

弱碱性阴离子交换树脂富集 ICP-AES 测定环境水体中 Cr(VI) 和有机态 Cr(III) 的研究

马红梅, 朱志良*, 张荣华, 赵建夫

同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092

摘要 选用 331 弱碱性阴离子交换树脂, 对微污染水体中的 Cr(VI) 和有机态 Cr(III) 进行了分离富集作用研究, 考察了酸度、富集时间、洗脱液类型、洗脱液浓度及溶液中共存离子对分离富集过程的影响。研究表明, 分别用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 可以很好分步洗脱有机态 Cr(III) 和 Cr(VI), 利用 ICP-AES 测定, 该方法对 Cr(III) 和 Cr(VI) 的检出限分别为 1.1 和 $1.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 相应的相对标准偏差 $\text{RSD}(n=6)$ 平均值分别为 3.8% 和 5.6% 。该方法适用于自来水、地下水、地表水及生活污水中痕量 Cr(VI) 和有机态 Cr(III) 的分离富集及测定。

关键词 弱碱性阴离子交换树脂; 分离富集; 有机态 Cr(III); Cr(VI); ICP-AES

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)01-0165-04

引言

铬的化合物中常见的形态为 Cr(III) 和 Cr(VI)。Cr(III) 是人体必需的微量元素之一, 对人体内葡萄糖及脂肪代谢起着重要的生理作用, 在天然水体中部分以 Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ 等阳离子形式存在, 部分与腐殖酸等有机配位体形成不带电或带负电的有机络合物即有机态的 Cr(III); 而以阴离子形式存在的 Cr(VI) 却是致癌物质, 容易被人体吸收且在体内蓄积, 在天然水体中主要存在形式为 CrO_4^{2-} 和 HCrO_4^- 。美国 EPA 规定, 饮用水和工业废水排放标准中 Cr(VI) 不得超过 50 和 $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ [1]。可见, 为了科学地阐明污染物的生态效应和正确评价环境质量, 铬的化学形态分析是必不可少的。

利用固相吸附剂吸附 Cr(III) 和 Cr(VI) 是近年来国内外研究比较多的一种铬形态研究方法, 用于分离富集的吸附材料有离子交换树脂、螯合树脂、螯合剂涂覆氧化物(如 Al_2O_3 , ZnO , MgO , SiO_2) 及纳米材料 TiO_2 等[2-8], 其吸附剂分离过程多是基于无机态 Cr(III) 与 Cr(VI) 在溶液中以相

反电荷存在这一原理。相比较这些吸附材料, 弱碱性阴离子交换树脂不仅能实现无机态 Cr(III) 与 Cr(VI) 的分离, 而且由于其对中性分子或阴离子具有亲和性且存在吸附强度差异, 故也可以实现有机态 Cr(III) 和 Cr(VI) 的分离。

本文在筛选树脂的基础上, 研究了应用 331 弱碱性阴离子交换树脂分离富集环境水样中的 Cr(VI) 和有机态 Cr(III) 的过程, 利用离子交换树脂对它们的吸附强度差异, 借助不同性能的洗脱剂实现了对 Cr(VI) 和有机态 Cr(III) 两者的选择性洗脱, 探讨了用 ICP-AES 测定 Cr(VI) 和有机态 Cr(III) 的方法, 旨在为水体中痕量铬的形态分析技术提供理论和技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Optima 2100DV 型 ICP-AES 等离子体发射光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司)仪器工作条件见表 1; pHS-25 型 pH 计(上海雷磁); 蠕动泵(保定兰格公司)。

Table 1 The working condition of apparatus

功率/kW	流速/(L · min ⁻¹)			观察高度/mm	积分时间/s	泵转速/(mL · min ⁻¹)	波长/nm
	等离子气	辅助气	雾化器				
1.3	15	0.5	0.8	15	10	1.3	15

