

PAN-S树脂富集钴的分光光度法测定研究

陈山

(盐城市环境监测中心站, 江苏 盐城 224002)

摘要:研究了PAN-S浸渍树脂对 Co^{2+} 的吸附性能。 Co^{2+} 吸附pH值范围为4.7~9.2,最佳pH值为5.4;达到最大吸附容量需25 min,树脂对 Co^{2+} 平衡吸附容量是98 mg/g干树脂,达到最大吸附容量平衡时用0.1 mol/L的 HNO_3 洗脱,洗脱率达98%。该方法建立了PAN-S-树脂富集-分离钴离子的分光光度测定方法,结果令人满意。

关键词:钴;PAN-S树脂;分光光度法

中图分类号:X830.2

文献标识码:B

文章编号:1674-6732(2014)04-0026-04

Analytical Characteristics and Application of 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol-6-sulphonic Acid Impregnated Resin for Adsorption of Cobalt

CHEN Shan

(Yancheng Environmental Monitoring Central Station, Yancheng, Jiangsu 224002, China)

Abstract: This paper has studied the research of PAN-S impregnating resin on the properties of the adsorption of Co^{2+} . The adsorption pH range of Co^{2+} is 4.7 ~ 9.2 and the optimum pH is 5.4; the time needed to reach maximum adsorption capacity of Co^{2+} is 25 min and resin adsorption capacity for Co^{2+} balance is 98 mg/g dry resin; elution rate was 98% when the adsorption capacity reached maximum balance and eluted with 0.1 mol/L HNO_3 . The spectrophotometric method of PAN-S-resin enrichment and separation of cobalt ions were established and satisfactory results were obtained.

Key words: Cobalt; PAN-S resin; Spectrophotometric method

钴是生产各种合金的重要材料,当前的生产与生活中存在着各种钴的污染源,因此钴能通过多种途径进入到水体与大气中,并由此进入生态圈成为影响生态环境的一种元素。钴具有毒性,进入人体后主要存在于脊髓、脑、五脏和肺中。如误服较大量时,可使人产生急性胃肠道刺激现象,发生呕吐、腹泻。用螯合树脂应用于工业生产中,既可以回收重金属,又可以净化工业生产中重金属污染,是一个简便有效的应用方法,且成本低廉,具有重大的环保意义和节能效应^[1]。笔者将PAN-6S浸渍在201×7型强碱性阴离子交换树脂中制取PAN-S螯合树脂,在 λ 为560 nm处,用PAN-S作显色剂测定水相中 Co^{2+} 的吸附量,建立了PAN-S树脂富集测定钴的分光光度法的测定方法。

在实际工作中,有时会碰到有机物含量较高的废水,这时往往需要用大量的酸进行消解,由于酸的纯度等因素的影响,因而有可能会对ICP或原子吸收法定量分析的结果产生影响。如果废水中含

有其他含量较高的重金属离子,用原子吸收法定量往往也会对分析结果产生干扰。所以这种方法的建立,为金属钴的分析提供了一种有效途径。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

1.1.1 试剂

1% PAN-S试剂:取0.100 g PAN-S固体,溶于100 mL蒸馏水中。

Co^{2+} 标准溶液:称取 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体10.1 g,定溶于250 mL容量瓶中,配制成10.0 g/L溶液201×7强碱性阴离子交换树脂。

六次甲基四胺盐酸缓冲溶液(pH值=5.4):称取六次甲基四胺40.0 g溶于200 mL水中,加浓HCl 10.0 mL,稀释到1 L^[2-3]。

收稿日期:2013-12-31;修订日期:2014-03-04

作者简介:陈山(1964—),男,工程师,本科,从事环境监测工作。

1.1.2 仪器

M 750-A型多功能紫外可见分光光度计(国营东方仪器厂), AB 204-N电子分析天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司), pH S-P 1型酸度计(中国上海仪器厂), THZ-82恒温振荡器(常州国华电器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 Co^{2+} 分光光度吸收曲线

取0.010 0 g/L Co^{2+} 标准溶液10.0 mL于2只烧杯中,各加入缓冲溶液5.00 mL,用蒸馏水稀释至50.0 mL,加入1.00 mL PAN-S显色剂,测定Co-PAN-S在不同波长处的吸光度A,绘制 $\lambda-A$ 曲线(图1)。由图1可见, Co^{2+} -PAN-S的最大吸收波长 λ_{\max} 为560 nm。

