

# 大孔型腐植酸树脂的合成及其对 重金属离子的螯合性\*

陈义镛 毛雪琴 朱东伟 郑 平

(杭州大学化学系,杭州)

(中国科学院化学研究所,北京)

## 摘 要

交联的聚苯乙烯(PS)通过偶氮键—N=N—或酯、醚键与腐植酸(HA)相连接枝得珠状大孔型腐植酸树脂(HAR)。当HA/PSNH<sub>2</sub>的重量比为0.7—1.0, PSN<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>偶联pH13时制得的偶氮型腐植酸树脂(AHAR)对重金属离子有优良的吸附性。延长PSCH<sub>2</sub>Cl与HA的反应时间可提高酯醚型腐植酸树脂(EHAR)对Cu<sup>2+</sup>的吸附量。红外光谱探讨了HAR的结构。AHAR的吸附容量为1.01 mmol<sup>2+</sup>Cd/g树脂,对Ni<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>为0.6—0.53 mmol离子/g树脂。重金属离子在AHAR上的分配系数为

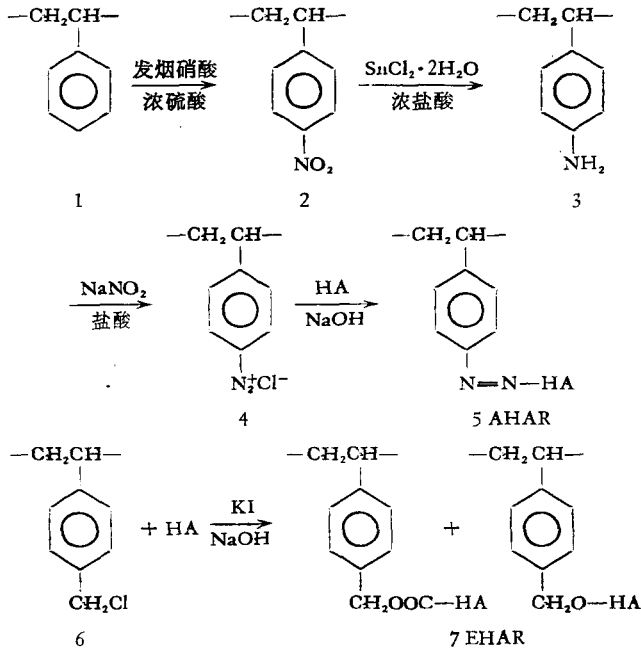
$$\text{Cu}^{2+}(8.7 \times 10^3) > \text{Cd}^{2+}(3.8 \times 10^2) > \text{Zn}^{2+}(2.4 \times 10^2) > \text{Ni}^{2+}(1.8 \times 10^2) > \text{Mn}^{2+}(4.9 \times 10).$$

pH6.5时AHAR能定量吸附Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>,并能用1N HNO<sub>3</sub>定量洗脱。AHAR可再生,重复使用。分析了四种天然水、自来水中痕量上述金属离子的浓度。

腐植酸的结构表征<sup>[1,2]</sup>,腐植酸及其对金属离子的吸附性<sup>[3-6]</sup>,粘合型<sup>[7,8]</sup>及缩聚型<sup>[9-11]</sup>腐植酸树脂以及低分子芳香胺的重氮盐与腐植酸的偶联反应<sup>[12-14]</sup>已有报道。

粘合型或缩聚型腐植酸树脂的弱点是耐碱性差且不成圆珠状,影响吸附性。本文按下列反应式研制的两种新型结构的腐植酸树脂AHAR和EHAR皆为圆珠大孔型螯合树脂,而且AHAR具有优良的耐碱性。红外光谱证实了诸反应过程中树脂结构的变化。研究了腐植酸树脂合成的较佳条件及其对重金属离子的吸附性、洗脱性,AHAR可再生重复使用,吸附速率 $T_{1/2} \leq 3.5\text{min}$ ,测定了重金属离子在AHAR上的分配系数。AHAR能应用于富集和测定天然水、自来水中痕量重金属离子Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>和Mn<sup>2+</sup>的含量。

\* 曾在中国化学会1983年杭州高分子学术论文报告会上宣读;寿越穗、徐永华、倪志刚、任幸民和钟建新同志参加了部份实验工作;1983年8月30日收到。  
中国科学院科学基金资助课题。



