负载型纳米钛酸锶钡对水中 Cd²⁺ 吸附行为研究

张 东1,张文杰1,关 欣1,高 虹1. 何红波2

1. 沈阳理工大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110168

2 中国科学院沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳 110016

摘 要 采用络合溶胶 凝胶法制备了钛酸锶钡溶胶,将其浸渍在硅胶 G 上,经高温煅烧后,制得固载于硅 胶 G 上的纳米钛酸锶钡, 以 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)进行了表 征。以火焰原子吸收为检测手段,系统地研究了负载型纳米钛酸锶钡对水中Cd²⁺的吸附行为。结果表明,纳 米钛酸锶钡能够牢固地负载于硅胶 G 表面。当介质的 pH 值为 4~7 时,该吸附剂对水中的 Cd^{2+} 具有很强的 吸附能力,其吸附行为符合 Freundlich 吸附等温模型和 HO 准二级动力学方程式,并分别计算了吸附过程的 焓变(Δ H)、自由能变(Δ G)和熵变(Δ S)等热力学参数、表明该吸附过程是自发的吸热物理过程。被吸附的 Cd^{2*} 可用 1 mol·L⁻¹的硝酸完全洗脱回收。将其应用于水中痕量 Cd^{2*} 的吸附, 建立了负载型纳米钛酸锶钡 吸附富集,火焰原子吸收法测定水中痕量 Cd²⁺ 的新方法。用于自来水和地表水中镉的测定,结果满意。

关键词 负载型纳米钛酸锶钡; 硅胶 G; 吸附行为; Cd²⁺; 火焰原子吸收光谱法 中图分类号: 0657.3 文献标识码: A **DOI**: 10 3964/j issn 1000 0593(2009) 03 0824 05

引 言

目前,对于水中镉的测定主要采用原子吸收法,石墨炉 原子吸收灵敏度高,但干扰较严重;火焰原子吸收干扰少, 但是对于低含量的镉需要采用有机试剂萃取或树脂吸附富 集印。纳米吸附剂因其具有不使用有机试剂,对环境污染 小,吸附容量大等优点,受到广泛重视[27]。但是,由于纳米 粉体颗粒细微,存在着易团聚失活,不易在水中沉降,回收 较困难等缺点,限制其在实际中的应用。我们曾通过对钛酸 锶钡粉体表面修饰的方法, 制备 出易回 收的吸附 材料, 克服 了单纯纳米粉体的缺点[& g]。但制备过程中用到有机试剂, 危害人体健康。本文以硝酸钡、碳酸锶、钛酸四丁酯和柠檬 酸为原料,采用络合溶胶 凝胶法制备了硅胶 G 负载纳米钛 酸锶钡。用于地表水和自来水中痕量镉的吸附富集。

实验部分 1

1.1 试剂与仪器

原子吸收分光光度计(AAS), TAS 990AFG型, 北京普 析通用; 扫描电子显微镜(SEM), 5-3400N型, HIT ACHI; X射线衍射仪(XRD), PANanlytical X'Pert Pro, 荷兰帕纳 科公司;傅里叶变换红外光谱(FTIR),WQF410型,北京第 二光学仪器厂, KBr 压片制样。

 $Ba(NO_3)_2$ 、SrCO₃、柠檬酸、双氧水和钛酸四丁酯; 硅 胶 G(粒度10~40µm): 化学纯, 硫酸钙含量为12%~14%, 青岛海洋化工厂。

镉标准溶液 $(0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$:用 CdSO₄ 按常规方法配制, 使用时稀释成所需浓度。 不同 pH 值的水: 用稀硝酸和稀氨 水在酸度计上调制。所用试剂无特殊说明均为分析纯。实验 用水为蒸馏水。

