

纳米 B_2O_3/TiO_2 复合材料的制备及其对痕量银的分离富集性能研究与应用

屈东方, 周方钦*, 刘琳, 李文山

(湘潭大学 化学学院 环境友好化学与应用省部共建教育部重点实验室, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 制备了新型纳米 B_2O_3/TiO_2 吸附材料, 并采用扫描电镜 (SEM) 及红外光谱 (IR) 对其进行表征, 优化了纳米 B_2O_3/TiO_2 复合材料对试液中痕量银的吸附和解吸条件, 建立了纳米 B_2O_3/TiO_2 分离富集-原子吸收光谱测定痕量银的新方法。当 pH 4.3 时, 在 22 °C 下振荡 20 min, Ag^+ 能被该材料快速吸附, 其静态饱和吸附容量为 11.72 mg/g, 吸附在纳米 B_2O_3/TiO_2 上的 Ag^+ 可用 0.1 mol/L HNO_3 -0.05 mol/L 硫脲 (1:4) 完全洗脱。该方法的检出限为 2.01 $\mu g/L$, 线性范围为 0.01~4.00 mg/L, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.8%, 加标回收率为 95%~105%。方法应用于实际矿渣样品中痕量银的测定, 结果满意。

关键词: 纳米 B_2O_3/TiO_2 复合材料; 分离富集; 火焰原子吸收法 (FAAS); 银

中图分类号: O433.51; O614.122 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2011)11-1262-05

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2011.11.011

Synthesis of Nano B_2O_3/TiO_2 Composite and Its Application in Separation and Preconcentration of Trace Silver

QU Dong-fang, ZHOU Fang-qin*, LIU Lin, LI Wen-shan

(Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications of Ministry of Education, College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Nano B_2O_3/TiO_2 composite as a new sorbent was synthesized, and the characteristic of the synthesized material was studied by scanning electron microscope (SEM) and infrared spectrometry (IR). By investigating the optimal conditions of adsorption and desorption of nano B_2O_3/TiO_2 composite for Ag^+ , a new method for the determination of trace silver was proposed. After oscillated for 20 minutes at 22 °C and pH 4.3, silver could be quantitatively adsorbed by nano B_2O_3/TiO_2 composite, and the adsorption capacity was obtained to be 11.72 mg/g. The adsorbed silver could be eluted from the surface of the absorbent with 0.1 mol/L HNO_3 -0.05 mol/L thiourea (1:4). Under the optimum experimental conditions, the calibration curve was linear over Ag^+ concentration in the range of 0.01-4.00 mg/L, with a detection limit (3σ) of 2.01 $\mu g/L$. The RSD ($n=11$) for determination of 0.4 mg/L Ag^+ was 1.8%. The spiked recoveries ranged from 95% to 105%. The method was applied in the determination of trace silver in slag samples with satisfactory results.

Key words: nano B_2O_3/TiO_2 composite; separation and preconcentration; flame atomic absorption spectrometry (FAAS); silver

银为贵金属, 也是一种重要的环境元素, 进入人体后会在皮肤、眼睛及粘膜沉着, 产生病变^[1]。而银在地质、环境及生物样品中的含量极低, 难以直接测定。因此, 研究高效率的分离富集方法对银的痕量与超痕量分析具有重要意义。目前已报道用于分离富集银的材料有纤维素^[2]、合成树脂^[3]、纳米材料、纯的或修饰的硅胶^[4]及天然吸附材料等。

纳米 TiO_2 粒子因在光学、化学、力学、磁学和生物学等方面显示出很高的活性而被广泛关注^[5-6]。但由于普通纳米粒子表面能高, 易聚集, 因而影响其化学活性的发挥^[7]。为克服单一纳米 TiO_2

收稿日期: 2011-04-19; 修回日期: 2011-06-08

基金项目: 国家自然科学基金面上项目资助 (21005068)

* 通讯作者: 周方钦, 教授, 研究方向: 微量元素的分离富集与原子光谱分析, Tel: 0731-58292205, E-mail: xtuzhou@yahoo.com.cn

