

改性绿茶对汞的吸附作用*

Adsorption of Mercury by Modified Green Tea

侯明 钱建平 胡存杰 张晓云

Hou Ming Qian Jianping Hu Cunjie Zhang Xiaoyun

(桂林工学院材料与化学工程系 桂林市建干路 12号 541004)

(Department of Materials and Chemical Engineering, Guilin Institute of Technology, 12 Jianganlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 采用原子吸收光谱法研究有机汞和无机汞的吸附作用。改性绿茶的用量为 25 mg 在 pH 值 = 7 的溶液中搅拌 6 min, 无机汞的吸附率达 95%, 有机汞的吸附率不大于 5%; 同等量的改性绿茶在 pH 值 = 1 的溶液中搅拌 9 min, 有机汞的吸附率可达到 90% 以上。10 次重复分离测定 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 汞溶液, 测得无机汞、有机汞的检出限分别为 $0.06 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.08 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 相对标准偏差为 8.6% 和 5.8%, 回收率为 92.5% ~ 105.3% 和 93.8% ~ 106.6%。实验还表明, 在盐酸浓度分别为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、6 min 和 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、11 min, 共存 KCl 的量为 100 mg, 可定量解吸无机汞和有机汞。

关键词 改性绿茶 汞 吸附

中图分类号 O658; O657.3

Abstract The conditions for the separation of inorganic Hg and organic Hg with modified green tea were studied by cold vapour atomic adsorption spectrometry. The 25 mg modified green tea is used. 95% of inorganic Hg and no more than 5% organic Hg were adsorbed by the modified green tea at the solution of pH value = 7 for 6 min. 90% of organic Hg is adsorbed by the modified green tea at the solution of pH value = 1 for 9 min. The limited detection is $0.06 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ to $0.08 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ for inorganic Hg and organic Hg respectively with relative standard deviation of 8.65% and 5.8% and recovery of 92.5% ~ 105.3% and 93.8% ~ 106.6% at the 10 repeats of detections of $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ Hg solution. The inorganic Hg and organic Hg can be quantitatively desorbed at HCl of $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ for 6 min and $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ for 11 min, with 100 mg KCl.

Key words modified green tea, mercury, adsorption

水、大气及其他环境样品, 在一般情况下汞含量都很低, 难以直接进行测定, 常在测定前需对样品进行预分离富集, 前人为预分离富集各种形态的汞做了许多工作^[1~2], 如采用溶剂萃取、固相萃取、巯基棉吸附等, 而以茶叶作为捕集剂捕集水溶液中的金属离子, 报道不多^[3~5]。本文研究在不同的实验条件下, 改性绿茶对无机汞和有机汞的吸附行为及解吸行为。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

WFD-Y2 型原子吸收分光光度计; SPB 无噪音无油空气压缩机; 磁力搅拌器; 离心机; 汞空心阴极灯。

氯化汞贮备液 (含 $\text{Hg } 1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$): 称取 1.3535 g 优级纯 HgCl_2 于烧杯中, 加 5 ml HNO_3 溶解后, 加入 5 ml $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液, 移入 1 L 容量瓶, 用水稀释至刻度, 摇匀。

醋酸苯汞贮备液 (含 $\text{Hg } 0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$): 称取 0.0017 g 优级纯醋酸苯汞于烧杯中, 加入无水乙醇溶解, 加入 5 ml HNO_3 , 移入 100 ml 容量瓶, 用水稀释至刻度, 摇匀。

2001-12-25 收稿, 2002-08-26 修回。

* 广西自然科学基金资助项目 (桂科自 0135045)。

汞标准溶液:移取一定量的汞标准贮备溶液,用5%的 HNO_3 逐级稀释分别配制成 100 10 1 0.2 0.01 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的汞标准溶液。

其它溶液: 100 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液, 50 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液, 100 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 溶液, 硫酸, 硝酸, 盐酸, 氨水, 甲醛, 10% SnCl_2 ~10% HCl 溶液

以上试剂均为分析纯,水为离子交换蒸馏水。

1.2 改性绿茶的制备

在三口烧瓶中按每 1 g 茶叶加 5 ml 40% 甲醛和 20 ml 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸的比例加料,于 60℃ 水浴中搅拌 2 h,离心,倾去清液,用蒸馏水洗至洗涤水 pH 值恒定,在 110℃ 干燥 6 h,研磨至过 160 目筛分,备用。

