

三钛酸钠晶须预富集/分离与 FAAS 法联用测定环境水中镉的研究

徐婉珍, 余神奎, 刘艾芹, 闫永胜*

江苏大学化学化工学院, 江苏 镇江 212013

摘要 三钛酸钠晶须是一种新型的富集材料, 实验利用火焰原子吸收光谱(FAAS)法, 探讨了三钛酸钠晶须对 Cd(II) 的吸附行为及影响其吸附和解脱的主要因素及共存离子的影响, 考察了三钛酸钠晶须对 Cd(II) 的吸附容量。当 pH 5, 吸附剂用量 0.05 g 时, 吸附率可达 98%。以 0.1 mol·L⁻¹ 的盐酸为解脱剂, 沸水浴加热 30 min, 可将吸附在三钛酸钠晶须上的 Cd 定量洗脱。方法检出限为 3.1 ng·L⁻¹, 相对标准偏差为 2.6% (Cd(II): 0.2 μg·mL⁻¹, n=9)。实验结果表明 Cd(II) 在 0.01~1.0 μg·mL⁻¹ 之间线性良好。线性回归方程为 $A = 0.4179c - 0.0048$, 相关系数 $r = 0.99967$ 。在优化的实验条件下, 实测了长江水, 运河水, 玉带河水中 Cd 的含量, 加标回收率为 98%~102%。

关键词 预富集/分离; 火焰原子吸收光谱法(FAAS); Cd; 三钛酸钠晶须

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)02-0522-04

引言

Cd 被称为最易在人体内蓄积的毒性物质, 是一种毒性极强的环境污染物, 在自然界中常以化合物状态存在, Cd 对人体的危害主要来源于工农业生产所造成的环境污染^[1], 由于 Cd 在自然环境中的浓度低。对 Cd 的测定造成一定的困难, 因此建立分离富集 Cd 的新方法具有重要意义。目前, 对于微量和痕量组分广泛采用的分离、预富集技术主要有: 固相萃取光度法^[2], 离子交换法^[3], 固相萃取-高效液相色谱法^[4] 以及电化学沉积法^[5]。固相萃取法因其具有操作简单, 分析速度快以及可以结合多种不同的检测手段等优点受到广大分析工作者的关注^[6-8]。

晶须是指直径几微米, 长几十微米的理想而无缺陷的完整晶体, 其强度和模量接近于材料本身的理论值。近年来, 晶须作为一种新型材料备受青睐。据统计, 目前在实验室研制出的晶须不下百余种, 包括碳化物, 氧化物, 氮化物, 硫化物, 盐类, 金属间化合物, 金属, 石墨及有机晶须等, 但已经得到实际应用并开始工业化生产的晶须只有几种^[9-12]。

钛基晶须是一种细小纤维状亚纳米高性能材料, 属单斜晶系^[13], 主要包括二氧化钛、钛酸钾晶须及钛酸钠晶须等。钛酸钠晶须的化学式为 $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n=3$ 或 6), $n=3$ 或 4 的钛酸盐中, $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$ 层被碱金属离子 (Na^+ , K^+) 结合到一起, 为层状结构, 其中三钛酸钠 ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) 晶须结构如图

1 所示, 三钛酸钠 ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) 晶体属单斜晶系, 其钛酸盐中, $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$ 层被 Na^+ 结合到一起, 为层状结构^[14-20], 其结构如图 1 所示: 据此我们推测三钛酸钠晶须吸附重金属的可能机理: Na^+ 离子占据层间, 层面与晶体轴向平行, 重金属离子与其中的 Na^+ 离子进行交换, 当重金属离子进入到其结构中, 可形成稳定的三钛酸重金属盐, 对这些三钛酸重金属盐进行处理, 即可以达到去除重金属离子的目的。因为 Na^+ 离子的个数多, 故三钛酸钠晶须具有非常强的阳离子交换和吸附性能, 尤其是对重金属离子的交换和吸附, 性能独特。三钛酸钠晶须用于 Cd(II) 的分离富集未见报道。可能的吸附机理如下

