

监测分析

Nafion 交换剂富集-石墨炉原子吸收法测定废水中铬

徐通敏 沈华奎 徐晓红 徐伯兴

(华东师范大学化学系)

摘要 本文用 Nafion 交换剂富集-石墨炉原子吸收法测定废水中的 Cr(III) 和 Cr(VI), 富集底液选用 0.01 mol NaAc-HAc 缓冲液(pH = 4.5), 测定线性范围为 5—100 ng/ml, 回收率在 92—106% 之间, 对含 Cr(III) 量为 25 ng/ml 试样溶液进行十次平行测定, 相对标准偏差为 5.9%, 特征浓度为 2.4 ng/ml Cr(III), 十多种共存离子不干扰测定。

关键词: Nafion 交换剂-石墨炉原子吸收法; 废水; 铬。

本文采用化学修饰技术, 将 Nafion 阳离子交换剂修饰在盘状钨丝支持体上, 形成一层均匀的 Nafion 交换膜, 用其对废水中的 Cr(III) 进行交换富集。废水中的 Cr(VI) 可还原成 Cr(III) 后同样交换, 然后置于石墨杯中进行原子吸收测定。利用 Nafion 修饰剂具有较高的富集分离效率, 配合石墨炉原子吸收法的高灵敏度, 获得了满意的结果。

一、实验部分

(一) 仪器与试剂

日立 180-80 型塞曼原子吸收分光光度计, 日立热解石墨杯原子化器, Eppendorf 微量进样器, 铬空心阴极灯(上海电光器件厂)。

Nafion-乙醇溶液: 精确量取 Nafion, 用无水乙醇稀释, 配成 1% (V/V) Nafion-乙醇溶液。

铬贮备液: 精确称取高纯金属铬及 $K_2Cr_2O_7$, 分别用少量盐酸及重蒸馏水溶解后, 用重蒸馏水定容, 配成 1 mg/ml Cr(III) 及 Cr(VI) 贮备液。

1 mol 盐酸羟胺溶液: 精确称取干燥的 A. R. $NH_2OH \cdot HCl$ 溶于重蒸馏水中定容配制

0.01 mol NaAc-HAc 缓冲溶液。

Nafion 修饰钨丝盘的制作: 将 $\phi 0.4$ mm 钨丝绕成直径略小于石墨杯口径的圆盘, 圆盘边缘垂直引出一段钨丝, 用 Eppendorf 微量进样器吸取 1% Nafion-乙醇溶液 5 μ l, 滴在钨丝盘上, 置于红外灯下烘 2 min, 蒸去溶剂, 使 Nafion 离子交换剂均匀地分布于作为载体的钨丝圆盘上, 即将 Nafion 修饰的钨丝圆盘。

(二) 分析方法

1. 阳离子交换富集过程

在 40 ml 0.01 mol NaAc-HAc (pH = 4.5) 底液中, 加入 Cr(III) 标准液, 使体系含铬量为 25 ng/ml, 将经 Nafion 修饰的钨丝盘插入其中, 搅拌富集 2 min 后取出, 在蒸馏水中浸洗一下, 用滤纸吸干表面水分, 然后进石墨杯测定。对于体系中的 Cr(VI), 可加入还原剂浓度为 1 mol 的盐酸羟胺, 使溶液中的 Cr(VI) 还原成 Cr(III), 同法测定之。

2. 石墨杯原子吸收测定过程

将交换富集好的 Nafion 修饰钨丝盘放入石墨杯中, 其下部圆盘, 恰好落入石墨杯贮液槽内, 每次测定时, 钨丝盘在石墨杯中的位置应尽量保持一致。

石墨炉工作条件: 干燥: 80—120°C, 20 S; 灰化: 700°C, 10 S; 原子化: 2700°C,

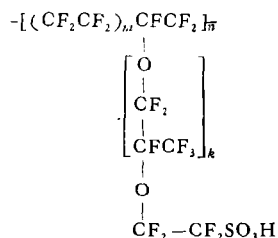
7S; 清洗: 2800℃, 3S; 载气 (99.99% N₂) 流量 200 ml/min.

对于废水样品, 应按其中铬的含量, 取一定体积, 然后测定之.