## 实 验 部 分

### 1. 试剂

昭通腐植酸和吐鲁番腐植酸;大孔型聚苯乙烯珠体(交联度 8%DVB, 20—60 目);南开大学化工厂生产的大孔型氯甲基化聚苯乙烯珠体(交联度 6%DVB, 40—80 目, 氯含量 18.01%);用于合成的其它试剂均为 AR 或 CP 级;分析用试剂为 GR 或光谱纯。

### 2. 偶联型腐植酸树脂的合成

按照文献 [15], 由 PS 珠体制得浅黄色的树脂 2(PSNO<sub>2</sub>); 由树脂 2 制得咖啡色的树脂 3(PSNH<sub>2</sub>), 经测定树脂 3 的氮含量为 11.3%。

按照文献 [16], 由树脂 3 经重氮化反应制得树脂 4(PSN<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>)。用冷的蒸馏水洗到滤液 pH 值为 3, 冷藏待用。

腐植酸用文献 [2] 法提纯。精制的腐植酸溶于 0.05N NaHCO<sub>3</sub> 溶液中配成 4ppm 腐植酸溶液用岛津 201A 型 UV 光谱仪摄紫外光谱图。用 Perkin Elmer 683 型 IR 光谱仪摄腐植酸的红外光谱图。

先把腐植酸溶于 0.1N NaOH 溶液中, 再逐渐滴加 5% NaOH 溶液到所需的 pH 值, 冷却后将经称重的 PSN<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> 树脂分数次加到腐植酸溶液中, 并不停地搅拌。由于 PSN<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> 树脂含有微量酸以及偶联会产生盐酸, 故需及时适当补加 5% NaOH 溶液, 并用 pHS-2 型 pH 计监测溶液的 pH。在 20℃ 以下搅拌反应 5h, 静置过夜。次日在 70℃ 搅拌 1h, 以分解残存的重氨基。抽滤, 用过量的 5% NaOH 洗涤树脂, 洗去残留的腐植酸, 水洗后用 2N HNO<sub>3</sub> 处理, 腐植酸树脂移入具有砂芯滤板玻璃柱中, 用蒸馏水连续淋洗 24h, 抽干。

### 3. 酯醚型腐植酸树脂的合成

交联的氯甲基化聚苯乙烯珠体用 DMF 溶胀、抽滤。将此树脂加到由腐植酸、氢氧化

钠、碘化钾配成的水溶液中,在 80°C 搅拌反应到预定时间。乘热过滤,用蒸馏水充分洗涤树脂,再用 DMF、乙醚洗后凉干。

昭通 HA:PSCH<sub>2</sub>Cl:NaOH:KI:H<sub>2</sub>O = 5:2:1:1.5:125 (重量比); PSCH<sub>2</sub>Cl:NaOH:KI = 1:2.5:1(mol 比)

#### 4. 腐植酸树脂对重金属离子吸附性的测定

(1) AHAR 对重金属离子的吸附速率、吸附容量的测定 每份为 0.2g 干 AHAR 共六份,分别加入过量的 Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup>,使每种溶液的体积为 200ml, pH6.5 (以下分析除注明者外,其它皆为 6.5),在 25°C 不停地搅拌。每隔一定时间吸取 1ml 清液,用 Zeiss AAS-1 型原子吸收光谱仪测定 (ASS 法)。计算吸附量、吸附容量。作为对比,另取 1 份振荡 12h,用络合滴定法测定清液中残留量,计算吸附容量。

(2) 水样分析 杭州黄龙洞泉水过滤后取 2l 水样,流经 φ8mm 长 12cm 的 AHAR 树脂床,富集重金属离子,用 1N HNO<sub>3</sub> 洗脱,ASS 法测定(简称柱法),作为空白试验。另取水样二份,每份 1l,分别各加入不同量的 Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup>,以 4—5ml/min 的流速按柱法操作测定回收率。

用柱法测定天然水、自来水中四种重金属离子的含量。

## 结 果 与 讨 论

### 1. 腐植酸的选择

表 1 数据表明昭通腐植酸树脂对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附量大于吐鲁番腐植酸树脂。

