



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108680726 B

(45)授权公告日 2020.06.26

(21)申请号 201810430812.8

(22)申请日 2018.05.08

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108680726 A

(43)申请公布日 2018.10.19

(73)专利权人 中国科学院地球化学研究所  
地址 550002 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

专利权人 农业部环境保护科研监测所

(72)发明人 姚珩 赵玉杰 易凤姣 梁学峰  
冯新斌 周其文

(74)专利代理机构 天津盛理知识产权代理有限公司 12209

代理人 赵瑶瑶

(51)Int.Cl.

G01N 33/24(2006.01)

(56)对比文件

CN 106568689 A,2017.04.19,

CN 104198405 A,2014.12.10,

CN 104043409 A,2014.09.17,

CN 103743655 A,2014.04.23,

CN 102507388 A,2012.06.20,

CN 106290785 A,2017.01.04,

刘金铃等.DGT富集-乙基化GC-CVAFS测定天然水体中的甲基汞.《地球与环境》.2011,

夏志勇等.聚乙二醇和叶酸对层状双金属.《高等学校化学学报》.2013,第34卷(第3期),

H.Docekalova et al.Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT).《Talanta》.2005,

审查员 高自强

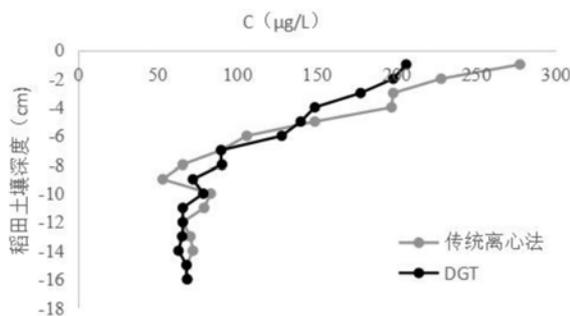
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

## (54)发明名称

测定稻田土壤溶液生物有效性Hg(II)的DGT富集膜及其制备方法

## (57)摘要

本发明涉及一种测定稻田土壤溶液生物有效性Hg(II)的DGT富集膜及其制备方法,材料包括:吸附Hg(II)的结合材料为改性的纳米巯基金属双层氢氧化物,支撑材料为改性琼脂凝胶、分散剂为乙醇,将上述材料按照比例要求置于80℃超纯水中充分混匀后注入温度为60℃的玻璃板槽直至封口,平放冷却至温度25℃取出,制成富集Hg(II)的DGT膜。本发明的富集膜材料能高效、快速的富集Hg(II),且在加入5ml浓盐酸或1M硝酸后30min内能完全溶解,克服了以往吸附Hg(II)的DGT富集膜消解不完全,实验室制备复杂,对Hg(II)吸附性能弱、购买困难等缺点。



1. 一种测定稻田土壤溶液生物有效性Hg (II) 的DGT富集膜, 其特征在于: 含有有效态Hg (II) 结合材料改性的纳米巯基金属双层氢氧化物, 还包括改性琼脂凝胶、分散剂, 将有效态Hg (II) 结合材料改性的纳米巯基金属双层氢氧化物、改性琼脂凝胶、分散剂置于80℃超纯水中充分混匀后成膜, 制成富集Hg (II) 的DGT富集膜;

所述改性的纳米巯基金属双层氢氧化物按以下方法制备: 将金属双层氢氧化物、分散剂和3-巯基丙基三甲氧基硅烷加入到200mL甲苯溶液中, 在通氮气条件下剧烈搅拌反应3-10h, 取出后用超纯水洗涤3-4次, 在普通冰箱里冷冻结冰20-30h, 转到冷冻干燥器冷冻干燥后, 过筛即可;

金属双层氢氧化物: 分散剂: 3-巯基丙基三甲氧基硅烷重量比 = 0.3-1: 10-20: 3-10;

改性的纳米巯基金属双层氢氧化物: 改性琼脂凝胶: 分散剂的总量比为: 1: 1-3: 0.1-1;

制备方法为: 将纳米巯基金属双层氢氧化物、改性琼脂凝胶、分散剂置于80℃超纯水中, 将上述材料充分混匀, 注入温度为60℃的玻璃板槽直至封口, 平放冷却至温度25℃取出, 制成富集Hg (II) 的DGT膜。

