

三价和六价微量铬在塑料瓶壁表面上的 吸附特性的研究

王立军 章 申

(中国科学院地理研究所化学地理室)

摘 要

本文研究 Cr(III) 和 Cr(VI) 在不同 pH 条件下在聚乙烯塑料上的吸附特性,根据溶液在塑料瓶内放置不同时间后铬浓度的变化来判断器壁对铬的吸附量,在 pH < 9 的介质中,器壁对 Cr(VI) 无明显的吸附作用。pH < 5 时,对 Cr³⁺ 无明显吸附,中性和碱性介质中 Cr³⁺ 有吸附。

在水污染研究中采集样品和实际分析之间常有一个不容忽视的时间过程。金属铬离子在这段时间里会被容器表面吸附,从而造成实验数据的误差。在研究其它环境样品(如土壤、底泥等)中不同形态及价态的微量铬的分布、转化、迁移规律时,或在塑料瓶内进行取样及存放样品溶液时由于金属离子被瓶壁表面吸附,也会造成严重的实验误差,得出错误的结论。近年来,关于容器壁如塑料、玻璃等材料对某些重金属吸附作用的研究在文献中虽有些报道^[1-3],但都未系统地研究铬离子在塑料瓶壁表面的吸附特征。本文旨在研究三价及六价微量铬在不同的 pH 条件下在聚乙烯塑料上的吸附特性。

一、实验部分

(一) 材料

500 毫升聚乙烯塑料瓶: 主要成分为高压聚乙烯与低压聚乙烯共混物。北京塑料四厂 1978 年 8 月生产。

塑料瓶的前处理: 均取用新塑料瓶,先用肥皂粉洗净,再用 1:3 硝酸浸泡一昼夜,自来水冲洗干净,最后用去离子水洗净,晾干备用。

六价铬溶液: 由铬酸钾(G. R.) 配制。

三价铬溶液: 由金属铬粉(99.99%) 溶于硫酸液中制成硫酸铬溶液。

(二) 仪器设备

72 型光电分光光度计,康氏振荡机。

(三) 方法

取 500 毫升铬溶液放入塑料瓶中,在康氏振荡机上振荡一定时间或放置一定时间后取样测定溶液中铬浓度是否有变化,由铬浓度的降低量判断瓶壁对铬吸附量的大小。

(四) 分析方法^[4]

1. Cr(VI) 的测定: 直接用二苯基碳酰二肼(DPC) 比色法。

2. Cr(III) 的测定: 高锰酸钾将 Cr(III) 氧化成 Cr(VI) 后用 DPC 比色法。

二、实验结果与讨论

(一) 六价铬离子(CrO₄²⁻) 在聚乙烯塑料瓶壁上的吸附作用

1. 不同浓度的 Cr(VI) 溶液在瓶壁上的吸附: 取不同浓度的 Cr⁶⁺ 溶液 500 毫升分别放入塑料瓶中,经振荡 5 小时并放置 24 小时后测定溶液的浓度。结果列于表 1。

由表 1 可以看出,在酸性、中性及硷性介

表 1 不同浓度的 Cr(VI) 于不同的 pH 条件下在瓶壁上的吸附情况

编 号		1	2	3	4	5	6	7	8
Cr(VI) 的原始浓度 (ppb)		0	20.0	50.0	80.0	100	120	160	200
振荡 5 小时, 放置一天后 (T = 20°C) Cr(VI) 的浓度 (ppb)	pH = 3.4	0	20.0	50.0	79.6	100	122	160	201
	pH = 6.5	0	20.5	50.0	79.5	100	123	160	202
	pH = 8.8	0	22.0	48.5	81.0	99.0	117	158	194

表 2 不同的 pH 条件下经不同时间振荡放置后 Cr(VI) 浓度的变化 (t = 20°C)

振荡后 Cr(VI) 浓度 (ppb) 溶液 pH 值	振荡及放置时间 (小时)	0	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0	5.0 静置 1 天	5.0 静置 8 天	5.0 静置 28 天
		pH = 3.4	51.0	51.0	51.0	51.0	52.0	51.0	51.0	51.0
pH = 6.5	53.0	53.0	53.0	53.0	51.0	53.0	53.0	53.0	53.0	
pH = 8.7*	51.0	50.5	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0	50.5	

* 溶液振荡前 pH = 8.7, 振荡及放置一天后 pH = 8.0

表 3 pH = 4.4 时经不同时间的振荡、放置后 Cr(III) 浓度的变化 (t = 23°C)

振荡及放置后 Cr ³⁺ 的浓度 (ppb) 振荡前的 Cr ³⁺ 浓度 (ppb)	振荡时间 (小时) 及 放置时间 (天)	0	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0	5.0 放置 23 天	5.0 放置 35 天	5.0 放置 214 天
		原始 Cr ³⁺ 浓度 = 51.0 ppb	51.0	51.0	51.5	50.5	51.0	50.5	50.0	50.5
原始 Cr ³⁺ 浓度 = 23.5 ppb	23.5	23.5	24.0	24.0	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	