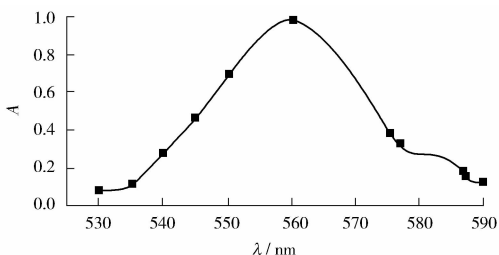


图1 Co-PAN-S螯合物吸收曲线

1.2.2 PAN-S树脂对 Co^{2+} 的静态吸附

分别称取10份0.100 g PAN-S树脂,加入2.00 mg/mL Co^{2+} 标准溶液1~10.0 mL,调节pH值,加入缓冲溶液5.00 mL,稀释到100 mL,然后置于恒温振荡器上振荡2 h,倾出上层清液,用分光光度法分别在 $\lambda=560$ nm处,用显色剂PAN-S测定水相中 Co^{2+} 的平衡浓度,由 Co^{2+} 的总量减去水相中 Co^{2+} 的量,便可计算出PAN-S树脂对 Co^{2+} 的吸附量 Q_e 。

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/M$$

式中: Q_e ——平衡吸附量,mg/g; C_0 和 C_e ——原始溶液和平衡溶液的质量浓度,mg/L; V ——溶液的体积,L; M ——干树脂的质量,g。由图2可知, Q_e 约为80.0 mg/g^[4-5]。

1.2.3 PAN-S树脂对 Co^{2+} 的动态吸附及脱附

分别取40.0 mL 10.0 mg/mL的 Co^{2+} 溶液于烧杯中,各自加入20.0 mL蒸馏水,调节一定的pH值,加入缓冲溶液3.00 mL稀释至100 mL。准确

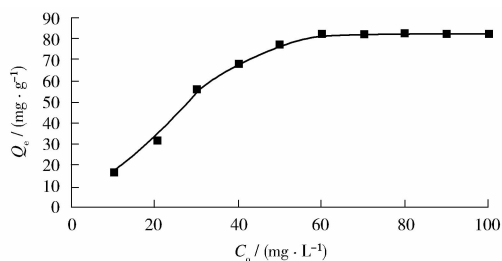


图2 树脂对钴离子静态吸附曲线

量取PAN-S树脂5.00 mL各2份分别装柱,用蒸馏水洗到pH值为7.0,用缓冲溶液调节pH值为4.5,将 Co^{2+} 溶液以2.00~6.00 mL/min流速经交换柱进行交换(交换柱内径0.8 cm,柱长30 cm,树脂床高5 cm)。并用20.0 mL 0.10 mol/L HNO_3 溶液以1.00~3.00 mL/min进行洗脱,分别用分光光度法测定流出液及洗脱液中 Co^{2+} 的含量,并计算交换百分率和洗脱百分率。

2 结果讨论

2.1 树脂对 Co^{2+} 的静态吸附

按1.2.2步骤进行静态吸附,结果如图2所示,从图2可见,树脂对 Co^{2+} 静态吸附容量为82.0 mg/g树脂。

2.2 树脂吸附 Co^{2+} 的饱和吸附量容量的测定

在500 mL的烧杯中加入5.00 mL 10.0 g/L的 Co^{2+} 标准溶液及150 mL水,调节一定的pH值为5.4,加入缓冲溶液5.00 mL稀释到200 mL,搅拌均匀,然后分别加入0.200 g PAN-S树脂在恒温磁力搅拌器上搅拌,每隔一段时间各取出1.00 mL,溶液稀释到10.0 mL,用分光光度法测定不同时间间断的溶液中钴离子的残留量,并且计算PAN-S树脂对钴离子的吸附量(Q_e),以 Q_e 与对应的搅拌时间 t 作图,如图3所示。由图可知,钴吸附达到平衡时仅需20 min。

2.3 酸效应的影响

准确称取0.200 g PAN-S树脂5份,在温度为298 K, Co^{2+} 溶液浓度为10.0 g/L,使溶液的pH值分别调节为2.9,4.7,5.4,7.0,9.0,9.2,按“静态法”操作,结果如图4所示。由图可知,当介质pH值为4.7~9.2时,PAN-S树脂对 Co^{2+} 均能定量吸附,此实验选择pH值=5.4的六次甲基四胺盐酸缓冲溶液。