表 1 不同腐植酸树脂\*的 Cu<sup>2+</sup> 吸附量\*\*

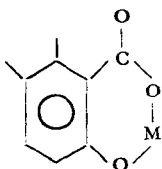
树脂名称	吸附量 (mgCu <sup>2+</sup> /g 树脂)
昭通腐植酸树脂	14.3
吐鲁番腐植酸树脂	12.1

\* HA/PSNH<sub>2</sub> = 1(wt 比),偶联 pH12; \*\* HAR100mg、Cu<sup>2+</sup>2mg, pH4, 体积 25ml, 振荡 4h, ASS 法测定(图 1—3 测定方法相同)。

表 2 腐植酸功能基的表征<sup>[2]</sup>

名 称	羧基	酚羟基	醚及非醚羰基	醇羟基	甲氧基
	(mmol 功能基/g 腐植酸)				
昭通腐植酸	4.23	3.29	2.95	0.57	0.29
吐鲁番腐植酸	5.61	1.75	4.60	0.26	0

PSN<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> 是与含有酚羟基的芳香环进行偶联反应。表 2 数据表明昭通腐植酸中有较多的酚羟基,有利于偶联;又 HAR 对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附主要是羧基与酚羟基协同螯合,如右式<sup>[2]</sup>,而昭通腐植酸中酚羟基/羧基 = 0.78,吐鲁番腐植酸则为 0.31,前者匹配得较好。这些因素都有利于提高昭通腐植酸树脂对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附量。



以下讨论皆系指昭通腐植酸树脂。

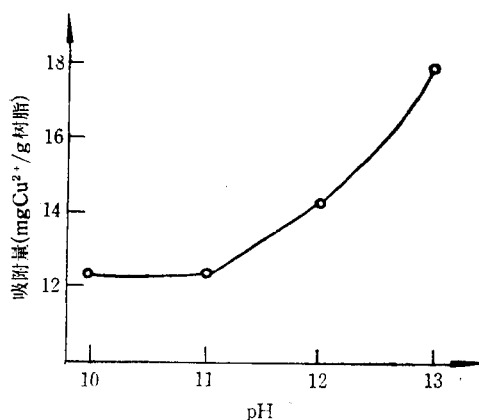


图1 不同 pH 偶联生成的 AHAR\* 对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量的影响

\* HA/PSNH<sub>2</sub> 重量比=1.

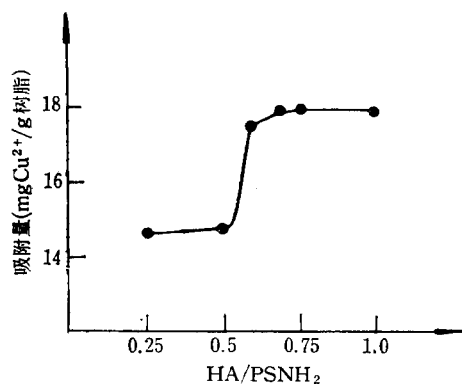


图2 HA/PSNH<sub>2</sub> 重量比对生成的 AHAR\* 的  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量的影响

\*偶联 pH13.

## 2. 偶联 pH 对 AHAR 的 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附量的影响

由图 1 知, pH 对吸附量有显著影响. pH10—11 没影响; pH11—13 随偶联 pH 的增加 AHAR 的  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量迅速增加. 高 pH 值更有利于  $\text{PSN}_2^+\text{Cl}^-$  与腐植酸偶联.

## 3. 腐植酸/PSNH<sub>2</sub> 的重量比对制得的 AHAR 的 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附量的影响

由图 2 知, 当 HA/PSNH<sub>2</sub> 的重量比在 0.5—0.7 之间, 随此比值的增大制得的 AHAR 对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量也显著增大. 当比值在 0.7—1.0 之间制得的 AHAR 对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量恒定在  $17.9\text{mgCu}^{2+}/\text{g}$  树脂.

## 4. 反应时间对酯醚型腐植酸树脂吸附性的影响

由图 3 知在固定试剂配比条件下反应, 随着反应时间的延长, 生成酯醚型腐植酸树脂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量也随之提高.

在 EHAR 合成过程中树脂增重 20—25%. 昭通 HA 中虽含有较多的羰基和酚羟基, 但酯醚键的形成消耗了部分配位基, 因而 EHAR 对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量普遍地低于 AHAR. 以下讨论皆系指 AHAR.

