938mm,长 10cm 的太空管,内填装 2g Chelex-100 树脂(100~200 目,  $\text{Na}^+$ 型),以每次 5cm<sup>3</sup> 2mol/dm<sup>3</sup> 硝酸清洗 4 次,再以 5cm<sup>3</sup> 去离子蒸馏水清洗管柱 6 次,所得为已制作好的预浓缩树脂管柱。在预先加入有 1 mol/dm<sup>3</sup> 醋酸钠缓冲溶液 30cm<sup>3</sup> 的宝特瓶(PET)中,加入所取得的海水 1 250cm<sup>3</sup>,使海水 pH 值降至 4.03 附近,将宝特瓶与两根树脂管柱串连,控制海水流经树脂的速度在 2~4cm<sup>3</sup>/min 左右。取出上方已过海水树脂管柱,以 10cm<sup>3</sup> 清洗用缓冲溶液清洗,以除去残留在树脂中的海水。不过此清洗溶液并不能清洗出与树脂键结的盐类,因此清洗后的管柱需以 2 mol/dm<sup>3</sup> 硝酸每次 2cm<sup>3</sup> 淋洗,共淋洗 5 次,并定量至 10cm<sup>3</sup>,所得为浓缩 125 倍的水样。而接于下方的树脂管柱依同一步骤淋洗,所得水样作为标准添加用。所有水样以 Hitachi Z-8100 石墨炉原子吸收光谱仪测定(Atomic absorption spectrometry),因钒-碳化合物易在石墨管中生成,使用热解石墨管(Pyro-coated tube)有较佳的效果,钒原子化设定条件于表 3<sup>[12]</sup>。

表 3 钒的原子化升温程序设定

Tab. 3 Atomization temperature set up

阶段	t(°C)		时间(s)	载气流速 (cm <sup>3</sup> /min)
	开始	结束		
干燥	80	120	20	200
干燥	120	120	10	200
灰化	1 800	1 800	30	200
原子化	2 800	2 800	10	30
清洗	3 000	3 000	4	200

### 三、结果与讨论

#### 1. 回收率与海水的测定

从台湾东北角海域所取回海水,添加钒标准溶液,使钒之浓度增加  $0.5\mu\text{g}/\text{dm}^3$ 。对实际水样所作回收率实验结果显示,台湾东北角海域表层海水钒的质量浓度是  $1.57\pm 0.02\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,精确度约为 1.3%,对海水中钒的回收率可达  $(99\pm 3)\%$ (表 4)。从使用本文所建议的 Chelex-100 预浓缩树脂管柱,对实际海水所得回收结果,与实验室中所得相同。这是因钒在环境中几乎不参与各种反应,因此只要是海水基质,利用 Chelex-100 树脂浓缩钒,从实验室中所得结果与实际海水水样之回收效果应相同。标准溶液及海水中之钒均以  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  形式存在<sup>[11]</sup>,因此添加标准溶液亦不影响树脂之浓缩效应。

#### 2. 南海海水中钒的测定

目前所有关于海水中钒的采样与分析,都较偏重在大西洋,而在太平洋方面,也只较偏重于东北太平洋。虽然 Okabe and Morinaga<sup>[13]</sup>曾在西北太平洋区多处作过调查,但因当时使用催化法测定海水中低浓度的钒,可能误差较大,对此一地区的调查,值得进一步研究。

采样时间是在 1990 年 7 月 18 日,选用海研一号海洋研究船在 246 航次的 1090 站 ( $21^\circ 02' \text{N}$ ,  $119^\circ 03' \text{E}$ ) 与 1494 站 ( $21^\circ 41' \text{N}$ ,  $119^\circ 37' \text{E}$ ),利用 GO-FLO 采水瓶采集不同深度的海水,1090 站的采样是由表层 25m 至 2 500m 的深度,而 1494 站是由 50m 采集至 1 000m。所采得海水以预浓缩管柱浓缩,并以石墨炉原子吸光仪测定得到钒的浓度列于表 5。在 1090 站测得表层海水中钒的质量浓度为  $1.56\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,钒浓度随深度而渐增。在 500m 以下,则钒质量浓度不再有明显的变化,介于  $1.69\sim 1.70\mu\text{g}/\text{dm}^3$  之间(图 4)。当钒浓度经盐度修正至 35 后,得到表层钒的质量浓度为  $1.62\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,底层钒浓度是  $1.71\mu\text{g}/\text{dm}^3$ 。表层钒有轻度消耗的现象,较深层海水减少 5%,略高于精确度 ( $\pm 1.3\%$ )。在 1494 站所测得钒的垂直浓度分布与 1090 站所得结果相似(图 5)。而在北太平洋大洋中,估计约有 10%~40% 的钒因生物作用而去除<sup>[2,3]</sup>,Jeandel et al.<sup>[14]</sup>则表示表层钒的质量分数的降低值约为  $0.25\times 10^{-9}$ ,可能与磷酸盐、矽酸盐或硝酸盐等减少有关。一般来说,太平洋表层钒含量减少的现象较大西洋明显,且太平洋底层钒含量大于大西洋<sup>[14,15]</sup>。高纬度钒的含量较低纬度的高<sup>[13]</sup>,因此所得结果,若不是各实验室之误差,则钒含量的变化应可反应海水的流动与混合。

