

改性纳米二氧化钛对钼(VI)的吸附行为研究

邓月华, 闫永胜*, 张 雯, 王玲玲, 毛艳丽, 徐婉珍

(江苏大学化学化工学院, 江苏镇江 212013)

摘 要:利用浸渍法对纳米 TiO_2 进行表面改性, 制备出改性纳米 TiO_2 , 扫描电镜(SEM)对其进行了表征, 并以其为吸附剂, 以电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法为分析手段, 探讨了改性纳米 TiO_2 在静态吸附条件下对 Mo(VI) 的吸附性能。考察了影响其吸附和解脱的主要因素及 Mo(VI) 的吸附等温线, 研究了常见共存离子的影响, 并做了选择性比较实验。结果表明: 在 pH 2.0, 振荡 8 min, 静置 2 h 条件下, 改性纳米 TiO_2 对 Mo(VI) 的吸附率可达到 93.0% 以上; 10 mL 0.1 mol/L NaOH 作为解脱剂可使 Mo(VI) 定量解脱; 与未负载的纳米 TiO_2 相比, 改性纳米 TiO_2 对 Mo(VI) 的吸附性能良好, 选择性更好。该指示剂已用于水样中钼的测定。

关键词: 改性纳米 TiO_2 ; 电感耦合等离子体原子发射光谱; 吸附; Mo(VI)

中图分类号: O657.31, O652.6

文献标识码: A

钼是动植物所必需的营养元素, 缺钼会引起一些疾病, 摄钼过多有时会出现中毒症状, 因此了解钼的测定方法具有重要的意义。天然水中钼的含量一般为 0.1~1.0 mg/L^[1], 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法虽具有较高的灵敏度, 但很难直接测定试样中低含量的 Mo(VI) , 因此需要采用分离富集技术与之相配合。分离富集技术的采用可以使分析方法的检出限、精密度和准确度获得有效的改善, 并使其应用范围得到扩大。目前已用于分离富集钼的方法主要有: 固相萃取^[2]、液-液萃取^[3]及共沉淀^[4]等。固相萃取(SPE)技术以其简单快速、分离效率高、重复性好等优点, 在重金属离子分析检测中得到广泛应用。

常用的固相吸附剂有离子交换剂、活性炭、二氧化硅等。纳米材料是近年来受到广泛重视的一种新兴功能材料, 其粒径在 1~100 nm 之间, 纳米粒子具有极高的表面能与扩散率, 粒子间能充分接近, 因此纳米材料对金属离子具有很强的吸附能力, 并且在较短的时间内即可达到吸附平衡。同时, 由于其比表面积非常大, 因而相对于一般的

吸附材料有更大的吸附容量, 是一种较为理想的吸附材料^[5-6]。

钼离子的吸附行为已有报道^[7-9], 纳米 TiO_2 对钼离子的吸附行为也有报道^[10], 但是纳米 TiO_2 对金属离子的吸附性和选择性不太理想, 因此需要对其进行表面改性, 提高其对 Mo(VI) 的吸附性和选择性。

本文利用浸渍法制备出改性纳米 TiO_2 , 以 ICP-AES 为检测手段, 研究了其对 Mo(VI) 的吸附行为及影响其吸附和解脱的主要因素, 考察了改性后的纳米 TiO_2 对 Mo(VI) 的吸附等温线、选择性以及共存离子的影响等, 并成功地将其应用到实际水样中痕量金属离子的分离富集和测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器及工作条件

电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国瓦里安公司); SX-650 型扫描电子显微镜(日本日立公司); pHs-3C 型酸度计(上海理达仪器厂)。

主要工作条件: 波长 202.032 nm; 功率 1.00

收稿日期: 2008-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(20877036), 科技部基金资助项目(No. 05C26213100474), 江苏大学高级人才基金(No. 04JDG017)