1 2 实验过程

121 负载型纳米钛酸锶钡合成方法

在剧烈搅拌下,将钛酸四丁酯倾倒入过量水中,将生成 的沉淀过滤洗涤后引入柠檬酸的双氧水溶液中、搅拌、用氨 水调节 pH 值到 6, 60 ℃保温搅拌 30 min, 制成 T i(IV) 前驱 体溶液。将 SrCO₃ 溶于稀硝酸后再与一定量 Ba(NO₃)₂ 一并 溶于 pH 值为6 的柠檬酸溶液中,得到 Ba(II)-Sr(II)前驱体 溶液。将 Ti(IV) 和 Ba(II)-Sr(II) 前驱体溶液混合,使柠檬 酸: Ba(II) + Sr(II) = 2: 1, 其中 Ba(II): Sr(II): Ti(IV) = 0 7: 0 3: 1 0(摩尔比)。60 ℃保温搅拌 30 min 制得钛 酸锶钡(BST)溶胶^[10, 11]。

将硅胶 G 用 6 mol • L^{-1} 的盐酸浸泡、抽滤、水洗至无 Cl⁻, 110 ℃烘干活化 2 h 后浸渍到 BST 溶胶中, 搅拌 10

作者简介:张 东, 1974 年生, 沈阳理工大学环境与化学工程学院工程师 e-mail: sylgdxdong@sina.com © 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.

收稿日期: 2007 10-08, 修订日期: 2008 01-12

基金项目: 国家 973" 计划项目(2005C B121104) 和辽宁省自然科学基金项目(81664)资助

http://www.cnki.net

min, 平铺于细筛网上, 于 110 ℃烘干, 重复上述浸渍、烘干 操作 5 次后, 置于瓷坩埚内, 在(905±5) ℃, 空气氛围煅烧 2 h, 干燥器中冷至室温, 得到硅胶 G 负载纳米钛酸锶钡(简称 GBST), 装瓶备用。

1.2.2 静态吸附实验方法

取一定量 Cd²⁺ 于 10 mL 具塞刻度离心管(刻度已校准) 中,用 pH 值为 5 的水定容,加入 0 02 g GBST,密塞,振荡 吸附 20 min,离心,测离心管上清液中 Cd²⁺ 的含量,计算吸 附量。

1.2.3 洗脱实验

按122步吸附后, 弃去上清液, 用 pH 值为 5 水洗涤 沉淀两次, 加入 5 mL 洗脱剂, 振荡洗脱 10 min, 离心, 测洗 脱液中 Cd²⁺ 含量, 计算回收率。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

图 1 为硅胶 G 和 GBST 的 XRD 图谱, 硅胶 G 本身为非 晶体[图 1(a)]; 负载纳米钛酸锶钡后[图 1(b)],出现了钙钛 矿型钛酸锶钡($Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_{3}$)的特征衍射峰。说明硅胶 G 表 面负载了一层较厚的钛酸锶钡晶体。同时出现 $Ba/SrCO_{3}$ 的 特征衍射峰,说明钛酸锶钡中含有少量碳酸盐杂质^[8]。根据 Scherrer 公式,可求算出钛酸锶钡的平均粒径为 22 nm^[5]。







(a) × 1 000 (b) × 5 000 Fig. 2 SEM images of silica gel G and GBST (a): Silica gel G; (b); GBST