材料的缺点, 通常采用掺杂或复合技术提高其性能^[8-9]。目前国内外研究者已合成了 $B_2O_3/TiO_2 - Mg$ 、 $ZnO - B_2O_3/TiO_2$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 等^[10-12] 纳米 TiO_2 复合材料, 并在催化降解、电子、分离、吸附、环境净化等领域得到广泛应用。但纳米 TiO_2 复合材料作为吸附材料测定痕量银的研究尚未见报道。本文研究了纳米 B_2O_3/TiO_2 复合材料的合成及其对痕量银的分离富集性能, 优化了吸附和解吸条件, 并成功将其应用于矿渣样品痕量银的分离富集与测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

日立 Zeeman180-70 型原子吸收分光光度计(日本日立公司), 仪器工作条件: 波长 328.3 nm, 灯电流 5 mA, 狭缝宽度 0.4 nm, 乙炔流速 2.2 L/min, 空气流速 9.6 L/min, 燃烧器高度 7 mm; Ag 空心阴极灯(北京有色金属研究总院); FT-IR1710 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 PE 公司); JSM-6610LV 型扫描电镜(日本电子牛津能谱公司); NOVA-2200 比表面和孔隙分析仪(Quantchrome Inst 公司); SHA-C 型恒温振荡器(国华电器有限公司); HJ-3 数显恒温磁力搅拌器(河南巩义市予华仪器有限责任公司); PHS-3D 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司); 800 型沉淀离心机(上海手术机械十厂)。

银标准储备液(1 g/L): 称取 1.574 g 基准 $AgNO_3$ 于 200 mL 烧杯中, 用 0.1 mol/L HNO_3 溶解, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 再用 0.1 mol/L HNO_3 溶液稀释至刻度, 混匀, 贮于棕色瓶中避光保存。银工作液由标准储备液用二次石英蒸馏水逐级稀释而成; 醋酸-醋酸钠缓冲液(pH 4.3): 将 0.2 mol/L 的醋酸和 0.2 mol/L 的醋酸钠按 $V_{\text{醋酸钠}}:V_{\text{醋酸}}=3.7:6.3$ 的比例混合配制而成; 钛酸丁酯、硼酸、无水乙醇、浓盐酸均为分析纯; 实验用水为二次石英蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米 B_2O_3/TiO_2 复合材料的制备 向 250 mL 圆底烧瓶中加入 15 mL 无水乙醇、10 mL 钛酸丁酯、3 g 硼酸, 搅拌下加热至 105 °C 回流 30 min, 之后向其中缓慢滴加含有 12.5 mL 无水乙醇、0.5 mL 水以及 0.25 mL 浓盐酸的混合液, 反应物在 100 °C 下继续搅拌 3 h, 然后产物先在 100 °C 下干燥 24 h, 随后将得到的固体粗产物充分研磨, 再置于马弗炉中 450 °C 下煅烧, 最后得到的灰白色粉体即为纳米 B_2O_3/TiO_2 复合材料。

1.2.2 样品的富集及测定方法 取一定量的 Ag^+ 标准溶液(或含 Ag^+ 试液)于 25 mL 具塞比色管中, 用醋酸-醋酸钠缓冲溶液调 pH 值至 4.3。然后加入 0.020 0 g 纳米 B_2O_3/TiO_2 复合材料, 22 °C 下振荡 20 min, 离心分离, 弃去上清液, 沉淀用水洗涤 2 次后加入 5 mL 0.1 mol/L HNO_3 - 0.05 mol/L 硫脲(1:4)洗脱液, 室温下水浴振荡 10 min, 离心后用火焰原子吸收法(FAAS)测定洗脱液中的 Ag^+ 。

2 结果与讨论

2.1 纳米 B_2O_3/TiO_2 复合材料的表征

对合成的纳米 B_2O_3/TiO_2 复合材料进行电镜扫描(图 1)和红外光谱扫描(图 2)。由图 1 可观察到, 纳米 B_2O_3/TiO_2 为灰白色颗粒状物质, 表面材质蓬松, 且分散较好, 平均粒径在 60 nm 左右。从图 2 可知, 1 196 cm^{-1} 和 1 405 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 BO_3 结构单元中 B-H 的面外弯曲振动峰^[13-14] 和 B-O-Ti 的伸缩振动峰^[15], 2 261 cm^{-1} 处为 B-H 的伸缩振动峰^[13], 3 217 cm^{-1} 处为各种 Ti-OH 的振动峰及材料表面羟基的振动峰, 表明材料表面存在大量羟基。对该材料进行比表面积测试, 求得纳米 B_2O_3/TiO_2 复合材料的氮 BET 比表面积为 112.99 m^2/g , 表明该

