

水中痕量 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 交联壳聚糖 吸附和 DPCI 光度法测定*

姜建生 黄淦泉 钱沙华 汪玉庭

(武汉大学环境科学系, 武汉 430072)

摘要 研究交联壳聚糖(CCTS)对 $\text{Cr}(\text{III})$ 的吸附行为,建立了 DPCI 光度法测定水中痕量 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的新方法.在 100—200ml pH=3 的溶液中,CCTS 对 $\text{Cr}(\text{III})$ 的吸附率为 97%,用 2ml 0.1mol·L⁻¹ NaOH 定量解吸 $\text{Cr}(\text{III})$,富集倍数达 50—100 倍.本法用于水中痕量 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的测定,回收率 90%—105%,变异系数 1.2%—4.8%,检出限 0.015 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.探讨了吸附机理.

关键词 铬,形态,分光光度法,交联壳聚糖.

天然环境中铬的价态分析具有重要的意义,但是天然水体中铬含量一般在 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 甚至 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水平^[1],通常难以用仪器直接测定,必须预先分离富集.壳聚糖 Chitosan(CTS)是甲壳素脱乙酰基的产物,甲壳素和 CTS 的衍生物作为金属离子的螯合剂^[2],水处理中的絮凝剂、吸附剂^[3]和分离膜材料^[4]等,在水处理中有着广阔的应用前景^[5].迄今为止,未见交联壳聚糖 Crosslinked Chitosan(CCTS)在痕量元素分离分析中的应用报道.本文以自然界中普遍存在的甲壳素为原料,经过交联形成不溶于水、酸、碱的 CCTS,并以它为吸附剂,二苯碳酰二肼(DPCI)分光光度法为 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的检测手段,研究了 CCTS 对 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附行为,建立了一种简便、快速测定水中痕量 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的新方法.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

日立 180-80 型偏振塞曼原子吸收分光光度计;钠空心阴极灯(上海电光器件厂);DF-801 型 pH/mV 计;日本岛津 UV-120-02 型分光光度计;CHA-S 气浴恒温振荡器(江苏国华仪器厂);自制吸收管:管长 15cm,内径 8mm.

$\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 标准储备液均为 1mg·

ml⁻¹,操作液现用现配;二苯碳酰二肼丙酮溶液 0.1%,贮于棕色瓶置冰箱中保存,色变深后不能使用;硫酸,硝酸,盐酸为优级纯;其余试剂为分析纯;石英亚沸重蒸水.

1.2 实验方法

(1) CCTS 的制备* 称取 6.0g 可溶性 CTS 溶于 320ml 1% 的醋酸溶液中,制成透明粘液,在剧烈搅拌下缓慢滴加 6ml 环氧氯丙烷,然后逐渐滴加 50ml 5% 的氢氧化钠,继续反应 18h,得白色悬浮固体,抽滤后水洗至中性,用 200 目分析筛筛分后备用.

(2) $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附与测定 在 100—200ml 试液中, pH=3,加入 10mg CCTS,在摇床上振荡 10min,过滤,用水洗涤 CCTS 2 次.加 2ml 0.1mol·L⁻¹ NaOH 洗脱液、0.15ml 1H₂SO₄ 和 2ml 苯碳酰二肼显色,定容至 10ml,10min 后以试剂为参比测定 $\text{Cr}(\text{VI})$.^[6]

(3) $\text{Cr}(\text{III})$ 的测定 显色前在溶液中加入 1% K₂S₂O₈ 2ml,2 滴 AgNO₃,在小火上煮沸 10min 后,使 $\text{Cr}(\text{III})$ 氧化成 $\text{Cr}(\text{VI})$ ^[7].其余同 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的测定.