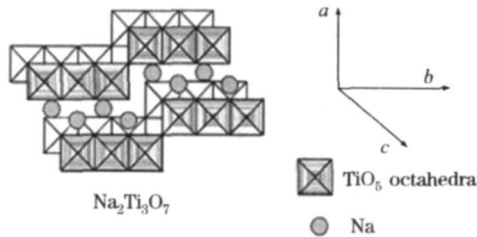
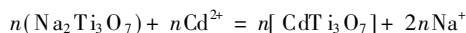


Fig 1 Constructional detail of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

利用盐酸活化后的三钛酸钠晶须作为吸附剂, 以 FAAS 为检测手段探讨了三钛酸钠晶须对 Cd(II) 的吸附行为及影响其吸附的主要因素, 考察了三钛酸钠晶须对 Cd(II) 的吸

收稿日期: 2007-10-12, 修订日期: 2008-01-18

基金项目: 科技部创新基金项目(05C26213100474)和江苏省研究生培养创新工程项目(CX07B_176z)资助

作者简介: 徐婉珍, 女, 1980年生, 江苏大学化学化工学院博士研究生, e-mail: xuwanzhen1212@163.com

附容量,研究了共存离子的干扰情况,实测了长江水,运河水,玉带河水中Cd的含量。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

TAS-986型原子吸收分光光度计(北京普析通仪器有限公司),pHS-3C型酸度计(上海理达仪器厂),802离心沉淀器(上海手术器械厂),DHG-9140A型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科技有限公司,上海一恒科学仪器有限公司),SHZ-D(III)循环水式真空泵(巩义市英峪予华仪器厂),电子天平(BS124S)(北京赛多利斯仪器系统有限公司),Cd

阴极灯。

Cd(II)标准储备溶液由 $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 配置,标准溶液系列由 $1\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的储备溶液逐级稀释而成,各种干扰离子溶液均按常规方法配置。草酸(5%):称取约12.5g草酸(分析纯)于烧杯中,加入一定量的蒸馏水,加热溶解,冷却后转移至250 mL容量瓶中,定容至刻度。 H_2SO_4 , HCl , NaOH ,氨水均为分析纯。三钛酸钠晶须(上海晶须复合材料制造有限公司提供,粒径为80~200目),实验用水为二次蒸馏水。

1.2 仪器工作条件

仪器工作条件见表1所示。

Table 1 Working conditions of instrument

灯电流/mA	光谱带宽/nm	波长/nm	燃烧器高度/mm	燃气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	燃烧器位置/mm
2.0	0.40	228.8	4.0	1.2	1.0

1.3 实验方法

1.3.1 三钛酸钠晶须的预处理

三钛酸钠晶须使用前用 $3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸浸泡24h,蒸馏水洗至中性,抽滤,置于烘箱 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,研磨,过100目及140目筛,备用。

1.3.2 吸附与解吸实验

于50 mL比色管中加入一定量的Cd(II)的标准溶液,用盐酸和氨水溶液调节pH至5.0,称取0.05g活化的三钛酸钠加入其中,振荡5min,静置2h后离心,移取上层清液用FAAS法测定Cd(II)的含量;沉积物用少量蒸馏水洗涤两次,加入10 mL $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl,在沸水浴中加热30min,振荡5min,静置1h后离心,移取上层清液用FAAS法测定Cd(II)含量。

2 结果与讨论

2.1 吸附条件的确定

2.1.1 吸附酸度对Cd(II)吸附率的影响

pH值对Cd(II)在三钛酸钠的吸附有很大的影响,其他条件不变,在50 mL比色管中加入 $1\text{ }\mu\text{g}$ Cd(II),固定三钛酸钠用量为0.05g,分别考察了不同的吸附酸度对吸附率的影响,结果如图2所示,三钛酸钠对Cd(II)的吸附率随pH值的增大而迅速提高,当 $\text{pH} > 4$ 时,三钛酸钠晶须对Cd(II)的吸附率达到98%以上,综合考虑到pH太大加快金属离子的水解等方面的因素,本实验选择吸附酸度为pH 5。