收稿日期: 2005-11-01, 修订日期: 2006-03-16

基金项目: 上海市科委基础研究重点项目(05JC14059)及国家自然科学基金项目(50478103)资助

作者简介: 马红梅, 女, 1976 年生, 同济大学环境科学与工程学院博士研究生 * 通讯联系人

e-mail: zzl@mail.tongji.edu.cn

331 弱碱性环氧阴离子交换树脂(粒度 0.3~2.0 mm; 含水量 64%~72%; 湿真密度 1.08~1.18 g·mL⁻¹); Cr(VI) 的标准储备液: 1.0 g·L⁻¹, 用 K₂CrO₄ 配制, 临用前现配制所需浓度; Cr(III) 的标准储备液: 1.0 g·L⁻¹, 用 CrCl₃·6H₂O 配制, 临用前现配制所需浓度; 腐殖酸: 5 mg·L⁻¹; 有机态 Cr(III): 由 Cr(III) 和 5 mg·L⁻¹ 腐殖酸混和配制; HCl 溶液: 10.0 mol·L⁻¹; NH₄NO₃ 溶液: 2.0 mol·L⁻¹; NH₃·H₂O 溶液: 0.5 mol·L⁻¹。所用试剂均为分析纯, 水为二次去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 331 弱碱性环氧阴离子交换树脂的预处理

采取三步处理法: 首先, 将树脂用二次去离子水浸泡 24 h 后, 用 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液去除树脂中的有机物及金属杂质; 然后用等浓度的 NaOH 浸泡, 将其转化为游离碱型; 最后用二次去离子水反复冲洗, 驱逐出多余的 NaOH。

1.2.2 测定方法

将预处理后的树脂湿法均匀装柱, 吸取适量试液, 以 1~3 mL·min⁻¹ 的流速过柱。采样分离富集 5 min 后, 连接洗脱装置, 先用 1.0 mol·L⁻¹ HCl 逆向洗脱 1 min, 再用 2.0 mol·L⁻¹ NH₄NO₃+0.5 mol·L⁻¹ NH₃·H₂O 逆向洗脱 2 min, 分别取 2 种洗脱液, 用 ICP-AES 测定 Cr(VI) 和有有机态 Cr(III) 的浓度。仪器的工作条件见表 1。

2 结果与讨论

2.1 离子交换树脂的选择

配制等浓度的 Cr(III) 和 Cr(VI) 混合标准溶液(均为 1 mg·L⁻¹), 模拟天然水质条件, 加入 5 mg·L⁻¹ 腐殖酸, 按照 1.2.2 实验步骤, 试验了 D301, 331, D311, D313 和 709 五种不同型号弱碱性阴离子交换树脂的吸附效果, 发现 331 树脂对有机态 Cr(III) 和 Cr(VI) 均有很好的富集性能(见表 2), 而且能够实现选择性的洗脱有机态 Cr(III) 和 Cr(VI)。因而本文选用 331 树脂进行进一步的条件实验。

Table 2 The adsorption of inorganic Cr(VI) and organic Cr(III) on different resin

	D301/%	331/%	D311/%	D313/%	709/%
Cr(VI)	93	99.7	79.6	75.4	91.3
有机态 Cr(III)	3	98.9	30.1	27.2	1.7

2.2 酸度的影响

在天然水体中, 部分 Cr(III) 与腐殖酸等有机配位体形成不带电或带负电的有机络合物, 即有机态 Cr(III), 这种以中性或阴离子形式存在的有机态 Cr(III) 和以阴离子形式存在的 Cr(VI) 都能被弱碱性阴离子交换树脂吸附。本文以 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 和 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 调节 pH 值, 研究在不同 pH 值下 331 弱碱性阴离子交换树脂对有机态 Cr(III) 和 Cr(VI) 的吸附性能。结果见图 1。从图 1 可看出, 2 种形态的铬表现出大致相同的趋势, 在酸性较强的溶液中吸附性比较差, 而在弱酸性至中性溶液中具有最佳的吸附性能。这是由

于在强酸性条件下, 部分有机态 Cr(III) 离解而导致吸附浓度减小; 而 Cr(VI) 的主要存在形式为 Cr₂O₇²⁻, CrO₄²⁻ 和 HCrO₄⁻, 在酸性条件下, 由于存在 H⁺ 的竞争吸附作用使得 Cr(VI) 的吸附减小, 而在碱性条件下, 部分 Cr(VI) 与 OH⁻ 形成络合物使其吸附吸附性能也减小。综合考虑, 本文选择试样酸度为 pH 6.0。