2. 根据权利要求1所述的测定稻田土壤溶液生物有效性Hg (II) 的DGT富集膜, 其特征在于: 所述金属双层氢氧化物为镁-铝、镁-铁、锌-铝、锌-铁, 钙-铝, 钙-铁, 镍-铝、镍-铁中的一种或几种组合, 二价金属阳离子与三价金属阳离子的摩尔比值为2: 1, 电荷平衡所用阴离子为硝酸根或氯离子。

3. 根据权利要求1所述的测定稻田土壤溶液生物有效性Hg (II) 的DGT富集膜, 其特征在于: 所述的改性琼脂凝胶的制备方法为: 将优级纯琼脂糖溶解于超纯水中, 质量分数5-20%, 加热到80℃使其完全融化, 再缓慢冷却到60℃, 在搅拌条件下逐滴加入体积分数10-30%二氯乙醇, 搅拌3小时, 冷却后用丙酮萃取, 再用超纯水洗脱。

4. 根据权利要求1所述的测定稻田土壤溶液生物有效性Hg (II) 的DGT富集膜, 其特征在于: 所述的DGT富集膜用超纯盐酸或硝酸溶液洗脱, 富集膜被酸完全溶解, 洗脱率达95±0.6%。

## 测定稻田土壤溶液生物有效性Hg(II)的DGT富集膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种稻田土壤溶液中二价汞生物有效态的测定方法,特别涉及一种有效态二价汞的结合材料纳米SH-MMHs做成的富集膜的梯度扩散薄膜技术测定到稻田土壤溶液中有效二价汞的方法。

### 背景技术

[0002] 稻田土壤重金属污染具有隐蔽性、长期性、不可降解和不可逆转性的特点,过量的重金属一旦进入稻田土壤,不仅影响作物的生长、产量和品质,还会被作物吸收通过食物链和生物放大效应危害人体健康。稻米是超过六成中国人的主食,而现在稻米的重金属污染日渐浮出水面。环保部门估算,全国每年因重金属污染的粮食高达1200万吨,造成的直接经济损失超过200亿元。如在我国水稻产量占水稻总产量约81%的12个地区的产稻区采集样品进行检测,发现广东、江西、湖北、湖南、贵州和江苏共有11%的稻米样品总汞含量超过国家限量规定的 $20\mu\text{g}/\text{kg}$ 。因此,稻田重金属污染成为危及粮食安全的潜在杀手,加快受污染稻田的修复工作刻不容缓。

[0003] 众多研究结果表明,仅以重金属总量不能表明该元素在稻田土壤中的赋存状态、迁移能力以及植物吸收的有效性,更不能准确评估稻田土壤重金属的潜在环境风险和人体健康风险。从土壤化学的观点看,它不仅包括水溶态、酸溶态、螯合态和吸附态,而且应包括能在短期内释放为植物可吸收利用的某些形态,如某些易分解的有机态,某些易风化的矿物态等。这些形态受土壤的物理、化学、生物的性质影响而处于动态平衡,正是这种动态的平衡决定了稻田土壤中重金属元素的生物有效性。因此稻田土壤中汞的迁移性很大程度上取决于其赋存形态,并决定了其毒性程度和生物对其的吸收利用,即生物有效性。

[0004] DGT(diffusive gradients in thin films,梯度扩散薄膜技术)是近十几年快速发展起来的一种用于水体、沉积物和土壤中有效态(非稳态)重金属原位富集的方法。它主要以菲克(Fick)扩散第一定律为其理论基础,通过对在特定时间内穿过特定厚度的扩散膜的多种金属离子进行定量化测量计算而同时获得准确的各种离子浓度。与其他传统的形态分析技术相比,该技术可以有效地测定自然界中重金属生物有效态,能更好的反映生物体所吸收的重金属含量。而DGT在测定稻田土壤溶液生物有效态二价汞的应用方面还处于起步阶段,目前还没有商业化产品,仅有少数国内外研究者开展了初步的探索研究。我们将DGT技术应用于测定稻田土壤溶液生物有效态二价汞的含量是一个新的突破,并且使用纳米SH-MMHs做富集膜,能够百分百消解完全,克服了传统DGT吸附膜溶解不完全,实验室制备复杂,对Hg(II)吸附性能弱等缺点,有利于DGT在国内大面积的推广和使用。