表 4 pH = 6.5 时 Cr³⁺ 原始浓度为 45.0 ppb 溶液经不同时间振荡放置后 Cr³⁺ 浓度的变化 (t = 23—27°C)

振荡时间 (小时)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0	5.0	5.0
放置时间 (天)								8	35
振荡放置后 Cr ³⁺ 的浓度 (ppb)	45.0	42.5	42.5	42.5	39.0	40.5	39.0	34.5	20.0
振荡放置后 Cr ³⁺ 的吸附量 (ppb)		2.5	2.5	2.5	6.0	4.5	6.0	10.5	25.0

质中塑料器壁对六价铬均不吸附。

2. 同一浓度的 Cr(VI) 溶液经不同时间的振荡、放置后 Cr(VI) 浓度的变化:

配制 pH 为 3.4、6.5、8.7 三种铬溶液 (Cr

(VI) 约为 50ppb) 各 4000ml, 按每种 pH 溶液准确量取八份 500ml 溶液分别装入塑料瓶中, 经不同时间的振荡、放置后测 Cr(VI) 浓度的变化来观察瓶壁对 Cr(VI) 的吸附情

况。

(二) 三价铬离子在聚乙烯塑料瓶壁上的吸附作用

1. 不同的 pH 条件下, 三价铬在瓶壁上的吸附, 实验方法同六价铬。

在酸性介质中 ($\text{pH} = 4.4$) 三价铬在瓶壁上的吸附结果列于表 3 中。从结果可以看出, 在酸性条件下 Cr^{3+} 不会被塑料瓶壁吸附。

在近中性介质 ($\text{pH} = 6.5$) 中 Cr^{3+} 在瓶壁上的吸附实验结果列于表 4、表 5 中。如

表 5 $\text{pH} = 6.5$, Cr^{3+} 浓度为 22.5ppb 时经振荡放置后 Cr^{3+} 浓度的变化及吸附量 ($t = 23-27^\circ\text{C}$)

振荡时间(小时)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0	5.0
放置时间(天)							1	30
振荡、放置后 Cr^{3+} 的浓度 (ppb)	22.5	20.5	20.5	20.0	20.0	20.0	19.0	12.0
振荡、放置后 Cr^{3+} 的吸附量 (ppb)		2.0	2.0	2.5	2.5	2.5	3.5	10.5

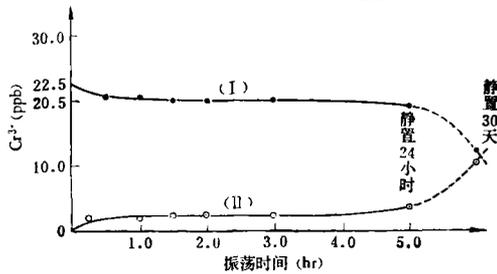


图 2 (I) $\text{pH} = 6.5$ 时振荡、放置后 $\text{Cr}(\text{III})$ 浓度变化曲线 (II) $\text{pH} = 6.5$ 时瓶壁对 $\text{Cr}(\text{III})$ 的吸附曲线 (温度 t 均为 $23-27^\circ\text{C}$)

图 1、图 2 表明, 不同浓度的三价铬在 pH 为 6.5 的情况下在塑料瓶壁上都有明显的吸附。根据曲线的形状可以把浓度降低的过程分为三个阶段, 第一阶段在溶液刚进入瓶中半小时之内铬浓度下降较快, 说明在铬溶液开始接触塑料瓶壁时发生了较强的吸附作用。而在第二阶段即 24 小时之内, 溶液中 $\text{Cr}(\text{III})$ 浓度减低速度很慢, 比较半小时的振荡及 5 小时的振荡结果浓度差别不大, 说明在铬溶液开始接触半小时之后至数小时内吸附作用保持了暂时平衡的状态, 致使 $\text{Cr}(\text{III})$ 在塑料瓶壁上的吸附没有明显的大幅度增

图 1、图 2 所示。

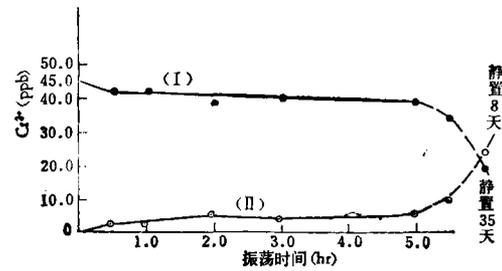


图 1 (I) $\text{pH} = 6.5$ 时 $\text{Cr}(\text{III})$ 浓度与振荡、放置时间的关系曲线 (II) $\text{pH} = 6.5$ 时瓶壁对 $\text{Cr}(\text{III})$ 的吸附曲线(温度 t 均为 $23-27^\circ\text{C}$)