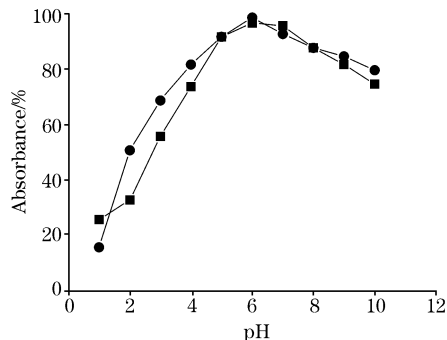


Fig. 1 The effect of pH on the adsorption of inorganic Cr(VI) and organic Cr(III) on the 331 resin
1: Organic Cr(III); 2: Cr(VI)

2.3 富集时间的影响

通过静态实验发现, 331 弱碱性阴离子交换树脂对有机态 Cr(III) 和 Cr(VI) 的吸附在 4 min 内已完全, 吸附率分别达到 97.5% 和 99.7%。因此, 在 15~600 s 范围内, 本文试验了不同分离富集时间对动态吸附体系灵敏度的影响。结果表明, 随着分离富集时间的增加, 洗脱液信号逐渐增强, 但在 300 s 后增幅极小, 因此, 本文选择分离富集时间为 300 s。

2.4 洗脱液的选择及浓度的影响

洗脱液的性能对最终检测灵敏度及分析速度有重要影响。在参考相关文献的基础上, 本文比较了一些洗脱剂对 1 mg·L⁻¹ 浓度有机态 Cr(III) 和 Cr(VI) 的洗脱性能(见表 3)。结果发现, HCl 不能将 Cr(VI) 洗脱下来, 却能将有机态 Cr(III) 洗脱下来; NH₄NO₃ 和 NH₄NO₃/NH₃·H₂O 均能有效洗脱 Cr(VI), 但是吸附柱在 NH₄NO₃ 洗脱过程中不稳定。因此, 对于同一试样, 可以先用 HCl 洗脱, 紧接着用 NH₄NO₃/NH₃·H₂O 洗脱。

Table 3 Elution power of different elution agent for Cr(VI) and organic Cr(III)

洗脱剂种类	洗脱回收率/%	
	有机态 Cr(III)	Cr(VI)
HCl	95.4	0.7
HNO ₃	93.2	42.7
NaCl	72.3	67.4
NH ₄ NO ₃	92.7	91.6
NH ₄ NO ₃ /NH ₃ ·H ₂ O	93.7	92.8

对不同浓度的 HCl 洗脱效果进行比较, 结果表明 1~4 mol·L⁻¹ 的 HCl 均不能将 Cr(VI) 洗脱下来, 而对腐殖酸-

Cr(III)络合物的洗脱效果则没有大的差异,因此选择 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 作为有机结合态 Cr(III)的洗脱剂;另外,实验比较了不同浓度比例的 $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 对 Cr(VI)的洗脱效果,结果发现, $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{NO}_3 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的洗脱效果最佳。

2.5 洗脱速率的影响

试验结果表明,逆向洗脱可获得较高的洗脱效率。通过蠕动泵驱动洗脱液,改变流速的大小。试验发现,较大的流速将会增大交换柱内管的压力,导致渗漏;但流速过低,所需洗脱时间过长。故选择 HCl 洗脱速度为 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 洗脱速度为 $2.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.6 共存离子的影响

针对天然水样的基体组成,进行了干扰试验,结果表明, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} 和 Ni^{2+} 等阳离子均不干扰 Cr(VI)和有机态 Cr(III)的分离富集和测定。由于所用的是阴离子交换树脂,本文还考察

了几种常见阴离子 Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 与有机态 Cr(III)和 Cr(VI)的竞争吸附过程,结果发现,这些常见阴离子对 Cr(VI)的测定干扰很小;但 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对有机态 Cr(III)有明显影响。

2.7 精密度和检出限

取各含 $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cr(III)和 Cr(VI)的混合标准溶液。按实验方法过柱洗脱后测定,取平行 6 次的结果计算, Cr(III)和 Cr(VI)的精密度分别为 3.8%和 5.6%。连续测定 10 次空白,得 Cr(III)和 Cr(VI)的检出限分别为 1.1 和 $1.4 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.8 样品分析