图 2 为硅胶 G(a)和 GBST(b)的扫描电镜照片,硅胶 G 负载纳米钛酸锶钡以后,表面堆积厚厚的细小晶粒,形成蚕 茧状包覆体。

从硅胶 G 煅烧前后和 GBST 吸附 Cd²⁺ 前后的红外光谱 图(图 3)可见, 硅胶 G(谱线 1)在 3 651, 3 438 和 1 635 cm⁻¹ 附近出现了表面羟基和吸附水的 O−H 伸缩及变角振动吸 收峰: 10,401 和1798 cm⁻¹ 吸收峰分别为 Si-O−Si 反对称伸 缩和对称伸缩振动吸收,471 cm⁻¹附近峰为 Si-O 变角振动 吸收。煅烧后(谱线 2),O-H 吸收峰消失,Si-O-Si 对称 伸缩和 Si-O 变角振动吸收未发生明显变化,在 673~592 cm⁻¹出现硫酸钙的特征吸收,而1 101 cm⁻¹附近 Si-O-Si 反对称伸缩与硫酸盐的1 130~1 080 cm⁻¹的吸收重合,使得 该峰峰形发生了变化^[12]。说明高温灼烧硅胶 G 中二氧化硅 未发生明显变化,而其含有的硫酸钙析出,表面羟基和吸附 水消失。负载纳米钛酸锶钡后(谱线 3),在 550 和 422 cm⁻¹ 附近分别出现 Ba/Sr-Ti-O 伸缩和弯曲振动吸收,而 Si-O-Si伸缩振动吸收消失。并且在 3 419 cm⁻¹附近出现了羟 基 O-H 伸缩振动峰。在 1 441 和 858 cm⁻¹附近出现了 Ba/ SrCO₃伸缩和弯曲振动吸收^[12]。说明在硅胶 G 表面负载了 含有少量碳酸盐杂质的钛酸锶钡,这与 XRD 表征的结论完 全一致。



Fig 3 FTIR spectrograms

Silica gel G; 2: Calcined silica gel G at 905 °C; 3: GBST;
 GBST adsorbing Cd²⁺ (2 5 mg • g⁻¹); 5: GBST adsorbing Cd²⁺ (5 mg • g⁻¹); 6: GBST adsorbing Cd²⁺ (7 5 mg • g⁻¹)

当 GBST 吸附 Cd²⁺ 后(图 3 谱线 4, 5, 6)。在 1 196, 1 115和1 082 cm⁻¹附近出现了随吸镉量增大而增强的吸收 峰。这是由于 GBST 吸附了 Cd²⁺ 以后,表面带正电荷,在静 电力作用下,溶液中阴离子(SO²⁺₄)也吸附在表面,以使表面 电荷平衡。该处的吸收正是由吸附在 GBST 表面的 CdSO₄ 引起的(硫酸盐的 650~600 cm⁻¹吸收被 Ba/Sr-Ti-O 吸收 峰掩盖)^[12]。吸附 Cd²⁺ 后,GBST 的吸收峰并未发生明显变 化,说明吸附过程中无化学作用。

2 2 负载量的计算

硅胶 G 负载纳米钛酸锶钡后,增加的质量除以硅胶 G 的质量,即可近似求得纳米钛酸锶钡的负载量为 740 mg • g^{-1} 。

2 3 静态吸附实验

231 pH 值的影响

取 0.1 mg Cd²⁺ 于离心管中,分别用不同 pH 值的水定 容至 10 mL,按实验方法分别测定 GBST 和煅烧前后的硅胶 G 对 Cd²⁺ 的吸附量。

结果表明, 硅胶 G 煅烧前后对 Cd²⁺ 均不吸附(见图 4); 而 GBST 对 Cd²⁺ 的吸附率受 pH 值影响很大。当 pH 值为 4 c: 7. 时, 吸附率达到最大, 实验选用 pH 值为 5 mttp://www.cnki.net



Fig. 4 Effect of pH on the adsorption

1: GBST; 2: Silica gel G; 3: Calcined silica gel G





232 振荡时间的影响

不同温度下,振荡吸附不同时间,分别测定吸附量。结 果表明:温度升高,达到平衡所需时间缩短,而吸附量增加 不大(见图 5)。实验选用振荡吸附 20 min。

233 吸附等温曲线及吸附热力学

对于固液体系的吸附行为, 常用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程式来描述^[8]。两吸附等温方程式经变形分别为 $\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{c_e}{q_m} \ln \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e$, 式中 q_e 为平衡吸 附量(mg • g⁻¹), q_m 为饱和吸附量(mg • g⁻¹), c_e 为平衡浓度 (mg • L⁻¹), K_L , K_F 和 n均为常数。根据图 6 中数据, 分别 用两方程式拟合所得参数见表 1。