1.3 实验方法

1.3.1 无机汞的吸附、解吸与测定

取 10 ml 0.1 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的无机汞标准溶液于 50 ml 的小烧杯中,调溶液的酸度为 pH 值 = 7,加入 25 mg 改性绿茶,在磁力搅拌器上搅拌 6 min,离心得清液 (1) 和沉积物 (1)。沉积物 (1) 加 1.2 ml 4.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液和 1.2 ml 100 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液,振摇 6 min,离心得清液 (2) 和沉积物 (2)。弃沉积物 (2),清液 (1) 和清液 (2) 分别定容至 11 ml 和 10 ml。各吸取 2.0 ml 清液于气化瓶中,再加入 2.0 ml 10% SnCl_2 -10% HCl 的溶液,迅速加盖原子吸收分光光度计测定,同时作空白实验。

1.3.2 有机汞的吸附、解吸与测定

取 10 ml 0.1 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的有机汞标准溶液于 50 ml 的小烧杯中,调溶液的酸度为 pH 值 = 1,加入 25 mg 改性绿茶,在磁力搅拌器上搅拌 9 min,离心得清液 (1) 和沉积物 (1)。沉积物 (1) 加 1.2 ml 8.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液和 1.2 ml 100 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液,振摇 11 min,离心得清液 (2) 和沉积物 (2)。弃沉积物 (2),清液 (1) 和清液 (2) 分别转入 25 ml 比色管中。

清液 (1) 和清液 (2) 分别加入 4 ml 50% 的 H_2SO_4 溶液和 4 ml 50 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 的溶液,充分混匀,在沸水浴上分解 1 h (每隔 5~10 min 摇动比色管一次,使试样与试剂充分反应,若 KMnO_4 的紫色消失,应及时补加,使溶液始终保持明显的 KMnO_4 紫色)。取下,趁热边摇边加入 100 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸羟胺溶液还原至 KMnO_4 紫色消失,用水稀释至 25 ml,摇匀。吸取试液 2.0 ml 于气化瓶中,加入 2 ml 30% SnCl_2 溶液,迅速加盖测定,同时作空白实验。

2 结果

2.1 pH 值对吸附率的影响

按实验方法 1.3.1 和 1.3.2,调节不同的酸度,分别测定酸度对改性绿茶吸附无机汞和有机汞的影响,结果见图 1。

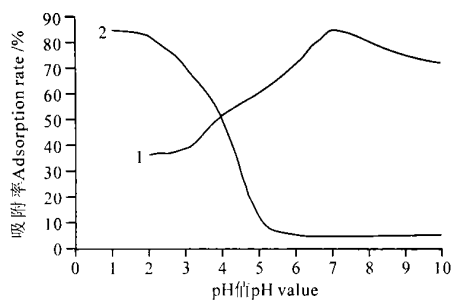


图 1 pH 值对汞吸附率的影响

Fig. 1 Effect of pH value on the adsorption

1. 无机汞 Inorganic Hg; 2. 有机汞 Organic Hg

由图 1 可知,当 pH 值 = 7 时,无机汞吸附率达 93%,而有机汞吸附率小于 5%,可在此 pH 值富集无机汞而与有机汞分离;当 pH 值 = 1 时,有机汞吸附率达 90%。故选择无机汞和有机汞最佳吸附酸度分别为 pH 值 = 7 和 pH 值 = 1。

2.2 吸附时间对吸附率的影响

用改性绿茶对汞进行吸附时,不同的吸附时间对吸附率有一定的影响。按照实验方法 1.3.1 和 1.3.2,改变不同的吸附时间,测定吸附率,结果见图 2。

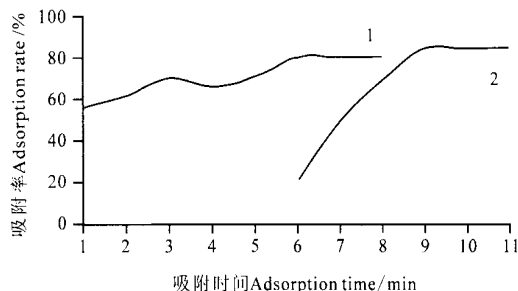


图 2 吸附时间对汞吸附率的影响

Fig. 2 Effect of adsorption time on Hg adsorption

1. 无机汞 Inorganic Hg; 2. 有机汞 Organic Hg

由图 2 可知,改性绿茶对汞的吸附量随着时间的延长而增大。当吸附时间为 6 min 时,无机汞吸附率达 90%;当吸附时间为 9 min 时,有机汞吸附率达 93%,以后随着时间的延长,其吸附率基本不变。故选择无机汞和有机汞的最佳吸附时间分别为 6 min 9 min。