采集同济大学自来水样、该校池塘水样、生活污水样以及地下水样各 500 mL,迅速通过 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 滤膜过滤,保存在 $4 \text{ } ^\circ\text{C}$ 条件下。用 5% HNO_3 调节 pH 为 6,然后按实验方法进行实验,并作加标回收率实验,结果见表 4。结果表明,加标回收率在 90.4%~106.3%之间。

Table 4 Analytical results of samples

样品		测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	相对标准偏差/ $\%(n=6)$	加入量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	检出总量/ μg	回收率/ $\%$
自来水	有机态 Cr(III)	N. D.	—	20	19.39	6.5
	Cr(VI)	N. D.	—	20	20.2	101
生活污水	有机态 Cr(III)	N. D.	—	20	18.7	93.5
	Cr(VI)	N. D.	—	20	19.6	98
校池塘	有机态 Cr(III)	2.1	3.2	20	21.9	90.4
	Cr(VI)	2.7	4.6	20	22.6	96.3
地下水	有机态 Cr(III)	4.8	2.7	20	25.1	106.2
	Cr(VI)	6.3	2.5	20	26.7	106.3

3 结 论

本文提出了利用 331 弱碱性阴离子交换树脂分离富集、并用 ICP-AES 技术测定环境水体中微量 Cr(VI)和有机态 Cr

(III)的方法。该方法基于有机态 Cr(III)和 Cr(VI)在 331 树脂上吸附强度的差异,分别选择不同的洗脱剂将两者选择性洗脱下来,从而实现了铬的形态分离及检测。测定过程所需试剂少,减少了对样品的污染和转化损失,方法灵敏度高,精密度好,可直接应用于环境水体中铬的形态分析。

参 考 文 献

- [1] WEI Fu-sheng(魏复盛). The Monitoring and Analytical Standard for Water and Wasterwater(The Fourth Version)(水和废水监测分析方法·第4版). Beijing: China Environmental Science Press(北京: 中国环境科学出版社), 2002.
- [2] KANG Wei-jun, LIANG Shu-juan, HA Jing, et al(康维均, 梁淑娟, 哈婧, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(3): 572.
- [3] LIU Hai-ling, LIU Shu-shen, CHEN Ying-miao(刘海玲, 刘树深, 陈英淼). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1998, 26(8): 963.
- [4] SHI Wei, HU Tao(石威, 胡涛). Physical Testing and Chemical Analysis, Part B: Chemical Analysis(理化检验-化学分册), 1998, 34(10): 447.
- [5] Menendez-Alonso E, Hill S J, Foulkes M E, et al. J. Anal. At. Spectrom., 1999, 14(2): 187.
- [6] Rao T P, Karthikeyan S, Vijayalekshmy B, et al. Anal. Chim. Acta, 1998, 369(1-2): 69.
- [7] Vassileva E, Hadjiivanov K, Stoychev T, et al. Analyst, 2000, 125(4): 693.
- [8] SHI Ta-qing, LIANG Pei, LI Jing, et al(施踏青, 梁沛, 李静, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(3): 444.

Separation of Cr(VI) and Organic Cr(III) in Natural Water by Weak Basic Anion Exchange Resin and Determination by ICP-AES

MA Hong-mei, ZHU Zhi-liang*, ZHANG Rong-hua, ZHAO Jian-fu

State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract For the separation and determination of inorganic Cr(VI) and organic Cr(III) in natural water, a sensitive and selective method was developed using a weak basic anion exchange resin micro-column and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Under optimized conditions, organic Cr(III) and inorganic Cr(VI) were retained on the column, and eluted with $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl and $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{NO}_3 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ respectively. Then the concentrations of Cr(VI) and organic Cr(III) were determined by ICP-AES. The detection limits of organic Cr(III) and inorganic Cr(VI) were 1.1 and $1.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, and relative standard deviations(RSD) were 3.8% and 5.6% respectively. The proposed method has been applied to the determination and separation of chromium in several practical water samples with a recovery between 90.4% and 106.3% .

Keywords Weak basic anion exchange resin; Separation; Organic Cr(III); Cr(VI); ICP-AES

(Received Nov. 1, 2005; accepted Mar. 16, 2006)

* Corresponding author