## 5. 腐植酸树脂的结构

由紫外光谱仪测知腐植酸在 380—180 nm 之间有一极大吸收峰, 昭通、吐鲁番腐植酸的  $\lambda_{\text{最大}}$  分别为 214.3 和 214.5 nm.

由图 4 红外光谱图知 PSNO<sub>2</sub> 在  $1350\text{cm}^{-1}$  有硝基特征峰. 在 PSNH<sub>2</sub> 中  $1350\text{cm}^{-1}$  峰完全消失, 新出现  $1275\text{cm}^{-1}$  峰是芳

香伯胺. 在两种 AHAR 中  $1275\text{cm}^{-1}$  峰完全消失, 在 AHAR 中都出现了腐植酸中原有的  $1620\text{cm}^{-1}$  吸收峰. 图谱表明聚苯乙烯珠体经过一系列高分子化学反应, 通过偶氮键与腐

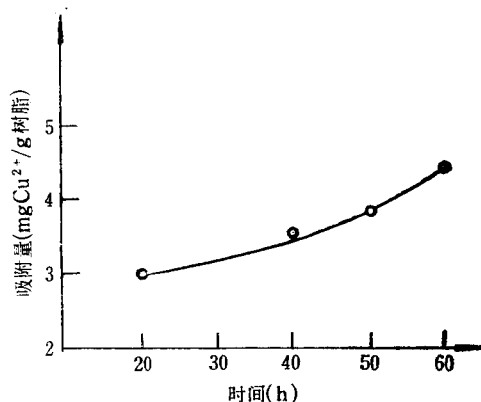


图3 反应时间对酯醚型腐植酸树脂的  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量的影响

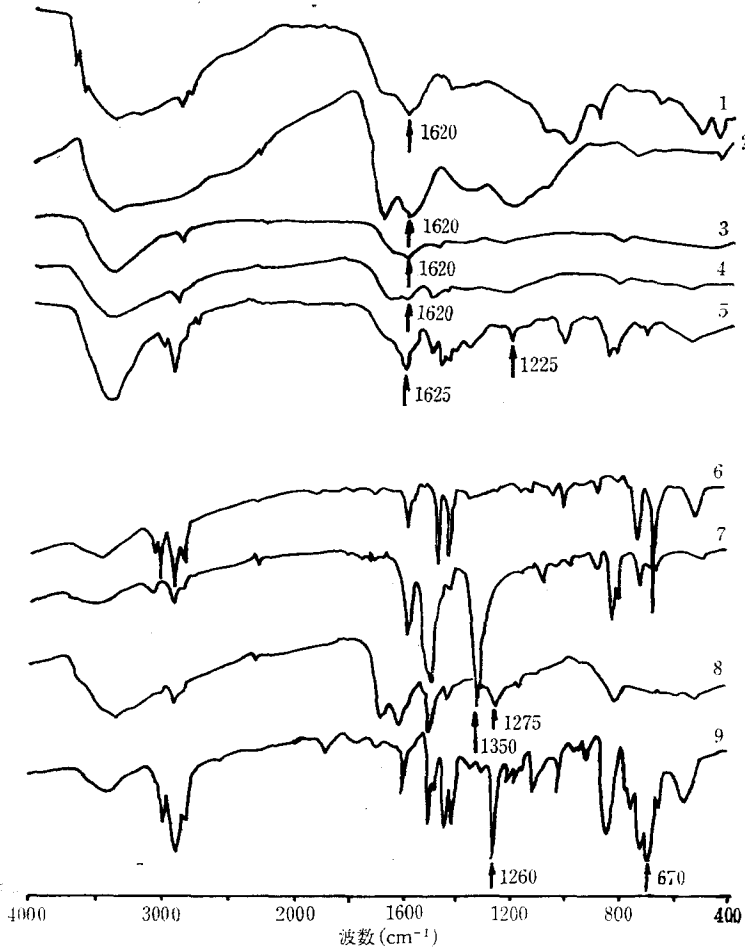


图4 腐植酸树脂的红外光谱图

- 1) 昭通 HA; 2) 吐鲁番 HA; 3) 昭通 AHAR; 4) 吐鲁番 AHAR; 5) 昭通 EHAR;  
6) PS; 7) PSNO<sub>2</sub>; 8) PSNH<sub>2</sub>; 9) PSCH<sub>2</sub>Cl.