作者简介: 邓月华(1982-), 女, 硕士生, 主要从事分析化学及环境化学研究

通讯联系人: 闫永胜, 男, 教授, 博士生导师; E-mail: yys@ujs.edu.cn

kW;载气(Ar)流速 15.0 L/min;辅助气(Ar)流速 1.50 L/min;雾化气 200 kPa;泵速 15 r/min。

1.2 试剂

Mo(VI)标准储备溶液:1.0 g/L,由 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加水溶解,定容;Mo(VI)标准溶液系列和混合金属离子溶液由标准储备液逐级稀释而成;Mo(VI)标准工作溶液:0.05 mg/L, 0.5 mg/L, 5 mg/L;各种干扰离子的标准储备液按常规方法配成;纳米 TiO_2 (江苏河海纳米材料有限公司):粒径在 10~100 nm 之间。

8-羟基喹啉、盐酸、硝酸、硫酸、氨水均为分析纯;实验用水为二次蒸馏水。

1.3 改性纳米 TiO_2 的制备

纳米 TiO_2 的活化:用 3.0 mol/L HNO_3 浸泡 24 h,水洗至中性,抽滤,于 105 °C 烘干,研磨,过筛,备用。

表面改性:将活化后的纳米 TiO_2 用 0.01 mol/L 8-羟基喹啉乙醇溶液浸泡 24 h,水洗至中性,用普通玻璃漏斗过滤后,于 50~60 °C 烘干,研磨,过筛,备用。

1.4 实验方法

1.4.1 吸附实验 于 50 mL 比色管中加入一定量的 Mo(VI)标准工作溶液,用盐酸和氢氧化钠溶液调节至 pH 2.0,水定容至刻度,然后加入 0.200 0 g 改性纳米 TiO_2 ,振荡 8 min,静置 2 h,离心,取上层清液,用 ICP-AES 测定清液中 Mo(VI)的残余量,计算改性纳米 TiO_2 对 Mo(VI)的吸附率。

1.4.2 解脱实验 于 50 mL 比色管中加入一定量的 Mo(VI)标准工作溶液,按实验方法在选择的最佳吸附条件下进行吸附实验。移去上层清液后,剩余固体用 10 mL 0.1 mol/L NaOH 作为解脱剂,振荡 1 min,静置 0.5 h,移出解脱液,离心后用 ICP-AES 测定解脱液中 Mo(VI)含量,计算 Mo(VI)的解脱回收率。

2 结果与讨论

2.1 改性纳米二氧化钛的表征

图 1、图 2 和图 3 分别为未活化纳米 TiO_2 、活化后纳米 TiO_2 和改性纳米 TiO_2 的扫描电镜图,由图可以看出改性后的纳米 TiO_2 颗粒分布均匀,比表面积更大。