### 发明内容

[0005] 本发明目的在于提供一种以纳米SH-MMHs为富集膜的梯度扩散薄膜技术测定稻田土壤中二价汞的方法,能够解决现有DGT技术消解不完全,实验室制备复杂,对Hg(II)吸附

性能弱、没有商业化购买困难等缺点。

[0006] 本发明上述目的通过以下技术方案实现：一种原位测定稻田土壤溶液中二价汞的方法，材料组成为：二价汞结合材料纳米SH-MMHs、改进的琼脂凝胶、乙醇。将上述材料置于加热超纯水中混匀，加入高硅玻璃平板槽，封口后冷却至25℃取出，制成DGT富集膜。

[0007] 所述的纳米巯基金属双层氢氧化物按以下方法制备：将0.3g金属双层氢氧化物、15mL甲醇和5mL (3-巯基丙基) 三甲氧基硅烷 (CAS号4420-74-0) 加入到200mL甲苯溶液中，在通氮气条件下剧烈搅拌反应6h。然后取出后用超纯水洗涤3-4次，在普通冰箱里冷冻结冰24h，后转到冷冻干燥器冷冻干燥后，过200目筛即可，得到纳米巯基树脂。

[0008] 所述的改性琼脂糖的制备方法为：将5g优级纯琼脂糖溶解于50ml超纯水中，加热到80℃使其完全融化，再缓慢冷却到60℃，在搅拌条件下逐滴加入10ml二氯乙醇，搅拌3小时，冷却后用丙酮萃取，再用超纯水洗脱制得改性琼脂糖。

[0009] 测定稻田土壤溶液生物有效态二价汞的DGT富集膜，其制备方法步骤如下：

[0010] (1) 将纳米巯基金属双层氢氧化物 (SH-MMHs)、改性琼脂凝胶、乙醇置于80℃超纯水中，将上述材料充分混匀。

[0011] (2) 注入温度为60℃的高硼硅玻璃板槽 (加有一定厚度垫片) 直至封口，平放冷却至温度25℃取出，放入超纯水中储存待用。

[0012] 本发明的优点及有益性：

[0013] (1) 本发明采用的SH-MMHs膜制作非常简单，比较传统DGT技术采用聚丙烯酰胺溶液而言操作简便，更易于储存。制作完成后只需用超纯水浸泡储存，无需再进行水合作用 (更换4-5次水)。

[0014] (2) 本发明的SH-MMHs材料能高效、快速的吸附有效态二价汞，且加入5ml超纯盐酸或1M硝酸30分钟内迅速溶解为透明溶液，有利于上各种仪器进行测试，不必考虑树脂颗粒溶解不完全产生基体干扰而影响测定结果。

[0015] (3) 本发明方法采用DGT原位技术测定稻田土壤中有效态二价汞的含量，模拟了水稻吸收生物有效态汞的过程，这对解析稻田系统中汞的形态转化机理研究提供了技术支撑，为评价稻田土壤汞污染风险提供新技术，是实现稻田土壤汞污染治理和粮食安全的关键，利于DGT技术在国内的推广和应用。

## 附图说明

[0016] 图1是SH-MMHs DGT测定适应的pH范围，该DGT适用于pH值在3-9范围内的溶液中，可以有效的富集二价汞。

[0017] 图2是有效态汞的吸附量与吸附时间的相关性。DGT富集二价汞的含量与DGT暴露时间具有极好线性相关关系，表明DGT能够有效富集二价汞，且与时间成线性关系。

[0018] 图3是5种树脂胶吸附二价汞的对比研究。将新研发的材料SH-MMHs与其他可购买到的树脂 (Chelex-100, SH-SBA, Spheron-Thiol, 3-Mercaptopropyl Functionalized Silica Gel (3-MFSG)) 对二价汞的吸附量进行比较，发现新研发材料其吸附二价汞的量比其他材料好，说明新研发的树脂材料 (SH-MMHs) 完全可以富集二价汞。