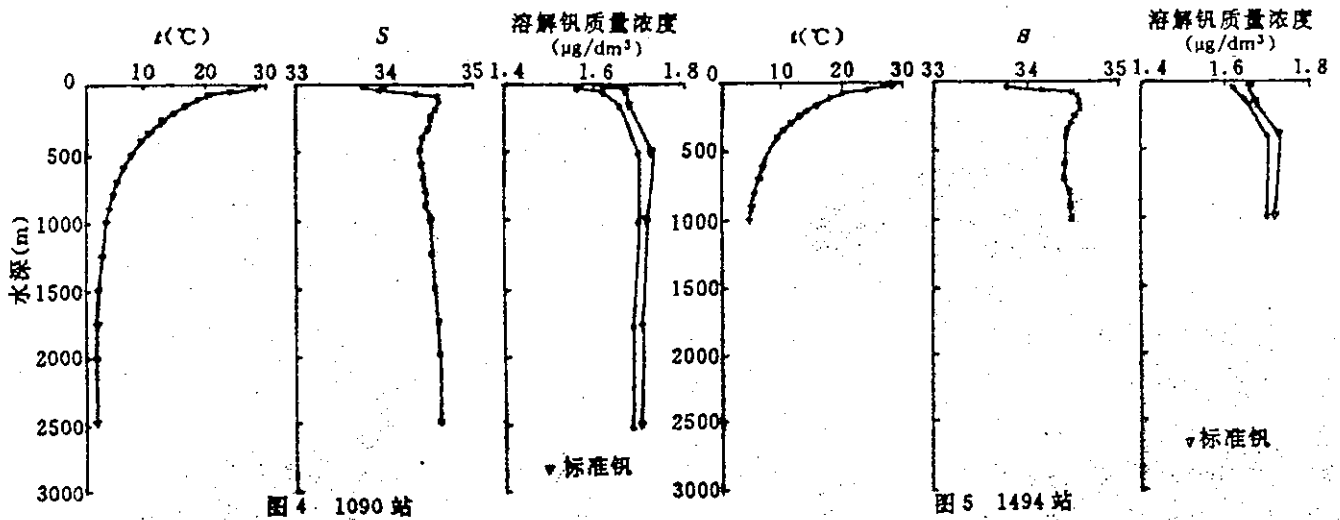


图 4 1090 站温度、盐度与钒含量随深度的变化

Fig. 4 Vertical distributions of temperature, salinity and vanadium at station 1090

图 5 1494 站温度、盐度与钒含量随深度的变化

Fig. 5 Vertical distributions of temperature, salinity and vanadium at station 1494

表 4 台湾东北海域表层海水钒的回收添加实验

Tab. 4 Recovery tests for vanadium in seawater collected off northeastern Taiwan

序号	钒的质量浓度 ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )			回收率 (%)
	海水原含量	外加量	测得值	
1	1.59	0.5	2.06	98
2	1.57	0.5	2.07	100
3	1.57	0.5	2.05	96
4	1.54	0.5	2.07	100
5	1.55	0.5	2.08	102
6	1.58	0.5	2.04	95
7	1.57	0.5	2.07	101
平均值	$1.57 \pm 0.02$	0.5	$2.06 \pm 0.01$	$99 \pm 3$

表 5 南海海水中溶解性钒的浓度

Tab. 5 Dissolved vanadium in the South China Sea

站号	位置	水深(m)	t(°C)	S	钒的质量浓度 ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )
1090	21°02'N 119°03'E	25	28.212	33.763	1.56
		50	23.962	33.926	1.62
		150	16.533	34.605	1.66
		500	8.050	34.390	1.70
		1 000	3.970	34.510	1.70

		1 750	2. 310	34. 618	1. 69
		2 500	2. 201	34. 621	1. 69
1494	21°41'N	50	24. 282	34. 160	1. 62
	119°37'E	150	16. 285	34. 582	1. 65
		400	9. 874	34. 472	1. 70
		1 000	4. 791	34. 498	1. 70

#### 四、结 论

从理论推导与实验证明,使用自制 Chelex-100 树脂预浓缩管柱浓缩海水中的钒,不但方便且效果显著,可适用于海上现场浓缩。从南海北部所得的剖面分布显示,虽然钒含量变化不大,但从垂直分布图上仍可看出由表层至 500m 之间,钒含量有较大的变化,呈现出表面减少的情形。