长, 在此期间是否进行振荡吸附量影响不大。在第三阶段, 大约放置 24 小时之后溶液中的 $\text{Cr}(\text{III})$ 则有明显的降低, 并且随着放置时间的增长 $\text{Cr}(\text{III})$ 浓度不断地下降。静置 30 天后 $\text{Cr}(\text{III})$ 浓度减少到原始浓度的一半。文献^[1]中对此现象也有报道, 提出在 24 小时内三价铬在塑料或玻璃瓶壁上都没有明显的吸附, 此期间称为吸附的诱导期, 在 24 小时之后则发生较明显的吸附。在 pH 为 6.5 的情况下溶液中 $\text{Cr}(\text{III})$ 浓度不断下降的原因除了瓶壁的吸附作用外, 还应考虑在偏中性的条件下由于静置时间很长, 溶液中微量的 $\text{Cr}(\text{III})$ 也有可能形成少量三价铬的氢氧化物沉淀, 因为三价铬的氢氧化物沉淀的 pH 为 5.3。

2. 三价铬的解吸作用: 将 $\text{Cr}(\text{III})$ 溶液放入塑料瓶内经振荡、放置一定时间后再把溶液倒出, 用大量自来水冲洗, 再用去离子水冲洗三次。然后每瓶加 50 毫升 0.15N 的硫酸溶液, 振荡一小时后测定酸溶液中 $\text{Cr}(\text{III})$ 的浓度, 从而求出 50 毫升硫酸溶液中共洗下 $\text{Cr}(\text{III})$ 的数量。结果列于表 6。由表 6 可以

表 6 Cr(III) 离子在塑料瓶壁上的吸附与解吸

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
振荡时间(小时)	5	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0	5.0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0
放置时间(天)	23	23	23	23	23	23	23	23	16	16	16	16	16	16
溶液的 pH	4.4	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
振荡、放置前 500ml 溶液内共含 Cr ³⁺ μg	25.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3
振荡、放置后 500ml 溶液中共含 Cr ³⁺ μg	25.3	14.9	13.6	12.2	13.8	13.5	13.0	12.0	7.5	7.8	7.5	7.5	7.5	7.7
振荡、放置过程中瓶壁吸附 Cr(III)μg	0.2	7.6	8.9	10.3	8.7	9.0	9.5	10.5	3.8	3.5	3.8	3.8	3.8	3.6
0.15NH ₄ SO ₄ 从瓶壁解吸下的 Cr(III)μg	0	4.3	4.9	5.8	3.8	4.2	5.0	3.9	1.3	1.3	1.3	1.3	1.40	1.2

看出,在酸性条件下(pH=4.4),瓶壁对Cr³⁺几乎没有吸附作用,因此在0.15NH₄SO₄解吸液中也未发现Cr³⁺,进一步证明了在酸性条件下瓶壁对Cr(III)没有吸附作用。而在pH=6.5的近中性溶液中有相当数量的Cr(III)在振荡放置过程中确实吸附在瓶壁上,虽用大量自然水能冲洗掉一部分被吸附的Cr(III),但仍有相当数量的Cr(III)牢固地吸附在瓶壁表面。只有用0.15N H₂SO₄才能把它解吸下来。

三、结 论

通过实验发现,在酸性、中性及碱性(pH < 9)介质中,塑料器壁对六价铬均无明显的

吸附作用。在酸性介质中(pH < 5)塑料器壁对三价铬离子也没有明显的吸附作用。而在中性及碱性介质中塑料器壁对三价铬离子有明显的吸附作用,此吸附作用的特点是随着溶液与器壁接触时间的增长吸附量不断增加。已被瓶壁吸附的Cr(III)不能被水完全解吸,只有用酸才能解吸它。

参 考 文 献

- [1] Shendrikar, A. D. et al., *Anal. Chim. Acta*, **72**, 91 (1974).
- [2] Kepek, F., *Chem. Rev.*, **71**, 357(1971).
- [3] Gould, R. F. ed., *Adsorption from Aqueous Solutions*, ACS Publication, 1968.
- [4] *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, APHA AWWA WPCF 13th ed., 1971.

上接 61 页

样品在色谱系统冷区,停留时间以定量管为最长,改善定量管吸附会有利于改善峰形。为此在原色谱仪附件不锈钢定量管和玻璃定量管(加工的)上试验,发现不锈钢定量管对C₇以上烃如二甲苯、乙苯等有明显吸附,导致色谱峰变宽。当以玻璃定量管进样时,由于表面吸附得到改善,则峰形尖锐。实验所得色谱峰区域宽度数据列于表3。

表 3 不同定量管对色谱峰形的影响

定量管	峰宽度 (mm)				
	甲烷	苯	甲苯	二甲苯	乙苯
玻 璃	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
不 锈 钢	0.6	0.6	0.8	1.1	1.1

必须指出,实验所用不锈钢定量管是严格清洗过的,即用10% NaOH 浸泡6小时,用水洗净,再用乙醇清洗5次,200℃烘干。