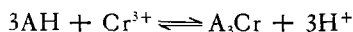
二、结果与讨论

(一) Nafion 交换剂的分离富集作用

Nafion 作为阳离子交换剂, 它的化学稳定性和热稳定性都较好, 有利于分析应用. Nafion 是一种过氟磺酸化的多聚体, 其结构式^[4]如下:



$m = 5-135$, n 约 1000, $k = 1, 2, 3 \dots$. 简称为: AH, 起离子交换作用的是磺酸基团, 阳离子与其中的 H⁺ 发生交换后, 在交换剂上牢固结合. 本文则利用 Nafion 这个特性测定废水中的铬. 其中 Cr(III) 有下列平衡:



可见体系中不同酸度将影响平衡反应, 在选择一系列不同 pH 值的缓冲液后发现 0.01 mol NaAc-HAc 底液 (pH = 4.5) 时, 相应的吸光度信号最高. 通过 Nafion 的富集、分离, 使 Cr(III) 与修饰在钨丝盘上的 Nafion 进行交换. 由于工业废水含铬量较高, 体系又很复杂, 而本文方法灵敏, 只需要采用少量水样就可以进行测定, 从而使体系中基体影响大大减弱, 再配合具有塞曼效应的原子吸收分光光度计, 可以完全消除基体带来的影响, 达到比较满意的测定效果.

(二) Nafion 的用量及富集时间

在富集时间为 2 min, Cr(III) 为 100 ng/ml 时, 浓度为 1% 的 Nafion-乙醇溶液的用量, 由 1 μl 至 5 μl 范围内, 吸光度值随用量

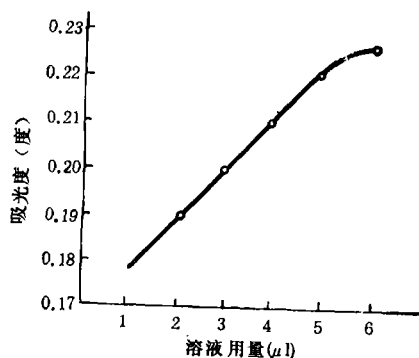


图 1 Nafion 修饰剂量的影响

的增加而增大, 见图 1. 交换剂量再增大, 吸光度值趋于平缓, 说明修饰剂在钨丝表面的 Nafion 已达到饱和状态, 为达到较大的交换量, 以提高灵敏度, 本实验选择用量为 5 μl 1% 的 Nafion-乙醇溶液.

Cr(III) 与 Nafion 的交换平衡, 受它们之间交换速率的影响, 在 Cr(III) 50 ng/ml 体系中, 富集时间在 3 min 内时, 吸光度信号随时间的增加呈线性地增加, 见图 2. 为保证 Nafion 交换剂的活性, 使体系中的 Cr(III) 充分交换, 本实验采用富集时间为 2 min.

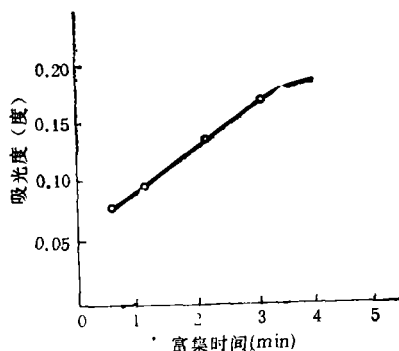


图 2 富集时间的影响

(三) 共存离子的影响

在 40 ml 0.01 mol NaAc-HAc 底液中, 加入含 1 μg Cr(III) 的标准溶液, 平行地加入不同量的各种异离子, 进行干扰试验, 结果见表 1, 回收率在 91.7—102% 之间.

(四) 测定 Cr(VI) 时还原剂用量的影

表 1 共存离子的影响

干扰离子加入量 (μg)	Cr(III) 检出量 (μg)	误差(%)	回收率(%)
Cu ²⁺ +300	0.989	-1.1	98.9
Au ³⁺ +450	1.02	2.0	102
Pb ²⁺ +50	0.975	-2.5	97.5
Mg ²⁺ +50	1.02	2.0	102
Cs+50	0.991	-0.9	99.1
Hg ²⁺ +50	0.982	-1.8	98.2
Mn ²⁺ +50	1.02	2.0	102
Bi ³⁺ +20	0.991	-0.9	99.1
Pd ²⁺ +400	0.917	-8.3	91.7
Ni ²⁺ +400	0.968	-3.2	96.8
Al ³⁺ +20	1.02	2.0	102
Fe ³⁺ +300	0.989	-1.1	98.9
Ca ²⁺ +250	0.989	-1.1	98.9
Co ²⁺ +150	1.01	1.0	101
Cd ²⁺ +150	1.02	2.0	102
Zn ²⁺ +250	0.995	-4.5	99.5
Na+20	0.946	-5.4	94.6

响

在 0.01 mol NaAc-HAc 底液中, 当 Cr(VI) 为 100 ng/ml 时, 依次加入不同量的 1 mol 盐酸羟胺, 结果见图 3。从中可以

看出 Cr(VI) 的还原情况。随着还原剂加入量的增加, 吸光度值逐渐增大, 当加入量达到 40 μl 之后, 吸光度值基本上不再发生变化, 为确保实验中 Cr(VI) 的还原完全, 本实验选用加入还原剂量为 50 μl 。

