

## 石墨烯/二氧化钛复合材料富集-石墨炉 原子吸收光谱法测定铅和镉

谷晓稳<sup>1</sup> 吕学举<sup>1</sup> 贾琼<sup>\*1</sup> 周伟红<sup>1</sup> 刘云凌<sup>2</sup>

<sup>1</sup>( 吉林大学化学学院, 长春 130012) <sup>2</sup>( 吉林大学无机合成与制备国家重点实验室, 长春 130012)

**摘 要** 以石墨烯/二氧化钛复合材料为吸附剂, 结合石墨炉原子吸收光谱法, 建立了 Pb(II)和 Cd(II)的检测方法。优化的实验条件为: 溶液 pH = 5.0, 吸附时间为 60 min, 吸附剂用量为 0.02 g。结果表明: 吸附过程符合拟二级动力学反应模型; 吸附反应是吸热过程。建立的石墨烯/二氧化钛复合材料富集-石墨炉原子吸收光谱法对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的检出限分别为 0.086 和 0.006 μg/L, 相对标准偏差为 3.2% 和 2.5%。将本方法应用于矿石标准样品的测定, 测定结果与标准值相符; 用于茶叶实际样品的测定, 回收率为 96.8% ~ 105.0%。

**关键词** 石墨烯/二氧化钛复合材料; 石墨炉原子吸收光谱法; 铅; 镉

### 1 引 言

铅和镉是对人体有害的元素。铅工业用途广泛, 由于其与蛋白质上的巯基有高度亲和力, 可使蛋白质变性进而对人体产生毒害; 镉可以在人体器官内积蓄, 造成对肝、肾和骨的损害, 并具有致癌、致畸、致突变性。因此, 对铅和镉的测定非常重要。目前, 原子吸收光谱法、电感耦合等离子体-原子发射光谱法、电感耦合等离子体-质谱法、原子荧光光谱法、分光光度法等均已被用于铅和镉的测定。

对痕量铅和镉的分析常与分离富集技术结合。在众多分离富集方法中, 吸附法具有操作简单、速度快、效率高、且有机溶剂用量少等优点, 已被广泛用于金属离子的回收。在吸附方法中, 吸附剂的选择至关重要。树脂<sup>[1-2]</sup>、磁性材料<sup>[3-6]</sup>、无机纳米材料<sup>[7-9]</sup>、生物材料<sup>[10,11]</sup>等已被用于铅和镉的吸附。

碳纳米材料作为金属离子的吸附剂已见诸多报道<sup>[12,13]</sup>。在碳纳米材料中, 石墨烯是近年来被发现的二维碳原子晶体, 具有比碳纳米管更为优异的电学性质和化学稳定性。石墨烯在吸附领域的应用也越来越被重视<sup>[14,15]</sup>。但是, 石墨烯片与片之间有较强的范德华力, 容易产生聚集, 因此, 研究人员在石墨烯的功能化方面开展了大量积极有效的工作。将石墨烯与无机纳米材料复合制备吸附剂, 可望得到具有比表面积大、化学稳定性高等优点的吸附材料。

本实验以石墨烯/二氧化钛( Graphene-TiO<sub>2</sub>, GN-TiO<sub>2</sub>) 复合材料作为吸附剂, 采用石墨炉原子吸收光谱法( GFAAS) 检测铅和镉。考察了实验条件对吸附能力的影响, 研究了 GN-TiO<sub>2</sub> 复合材料吸附铅和镉的动力学、热力学及吸附等温线, 并用于标准样品及实际样品中铅和镉的测定。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器与试剂

AA-6300CF 原子吸收光谱仪( 日本岛津公司); pH-3SC 型酸度计( 上海雷磁仪器厂); KQ2200DB 型数控超声清洗器( 江苏昆山超声仪器有限公司); THZ-C 型恒温振荡器( 华北实验仪器有限公司); Milli-Q SP 型纯水系统( 美国 Millipore 公司)。

实验中所用试剂除特殊说明均为分析纯。标准储备液通过分别溶解优级纯 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 于二次蒸馏水中制得。工作溶液通过储备液逐步稀释制得, 每天新配。