[0019] 图4是将本发明方法由SH-MMHs DGT测定得到的万山稻田土壤中二价汞浓度的剖面图。

## 具体实施方式

[0020] 下面通过具体的实施方案叙述本发明方法。除非特别说明,本发明中所用的技术手段均为本领域技术人员所公知的方法。

[0021] 本发明公开了一种原位测定稻田土壤溶液中有效态二价汞的方法,该DGT富集膜材料是由有效态汞吸附材料纳米SH-MMHs、改进的琼脂凝胶、分散剂乙醇组成。

[0022] 一、材料制备:

[0023] (1) 纳米材料SH-MMHs:将0.3g金属双层氢氧化物、15mL甲醇和5mL(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷(CAS号4420-74-0)加入到200mL甲苯溶液中,在通氮气条件下剧烈搅拌反应6h。然后取出后用超纯水洗涤3-4次,在普通冰箱里冷冻结冰24h,后转到冷冻干燥器冷冻干燥后,过200目筛即可,得到纳米巯基树脂。

[0024] (2) 改性琼脂糖:将5g优级纯琼脂糖溶解于50ml超纯水中,加热到80℃使其完全融化,再缓慢冷却到60℃,在搅拌条件下逐滴加入10ml二氯乙醇,搅拌3小时,冷却后用丙酮萃取,再用超纯水洗脱制得改性琼脂糖。

[0025] 二、DGT富集膜制备方法为:

[0026] (1) 将0.2g纳米巯基金属双层氢氧化物(SH-MMHs)、0.2g改性琼脂凝胶、50μL乙醇置于80℃10ml超纯水中,将上述材料充分混匀。

[0027] (2) 注入温度为60℃的高硼硅玻璃板槽(加有0.5mm厚垫片)直至封口,平放冷却至温度25℃直致成膜后取出,放入超纯水(Milli-Q,18.2MΩ cm)中储存备用。

[0028] 三、DGT装置的组装及使用:

[0029] (1) 材料组装:将含SH-MMHs的汞富集膜、扩散膜、渗析膜依次叠加组装成DGT装置。本发明中所用的汞富集膜厚度为0.5mm,扩散膜为0.75mm,渗析膜为0.13mm。

[0030] 所述扩散膜制备方法为:厚度是0.8mm的1.5wt%的琼脂糖凝胶,制备方法为:把琼脂糖溶液加热到80℃,充分溶解,不得产生气泡,然后倒到玻璃槽里,槽的厚度是0.8mm,盖上压片,自然冷却。渗析膜为具有渗析作用的半渗透膜,排阻分子量小于等于11000。

[0031] (2) 充氮气:将组装好的装置放入装有超纯水(Milli-Q,18.2MΩ cm)的容器中,向水中充氮气去除DGT装置中所含氧气,模拟稻田土壤厌氧环境。

[0032] (3) DGT装置放置:将充好氮气的DGT装置密封,运至放置点,将装置垂直插入稻田土壤中,放置一个星期。

[0033] (4) DGT装置取回:将装置取出后,用超纯水(Milli-Q,18.2MΩ cm)冲洗干净装置表面粘附土壤,放入少量的超纯水中保存,放入冰箱中4℃冷藏,带回实验室。

[0034] (5) DGT膜切片:取出DGT装置,揭开表面的渗透膜、扩散膜,将汞富集膜按稻田土壤垂直方向,用Teflon刀片切成1cm宽度的薄片,分别放入不同的高硼硅玻璃管中。

[0035] (6) 二价汞提取:在高硼硅玻璃管中加入5mL 12N超纯盐酸,30分钟内完全溶解为透明液体,加入少量超纯水冲洗管壁后,再加入0.5%的氯化溴溶液,最后用超纯水加至刻度线25mL,放置12小时后即可上机测试。