(五) 工作曲线、精度、特征浓度

在 0.01 mol NaAc-HAc 溶液中, 依次加入一定量的标准 Cr(III) 溶液, 测得相应的吸光度值, 由图 4 可见在 5—100 ng/ml 范围内呈线性关系, 相关系数 $r = 0.9997$, 含 Cr(III) 量为 25 ng/ml, 十次平行测定, 相对

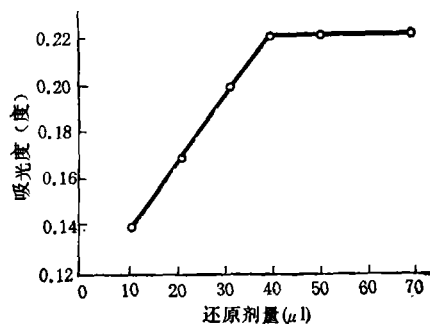


图 3 盐酸羟胺用量的影响

表 2 实际水样测定及回收率*

样品编号	Cr(III)				Cr(VI)				水样浓度	
	Cr ³⁺ 加入量 (ng/ml)	测得值 (ng/ml)	回收率 (%)	变异系数 (%)	Cr ⁶⁺ 加入量 (ng/ml)	测得值 (ng/ml)	回收率 (%)	变异系数 (%)	Cr(III) (ng/ml)	Cr(VI) (ng/ml)
1 (1ml)	0	36.8		4.0	0	9.0		6.0	1.47	0.37
	12.5	48.6	94.4		12.5	20.6	92.8			
2 (50 μl)	0	15.0		5.6	0	15.5		5.8	12.0	12.4
	12.5	26.8	94.4		12.5	27.0	92.0			
3 (0.5ml)	0	54.3		3.2					4.34	
	12.5	66.4	96.8							
4 (1ml)	0	37.9		6.4	0	30.4		2.1	1.52	1.21
	12.5	51.2	106		12.5	42.7	98.4			
5 (0.5ml)	0	43.4		1.7					3.47	
	12.5	55.8	99.2							
6 (0.1ml)	0				0	14.9		2.8		5.96
	12.5				12.5	27.1	97.6			

* 四次测定平均值

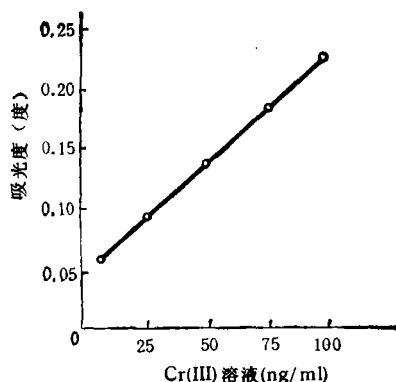


图 4 Cr(III)浓度与吸光度相关曲线

标准偏差为 5.9%，特征浓度为 2.4 ng/ml。

(六) 分析结果和回收率

在选定的条件下，对六种不同的工业废水分析测定，结果和回收率见表 2，回收率在 92—106% 之间，变异系数在 1.6—6.4% 之间。

三、结 语

采用 Nafion 阳离子交换剂预富集分离和石墨炉原子吸收法联用，是测定工业废水中 Cr(III) 的一种新方法。废水中存在的 Cr(VI)，也可以通过添加还原剂的还原作用，转变为 Cr(III)，进行间接测定。方法简便、快速、选择性好，灵敏度高，适用于工厂中体系复杂的工业废水分析和环境监测。

参 考 文 献

- [1] APHA-AWWA-WPCF, *Standard Methods for Examination of Water and Waste Water* p. 201, 16th edition, 1985.
- [2] Marks, J. N., White, M. A. et al., *Atomic Spectroscopy*, 9(3), 73—75 (1988).
- [3] 郑克影等, 分析化学, 15 (4), 340 (1987).
- [4] Lee, P.C., Meisel, D., *J. Chem. Soc.*, 102 (17), 5477 (1980).

(收稿日期: 1989 年 10 月 5 日)

硅酸盐环境标准参考物质中硅的定值方法 ——氟硅酸钾容量法*

张志刚 杨淑珍 黄友芬

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘要 本文详细介绍用氟硅酸钾容量法测定硅的最佳实验条件,与其它方法比较,准确度与经典方法相同,而分析速度大大提高,相对标准偏差为 0.09—0.17%。对各类硅酸盐、国内粘土标样与美国国家标准局(NBS)标样进行测定比较,均得到满意结果。因此,氟硅酸钾容量法测定硅可推荐为仲裁和标准参考物质定值方法。

关键词: 硅酸盐;氟硅酸钾容量法。

硅酸盐中硅的测定,国际上最早采用经典的两次盐酸蒸干脱水重量法。60 年代改为盐酸一次蒸干脱水称重量与比色法测定溶液中残留的硅相结合,该方法从时间上,准确度上都有所改善,但分析周期仍然较长,未能有新的突破。