GN-TiO<sub>2</sub> 吸附剂的制备方法同文献 [15]。首先通过 Humers 氧化法制备氧化石墨, 合成过程如下: 在烧杯中加入 120 mL 98% 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 2.5 g NaNO<sub>3</sub>, 冷却至 4 ℃ 左右; 不断搅拌, 并加入 5.0 g 石墨粉,

2012-07-17 收稿; 2012-11-18 接受

本文系吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室开放基金资助项目(2012-16)

\* E-mail: jiaqiong@jlu.edu.cn

剧烈搅拌均匀;缓慢加入 15.0 g  $\text{KMnO}_4$ ,控制温度在 15 °C 以下;加料完毕后,在  $(35 \pm 3)$  °C 搅拌 30 min;缓慢加入适量去离子水,升温至 98 °C,继续搅拌 15 min;加入 10 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,趁热过滤,用 5%  $\text{HCl}$  洗涤至滤液中无  $\text{SO}_4^{2-}$ ;用大量去离子水冲洗,在烘箱中 60 °C 干燥 24 h,即得到氧化石墨固体。采用溶胶-凝胶法制备  $\text{GN-TiO}_2$  吸附剂,具体过程为:在氧化石墨-乙醇悬浮液中加入 0.23 g 硼氢化钠,室温搅拌 17 h,用无水乙醇洗涤 2 次,过滤;将得到的滤饼用 50 mL 无水乙醇溶解,逐滴加入钛酸四丁酯,搅拌 24 h;加入 5 mL 冰醋酸,继续搅拌 6 h;加入 2 mL 去离子水,搅拌 3 d;将所得的溶胶在水浴中 80 °C 烘干,得到的粉末在 450 °C 空气氛下焙烧 2 h,即制得  $\text{GN-TiO}_2$  吸附剂。

## 2.2 石墨炉原子吸收光谱仪

Pb 检测波长 283.3 nm,灯电流 10 mA;Cd 检测波长 228.8 nm,灯电流 8 mA。狭缝通带宽:0.5 nm,点灯方式:  $\text{BGC-D}_2$ ,氙气出口压力:0.5 MPa;测量方式:峰高定值。进样体积 20  $\mu\text{L}$ ,加基体改进剂 1%  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  3  $\mu\text{L}$ ,0.5%  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  5  $\mu\text{L}$ 。最佳石墨炉升温程序见表 1。

表 1 石墨炉操作条件

Table 1 Operation conditions of graphite furnace

| Pb <sup>2+</sup> + 步骤<br>Step | 温度<br>Temperature<br>(°C) | 时间<br>Time<br>(s) | 升温方式<br>Manner | Cd <sup>2+</sup> + 步骤<br>Step | 温度<br>Temperature<br>(°C) | 时间<br>Time<br>(s) | 升温方式<br>Manner |
|-------------------------------|---------------------------|-------------------|----------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------|----------------|
| 1                             | 150                       | 20                | RAMP           | 1                             | 150                       | 20                | RAMP           |
| 2                             | 250                       | 10                | RAMP           | 2                             | 250                       | 10                | RAMP           |
| 3                             | 850                       | 10                | RAMP           | 3                             | 750                       | 10                | RAMP           |
| 4                             | 850                       | 10                | STEP           | 4                             | 750                       | 10                | STEP           |
| 5                             | 850                       | 3                 | STEP           | 5                             | 750                       | 3                 | STEP           |
| 6                             | 1800                      | 2                 | STEP           | 6                             | 1800                      | 2                 | STEP           |
| 7                             | 2500                      | 2                 | STEP           | 7                             | 2400                      | 2                 | STEP           |

STEP: 阶梯式升温; RAMP: 斜坡式升温。

STEP: Step temperature elevating; RAMP: Ramp temperature elevating.

## 2.3 吸附解吸实验

吸附实验:称取适量  $\text{GN-TiO}_2$  吸附剂,加入 10 mL 不同浓度的  $\text{Pb}^{2+}$  或  $\text{Cd}^{2+}$  溶液,置于恒温振荡器上振荡,取清液用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后, GFAAS 测定金属离子浓度,按式(1)计算吸附量:

$$Q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (1)$$

式中,  $Q$  为吸附量( $\mu\text{g/g}$ ),  $V$  为金属离子溶液的体积( $\text{mL}$ ),  $C_0$  为吸附前金属离子浓度( $\mu\text{g/L}$ ),  $C$  为吸附平衡时金属离子浓度( $\mu\text{g/L}$ ),  $m$  为吸附剂的质量( $\text{g}$ )。