2.1.2 三钛酸钠加入量对Cd(II)的吸附率的影响

按实验方法,其他条件不变,分别考察了加入0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.15, 0.18, 0.25g三钛酸钠对Cd(II)的吸附率的影响,结果表明:三钛酸钠对Cd(II)的吸附率随着吸附剂加入量的增加而逐渐提高,当吸附剂用量达到0.05g时,吸附率可达到100%,本实验选择三钛酸钠的吸附用量为0.05g。

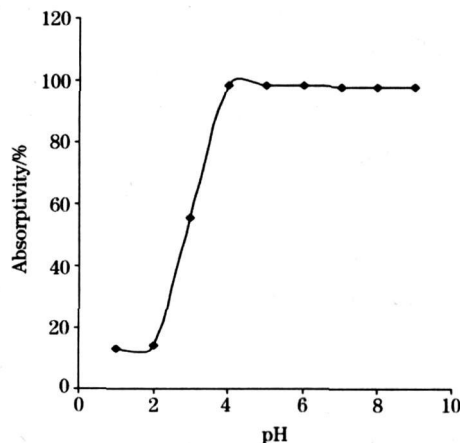


Fig. 2 Effect of pH on the adsorption of Cd(II)

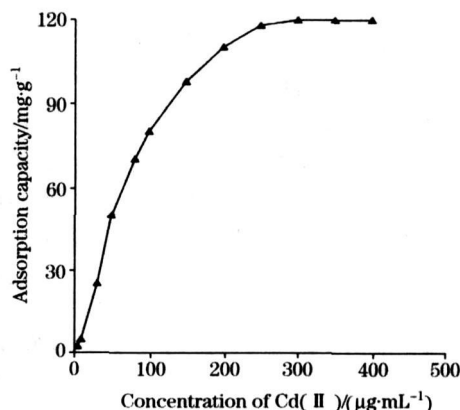


Fig. 3 Adsorption isotherm of Cd(II) on sodium trititanate whisker

2.2 解吸条件

2.2.1 解吸酸度对Cd(II)的回收率的影响

从图2可以看出强酸条件下有利于Cd(II)的解吸,本

研究选择盐酸作为解脱剂, 分别考察了 0.001, 0.01, 0.1, 0.5, 1, 2 mol·L⁻¹ 等不同浓度的盐酸溶液对 Cd(II) 的回收率的影响。实验结果表明, Cd(II) 的回收率随着盐酸浓度的不断增加而逐渐提高, 当盐酸浓度超过 0.1 mol·L⁻¹ 时, Cd(II) 的回收率可达 98% 以上。故本实验选择 0.1 mol·L⁻¹ HCl 作为 Cd(II) 的解脱剂。

2.2.2 解脱剂的体积对 Cd(II) 回收率的影响

按实验方法, 其他条件不变, 分别考察了 5, 8, 10, 15, 20, 30 mL 等不同体积的 0.1 mol·L⁻¹ HCl 对 Cd(II) 回收率的影响, 盐酸体积在 5~30 mL 之间, Cd(II) 的回收率可达 90.0%~98.6%, 考虑富集倍数和充分解脱等因素, 本实验选择 0.1 mol·L⁻¹ HCl 10 mL 作为解脱体积。

2.2.3 加热温度对 Cd(II) 解脱回收率的影响

实验中发现, HCl 在室温下难以使 Cd(II) 从吸附材料中定量解脱, 故考察了 25, 30, 40, 60, 80, 90, 100 °C 等不同温度对 Cd(II) 解脱回收率的影响, 结果表明: 随着温度的升高, Cd(II) 的回收率增大, 当温度达到 100 °C 时, Cd(II) 从吸附材料上的解吸率可达到 95% 以上。故本实验选择在沸水浴中对 Cd(II) 进行定量解脱。

2.2.4 加热时间对 Cd(II) 解脱回收率的影响

本实验分别考察了不同加热时间: 3, 5, 8, 10, 20, 30 min 对 Cd(II) 回收率的影响, 结果表明加热时间在 30 min 以上回收率能达到 96%。综合考虑, 本实验选择加热时间 30 min。