植酸相连接,形成 AHAR.

PSCH<sub>2</sub>Cl 中 670cm<sup>-1</sup> 是 C—Cl 键强吸收峰,1260cm<sup>-1</sup> 是与 Cl 相连而加强的 CH<sub>2</sub> 非平面摇摆振动吸收峰<sup>[17][18]</sup>. 在 EHAR 中 670、1260cm<sup>-1</sup> 峰消失,在 1225cm<sup>-1</sup> 处出现 C—O 峰是酯峰,但也同时可能存在芳香醚峰,EHAR 中包含着新的酯键但也可能同时包含着醚键.

### 6. AHAR 对重金属离子的吸附性受 pH 的影响

以下所用的 AHAR 是在 HA/PSNH<sub>2</sub> 重量比为 1 时偶联 pH13 条件下制得的.

由图 5 知 Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 分别在 pH3—6.5、6—7、6.5—7、6.5—8、4 时定量地被 AHAR 所吸附,吸附率达 100%.

### 7. AHAR 的吸附速率及吸附容量

图 6 曲线水平部分表示已达吸附平衡,此时吸附量即是该实验条件下的吸附容量. 用 AAS 法、滴定法测得的六种重金属离子的吸附容量列于表 3.

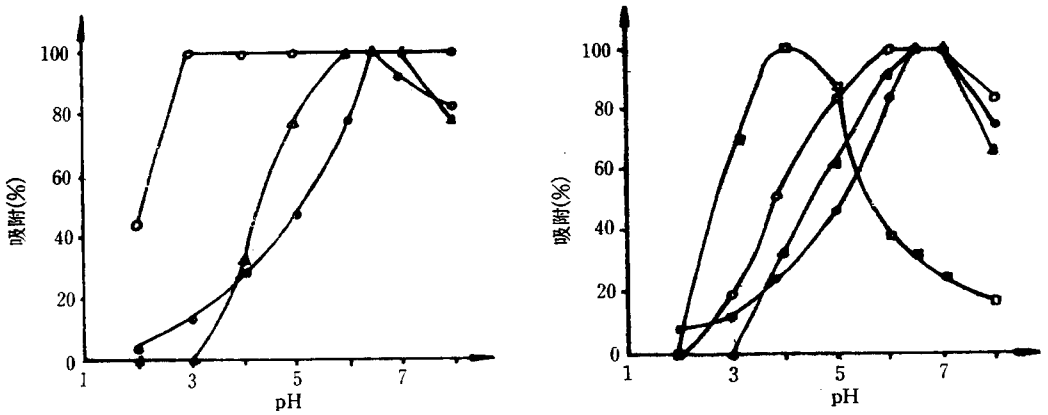


图 5 不同 pH 条件下 AHAR 对各种重金属离子的吸附率

●) Cd<sup>2+</sup>; ○) Cu<sup>2+</sup>; ▲) Co<sup>3+</sup>; ●) Mn<sup>2+</sup>; ○) Ni<sup>2+</sup>; ▲) Zn<sup>2+</sup>; □) Fe<sup>3+</sup>. 树脂 100mg; 七种金属离子各为 50μg; 缓冲溶液 5ml; 总体积 25ml; 振荡 4h; AAS 法测定。

吸附速率通常用达到吸附容量一半时所需时间  $T_{1/2}$  来表征, 由图 6 知 Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 分别为 3.5 和 3.0 分。树脂对 Co<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 的吸附速率都很快,  $T_{1/2}$  皆小于 1min。

### 8. 各种重金属离子在树脂上的分配系数

树脂对金属离子的吸附能力可用分配系数  $K_d$  表示之, 由下式算得<sup>[19]</sup>。

$$K_d = \frac{\text{树脂中金属离子量}}{\text{溶液中金属离子量}} \cdot \frac{\text{溶液体积 (ml)}}{\text{树脂重 (g)}}$$

测定\*结果:

$$\text{Cu}^{2+} (K_d = 8.7 \times 10^3) > \text{Cd}^{2+} (3.8 \times 10^2) > \text{Zn}^{2+} (2.4 \times 10^2) > \text{Ni}^{2+} (1.8 \times 10^2) > \text{Mn}^{2+} (4.9 \times 10)$$

\* AHAR 0.2000g, 加入 Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 各 50mmol, 体积 200ml, 振荡 4h, AAS 法测定。