解吸实验:将 0.02 g 吸附有金属离子的吸附剂用蒸馏水洗涤后,放入盛有 5 mL 1.5 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液的刻度试管中,置于恒温振荡器上振荡,取清液用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后, GFAAS 测定金属离子浓度。

## 2.4 样品处理

为了检验本实验方法的可行性,选用矿石标准样品 GSD-1, GSD-2, GSR-1, GSR-2 和 GSR-6 作为标准样品进行测定。称取 1.0000 g 样品于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中,依次加入 10 mL  $\text{HCl}$ , 15 mL  $\text{HF}$ , 5 mL  $\text{HNO}_3$  和 3 mL  $\text{HClO}_4$  于恒温电热板上加热分解,至  $\text{HClO}_4$  冒白烟,用少量二次蒸馏水冲洗杯壁,再加入 5 mL  $\text{HNO}_3$ ,继续分解至  $\text{HClO}_4$  白烟冒尽。用 2 mL 50%  $\text{HNO}_3$  趁热浸取,并加入少量水使盐类充分溶解后,加水稀释,调至 pH 5.0,定容至 50 mL。

# 3 结果与讨论

## 3.1 萃取条件的优化

3.1.1 pH 值的影响 分别移取所需浓度的  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  溶液于刻度试管中,用  $\text{HNO}_3$  溶液调至所需 pH 值,金属离子初始浓度分别为  $\text{Pb}^{2+}$  60  $\mu\text{g/L}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  3  $\mu\text{g/L}$ ,加入 0.02 g  $\text{GN-TiO}_2$  吸附剂,室温下振荡吸附 1 h, GFAAS 测定金属离子浓度,结果见图 1。在吸附初始阶段,吸附剂对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量随着 pH 值的增加而增大;之后随着 pH 值的增加,吸附量基本不变。这种现象的产生可能是由于在较低

的 pH 值时,溶液中的  $H^+$  与金属离子竞争吸附剂材料表面的结合位点,所以表现出较低的吸附能力,而当溶液 pH 值增加时,这种竞争现象逐渐减弱,所以吸附量趋于平缓。为实现较高的吸附量并且避免产生沉淀,最终选择 pH 值为 5.0。

**3.1.2 吸附剂用量的影响** 在固定  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  溶液初始浓度、pH 值及溶液体积的实验条件下,考察了 GN-TiO<sub>2</sub> 吸附剂的用量对吸附性能的影响。当 GN-TiO<sub>2</sub> 质量范围为 0.01 ~ 0.1 g 时,吸附量随 GN-TiO<sub>2</sub> 质量的增加而降低。本实验中吸附剂用量选择 0.02 g。

**3.1.3 吸附动力学** 选择吸附剂用量为 0.02 g,考察了振荡时间(10 ~ 180 min)对吸附率的影响。结果表明,在 10 ~ 60 min, GN-TiO<sub>2</sub> 吸附剂对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附率随时间的延长而增大,而当时间大于 60 min 后,吸附率随时间的增大基本趋于平缓。因此,后续实验选择 60 min 作为振荡时间。

为探讨吸附过程的速控步骤和动力学规律,分别采用拟一级动力学模型和拟二级动力学模型拟合动力学数据。

拟一级动力学方程如下:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

其中,  $q_t$  和  $q_e$  分别代表  $t$  时刻和平衡时的吸附量( $\mu\text{g/g}$ ),  $k_1$  代表拟一级动力学常数( $\text{min}^{-1}$ )。  $k_1$  和  $q_e$  的值可以通过  $\lg(q_e - q_t)$  对  $t$  作图所得直线的斜率和截距计算得到。

拟二级动力学方程如下所示:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

其中  $k_2$  代表拟二级动力学常数( $\text{g}/\mu\text{g min}$ )  $k_2$  值可以通过  $t/q_t$  对  $t$  作图所得直线的截距计算。

拟一级及拟二级动力学方程曲线如图 2 和图 3 所示。GN-TiO<sub>2</sub> 吸附  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  过程可以用拟二级动力学模型很好地拟合,说明吸附速率对初始浓度较为敏感,主要为化学吸附。