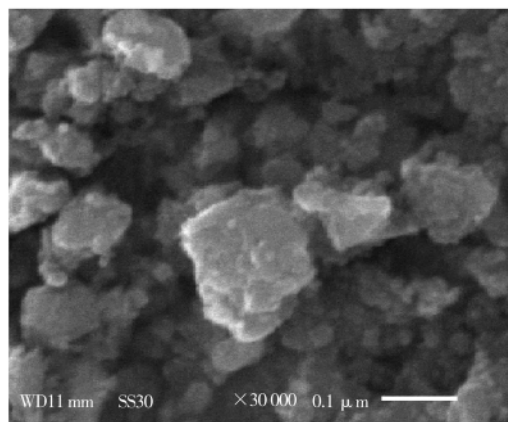


图 1 纳米 B_2O_3/TiO_2 的 SEM 图

Fig. 1 SEM image of nano B_2O_3/TiO_2 composite

吸附材料有较大的比表面积。

2.2 纳米 B_2O_3/TiO_2 复合材料的耐酸性

实验对纳米 B_2O_3/TiO_2 复合材料的耐酸性进行了考察。准确称取 0.100 0 g 纳米 B_2O_3/TiO_2 复合材料, 分别置于不同浓度的 HCl 中浸泡 10 h 后, 将吸附材料干燥并测定其质量的变化量(见表 1)。结果表明, 随着酸浓度的增加, 材料的损失率增加, 这是由于该材料中部分 B_2O_3 组分在酸性条件下被溶解, 且酸度越大, 被溶解的量越多。但该吸附材料在 pH 4.0 的溶液中浸泡 10 h, 损失率仅为 0.29%, 说明该材料的耐酸性较好, 可满足本实验的测定要求。

2.3 酸度的影响

移取一定量的 2 mg/L Ag^+ 标准溶液于 25 mL 具塞比色管中, 按实验方法测定, 考察不同酸度对吸附率的影响。实验结果如图 3 所示。结果表明, pH 4.3 时吸附率达到最大值, 因此实验选择介质吸附酸度为 pH 4.3。

2.4 富集温度及时间的影响

在 pH 4.3 条件下, 移取一定量的 2 mg/L Ag^+ 标准溶液, 按实验方法测定不同温度对吸附率的影响。实验结果表明, 吸附率随温度的升高而增大, 当温度为 22 °C 时, 吸附率达到最大, 继续升高温度, 吸附率反而降低。故选择最佳的富集温度为 22 °C。固定其它条件, 测定不同吸附时间对吸附率的影响, 实验结果见图 4。由图 4 可知, 吸附率随着吸附时间的延长而增大, 当吸附时间大于 15 min 时, 吸附率可达 99% 以上且基本保持不变, 为确保吸附完全, 实验选择吸附时间为 20 min。

2.5 洗脱剂的选择

比较了 HNO_3 、HCl、 $Na_2S_2O_3$ 、 NH_4Cl 、硫脲、 HNO_3 -硫脲以及 HCl-硫脲 7 种洗脱剂对 Ag^+ 的洗脱效果(见图 5)。实验结果表明, 0.1 mol/L HNO_3 -0.05 mol/L 硫脲混合液的洗脱效果较好。进一步考察了不同体积比的 HNO_3 与硫脲混合液的洗脱效果, 结果表明, 0.1 mol/L HNO_3 -0.05 mol/L 硫脲按体积比 1:4 混合时对 Ag^+ 的洗脱效果最佳。

2.6 洗脱剂体积、洗脱时间及温度对洗脱率的影响

考察了不同振荡时间下不同体积洗脱剂的洗脱效果, 结果表明, 5 mL 0.1 mol/L HNO_3 -0.05 mol/L 硫脲恒温水浴振荡 10 min 时可将吸附的 Ag^+ 全部洗脱。为进一步优化洗脱条件, 考察了不同洗脱温度的洗脱效果, 实验结果表明, 温度对 Ag^+ 的洗脱影响较小, 故实验选择在室温下洗脱。