1: 328 K; 2: 308 K; 3: 288 K

Table 1 Parameter of langmuir and freundlich isotherms equations

T/K	Langmu ir			Freundlich		
	$q_{ m m}$	K L	R^2	n	K _F	R^2
288	294 12	0 11	0 080 8	1.015 6	31. 224 4	0 981
308	107.53	0 62	0 671 9	1.125 3	48 891 3	0 997
328	20 70	69 00	0 875 2	1. 695 2	79 622 8	0 996

从拟合结果可以看出, GBST 对 Cd²⁺ 的吸附行为符合 Freundlich 等温式。常数 *n* 均大于 1, 说明在研究范围内均为 优惠吸附过程^[5]。

根据 Van't H off 方程式,按文献[13] 方法,可通过式 $\ln(c_e) = -\ln(K_0) + \left(\frac{\Delta H}{RT}\right)$ (式中, c_e 是在绝对温度 T 时相 应于一定吸附量的溶液中溶质的浓度, K_0 为常数, R 为气体 常数)求等量吸附焓变。以 $\ln(c_e)$ 对 1/T 作图,有 $\ln(c_e) = -$ 4 416 3 $\frac{1}{T}$ - 15. 646($R^2 = 0$ 927 7),可通过斜率求出吸附焓 变(ΔH)。由吉布斯方程,结合 Freundlich 吸附等温式,得吸 附自由能变 $\Delta G = -nRT($ 式中, n 为 Freundlich 常数),与吸 附相关熵的变化(ΔS)可以通过 Gibbs Helmholtz 方程计算得 到: $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$ 。计算得到等量吸附焓变、自由能变 和熵变列于表 2。

 $\Delta H > 0$,说明该吸附是吸热过程, $\Delta H < 40$ kJ·mol⁻¹,表明无新的化学键作用,以物理吸附为主,这与红外光谱表征的结论一致; ΔS 均为正值,这是由于在吸附 Cd²⁺ 的同时,SO²⁺ 也被吸附,同时置换了吸附剂上的水分子,即所谓"溶

剂置换作用"¹¹⁴,因为水分子的体积比 CdSO₄的体积小得 多,所以被置换的水分子比 CdSO₄多得多,导致表现为熵的 增加;自由能变 ΔG 均小于零,表明该吸附是自发过程。

 Table 2
 Isosteric enthalpy changes, Gibbs free energy changes and entropy changes of adsorption

T/K	$\Delta H / (kJ \bullet mol^{-1})$	$\Delta \textit{G}/(kJ \bullet \text{ mol}^{-1})$	$\Delta S/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{m} \mathbf{ol}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1})$
288		- 2 432	135 933
308	36 717	- 2 882	128 567
328		- 4 623	126 036

234 动力学分析

常用于描述吸附动力学方程的数学模型^[8]有 Lagergren 准一级动力学方程 $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_{1t}$ 和 H O 准二级动 力学方程 $\frac{t}{q_1} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ [两式中 q_e 为最大吸附量(mg• g⁻¹), q_t 为 t 时刻吸附量(mg•g⁻¹), K_1 为一级吸附速率常 数(min⁻¹), K_2 为二级吸附速率常数(g•mg⁻¹•min⁻¹)]。

827

进行回归分析。各温度下的拟合结果表明, Cd²⁺ 在 GBST 上 的吸附动力学符合 HO 准二级动力学方程(R^2 均大于 0.999)。动力学常数 K_2 与温度之间的关系式可根据 Arrhe nius 公式的对数式 $\ln K_2 = \ln K_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$ 求得。以 $\ln K_2$ 对 1/T 作图,得回归方程为 $\ln K_2 = 2060.9 \frac{1}{T}$ +7.3296($R^2 =$ 0.924.3),根据直线斜率,求算吸附活化能 E_a 为17.134 kJ· mol⁻¹。对于表观活化能小于 40 kJ·mol⁻¹的吸附,一般可称为快速吸附反应^[8]。 2.3.5 洗脱条件及吸附剂的稳定性