根据拟二级动力学方程可以得出的相应的动力学参数 结果表明,计算得到的 GN-TiO<sub>2</sub> 对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的  $q_e$  值( $q_{e, \text{cal}}$ ,  $Pb^{2+}$  为  $30.65 \mu\text{g/g}$ ,  $Cd^{2+}$  为  $1.49 \mu\text{g/g}$ ) 分别为与实验得到的  $q_e$  值( $q_{e, \text{exp}}$ ,  $Pb^{2+}$  为  $30.30 \mu\text{g/g}$ ,  $Cd^{2+}$  为  $1.66 \mu\text{g/g}$ ) 比较符合,进一步说明 GN-TiO<sub>2</sub> 对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附过程符合拟二级动力学模型。

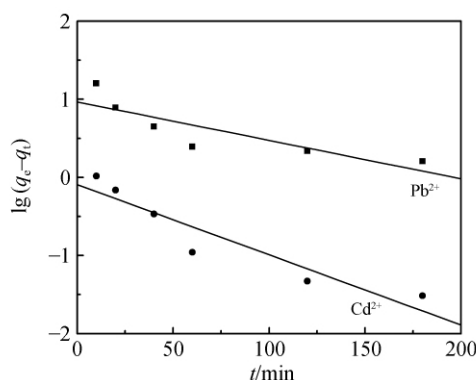


图2 拟一级动力学方程曲线

Fig. 2 Pseudo-first-order kinetics plots for adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  onto Graphene-TiO<sub>2</sub>(GN-TiO<sub>2</sub>)

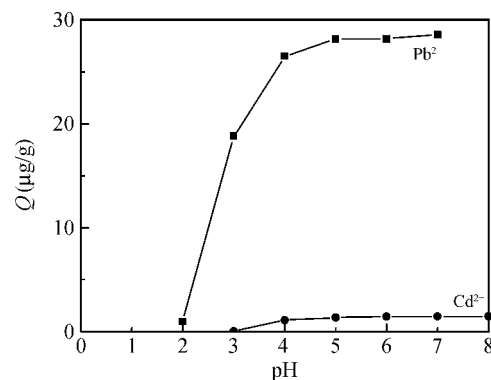


图1 pH 值对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  吸附的影响

Fig. 1 Effect of pH on adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$

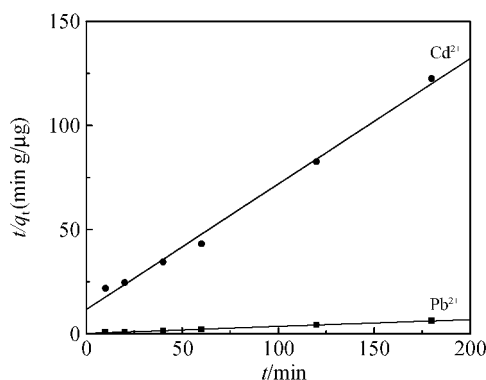


图3 拟二级动力学方程曲线

Fig. 3 Pseudo-second-order kinetics plots for adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  onto GN-TiO<sub>2</sub>

3.1.4 吸附热力学 热力学参数吉布斯自由能 ( $\Delta G$ )、焓变 ( $\Delta H$ )和熵变 ( $\Delta S$ )的值由以下公式求得:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (4)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (5)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (6)$$

其中  $R$  (8.314 J/mol K) 代表摩尔气体常数,  $T$  代表热力学温度 (K),  $K_d$  代表热力学平衡常数,  $\Delta H$  和  $\Delta S$  的值可以通过  $\ln K_d$  对  $1/T$  作图所得直线的斜率和截距计算得到。表 2 列出了温度为 293.15 K 时的热力学参数值。从表 2 可见,  $\Delta G < 0$ , 说明吸附过程可以自发进行;  $\Delta H > 0$ , 说明吸附过程为吸热反应, 温度升高有利于吸附过程的进行;  $\Delta S > 0$ , 说明吸附过程是熵增大的过程。

### 3.2 方法评价

3.2.1 共存离子的影响 在优化的实验条件下, 考察不同浓度的干扰离子对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的测定的影响, 具体考察了  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  等离子影响。在相对误差不超过  $\pm 5\%$  的情况下, 得到各种离子的最大允许量 (表 3)。结果表明, 考察的共存离子对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的测定无明显干扰。