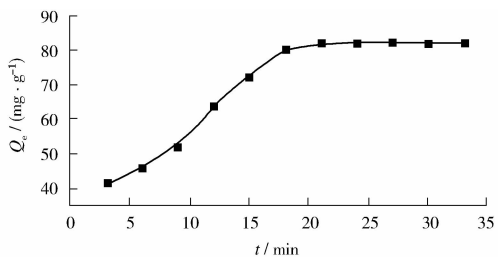


图 3 时间对钴离子吸附的影响

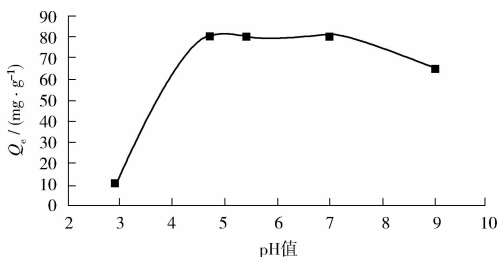


图 4 pH 值对钴离子吸附的影响

2.4 PAN-S 树脂对 Co²⁺ 的动态吸附及洗脱

按 1.2.3 步骤进行动态吸附, 实验表明: Co²⁺ 溶液流速为 1.00 ~ 3.00 mL/min 时都能定量进行交换和洗脱, 其中吸附以 2.00 mL/min 的效果为好 (图 5)。用 0.10 mol/L 的硝酸作为洗脱剂^[6], 以 1.00 mL/min 速度进行脱附, 用 6BV (床体积, 无量纲) 就可将金属洗脱完全 (图 6)。

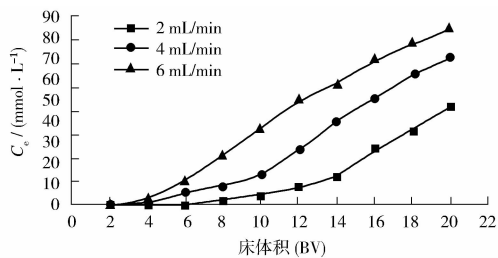


图 5 流速对钴离子的动态吸附曲线

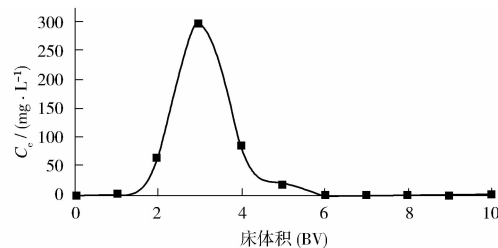


图 6 硝酸脱附剂对钴离子的脱附曲线

2.5 样品回收实验

分别取水样各 5 份 (各 5.00 mL), 分别加入 0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 mL 的 1.00 mg/mL Co²⁺ 标准溶液, 调节 pH 值为 7.0, 加入缓冲溶液 5.00 mL, 加蒸馏水稀释到 50.0 mL, 按照动态吸附法操作步骤进行实验, 结果见表 1。

表 1 样品回收率实验

序号	加入量/(mg · L ⁻¹)	测得量/(mg · L ⁻¹)	回收率/%
1	0	4.35	/
2	10	9.35	99.8
3	15	14.40	99.9
4	20	19.26	99.5

2.6 方法检出限实验

该分析方法根据《水和废水监测分析方法》第四版(增补版)的规定, 连续测定空白 21 次, 得出标准偏差, 并计算其检出限:

$$DL = K S_b / k$$

式中: $K=3, k=0.365, S_b=0.000449$

$$DL = 0.310 \text{ mg/L}$$

方法的检出限能满足地表水以及污染源专项水质分析的要求。

2.7 方法之间的比较实验

用纯水配制成高浓度与低浓度的 2 种溶液, 分别用 2 种方法测定后得到表 2 的数据。

表 2 2 种方法的比较实验

$\rho_{低}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		$\rho_{高}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	
该分析方法	原子吸收法	该分析方法	原子吸收法
0.049	0.048	3.01	2.98
0.051	0.049	3.02	3.03
0.048	0.051	3.05	2.94
0.047	0.048	3.01	3.03
0.051	0.052	2.96	3.02
0.049	0.051	2.99	3.03
0.048	0.056	2.96	3.02
0.052	0.051	2.89	3.01
0.051	0.049	2.87	2.96
0.051	0.048	3.03	2.89
0.052	0.052	2.95	2.87

对 4 组数据分别进行 F 检验与 T 检验, 其自由度均为 10。较低浓度时, 当 $F_{(0.05, 10, 10)} = 2.90, F = 2.21$, 因 $F < F_{(0.05, 10, 10)}$, 所以符合 F 检验; 当 $R = 0.05$ 时, $T_{(a, f)} = 1.82, T = 0.51$, 因 $T < T_{(a, f)}$, 所以符合 T 检验。较高浓度时, 当 $F_{(0.05, 10, 10)} = 2.90,$

$F = 1.04$, $F < F_{(0.05, 10, 10)}$, 所以符合 F 检验; 当 $R = 0.05$ 时, $T_{(a, f)} = 1.82$, $T = 0.63$, 因 $T < T_{(a, f)}$, 所以符合 T 检验。由此可见, PAN-S树脂富集钴的分光光度法测定的结果与传统的原子吸收法的结果无显著性差异。