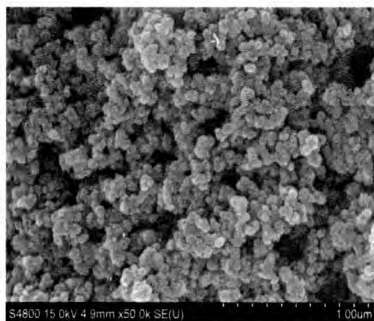


图 1 未活化纳米 TiO_2

Fig. 1 Nanometer TiO_2

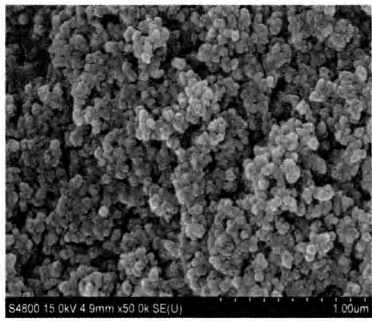


图 2 活化后纳米 TiO_2

Fig. 2 Activated nanometer TiO_2

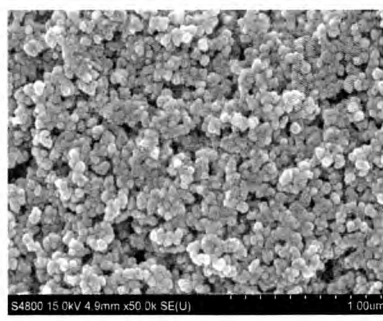


图 3 改性纳米 TiO_2

Fig. 3 Modified nanometer TiO_2

2.2 pH 值对吸附的影响

根据文献[11-13]报道,pH 值对金属离子在纳米材料上的吸附起着重要作用。纳米 TiO_2 的表面电势由 H^+ 和 OH^- 决定,在 pH 值较大时,结合水中的 OH^- ,使其表面带负电荷,对阳离子如金属离子有吸附的倾向。反之,其表面带正电荷,吸附阴离子。按实验方法,于 50 mL 比色管中加入 25 μg Mo(VI),改性纳米 TiO_2 用量为 0.200 0 g,考察不同的 pH 值对吸附率的影响。结果如图 4 所示,改性纳米 TiO_2 对 Mo(VI)的吸附率随 pH 值的增大而减小,当吸附酸度在 pH 1.0

~3.0 范围内,改性纳米 TiO_2 对 Mo(VI)的吸附率达到 97.0%以上,本实验选择在 pH 2.0 时进行吸附。

2.3 振荡时间和静置时间对吸附的影响

在 pH 2.0 时,分别考察了不同的振荡时间和静置时间对 Mo(VI)吸附率的影响。结果表明,当振荡时间超过 1.0 min,静置时间超过 0.5 h 时,改性纳米 TiO_2 对 Mo(VI)的吸附率均可达到 93.0%以上,说明制备出的吸附剂能够快速定量地吸附 Mo(VI)。

2.4 Mo(VI)的洗脱

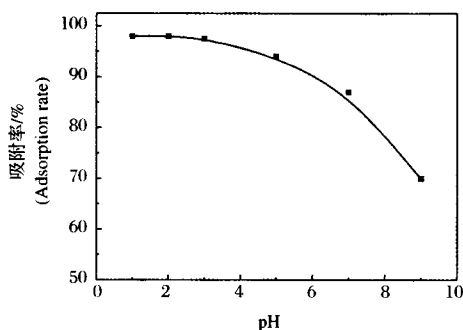


图 4 pH 值对吸附率的影响

Fig. 4 Effect of pH on the adsorption rate

从图 4 可以看出,高酸性条件下吸附良好,故强碱环境必有利于解脱。在优化条件下进行吸附实验后,分别用 1.0 mol/L 和 3.0 mol/L NaOH、KOH、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 各 10 mL 作为解脱剂进行解脱实验。结果发现,两种浓度的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 对 Mo(VI) 回收率最高,1.0 mol/L NaOH 溶液次之,但由于用氨水解脱的溶液较浑浊,难以离心,因此选用 NaOH 溶液为解脱液。不同浓度的 NaOH 溶液对 Mo(VI) 的解脱回收率的影响,如图 5 所示。从图 5 可见,Mo(VI) 的解脱回收率随着 NaOH 溶液浓度的不断增加而逐渐减小,当 NaOH 溶液浓度为 0.1 mol/L 时,Mo(VI) 的回收率可达 97.0% 以上。综合考虑,选择 0.1 mol/L NaOH 溶液作为解脱剂。

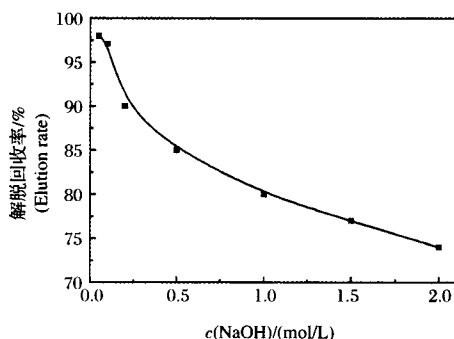


图 5 NaOH 浓度对回收率的影响

Fig. 5 Effect of concentration of NaOH on recovery

2.5 吸附等温线

以上实验均是在离子浓度较低的条件下去进行的,为了得到 Mo(VI) 在改性纳米 TiO_2 上吸附的详细情况,本实验在 pH 2.0,改性纳米 TiO_2 用量为 50 mg 条件下,考察了 Mo(VI) 的吸附等温线,结果见图 6。从图 6 可以看出:等温线分为两部分,即不可逆吸附和可逆吸附;不可逆吸附过程中,吸附