* 国家自然科学基金资助课题

** 程格.武汉大学环境科学系硕士论文.1996:19
收稿日期:1997-01-27

2 结果与讨论

2.1 原子吸收分光光度计替代分光光度计

在酸性溶液中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 与 DPCI 反应生成紫红色化合物, 用 540nm 波长测定, 该法的灵敏度较低, 其最低检出浓度为 $4\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ [8], 不能直接测定天然水中痕量 $\text{Cr}(\text{VI})$. 为提高测量灵敏度, 采用 15cm 长吸收管和钠空心阴极灯 (发射 540nm 谱线), 在原子吸收分光光度计上进行测定, 图 1 是用 3cm 比色皿在 2 种仪器上的测量结果. 当采用 15cm 吸收管测量时, 灵敏度提高 5—6 倍.

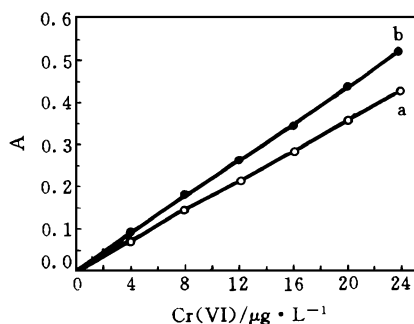


图 1 灵敏度比较

a. UV-120 分光光度计 b. 180-80 原子吸收仪

2.2 pH 值对吸附的影响

由图 2 可以看出, 在酸性条件下 CCTS 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附较强, pH=3 时, 达到最大吸附率 97%, 而在偏碱性条件下, 吸附作用相对减弱. 从 CCTS 分子结构看, 在酸性条件下, $-\text{NH}_2$ 以质子化的 $-\text{NH}_3^+$ 存在, 有利于和 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等阴离子作用发生吸附, 而不利于与阳离子 $\text{Cr}(\text{III})$ 吸附, 故对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附性能降低, 随着 pH 值增大, 游离氨基与质子化氨基的比例增大, 有利于 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子与氨基配位, 因而吸附率呈增高的趋势. 在 pH=5.4 时, Cr^{3+} 离子开始发生水解, 不利于和 CCTS 发生配位作用, 吸附率有所降低. 此外, 由图 2 曲线看出 CCTS 不能有效分离 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$, 但可用 DPCI 光度法选择性地测定 $\text{Cr}(\text{VI})$.

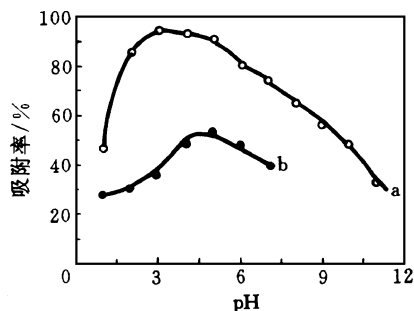


图 2 pH 值对吸附率的影响

a. $\text{Cr}(\text{VI})$ b. $\text{Cr}(\text{III})$

2.3 吸附平衡时间与解吸

在 pH=3, 浓度为 $2\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cr}(\text{VI})$ 标准液 25ml 中, 改变不同的吸附时间, 实验表明: $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附平衡时间为 8min, CCTS 吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 以后, 用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 2ml NaOH 洗脱, 脱附率达到 98%, 说明 CCTS 具有良好的再生价值, 在分离分析与水处理中有良好的应用前景.

2.4 饱和吸附量

pH=3, $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度为 0.8, 1.6, 2.4, 3.2, 4.0, 4.8, $5.6\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标液中, 分别加入 10mg CCTS, 在 30℃ 下振荡 10min, 过滤后测滤液中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度得图 3, 由此得 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的饱和吸附量为 $11.3\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

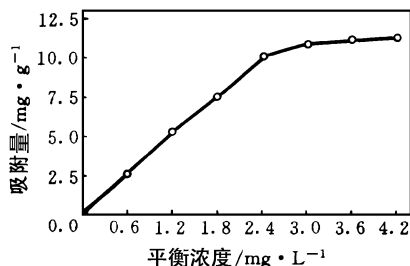


图 3 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的等温吸附线

用 Langmuir 吸附方程 $X/M = a \times b \times c / (1 + a \times c)$ 进行拟合, 这里 $a = 0.0980$, $b = 53.22$, $r = 0.9965$, X 为吸附量, M 为 CCTS 量, c 为平衡浓度. 可见 CCTS 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附可能是一类 Langmuir 型的物理吸附[9].