2.3 吸附容量的测定

按实验方法 1.3.1 和 1.3.2,在相同离子浓度和相同体积下,改变改性绿茶用量,测得不同茶叶量时的吸附率,并计算相应的吸附量和吸附容量。实验结果表明,对于一定量的汞,随着改性绿茶用量的增加,汞的吸附量随之增加,当其用量达到 25 mg 时,无机汞和有机汞的吸附率均达到 90%。改性绿茶对无机汞和有机汞的吸附容量分别为 55.2 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 32.6 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.4 汞的解吸行为

2.4.1 酸度的影响

按实验方法 1.3.1和 1.3.2进行汞的吸附试验后,离心得无机汞沉积物(1)和有机汞沉积物(2),分别用不同浓度的盐酸洗脱不同的形态的汞,结果见图3

由图3可知,汞的解吸率随解吸酸度增加而增大,当用 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl解吸无机汞时,其解吸率达90%;当HCl浓度为 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,有机汞解吸率达93%。故分别选择无机汞和有机汞的最佳解吸酸度为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl

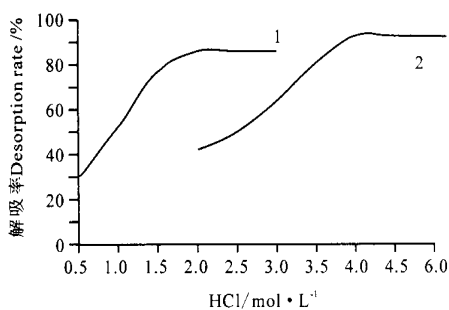


图3 解吸酸度对汞解吸率的影响

Fig. 3 Effect of ambient acidity on Hg desorption

1.无机汞 Inorganic Hg; 2.有机汞 Organic Hg

2.4.2 KCl用量和解吸时间

试验表明,解吸时若无KCl存在,汞的解吸率较低,当加入KCl后汞的解吸率大为提高。按实验方法1.3.1和 1.3.2,考察了KCl用量对解吸率的影响,结果见图4

可见,汞的解吸率随KCl用量增加而增大,当 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KCl溶液用量为1.0 ml时,无机汞和有机汞的解吸率均达到93%,以后随其用量的增加,其解吸率维持不变。本实验选择KCl溶液用量为1.0 ml(即100 mg KCl)。实验结果还表明,在上述解吸酸度下,无机汞最佳解吸时间为6 min,有机汞的最佳解吸时间为11 min

表1 水样中汞的测定结果

Table 1 Determination of Hg in the water samples

样品 Sample	无机汞 Inorganic Hg $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$			有机汞 Organic Hg $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$			回收率 Recovery (%)	
	测定值 Observation	s	加标测定值 Observation after feeding	测定值 Observation	s	加标测定值 Observation after feeding	无机汞 Inorganic Hg	有机汞 Organic Hg
东江水 Dong River	0.91	0.15	5.51	0.66	0.14	5.26	92.0	92.0
	1.17		5.77	0.91		5.76	92.0	97.0
	0.91		5.77	0.66		5.77	97.2	102.2
漓江水 Li River	0.66	0.14	5.77	0.41	0.15	5.77	102.2	107.2
	0.41		5.76	0.15		5.00	107.0	97.0
	0.66		5.77	0.15		5.26	102.2	102.2
自来水 Tap water	0.15	0.029	5.00	0.00	0.086	5.00	97.0	100.0
	0.15		5.26	0.15		5.26	102.2	102.2
	0.10		5.00	0.00		4.74	98.0	94.9

加标量 Feeding: $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

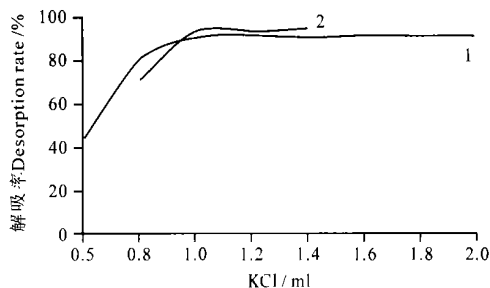


图4 KCl用量对汞解吸率的影响

Fig. 4 Effect of KCl on Hg desorption

1.无机汞 Inorganic Hg; 2.有机汞 Organic Hg

2.5 标准曲线和线性范围

分别移取经分离富集后的适量汞标准溶液于比色管中,加入3 ml的50%王水溶液,用水稀释至10 ml,摇匀。各吸取2.0 ml的汞标准溶液于气化瓶中,加入10% SnCl₂-10% HCl的溶液,迅速加盖测定,绘制标准曲线,由标准曲线可知,汞的线性范围为:无机汞, $0 \sim 0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,有机汞, $0 \sim 0.06 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2.6 方法的检出限和精密度