吸附后,用5 mL1 mol • L⁻¹硝酸振荡洗脱5 min,回收 率达到 99.8%。洗脱后,将 GBST 烘干 重复使用 3 次,吸附 能力未见明显下降。

2.3.6 静态吸附容量

根据图 6 中数据, 308 K 时, 当 Cd²⁺ 的初始浓度为 20 mg•mL⁻¹时, GBST 对 Cd²⁺ 的静态吸附容量为 9 9 mg•g⁻¹, 比文献[5] 报道纳米钛酸锶钡粉体吸附量高 10 倍, 是硅 胶负载 TiO₂ 吸镉量的 3.4 倍^[15]。GBST 对 Cd²⁺ 吸附容量较 大, 是一种非常理想的富集材料。

2.3.7 富集倍率、检出限和精密度

用 50 mL 比色管代替离心管, 并定容于 50 mL, 按实验

方法吸附后再用 5 mL 洗脱液洗脱,测定回收率均在 95% 以上。经 GBST 富集 10 倍后,本方法的检出限 $(3\sigma_{20})$ 为 0 16 $\mu_g \cdot L^{-1}$;对 Cd²⁺ 初始浓度 0 1 mg · L⁻¹的溶液,独立吸附测定 6 次,得相对标准偏差(RSD)为 3 2%。

238 共存离子的影响

于 50 mL 比色管中加入 1. 0 mg・L⁻¹ Cd²⁺ 标准溶液 5 mL, 再分别加入不同量干扰离子, 调 pH 值后, 用 pH 值为 5 的水定容至 50 mL, 加入 0 1 g GBST, 按实验方法操作, 测定 Cd²⁺ 回收率。误差控制在±5% 以内, 结果表明: 3 000 倍的 Na⁺, K⁺, NH⁺, NO⁻₃; 1 000 倍的 Ni²⁺, PO³⁻₄, Fe³⁺, Cr(VI), Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺; 500 倍的 Cr(III), Ag⁺, Co(II); 100 倍的 Al³⁺, Zn²⁺; 50 倍的 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 不干扰 测定。

24 分析应用

取自来水或河水按常规方法预处理,调 pH 值后,转移 至 50 mL 比色管中,用 pH 值为 5 的水定容后,加入 0.1 g 吸附剂,按实验方法操作,同时做加标回收率实验,并与 APD C MIBK 萃取火焰原子吸收法测定值对照^[16]。由表 3 可 以看出,方法回收率在 94.5%~ 101.2%之间,测定结果与 标准方法测定值吻合。

Samples of water	Added/ (mg • L ^{- 1})	Found/ (mg • L ⁻¹)	RSD/%	Recovery/%	Found by APDC-MIBK- FAAS/(mg • L ⁻¹)
Tap water	0	0	-	-	0
	0 020 0	0 019 4	3 3	97.0	0 019 6
	0 040 0	0 038 6	2 5	96 5	0 040 1
River water	0	0 007 3	4 2	-	0 008 1
	0 020 0	0 026 2	2 4	94 5	0 026 4
	0 040 0	0 047 8	1.9	101. 2	0 046 9

Table 3 Determination of Cd²⁺ in water samples(n= 6)