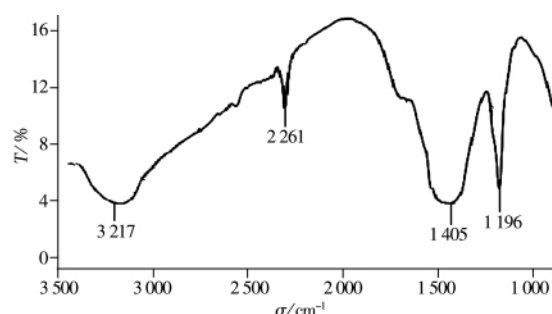


图 2 纳米 B_2O_3/TiO_2 的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of nano B_2O_3/TiO_2 composite

表 1 纳米 B_2O_3/TiO_2 复合材料对酸的稳定性

Table 1 Stability of nano B_2O_3/TiO_2 composite for acid

Concentration of HCl $c/(mol \cdot L^{-1})$	Reduced amount of adsorbent m/mg
1.0×10^{-4}	0.29
1.0×10^{-2}	0.86
0.1	2.1
0.5	5.5
1.0	12.3

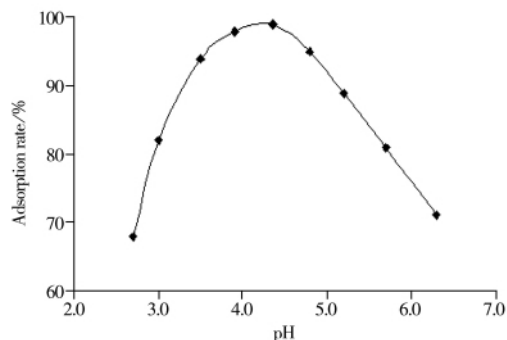


图 3 pH 值对吸附率的影响

Fig. 3 Effect of pH on adsorption rate

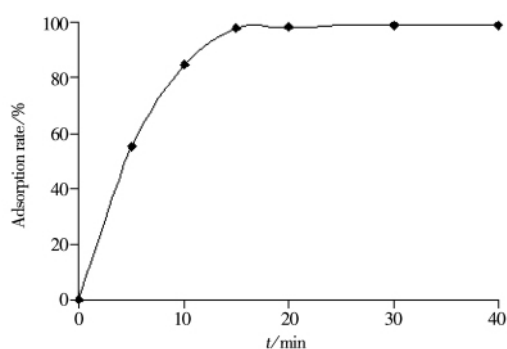


图 4 吸附时间对吸附率的影响

Fig. 4 Effect of time on adsorption rate

2.7 静态饱和吸附容量

分别移取 20 mg/L 的 Ag⁺ 标准溶液 1、2、4、6、8、10 mL 于 50 mL 比色管中, 调节 pH 值至 4.3, 准确加入 0.010 0 g 纳米 B₂O₃/TiO₂ 复合材料, 22 °C 下恒温振荡 20 min, 离心分离。用 FAAS 测定上清液中 Ag⁺ 的质量浓度, 按下式计算吸附容量 (Q): $Q = (\rho_0 - \rho) V/m$, 式中 ρ_0 、 ρ 分别为吸附前后上清液中 Ag⁺ 的质量浓度 (mg/L); V 为试样的体积 (mL); m 为纳米 B₂O₃/TiO₂ 的用量 (mg)。当 Q 值不再增大时即为静态饱和吸附容量 Q_s , 据此测得纳米 B₂O₃/TiO₂ 复合材料对 Ag⁺ 的静态饱和吸附容量为 11.72 mg/g。

2.8 共存离子的干扰

在优化实验条件下, 向 0.4 mg/L Ag⁺ 溶液中加入不同的干扰离子进行测定。结果表明, 按测量误差不超过 $\pm 5\%$, 大量存在的 Na⁺、K⁺、CH₃COO⁻、NO₃⁻, 1 000 倍的 Mn²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Ba²⁺、Zn²⁺, 800 倍的 Al³⁺, 500 倍的 Fe³⁺, 400 倍的 Pb²⁺、Cu²⁺, 250 倍的 Mo²⁺, 200 倍的 Co²⁺、Cr³⁺, 50 倍的 Cd²⁺, 20 倍的 Pd²⁺、Pt⁴⁺, 10 倍的 Au³⁺、Hg²⁺ 对 Ag⁺ 测定不产生干扰。