表3是用PAN-S树脂富集钴的分光光度法与传统的原子吸收法测定的结果,通过 F 与 T 检验,得知2组数据也无显著性差异。

表3 样品实测实验结果 mg/L

该分析方法	原子吸收法
0.678	0.665
0.673	0.657
0.654	0.651
0.672	0.675
0.665	0.685
0.679	0.637

当自由度为5, $R = 0.05$ 时, $F = 1.36$, $F_{(0.05, 5, 5)} = 5.0$, 因 $F < F_{(0.05, 5, 5)}$, 所以符合 F 检验; 当自由度为5, $R = 0.05$ 时, $T = 0.11$, $T_{(a, f)} = 2.23$, 因 $T < T_{(a, f)}$, 所以符合 T 检验。

(上接第25页)

[参考文献]

- [1] SUBHANI A, HUANG C Y, XIE Z M, et al. Impact of Some Agronomic Practices on Paddy Field Soil Health Under Varied Ecological Conditions: I. Influence of Soil Moisture [J]. Pedosphere, 2001, 11(1): 39.
- [2] TOAN V D, THAO V D, WALDER J, et al. Contamination by selected organochlorine pesticides (OCPs) in surface soils in Hanoi, Vietnam [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2007, 78(3-4): 195-200.
- [3] Agriculture Information Network. Analysis of pesticides demand in China [J]. (Chinese) Plant Doctor, 2006(19): 16.
- [4] YANG Z H, LIU Y, ZHOU Z Q, et al. Determination of Organophosphorus Pesticides in Soil by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Gas Chromatography [J]. Journal of Chromatographic Science, 2012, 50(1): 15-20.
- [5] ZHAO X H, BO L Y, LI T J, et al. Survey of seven organophosphorus pesticides in drinking water, feedstuffs and raw milk from dairy farms in the Province Heilongjiang during 2008-2009 [J]. Milchwissenschaft Milk Science International, 2012, 67(3): 293-296.
- [6] WANG S M, WANG Z L, ZHANG Y B, et al. Pesticide residues

3 结语

建立了PAN-S树脂富集测定钴的分光光度法, PAN-S树脂可螯合富集金属钴, 用0.100 mol/L稀硝酸进行洗脱, 效果良好。提出了方法的检出限, 并对废水水样进行了实测, 对两种方法进行了统计检验, 可知PAN-S树脂富集测定钴的分光光度法用于废水分析较可靠。

[参考文献]

- [1] 张孙玮, 吴永生, 刘绍瑾. 有机试剂在分析化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1981: 155-158.
- [2] 刘绍瑾, 朱鹏鸣, 张国轩, 等. 金属化学分析概论与应用 [M]. 四川: 四川科学技术出版社, 1983: 448-453.
- [3] 王京平. PAN-S浸渍树脂对汞吸附特性的应用研究 [J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(4): 357-362.
- [4] 毛雪琴, 汤福荣. PAN-S负载树脂分析特性及应用 [J]. 贵金属, 1991, 15(2): 215-218.
- [5] 周发连, 彭雪娇, 陈焕文, 等. 5-溴-吡啶偶氮-2-萘酚-6-磺酸螯合树脂合成及吸附金性能研究 [J]. 华东地质学院学报, 2000, 23(4): 12-15.
- [6] 王京平. PAN及其衍生物的研究进展 [J]. 淮北煤师院学报, 2000, 21(2): 54-58.

in market foods in Shaanxi Province of China in 2010 [J]. Food Chemistry, 2013, 138(2-3): 2016-2025.

- [7] 李治祥, 王勇, 张俊亭. 农药及其他环境污染物的免疫检测技术 [J]. 国外农业环境保护, 1992(3): 6-10.
- [8] KARANTH S, OLIVIER K, LIU J, et al. In vivo interaction between chlorpyrifos and parathion in adult rats; Sequence of administration can markedly influence toxic outcome [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2001, 177(3): 247-255.
- [9] KARANTH S, LIU J, OLIVIER K, et al. Interactive toxicity of the organophosphorus insecticides chlorpyrifos and methyl parathion in adult rats [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2004, 196(2): 183-190.
- [10] JAMAL G A. Neurological syndromes of organophosphorus compounds [J]. Adverse Drug Reactions and Toxicological Reviews, 1997, 16(3): 133-170.
- [11] 刘守庆, 石增宝, 张玉启, 等. 临沂市某农药厂环境污染与新生儿出生缺陷的流行病学调查 [J]. 预防医学文献信息, 2002(3): 273-274.
- [12] 王捷, 宋宏宇, 胡翠清. 农药生殖毒性的回顾 [J]. 农药, 2005(11): 12-13, 28.
- [13] 周婕成, 陈振楼, 毕春娟, 等. 上海崇明农田土壤中有有机磷农药的残留特征 [J]. 土壤通报, 2010(6): 1456-1459.