[0036] (7) 二价汞测定:从每个高硼硅玻璃管中取出200微升的溶液,采用冷原子荧光测汞仪(TeKran 2500)测定提取液中汞的浓度,其计算公式为:

$$[0037] \quad C_{DGT} = \frac{M\Delta g}{DA t}$$

[0038] 其中,D为无机汞离子在扩散层中的扩散系数(25℃为 $8.81 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ ),是与温度有关的常数;M为固定结合胶在单位时间内固定的汞离子总量;t为DGT装置浸在水溶液或沉积物中的时间(86400S);A是吸附胶暴露面积( $0.14 \text{cm}^2/\text{片段}$ ); $\Delta g$ 是扩散层厚度( $0.138 \text{cm}$ ); $C_{DGT}$ 是稻田土壤溶液中汞离子的浓度,单位为 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

[0039] (8)野外测试,图4是将本发明方法由SH-MMHs DGT测定得到的万山稻田土壤中二价汞浓度的剖面图,与传统离心法测定的稻田土壤孔隙水二价汞浓度剖面图进行对比,发现两种方法测定的结果在统计学意义上一致(t检验, $p > 0.05$ ),说明SH-MMHs DGT技术可有效用于测定稻田土壤溶液中有效态汞。

[0040] 表1洗脱液对富集胶二价汞的洗脱率

[0041]	富集胶	理论值	实测值	洗脱率
		(加入二价汞标准绝对量, pg)	(洗脱后测得二价汞绝对量, pg)	(%)
	1	1000	960	96
	2	1000	945	95
[0042]	3	1000	958	96
	4	1000	951	95
	5	1000	943	94
	6	1000	935	94