2.3 吸附等温线和最大饱和吸附容量

于一系列 100 mL 容量瓶中分别加入不等量的 Cd(II), 使其浓度分别为 5, 10, 30, 50, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 μg·mL⁻¹, pH 5, 加入 0.02 g 吸附剂进行吸附实验, 用火焰原子吸收法测定 Cd(II) 的平衡浓度, 计算吸附容量。以 Cd(II) 的加入浓度为横坐标, 以吸附容量(*q*) 为纵坐标, 绘制三钛酸钠对 Cd(II) 的吸附等温线, 结果如图 3 所示, 三钛酸钠对 Cd(II) 的最大饱和吸附容量为 120 mg·g⁻¹。

2.4 共存离子的影响

2.4.1 共存离子的干扰情况

固定三钛酸钠用量 0.050 g, 在 50 mL 溶液中对 1 μg Cd(II), 500 μg 的 Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Mn²⁺, SiO₃²⁻, MoO₄²⁻, HPO₄²⁻, 200 μg 的 Al³⁺; 1 000 μg 的 Ca²⁺, Mg²⁺, WO₄²⁻; 5 000 μg 的 K⁺ 和 Na⁺ 对

Cd(II) 的回收率的不影响, 而 Fe³⁺ 的干扰严重。

2.4.2 掩蔽剂的选择及效果

本实验以 200 mL 长江水为样品, Cd(II) 的加标量为 20 μg, 分别考察了不同掩蔽剂对干扰离子的消除情况, 实验结果见表 2, 从表 2 可以看出, 草酸的掩蔽效果好于其他掩蔽剂, 加标回收率为 95.5%, 所以本实验选择 5% 草酸作为测定 Cd(II) 的掩蔽剂。

2.5 工作曲线、方法的检出限和精密度

在一系列 250 mL 容量瓶中加入不同量的 Cd(II), 按实验方法进行吸附实验和解脱实验, 解脱液的体积为 10 mL, 用 FAAS 法测定解脱液中 Cd(II) 的浓度, 绘制标准工作曲线。实验结果表明 Cd(II) 在 0.010~1.000 μg·mL⁻¹ 之间线性良好。线性回归方程为 $A = 0.4179c - 0.0048$, 相关系数 $r = 0.99967$ 。

根据 IUPAC 定义, 测得本法对 Cd(II) 的检出限(3σ) 为 3.1 μg·L⁻¹ ($n = 9$)。相对标准偏差为 2.6% (Cd(II): 0.2 μg·mL⁻¹, $n = 9$)。

Table 2 Comparison of different kinds of masking agent upon eliminating interfering

掩蔽剂	体积/mL	加标量/μg	回收率/%
乙酰丙酮	5	20	42.3
酒石酸钾 Na+ 三乙醇胺	1+5	20	13.8
乙酰丙酮+ 酒石酸钾 Na+ 三乙醇胺	5+1+5	20	17.5
草酸	10	20	95.5

3 样品的测定及加标回收实验

在一系列 250 mL 容量瓶中加入 200 mL 水样和 5% 草酸 10 mL 为掩蔽剂, 调 pH 5, 按照实验方法进行吸附和解吸实验, 同时做空白实验和加标回收实验, 解脱液用火焰原子吸收法测定 Cd(II) 的浓度, 计算水样中 Cd(II) 的含量和加标回收率。实测了运河水、长江水、玉带河水中 Cd(II) 的含量, 测量结果见表 3, 从表 3 中可以看出, 三种水中 Cd(II) 的含量分别 0.00284, 0.00232, 0.00745 μg·mL⁻¹, 相对标准偏差分别为 3.2%, 4.7%, 1.5%, 加标回收率分别为 98.1%, 100.8%, 101.7%。

Table 3 Determination of Cd(II) in water sample and results of recovery test ($n = 5$)

样品	测得平均值/(μg·mL ⁻¹)	测得总值/μg	相对标准偏差/%	加标量/μg	回收量/μg	回收率/%
运河水	0.00284	1.549	3.2	1.0	0.981	98.1
长江水	0.00232	1.472	4.7	1.0	1.008	100.8
玉带河水	0.00745	2.507	1.5	1.0	1.017	101.7