2.9 分析特性

按实验方法对不同浓度的 Ag⁺ 溶液进行测定, 测得该方法的线性范围为 0.01 ~ 4.00 mg/L, 线性方程为 $A = 0.226 0 \rho (\text{mg/L}) - 0.001 1$, 相关系数 $r = 0.999 2$, 方法检出限 (3σ) 为 2.01 $\mu\text{g/L}$ 。对 0.4 mg/L 的 Ag⁺ 平行测定 11 次, RSD 为 1.8%。

2.10 方法的应用

准确称取冶炼锌的矿渣样品 2.000 g 于 200 mL 烧杯中, 加入 15 mL 浓 HNO₃, 在电热板上加热充分溶解, 再加入 10 mL 浓 HNO₃, 加热浓缩至不再冒烟, 冷却后用少量稀 HNO₃ 溶解残渣, 过滤, 再冲洗滤纸 2~3 次, 所有滤液移入 100 mL 棕色容量瓶中, 用二次水定容。按实验方法测定试样中 Ag⁺ 的含量, 同时进行加标回收实验, 并采用 Cu(DDTC)₂ 间接光度法^[16] 测定样品中的银, 验证该方法的可靠性, 结果见表 2。同时, 采用本法测定了地质矿产成分分析标准物质 (GBW07205) 中银的含量, 测定结果见表 3。结果表明, 本法具有良好的准确性, 用于实际地质样品中痕量银的测定, 结果满意。

表 2 矿样中 Ag⁺ 的测定及加标回收实验 ($n=3$)

Table 2 Determination of Ag⁺ in slag samples and its spiked recovery ($n=3$)

Sample	Found $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD $s_r/\%$	Added $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Total found $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Recovery $R/\%$	Cu(DDTC) ₂ analysis $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
Slag (I)	8.33	3.3	5, 10, 15	13.09, 18.82, 23.53	95, 105, 101	8.47
Slag (II)	7.52	3.9	5, 10, 15	12.41, 17.82, 22.60	98, 103, 100	7.63

表 3 标准矿样中 Ag⁺ 的测定 ($n=5$)

Table 3 Determination of Ag⁺ in standard sample ($n=5$)

Standard sample	Found $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD $s_r/\%$	Standard value $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Relative error (%)
GBW07205	19.26	2.7	19.4	-0.72

参考文献:

- [1] Li G Y, Zhou F Q, Ren H Y, Dai F. *Anal. Lab.* (李改云, 周方钦, 任红英, 戴斐. 分析试验室), 2009, 28(12): 97-99.
- [2] Li L W, Su Q P, Xu S Q, Wang Z G. *J. Instrum. Anal.* (李良万, 苏庆平, 许士群, 王之光. 分析测试学报), 1998, 17(2): 72-74.

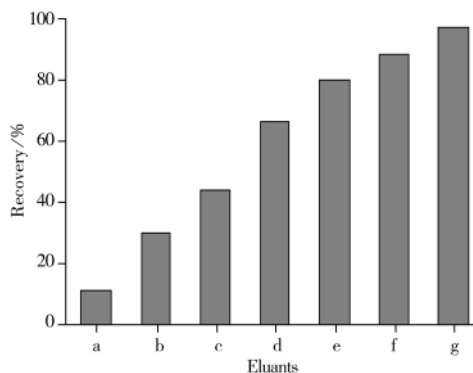


图 5 洗脱剂的选择

Fig. 5 Choice of eluants

- a. HCl; b. NH₄Cl; c. Na₂S₂O₃; d. HNO₃; e. thiourea;
f. HCl-thiourea; g. HNO₃-thiourea