#### 致谢

感谢台湾“国科会”(NSC 81-0209-M110-03)及“环保署”(EPA-79-022-33-139)之经费资助。

#### 参 考 文 献

- [1] Turner, D. R. et al., The Equilibrium Speciation of Dissolved Components in Freshwater and Seawater at 25° C and 1 atm Pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**(1981), 855~881.
- [2] Zhou, J.-Y. et al., The Distribution of Vanadium, Chromium and Manganese in the Northeast Pacific, *EOS*, **63**(1982), 989~990.
- [3] Collier, R. W., Particulate and Dissolved Vanadium in the North Pacific Ocean, *Nature*, **309**(1984), 441~444.
- [4] Sherrell, R. M. and E. A. Boyle, Zinc, Chromium, Vanadium and Iron in the Mediterranean Sea, *Deep-Sea Res.*, **35**(1988), 1 319~1 334.
- [5] Chan, K. M., and J. P. Riley, The Determination of Vanadium in Sea and Natural Waters, Biological Materials and Silicate Sediments and Rocks, *Anal. Chim. Acta*, **34**(1966), 337~345.
- [6] Morris, A. W., Dissolved Molybdenum and Vanadium in the Northeast Atlantic Ocean, *Deep-Sea Res.*, **22**(1975), 49~54.
- [7] Sturgeon, R. E. et al., Pre-concentration of Trace Metals from Sea-water for Determination by Graphite-furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, **27**(1980), 85~94.
- [8] Pai, S. C., Pre-concentration Efficiency of Chelex-100 Resin for Heavy Metals in Seawater, Part 2. Distribution of Heavy Metals on a Chelex-100 Column and Optimization of the Column Efficiency by a Plate Simulation Method, *Anal. Chim. Acta*, **211**(1988), 271~288.
- [9] Pai, S. C. et al., Maleic Acid/Ammonium Hydroxide Buffer System for Pre-concentration of Trace Metals from Seawater, *Anal. Chem.*, **62**(1990), 774~777.
- [10] Zhang, Z. et al., Interaction of Trace Metals and Suspended Matter in Seawater-Ion Exchange pH



- Range, In: Z. Zhang and L. Lui (ed.), *Theory of Interfacial Stepwise Ion/Coordination Particle Exchange and Its Applications*, China Ocean Press, 88(1985), 101~117.
- [11] Chen, C. T. A. and S. C. Pai, Chelating Heavy Metals with Chelex-100 in Fresh and Seawaters, *Proceedings, International Symposium on Marine Pollution*, Tainan, Taiwan, 9~10 Nov. 1991, 252~261.
- [12] Chang, H. C., Determination of Vanadium in Natural Water Using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Pre-concentration by Chelex-100 Resin, M. S. Thesis, Institute of Marine Geology, Sun Yat-Sen University, 1991, 100.
- [13] Okabe, S. and T. Morinaga, Distribution of Vanadium in the Kuroshio and adjacent Regions, *Proceedings of Second CSK Symposium*, Tokyo, 1970, 97~106.
- [14] Jeandel, C. et al., Vanadium Behaviour in the Global Ocean and in the Mediterranean Sea, *Mar. Chem.*, 21 (1987), 51~74.
- [15] Middelburg, J. J. et al., Arsenic, Antimony and Vanadium in the North Atlantic Ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52(1988), 2 871~2 878.

## Determination of vanadium in seawater using Chelex-100 resin pre-concentration column

Chen Zhendong (Chen-Tung Chen)

Zhang Hongjie (Hung-Chieh Chang)

(Institute of Marine Geology, National Sun Yat-Sen University, Kaohsiung, Taiwan)

Bai Shuzhen (Su-Cheng Pai)

(Institute of Oceanography, National Taiwan University, Taipei, Taiwan)

### Abstract

Various pre-concentration conditions were tested in order to obtain the best result for chelating vanadium by Chelex-100 resin in natural waters. The matrix effect of the graphite furnace atomic absorption spectrometry was also studied. The weight of the resin, the column size, pH and flow rate of seawater all affect the chelating efficiency of the resin.

The results indicate that the recovery of vanadium in seawater reaches  $99 \pm 3\%$  with pH values between 4~4.5, flow rate less than  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$  for a 7.938mm column containing 2 g resin.

The vanadium concentration is  $1.56 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  in surface waters of the South China Sea, slightly higher at greater depths. It reaches  $1.69 \sim 1.70 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  at 500 m and remains constant below. Normalized vanadium concentration seems to be slightly depleted in the surface water.

KEYWORDS Dissolved vanadium, determination of seawater, South China Sea