参 考 文 献

- [1] XIE Li-hong, XU Zi-rong (谢黎虹, 许梓荣). Acta Agriculturae Zhejiangensis(浙江农业学报), 2003, 15(6): 376.
- [2] WU Xia-hua, HU Qiu-fen, YANG Guang-yu, et al(吴献花, 胡秋芬, 杨光宇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 327.
- [3] YAN Yong-sheng, HUANG Wei-hong, LU Xiao-hua(闫永胜, 黄卫红, 陆晓华). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 2003, 19(4): 363.
- [4] GUO Ying-na, JIANG Zhuo-song, ZHANG Min, et al(郭英娜, 姜茁松, 张敏, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2005, 33(3): 395.
- [5] Fu H, Xie C, Dong J, et al. Anal. Chem., 2004, 76(16): 4877.
- [6] TAI Xi, HU Qiu-fen, YANG Guang-yu, et al(台希, 胡秋芬, 杨光宇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(1): 125.
- [7] SHI Tao-qing, LIANG Pei, LI Jing, et al(施踏青, 梁沛, 李静, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2004, 32(11): 1421.
- [8] ZHOU Shi-ping, DUAN Chang-qun, LIU Hong-cheng, et al(周世萍, 段昌群, 刘宏程, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1667.
- [9] Yoshimura M, Suda H, Okamoto K, et al. Journal of Materials Science, 1994, 29(13): 3399.
- [10] Koparova N, Zlatev Z, Genchev D, et al. Journal of Materials Science, 1994, 29(1): 103.
- [11] Tjog S C, Mend Y Z. Polymer, 1998, 39(22): 5461.
- [12] Kobayashi M, Takahashi T, Takimoto J, et al. Polymer, 1995, 36(20): 3927.
- [13] Mishra S P, Singh V K, Tiwari D. Appl. Radiation and Isotopes, 1997, 48: 435.
- [14] TAN Sha-li, LIU Ting-li, QI Hong-wen, et al(谭砂砾, 刘廷礼, 亓宏文, 等). Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报), 2005, 24(6): 50.
- [15] Joel R, Elisabeth D, Pierre F. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24: 2477.
- [16] Wei Mingdeng, Yoshinari K, Zhou Haoshen, et al. Solid State Communications, 2005, 133: 493.
- [17] Wei Mingdeng, Yoshinari K, Zhou Haoshen, et al. Chemical Physics Letters, 2004, 400: 231.
- [18] Viviane de A C, Antonio G de S, Patrícia P C S, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2004, 248: 145.
- [19] Yang Juan, Li Dan, Wang Henzhi, et al. Materials Letters, 2001, 50: 230.
- [20] Szilvia P, László K, Vera M, et al. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178: 1614.

Flame Atomic Absorption Spectrometry Determination of Cadmium in Environmental Water with Preconcentration and Separation by Sodium Trititanate Whisker

XU Wan-zhen, YU Shen-luan, LIU Ai-qin, YAN Yong-sheng*

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

Abstract Sodium trititanate whisker is a new material for preconcentration. The adsorption properties of sodium trititanate whisker for Cd(II) were studied and a new method for preconcentration and separation of Cd(II) was proposed. The adsorption rate of Cd(II) by sodium trititanate whisker was 98% at pH 5.0 and Cd(II) could be eluted from sodium trititanate whisker with hydrochloric acid ($C: 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). The Cd(II) in environmental water was preconcentrated with sodium trititanate whisker and determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The detection limit ($3\sigma, n=9$) was $3.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, and the relative standard deviation (RSD) was 2.6%. The response of proposed method is linear in the concentration range of $0.04\text{--}1.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ of Cd(II). The method was applied to the determination of analytes in real samples, such as Changjiang River water, Canal water, Yudai River water etc. Good results were obtained (relative standard deviations were 1.5%–4.7%, while recoveries were 98%–102.0%).

Keywords Sodium trititanate whisker; Preconcentration and separation; Flame atomic absorption spectrometry; Cadmium

* Corresponding author

(Received Oct. 12, 2007; accepted Jan. 18, 2008)