- [3] Zhou F Q, Yang L, Long S H, Liu W Y, Yi L H. *J. Anal. Sci.* (周方钦, 杨柳, 龙斯华, 刘文英, 易兰花. 分析科学学报), **2002**, 18(5): 397–399.
- [4] Kang L J, Xu Q. *Spectrom. Lab.* (康丽君, 徐强. 光谱实验室), **2009**, 26(3): 745–747.
- [5] Wang W B, Lu C, Yang P. *J. Instrum. Anal.* (王文宝, 陆诚, 杨平. 分析测试学报), **2002**, 21(6): 78–80.
- [6] Carp O, Huisman C I. *Prog. Solid. State. Chem.*, **2004**, 32(12): 163–177.
- [7] Ni X M, Zhang X J, Cai X, Xiao X K, Jin X, Liao G X. *Saf. Environ.* (倪小敏, 张小俊, 蔡昕, 肖修昆, 金翔, 廖光煊. 安全与环境), **2009**, 16(2): 40–43.
- [8] Yang Q W, Liu S Q, Huang K L, Xu G Q, Li H B. *J. Xiangtan Univ. : Nat. Sci.* (杨秋文, 刘素琴, 黄可龙, 许国强, 李海斌. 湘潭大学学报: 自然科学版), **2009**, 31(1): 71–76.
- [9] Xing Y L, Cheng H L, Cui B, Guo H L, Chang Z G. *J. Xiangtan Univ. : Nat. Sci.* (邢祎琳, 程花蕾, 崔斌, 郭慧林, 畅柱国. 湘潭大学学报: 自然科学版), **2010**, 32(1): 52–57.
- [10] Wang W M, Fu Z Y, Wang H. *J. Mater. Process. Technol.*, **2002**, 128: 162–168.
- [11] Sava B A, Diacomu A, Boroica L, Ursu D, Visan T, Elisa M, Balu A. *J. Non-Cryst. Solids*, **2009**, 355: 2020–2022.
- [12] Wang X Y, Wang Y S, Wang X Y, Jiang L L, Long W M, Chen Q Q, Liu L. *J. Xiangtan Univ. : Nat. Sci.* (王先友, 王雁生, 汪形艳, 江兰兰, 龙晚妹, 陈权启, 刘黎. 湘潭大学学报: 自然科学版), **2010**, 32(1): 61–66.
- [13] Deng Q Y, Liu L, Deng H M. *Spectral analysis tutorial*. 2nd ed. Beijing: Science Press(邓芹英, 刘岚, 邓慧敏. 波谱分析教程. 2版. 北京: 科学出版社), **2007**: 69–75.
- [14] Mao D S, Lu G Z. *J. Solid State Chem.*, **2007**, 180: 484–488.
- [15] Jung K Y, Park S B, Ihmb S K. *Appl. Catal. B*, **2004**, 51: 239–245.
- [16] Zhang X L, Zuo B C, Cao Y T, Li X L. *Phys. Test. Chem. Anal. : Chem. Anal.* (张晓凌, 左本成, 曹彦婷, 李新联. 理化检验: 化学分册), **1995**, 6(1): 365.

仪器信息网“网络讲堂”栏目全新上线

仪器信息网“网络讲堂”栏目全新改版升级后与广大用户见面,用户可通过网络参加在线会议,与讲座专家进行“面对面”的提问和交流。此次升级改版将更加方便用户查看直播会议安排及各类仪器视频,满足仪器信息网用户学习仪器知识的需求,解决工作中的问题。

网络讲堂栏目分为网络会议与视频点播两部分。网络会议增加了安捷伦、Waters、PerkinElmer、岛津4家厂商系列技术讲座及 ICP-MS、GC-MS 与核磁共振波谱仪3类仪器的专家系列讲座。每月为用户提供近10场在线讲座。内容涵盖有机质谱、ICP-MS 和 TOC 等多种仪器技术知识,涉及“瘦肉精”、代谢产物及环境等多个热点领域。

往期在线讲座内容如下:

- ①应用 AB SCIEX QTRAP®系统进行三级 MRM 定量分析技术;
- ②岛津 LC/MS-8030 超快速三重四极杆液质联用仪在相关领域中的分析应用;
- ③如何应对复杂基质中的“瘦肉精”的检测;
- ④如何应对代谢产物鉴定中化合物结构确定的挑战;
- ⑤不同类型 GC-MS 仪器性能特点及用途;
- ⑥ICP-MS 仪器的基本结构、性能及维护。

(注:网络会议视频均上传至网络讲堂点播栏目供用户观看)

点播栏目汇集了近千个优质仪器视频,改版后优化了视频分类,目前共有仪器新产品、基础原理、维护保养、操作/数据处理、应用技术/方法标准、实验室管理认证及其它7大类,更加便于用户搜索相关视频。另外,我们还对视频的浏览器进行了升级,带给用户更加优质的视听体验。

仪器信息网“网络讲堂”栏目更多详情,敬请访问: <http://webinar.instrument.com.cn>。