3.2.2 分析方法性能 将优化的实验条件分别用于  $0.1 \sim 100 \mu g/L$  浓度范围内  $Pb^{2+}$  和  $0.01 \sim 10 \mu g/L$   $Cd^{2+}$  的测定, 线性相关系数  $R^2$  为 0.9951 和 0.9974。 $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的检出限 ( $S/N = 3$ ) 分别为 0.086 和  $0.006 \mu g/L$ 。在测量次数均为 7 次时, 方法的精密度分别为 3.2% 和 2.5%, 表明方法的灵敏度和精密度均较高。

3.2.3 样品分析 为考察方法的准确性, 将本方法用于矿石标准样品中  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的测定 (表 4)。实验测得值与标准值相符。用于茶叶样品中  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的测定, 同时进行加标回收实验 (表 5), 加标回收率为 96.8% ~ 105.0%。

表 4 标准矿样分析 ( $n=3$ )

Table 4 Determination of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  in certified reference materials

| 标准物质<br>CRM | Pb                                |                                  | Cd                                |                                  | 标准物质<br>CRM | Pb                                |                                  | Cd                                |                                  |
|-------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
|             | 标准值<br>Certified<br>( $\mu g/g$ ) | 测得值<br>Measured<br>( $\mu g/g$ ) | 标准值<br>Certified<br>( $\mu g/g$ ) | 测得值<br>Measured<br>( $\mu g/g$ ) |             | 标准值<br>Certified<br>( $\mu g/g$ ) | 测得值<br>Measured<br>( $\mu g/g$ ) | 标准值<br>Certified<br>( $\mu g/g$ ) | 测得值<br>Measured<br>( $\mu g/g$ ) |
| GSD-1       | 0.088                             | 0.071                            | 24                                | 21                               | GSR-2       | 0.061                             | 0.071                            | 11.3                              | 11.9                             |
| GSD-2       | 0.065                             | 0.071                            | 32                                | 31                               | GSR-6       | 0.07                              | 0.07                             | 18                                | 19                               |
| GSR-1       | 0.029                             | 0.037                            | 31                                | 31                               |             |                                   |                                  |                                   |                                  |

表 5 实际样品的测定及加标回收率 ( $n=3$ )

Table 5 Sample analysis and spike recovery test

| 样品<br>Sample | Pb                               |                                |                        | Cd                               |                                |                        |
|--------------|----------------------------------|--------------------------------|------------------------|----------------------------------|--------------------------------|------------------------|
|              | 测量值<br>Measured<br>( $\mu g/g$ ) | 加标值<br>Spiked<br>( $\mu g/g$ ) | 回收率<br>Recovery<br>(%) | 测量值<br>Measured<br>( $\mu g/g$ ) | 加标值<br>Spiked<br>( $\mu g/g$ ) | 回收率<br>Recovery<br>(%) |
| 1            | 0.92                             | 1.0                            | 102.4                  | 0.071                            | 0.05                           | 103.7                  |
|              |                                  | 2.0                            | 98.7                   |                                  | 0.1                            | 105.0                  |
| 2            | 0.78                             | 1.0                            | 104.7                  | 0.0069                           | 0.05                           | 102.3                  |
|              |                                  | 2.0                            | 96.8                   |                                  | 0.1                            | 99.1                   |
| 3            | 0.74                             | 1.0                            | 103.4                  | 0.077                            | 0.05                           | 97.6                   |
|              |                                  | 2.0                            | 101.9                  |                                  | 0.1                            | 98.3                   |

表 2 吸附热力学参数 (293.15 K)

Table 2 Thermodynamic parameters for  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  adsorption at 293.15 K

|    | $\Delta G^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta H^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta S^\circ$ (J/mol K) |
|----|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Pb | -12.11                    | 0.006                     | 41.32                      |
| Cd | -29.63                    | 0.025                     | 101.16                     |