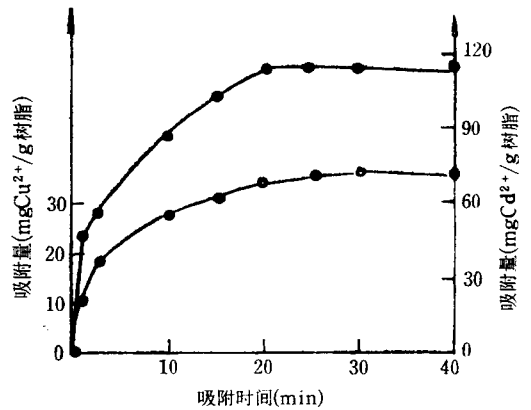


图 6 AHAR 对 Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 的吸附速率

● - Cd<sup>2+</sup>; ○ - Cu<sup>2+</sup>。

表 3 腐植酸树脂对重金属离子的吸附容量 (mmol 离子/g 树脂)

测定方法	重 金 属 离 子					
	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
AAS 法	0.56	1.01	0.55	0.60	0.59	0.53
滴定法	0.55	0.91	0.51	0.59	0.56	0.48

### 9. 洗脱剂的选择

由表 4 知 AHAR 吸附  $\text{Co}^{3+}$  后难于用下列洗脱剂洗脱。饱和 EDTA, 0.5N  $\text{HNO}_3$  的洗脱效果也欠佳, 2N 或 1N  $\text{HNO}_3$  能定量地洗脱  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 。本文选择 1N  $\text{HNO}_3$  为洗脱剂。

表 4 使用不同洗脱剂时洗脱效果的比较

洗 脱 剂	回 收 率* (%)				
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Co}^{3+}$
2N $\text{HNO}_3$	97.5	101.1	102.2	—	13.3
1N $\text{HNO}_3$	100.8	99.6	102.2	100.0	13.3
0.5N $\text{HNO}_3$	86.1	92.0	94.9	—	13.3
饱和 EDTA	75.3	82.8	93.3	84.6	—

\* AHAR 树脂床四支,  $\phi 8\text{mm}$ 、高 12cm,  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$  各  $100\mu\text{g}$  的混合液 30ml, 流速 2—3 ml/min, 洗脱剂 25ml; AAS 法测定。

### 10. $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 对 AHAR 吸附重金属离子的干扰性及天然水和自来水中微量重金属离子的分析

在天然水、自来水和工业废水中, 往往存在大量的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等阳离子, 测试中发现缓冲溶液 HAc-NaAc 并不影响 AHAR 的吸附行为; 用柱法测定 AHAR 对微量  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  吸附性时加入 200 倍量的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ , 并不影响上述重金属离子的吸附性。实验表明  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  并不干扰 AHAR 对上述四种重金属离子的吸附。

表 5 是黄龙洞泉水中添加不同量的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ , 以 AHAR 树脂床富集、洗脱、AAS 法测得的回收率。本方法对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  回收率的标准偏差分别为 2.08、1.52、1.46、0.91。

表 5  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  及  $\text{Mn}^{2+}$  的回收率

重金属离子	$\text{Cu}^{2+}$			$\text{Cd}^{2+}$			$\text{Ni}^{2+}$			$\text{Mn}^{2+}$		
	0	20	40	0	20	40	0	20	40	0	20	40
加入量 ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	0	20	40	0	20	40	0	20	40	0	20	40
测得量 ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	13.1	33.0	50.8	14.3	33.5	54.5	8.8	29.7	51.2	143.8	165.0	182.5
回收率 (%)	—	99.5	94.3	—	96.5	100.8	—	104.5	106.0	—	106.0	96.8

表 6 是四种天然水、自来水水样直接用 AHAR 树脂床富集、洗脱、AAS 法测得微量重金属离子浓度。

表 6 天然水和自来水中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的测定

	钱塘江水	虎跑泉水	西湖水	黄龙洞泉水*	自来水
$\text{Cu}^{2+}(\mu\text{g}/\text{l})$	18.9	10.1	22.0	13.1	11.6
$\text{Cd}^{2+}(\mu\text{g}/\text{l})$	2.0	1.3	1.4	14.3	4.8
$\text{Ni}^{2+}(\mu\text{g}/\text{l})$	5.9	4.9	4.9	8.8	3.4
$\text{Mn}^{2+}(\mu\text{g}/\text{l})$	15.3	15.0	5.4	143.8	15.0