2.5 CCTS 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附机理的探讨

CCTS 的游离氨基在酸性介质中质子化后, 带有强大的正电荷, CTS 经交联后电荷有更集中的趋势, 通过电荷中和作用吸附阴离子. 正负

电荷间的静电引力愈大, 吸附作用愈强. CCTS 呈空间网状结构, 在每一个网孔里面阴离子体积较大(但不能太大)时, 有利于吸附作用. 在酸性溶液中, Cr() 主要以 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 2 种形式存在, 而后者体积和电荷均大于前者, 因此 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 可能是主要的吸附形态. 吸附后 CCTS 红外图谱中, 主要振动峰没有改变这一实验事实也说明进行的是吸附而不是络合, 且主要是物理吸附, 从等温吸附曲线符合 Lang-miur 方程也证明了这一点.

2. 6 共存物质的影响

在含 $\text{Cr() } 2\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 100ml 溶液中, 1100mg Na^+ , 150mg Mg^{2+} , 40mg K^+ , 45mg Ca^{2+} , 1mg Fe^{2+} , 40mg Hg^{2+} , 50mg Pb^{2+} , Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} , 3mg CO_3^{2-} , 2mg NO_3 , 300mg SO_4^{2-} , 2000mg Cl^- 、 MoO_4^{2-} 对 Cr() 的分离富集检测不干扰. 可见本法的抗干扰能力强, 特别是对海水中的主要组分 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 等元素^[10], 因此这种方法可用于海水中痕量 Cr() 和 Cr() 的分析.

2. 7 分析方法的灵敏度、检出限、精密度

按样品分析中的试验方法绘制工作曲线, 对于 200ml 试样, 在 $0\text{--}80\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内成线性关系. 线性方程 $A = 8.40 \times 10^{-3} + 8.71 \times 10^{-3}c$, 相关系数为 0.9985, 根据文献[11]进行标准曲线和工作曲线等值检验, 剩余标准差、斜率、截距均无显著差异, 标准曲线可代替工作曲线, 此结果进一步证明本法 Cr() 能定量吸附与洗脱. 200ml $0.2\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}\text{Cr()}$ 富集测定 10 次, 求得 Cr() 的检出限 (3σ) 为 $0.015\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 变异系数为 3.6%.

3 水样分析

3. 1 Cr() 的测定

100—200ml 水样经富集、解吸和显色后, 定容 10ml 测定, 同时做空白试验.

3. 2 Cr() 的测定

水样经氧化后, 其余同 Cr() 的测定. 按文献[10]合成海水样品, 对各种水样和加标回收试验进行 6 次的分析结果见表 1.

表 1 水样中 Cr() 和 Cr() 分析结果/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

样品名称	测得值		变异系数/%		加入量		测得量		回收率/%	
	Cr()	Cr()	Cr()	Cr()	Cr()	Cr()	Cr()	Cr()	Cr()	Cr()
东湖水 1 [#]	0.18	0.76	4.1	2.7	0.20	1.00	0.20	0.95	100	95
东湖水 2 [#]	0.24	0.92	2.3	1.2	0.20	1.00	0.18	0.99	90	99
池塘水	0.16	0.67	4.5	2.0	0.20	1.00	0.19	0.93	95	93
自来水	0.24	0.52	2.7	1.8	0.20	0.50	0.19	0.49	95	98
雨水	0.11	0.23	4.8	2.0	0.20	0.50	0.21	0.51	105	102
合成海水					0.20	0.50	0.20	0.51	100	102