表 3 干扰离子最大允许量

Table 3 Tolerance limits of interfering ions

| 干扰离子<br>Interfering ion | 干扰离子与分析物最大允许比例<br>Ratio of interfering ion to analyte |           |
|-------------------------|-------------------------------------------------------|-----------|
|                         | $Pb^{2+}$                                             | $Cd^{2+}$ |
| $Na^+$                  | 1000                                                  | 1000      |
| $K^+$                   | 600                                                   | 1000      |
| $Ca^{2+}$               | 400                                                   | 600       |
| $Mg^{2+}$               | 400                                                   | 500       |
| $Zn^{2+}$               | 400                                                   | 800       |
| $Cu^{2+}$               | 200                                                   | 400       |
| $Mn^{2+}$               | 100                                                   | 300       |
| $Al^{3+}$               | 50                                                    | 200       |

## References

- 1 Hazer O, Kartal S, Tokalioglu S. *J. Anal. Chem.*, 2009, 64(6): 609 – 614
- 2 WANG Ai-Xia, GUO Li-Ping, WU Dong-Mei. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26( 7) : 1345 – 1348  
王爱霞, 郭黎平, 吴冬梅. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26( 7) : 1345 – 1348
- 3 Zhang Y S, Zhu J Y, Zhang L, Zhang Z M, Xu M, Zhao M J. *Desalination*, 2011, 278(1-2): 42 – 49
- 4 PANG Jin-Shan, DENG Ai-Hua, CHEN Jin, MAO Ling-Bo, ZHU Jie. *Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39( 9) : 1363 – 1367  
庞晋山, 邓爱华, 陈进, 毛凌波, 朱杰. *分析化学* 2011, 39( 9) : 1363 – 1367
- 5 Xu M, Zhang Y S, Zhang Z M, Shen Y, Zhao M J, Pan G T. *Chem. Eng. J.*, 2011, 168(3): 737 – 745
- 6 Paulino A T, Belfiore L A, Kubota L T, Muniz E C, Almeida V C, Tambourgi E B. *Desalination*, 2011, 275(1-3): 187 – 196
- 7 Xiong L, Chen C, Chen Q, Ni J R. *J. Hazard. Mater.*, 2011, 189(3): 741 – 748
- 8 Engates K E, Shipley H J. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2011, 18(3): 386 – 395
- 9 Yang B W, Fan Z F. *At. Spectrosc.*, 2008, 29(5): 193 – 197
- 10 Chiban M, Soudani A, Snan F, Persin M. *Colloids Surf. B*, 2011, 82(2): 267 – 276
- 11 Azouaou N, Sadaoui Z, Djafri A, Mokaddem H J. *Hazard. Mater.*, 2010, 184(1-3): 126 – 134
- 12 Tong S S, Zhao S J, Zhou W H, Li R G, Jia Q. *Microchim Acta*, 2011, 174(3-4): 257 – 264
- 13 Zhao X W, Jia Q, Song N Z, Zhou W H, Li Y S. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55(10): 4428 – 4433
- 14 Huang Z H, Zheng X Y, Lv W, Wang M, Yang Q H, Kang F Y. *Langmuir*, 2011, 27(12): 7558 – 7562
- 15 Zhang J L, Cheng R M, Tong S S, Gu X W, Quan X J, Liu Y L, Jia Q, Jia J B. *Talanta*, 2011, 86: 114 – 120

## Determination of Pb(II) and Cd(II) by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration with Graphene-Titanium Dioxide Composites

GU Xiao-Wen<sup>1</sup>, LÜ Xue-Ju<sup>1</sup>, JIA Qiong<sup>1</sup>, ZHOU Wei-Hong<sup>1</sup>, LIU Yun-Ling<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

<sup>2</sup>(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** A method for the determination of lead and cadmium was developed with graphene-TiO<sub>2</sub> composites (GN-TiO<sub>2</sub>) as adsorbents combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry. Effects of various experimental conditions on the adsorption capacity were investigated. The optimized conditions were: sample pH as 5.0, contact time as 60 min, and adsorbent dosage as 0.02 g. Results showed that the processes could be simulated by a pseudo-second-order model. The adsorption process was proved to be an endothermic one. LODs of lead and cadmium of the developed method were calculated as 0.086 µg/L and 0.006 µg/L with RSDs of 3.2% and 2.5%, respectively. Furthermore, the present method was applied to the determination of lead and cadmium in different reference materials and real tea samples with satisfactory results.

**Keywords** Graphene-titanium dioxide composites; Graphite furnace atomic absorption spectrometry; Lead; Cadmium

(Received 17 July 2012; accepted 18 November 2012)