\* 雨后取的水样

## 参 考 文 献

- [1] Chen, Y., Senesi, N. and Schnitzer, M., *Geoderma*, 1978, 20(2), 87.  
 [2] 刘康德、郑平, 燃料化学学报, 1980, 8(1), 1.  
 [3] Flaig, W., Beutelspacher, H. and Rietz, E., *Soil Components*, 1975, 1, 1—211, Edited by Gieseking, John E., Springer, New York.  
 [4] Van Dijk, H., *Geoderma*, 1971, 5(1), 53.  
 [5] 中川雅直, 金属(日), 1973, 43(3), 66.  
 [6] 巴音、王兰, 环境科学, 1979, (1), 44.  
 [7] 太原燃料化学研究所 307 组, 环境科学, 1977, (4), 44.  
 [8] 寺島一生、富田繁、松田芳人、安部桂司、石上直代, 工業用水(日), 1973, 180(9), 22; 寺島一生、富田繁、松田芳人、安部桂司、村山彰、三井雅夫、赤堀禎利, 工業用水(日), 1974, 194, 38.  
 [9] U. S. S. R. 351, 864.  
 [10] Таджиев, А. Т., Юнусова, Д. Р., *Узб. Хим. Ж.*, 1968, (3), 68.  
 [11] 日本公開特許, 昭 49-96988; *Chem. Abstr.*, 82: 102867 Y.  
 [12] Moschopedis, S. E., Wood, J. C., Fryer, J. F. and Eloffson, R. M., *Fuel*, 1964, 43(4), 289.  
 [13] Moschopedis, S. E., *Fuel*, 1962, 41, 425.  
 [14] Han, Kyounghuk and Kim, Wontaik, Daehan Hwahak Hwoejee, 1972, 16(5), 320; *from Chem. Abstr.*, 78; 17590a  
 [15] 何炳林、钱庭宝、彭长久、李淑莲、侯文同, 高分子通讯, 1965, 7(3), 185  
 [16] Davies, R. V., Kennedy, J., Lane, E. S., and Willans J. L., *J. Appl. Chem.*, 1959, 9(7), 368.  
 [17] 陈义镛、顧振楣, 高分子通讯, 1982, (6), 443.  
 [18] Chen Yiyong and Gu Zhenmei, *Polym. Communi. (English Edition)*, 1983, (2), 152.  
 [19] 河瀬計明、菅家惇、村岡竜秀、山内美和子, 分析化学(日), 1976, 25(4), 213.

## SYNTHESES OF MACRO-POROUS HUMIC ACID RESINS AND THEIR CHELATING PROPERTIES FOR HEAVY METAL IONS

CHEN Yiyong, MAO Xueqin and ZHU Dongwei  
(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou)

ZHENG Ping

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

### ABSTRACT

Macro-porous humic acid resins (HAR) bearing —N=N— bond or ester and/or ether bond were prepared by crosslinked polystyrene derivatives and humic acids. Azo type HAR (AHAR) prepared under HA/PSNH<sub>2</sub> 0.7—1.0 (wt. ratio) and coupling pH 13 conditions has the best adsorption properties for metal ions. The adsorption quantities for Cu<sup>2+</sup> of ester and/or ether type HAR (EHAR) are increasing with increasing reaction time of EHAR formation. The structures of HAR were examined by IR-spectra. Adsorption capacities of AHAR for Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> are 1.01, 0.60, 0.59, 0.56, 0.55, 0.53 mmol ion/g resin, respectively. The distribution coefficients of metal ions on AHAR are Cu<sup>2+</sup>(8.7 × 10<sup>3</sup>) > Cd<sup>2+</sup>(3.8 × 10<sup>2</sup>) > Zn<sup>2+</sup>(2.4 × 10<sup>2</sup>) > Ni<sup>2+</sup>(1.8 × 10<sup>2</sup>) > Mn<sup>2+</sup>(4.9 × 10), respectively. Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> ions can be quantitatively adsorbed and eluted by 1N HNO<sub>3</sub> with AHAR. The resin can be regenerated and reused. The trace heavy metal ions in four kinds of nature water and tap water have been determined.