参考文献

- [1] XI Dar li, SUN Yursheng, LIU Xiurying(奚旦立,孙裕生,刘秀英). Environmental Monitoring(环境监测). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 2004. 73.
- [2] Hang Chaozhang, Hu Bin, Jiang Zucheng, et al. Talanta, 2007, 71(3): 1239.
- [3] Li Shunxing, Deng Nansheng, Zheng Fengying, et al. Talanta, 2003, 60(6): 1097.
- [4] Yin Jun, Jiang Zucheng, Chang Gang, et al. Analytica Chimica Acta, 2005, 540(1): 333.
- [5] SU Huirdong, ZHANG Dong(苏会东,张 东). J. Chem. Ind. Eng(化工学报), 2006, 57(12): 2892.
- [6] ZHANG Dong, SU Huirdong, GAO Hong(张 东, 苏会东, 高 虹). Metal. Anal. (冶金分析), 2007, 27(4): 7.
- [7] ZHANG Dong, SU Hui dong, GAO Hong(张 东, 苏会东, 高 虹). Spectros copy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(1): 218.
- [8] ZHANG Dong, SU Hui dong, GAO Hong, et al(张 东, 苏会东, 高 虹, 等). Acta Chim. Sinica(化学学报), 2007, 65(22): 2549.
- [9] ZHANG Dong, SU Huirdong, GAO Hong(张 东, 苏会东, 高 虹). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(3): 693.
- [10] Mao Chaoliang, Dong Xianlin, Zeng Tao. Materials Letters, 2007, 61(89): 1633.
- [11] Wang Zheng, Jiang Shenglin, Li Guangxing, et al. Ceramics International, 2007, 33(6): 1105.
- [12] WU Jirr guang(吴瑾光). FT IR Technology and Applications in Recent Years(近代傅里叶变换红外光谱技术及应用・下卷). Beijing: Science and Technology Literature Press(北京:科学技术文献出版社), 1994. 267.
- [13] LIU Fur qiang, CHEN Jin long, LI Ai min, et al(刘福强,陈金龙,李爱民,等). Acta Poly. Sin. (高分子学报), 2004, (5): 661.
- [14] WELRui, xia, CHEN Jin long, CHEN Lian long, et al(魏瑞霞,陈金龙,陈连龙,等). Chem. J. Chin., Univ. (高等学校化学学报)

2004, 25(11): 2095.

[15] Liu Yan, Liang Pei, Guo Li. Talanta, 2005, 68(1): 25.

[16] State Environmental Protection Administration of China(国家环境保护总局编). Analysis Method of Water and Waste Water, 4th Ed(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. 323.

Adsorption Behavior of Immobilized Nanometer Barium Strontium Titanate for Cadmium Ion in Water

ZHANG Dong1, ZHANG Werr jie1, GUAN Xin1, GAO Hong1, HE Hong bo2

1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China

2. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstract Nanometer barium strontium titanate immobilized on silica gel G was successfully prepared by the citrate acid sol gel method and characterized using X ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectrophotometer (FT IR). By means of the determination of flame atomic absorption spectrometry(FAAS), the adsorption behavior of immobilized nanometer barium strontium titanate for cadmium ion was investigated. The results showed that the nanometer barium strontium titanate was immobilized on the silica gel G firmly, gaining a new sort of adsorbent. And the cadmium ion studied could be quantitatively retained in the pH value range of 4.7. The adsorption behavior followed a Freundlich adsorption isotherm and a pseud σ second order kinetic model. The thermodynamic constants of the adsorption process, such as enthal py changes(ΔH), Gibbs free energy changes(ΔG) and entropy changes(ΔS), were evaluated. These showed that the adsorption of cadmium ion adsorbed could be completely eluted using 1 mol[•] L⁻¹ HNO₃. A new method for the determination of trace cadmir um ion in water based on this immobilized nanometer barium strontium titanate preconcentration and FAAS determination was proposed. The method has been applied to the determination of trace cadmium ion in tap water and river water with satisfact ory results.

Keywords Immobilized nanometer Barium strontium titanate; Silica gel G; Adsorption behavior; Cadmium ion; FAAS

(Received Oct. 8, 2007; accepted Jan. 12, 2008)