参 考 文 献

1 王立军等. 环境中重金属研究文集. 1988: 65

2 侯惠民. 医药工业, 1988, 19(7): 328

3 汪玉庭等. 第三届全国水处理化学讨论会论文集. 1995: 29

4 张富尧等. 高等学校化学学报, 1994, 15(7): 1081

5 Katsutoshi Inoue, Yshinari Baba. Chemistry Letter, 1988: 1281—1284

6 魏复盛等编. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科

学出版社, 1989: 157

7 黄淦泉等. 分析科学学报, 1995, 11(4): 32

8 魏复盛等编. 水和废水监测分析方法指南. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 66

9 付献彩编. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 1990: 937

10 陈国珍编. 海水痕量元素分析. 北京: 海洋出版社, 1990: 1110

11 章亚麟编. 环境水质监测质量保证手册. 北京: 化学工业出版社, 1994: 296

Sciences, Guangzhou 510650): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 62—64

Atmospheric sulphur dioxide (SO₂) concentration and atmospheric sulphate rate was determined at the same time and their relationship was studied with correlation analysis in this paper. The results showed that the atmospheric SO₂ concentration is highly positively correlated with the atmospheric sulphate rate ($r = 0.794$, $n = 11$). Their relationship could be formulized as: $y = 0.090x - 0.031$ (y : atmospheric SO₂ concentration, mg/m³, x : sulphate rate, SO₃ mg/100cm²·d). Adaptability of the equation was discussed in this paper. It is reasonable to evaluate the SO₂ pollution using atmospheric sulphate rate.

Key words: SO₂ concentration, sulphate rate, conversion, atmospheric determination.

Treatment of Simulated Hazardous Waste Using Composting Bioremediation Technology.

Ma Ying, Zhang Jiayao, Hou Zujun et al. (Dept. of Environ. Sci., Wuhan University, Wuhan 430072): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 65—68

The dynamic process of simulated hazardous waste biodegradation was studied using forced aeration static pile method at normal temperature and high temperature. It was found that the optimum parameters of degradating hydrocarbon hazardous waste are temperature 50—60 °C, waste containing water ratio 60%, C/N 35, aerating amount 0.05—0.1 Nm³/(h·m³), high temperature remaining time 7 days and TOC > 20%, respectively.

Key word: hazardous waste, bioremediation, composting, simulated test, forced aeration static pile.

Adsorption with Crosslinked Chitosan and DP-Cl-Photometry Determination of Trace Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) in Nature Water. Jiang Jiansheng, Huang Ganquan et al. (Dept. of Environ. Sci., Wuhan University, Wuhan 430072): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 69—71

A adsorption of Cr(Ⅲ) with crosslinked chi-

tosan was studied and a new method for the determination of trace Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) in natural water with DP-Cl-Photometry was developed. The results indicated that adsorption efficiency was 97% at pH 3.0 for 100—200ml of samples and the adsorbed Cr(Ⅲ) was quantitatively desorbed with 0.1 mol·L⁻¹ NaOH. The recovery of this method was 90%—105%. The detection limit was 0.015 μg·L⁻¹ and coefficient of variation was 1.2%—4.8%. The adsorption mechanism was concerned here.

Key words: chromium, speciation, photometry, crosslinked chitosan.

Investigation on the Radioactive Value of the Soil in Daqing Region. Li Changxing (The Environmental Protection Bureau of Daqing City 163001), Li Zhongwei and Feng Zhiguo (The Environ. Monitoring Central Station of Daqing City): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 72—75

The radioactive value of the soil background, presence in Daqing Region and radioactive intensity of laboratory and around work fields soil were investigated and evaluated. The results showed that the average values of the total α are 897.6, 928.1, 938.4, 973.4 Bq/kg and the total β are 750.6, 786.8, 864.9, 827.5 Bq/kg respectively. Abvious, the difference between the background and presence of the radioactive intensity of the soil aren't marked ($P < 0.05$).

Key words: soil, background value, presence value, radioactivity.

Study on Ecological Evaluation of Songshan Conservation Region. Song Xiujie, Zhao Tongrun (Beijing Municipal Research Academy of Environmental Protection, 100037): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 76—78

Songshan Conservation Region is a undamaged mountainous temperate zone ecosystem in north China. There are complicated structure, various types and 4150.3 ha of area. There are 783 species of flora and 184 species of animal.