60 年代初,我国分析工作者也开始研究和应用氟硅酸钾容量法测定硅,并广泛应用

于二氧化硅在 2—99% 之间各种硅酸盐材料常规测定,不但得到了满意结果,而且缩短了分析时间。

一、方法原理

试样碱熔融后,水提取熔融物,硝酸酸

* 本文曾在 1989 年 5 月北京“ISCRM”会议上交流。

Using the entrapped immobilized cells for treating wastewater is a new technique of biological treatment, but the entrapping agents are so expensive that application of them will be limited. The authors have developed polyvinyl alcohol (PVA) as an entrapping agent with PVA-boric acid method, and have prepared porous PVA-pellets for treating detergent wastewater. The results show that the PVA-pellets have high mechanical stability, good preservative ability, good recovery of activity, nearly no sludge produced, and viability of entrapped cells.

Key Words: entrapped immobilized microbial cells, polyvinyl alcohol.

Determination of Chromium in Wastewater with Nafion Exchange Preconcentration. Flameless Atomic Absorption Spectrometry.

Xu Tongming Shen Huakui Xu Xiaohong Xu Bo xing (Department of Chemistry East china Normal University): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990 pp. 45—48

Nafion is a new type cation exchange polymer. In this experiment coiled tungsten supporter was modified with a thin film of Nafion. Trace amount of Cr (III) in wastewater was exchangeable and could be preconcentrated by the modified supporter. Put it into a graphite cup to take atomic absorption spectrometric measurement. Cr (VI) was reduced to Cr (III) by $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. A satisfactory result was obtained from the exchangeable preconcentration of chemically modified supporter with high selectivity of AAS. This paper introduces determination of Cr (III) and Cr(VI) in wastewater respectively. A buffer solution of 0.01 mol $\text{NaAc}\cdot\text{HAc}$ ($\text{pH}=4.5$) was well suitable for preconcentration. The linear range for determination of Cr(III) was 5—100 ng/ml Cr(III) and recoveries 92—106%. Ten parallel tests of determining a sample solution containing 25 ng/ml Cr(III) gave a relative standard deviation of 5.9%. The characteristic concentration was 2.4 ng/ml Cr (III). More than 10 foreign ions did not interfere the determination.

Key Words: Nafion cation exchange polymer, Cr (III), flameless atomic absorption spectrometry, wastewater.

Volumetric Method for Silicon Determination in Certified Reference Silicates—Potassium Silicofluoride Volumetry.

Zhang Zhigang, Yang Shuzhen, Huang Yongfen(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 48—52

The optimal experimental conditions for determining silicon by using the volumetric method of potassium silicofluoride were presented in this paper. Different types of silicate materials such as clay, glass, refractories, silicate minerals, domestic certified samples and SRM of USNBS are also determined with this method, for which the authors participated the determination of the certified values of silicon in ERM (environmental reference material of soil and pond sediments. After comparing this method with others, it was found that the analytical results of the former one were accurate as those by the classical methods, and its RSD (relative standard deviation) was 0.09—0.17%. So the volumetric method for potassium silicofluoride can be recommended as an arbitrary method or one for determining the certified value of SRM.

Key Words: silicon determination, potassium silicofluoride volumetry

Determining the Ratio of ^{226}Ra to ^{238}U in Samples and Its Application in Environmental Monitoring. Ma Junjie, Han Shouling (Liaoning Provincial Institute of Labour Hygiene, Shengyang): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 53—56

This paper describes the ratio of ^{226}Ra to ^{238}U in 19 kinds of environmental samples in Liaoning Province. The determined results showed that the ratios of ^{226}Ra to ^{238}U in grain and vegetable samples were between 2.6—9.7, mean value was 4.8, those in drinking water between 0.36—0.45, mean value 0.40, and those in soil, ore and phosphate fertilizer were between 0.86—1.10, mean value 0.98. The authors presented a discussion on application of the ratios in environmental monitoring.

Key Words radium-226, uranium-238, environmental monitoring.

Simultaneous Detection of Chlorinated and Organophosphorus Pesticides in Water with GC-ECD. Chen Qinghuo(Henan Provincial General Station of Environmental Hydrogeology, Zhengzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp.56—60

A highly sensitive analytical system of separation and simultaneous detection for chlorinated and organophosphorus pesticides in water with GC-ECD has been presented. The compounds, α -BHC, β -BHC, γ -BHC, σ -BHC, dimethoate, methylparathion, malathion, parathion, p,p'-DDD, p, p'-DDE, o, p'-DDT, p, p'-DDT were well separated in 1.5% OV-17 + 2% OV-210/Chromosorb-WAW-DMCS-HP (80—100 mesh) column, and their retention time was found to be below 15 minutes. It was