十次重复分离测定 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 汞溶液,测得无机汞、有机汞的检出限分别为 $0.06 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.08 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,相对标准偏差为8.6%和5.8%,回收率为92.5%~105.3%和93.8%~106.6%。

2.7 共存离子的影响与消除

对于 $1 \mu\text{g}$ Hg的测定,当溶液中含 Pb^{2+} 50 Cu^{2+} 50 Cd^{2+} 50 Fe^{3+} 100 Ag^{+} $50 (\mu\text{g})$, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- (大量存在)等离子时,均不影响汞的形态分析,所以实验时可不考虑上述共存离子的影响

2.8 实例分析

采集东江水、漓江水和自来水,按实验方法进行汞的形态分析,同时进行加入标准回收试验,测定结果如表1

3 讨论

茶叶中含有 30% 左右的多酚类物质^[6], 实验表明, 未改性绿茶对汞的吸附仅为 31.4%, 对有机汞无吸附作用。这可能与绿茶表面的多孔结构及甲醛与茶叶中的多酚羟基缩合形成树脂结构交织有关。实验中, 无机汞、苯基汞的解吸酸度由 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 解吸完全的时间也随之增长, 分别为 6 min 和 11 min, 这可能是各形态的汞与改性绿茶表面的结合力不同导致的结果。

参考文献

1 袁倬斌, 朱敏, 韩树波. 汞的形态分析研究进展. 岩矿测

试, 1999, 18(2):

- 2 刘国珍, 金泽祥. 汞的形态分析进展. 理化检验 (化学分册), 2000, 36(1): 38.
- 3 木村优, 山下博美, 驹田顺子. 绿茶在吸着剂として用いゝる水中の各種金属の捕集除去法. 分析化学 (日), 1986, 35(4): 400.
- 4 刘安喜, 戴立平. 以绿茶作捕集剂除去水中稀土金属离子. 稀土, 1988, 5: 30.
- 5 谢小风, 周发连, 扬小冰. 绿茶对金 (III)、锆 (IV) 离子捕集性能的研究. 分析试验室, 2001, 20(6): 41.
- 6 安徽农学院. 茶叶生物化学. 北京: 农业出版社, 1980. 6.

(责任编辑: 蒋汉明)

(上接第 293 页 Continue from page 293)

SBR 工艺不需二沉池和污泥回流系统, 可以节约投资。与其它同等规模的处理设施相比, 工程投资可节约 30% 左右。

由于米粉厂生产废水呈弱酸性, pH 值 4~5, 而 SBR 池的最佳运行 pH 值约为 7, 若不进行中和处理将影响 SBR 池的运行效果。本工程采用两相厌氧预处理, 利用产甲烷阶段, 降解一定量的含氮物质, 提高 pH 值, 因此, 可以省去中和的药剂费。在不计折旧、维护费用等情况下, 其运行直接费用只包括电耗, 为 0.40 元 米^3 。

该工程中 SBR 池排放污泥较少, 在实际工程中, 往往几个月才排一次泥, 而污泥直接抽到厌氧池中, 不仅减少了污泥处理设施, 而且还保证厌氧池中污泥的活性。既节省污泥处理场地, 又节省投资。本工程建筑设施总占地面积约 85 m^2 , 总投资约 16 万元。

两相厌氧预处理不仅可以减少 SBR 池的运行负荷, 同时也可调节废水中的酸碱度, 保证其运行的良好环境, 这是至关重要的一步, 因此, 在两相厌氧处理

中, 完全控制好各个反应相的 pH 值, 保证稳定运行是非常重要的。同时也存在一定的问题, 特别是在产酸相完全消除产生甲烷是非常困难的, 有待进一步研究。

根据该米粉厂生产废水的水质特点, 含磷量不足, 培养液主要有厕所粪便水和磷肥 (磷酸二铵) 组成, 投加量按 COD: N: P 为 100: 5: 1 计算。这样才能更好的培养好氧微生物菌胶团, 提高污泥活性。

参考文献

- 1 张自杰主编. 排水工程 (下册). 第 4 版. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000.
- 2 [美] R E 斯皮思著. 工业废水的厌氧生物技术. 李亚新译. 北京: 中国建筑工业出版社, 2001. 97~98.
- 3 雷乐成等编. 水处理新技术及工程设计. 北京: 化学工业出版社, 2001. 156~210.

(责任编辑: 邓大玉)