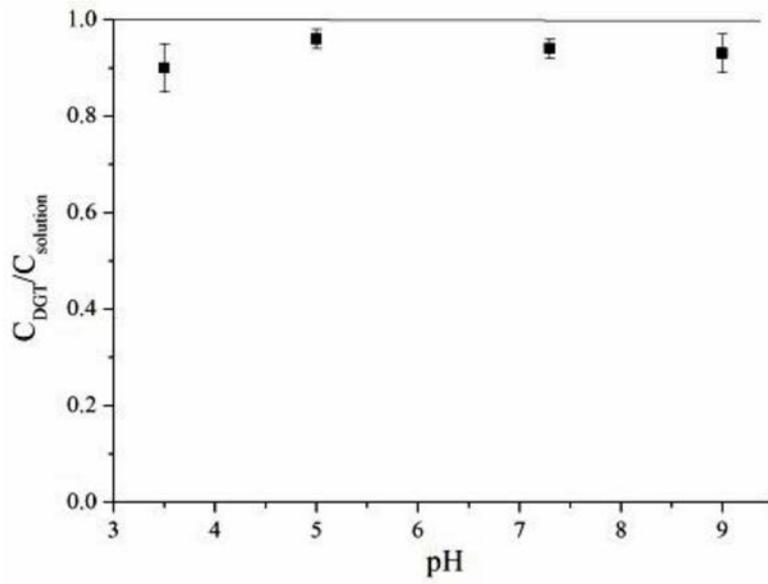


图1

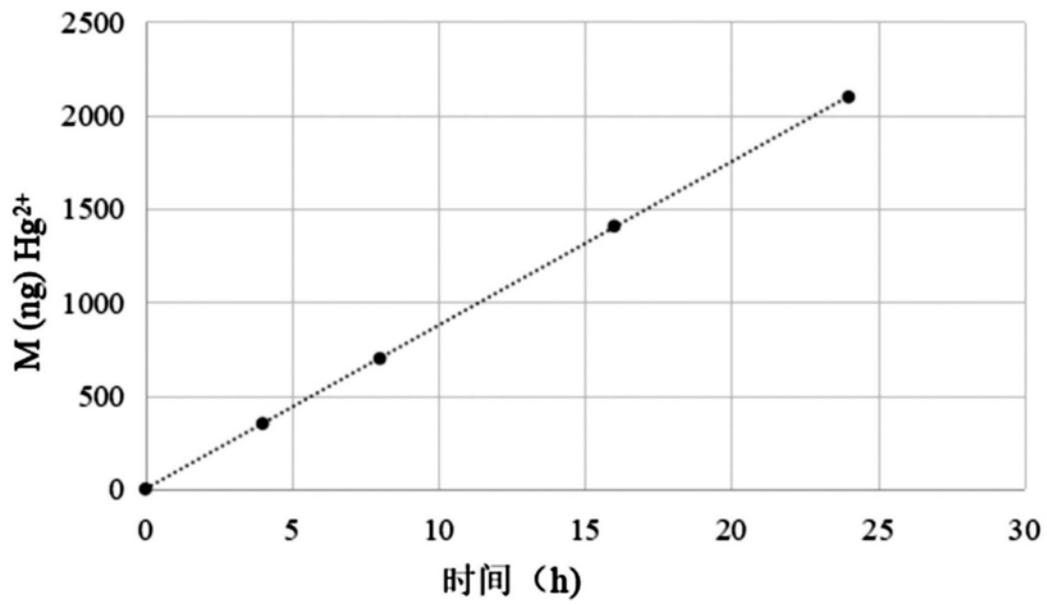


图2

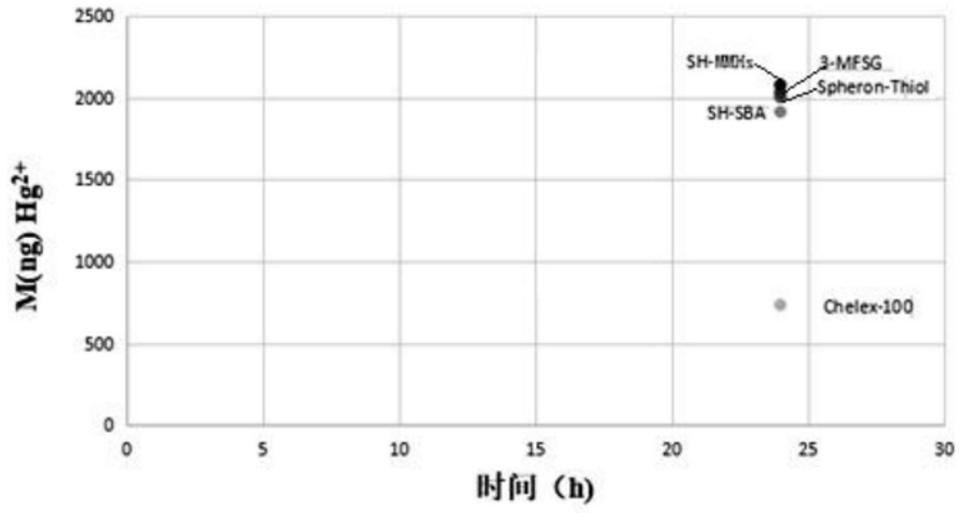


图3

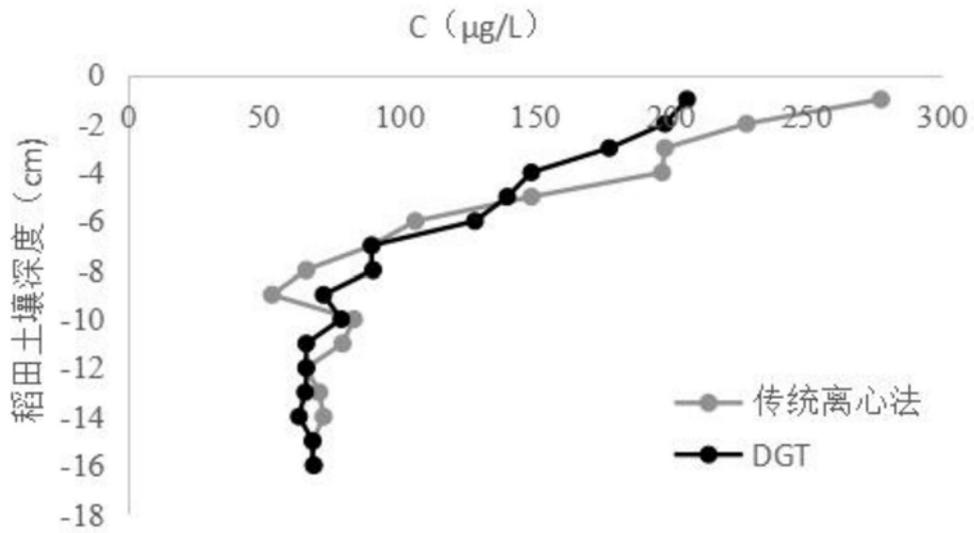


图4