量随金属离子浓度的增加而迅速增大,直到完全占据改性纳米 TiO_2 上的活性位置后,进入 Langmuir 可逆吸附阶段,此时吸附的金属离子易被洗脱。虽然 Mo(VI) 静态吸附容量尚未达到饱和,但从图中可以看出改性后的纳米 TiO_2 对钼离子的吸附容量较大。

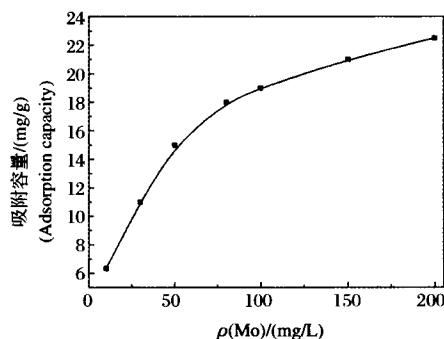


图 6 Mo(VI) 的吸附等温线

Fig. 6 The adsorption isotherm of Mo(VI)

2.6 选择性比较

于 50 mL 比色管中,加入 250 μg Mo(VI), Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} ,用稀氨水和稀盐酸将溶液调至 pH 2.0,水定容,分别加入 0.300 0 g 改性前、后的两种纳米 TiO_2 ,振荡 5 min,静置 3 h 后离心,取上清液,用 ICP-AES 测定其中各种离子浓度,计算各种离子的吸附率,结果见表 1。从表 1 中可以看出,改性后的纳米 TiO_2 对 Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} 的吸附率明显降低,说明纳米 TiO_2 改性后对 Mo(VI) 的选择性很好。

2.7 在 ICP-AES 分析中应用

2.7.1 共存离子的干扰情况 于 50 mL 比色管中加入 Mo(VI) 和不同含量的干扰离子,在选定的实验条件下,按实验方法操作,分别考察了改性前、后共存离子的影响。下列共存离子的加入量不影响 0.5 mg/L Mo(VI) 的测定(相对误差 $\leq \pm 5\%$,以 μg 计): K^+ , Na^+ (改性前 5 000、改性后 3 000); Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} (改性前 500、改性后 1 000); Fe^{3+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} (改性前 200、改性后 500); P(V) , Si(IV) (改性前 500、改性后 1 000)。

2.7.2 方法的检出限和精密度 根据 IUPAC 定义,测得 Mo(VI) 的检出限为 0.000 48 mg/L;对 0.5 mg/L 的 Mo(VI) 测定 9 次,得到相对标准偏差为 1.8%。

表 1 选择性比较
Table 1 Comparison of selectivity

纳米 TiO ₂ Nanometer-sized TiO ₂	吸附率(%) Adsorption rate						
	Cd ²⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Mo(VI)	Pb ²⁺
改性后的纳米 TiO ₂ Modified nanometer TiO ₂	86.2	91.8	97.8	91.4	58.6	93.5	97.4
改性前的纳米 TiO ₂ Activated nanometer TiO ₂	93.5	96.4	97.1	94.9	79.4	94.1	97.9

2.7.3 样品分析 在一系列 50 mL 比色管中分别加入一定量的处理过的水样,调至 pH 2.0,按照实验方法进行吸附和解吸实验,实测了地表水、地下水中 Mo(VI)的含量,同时做空白实验和加标回收试验,结果见表 2。

表 2 水样中钼(VI)含量测定及加标回收试验结果(n=6)
Table 2 Results for determination of Mo(VI) in water samples and recovery test

样品 Sample	测定平均值(mg/L) Mean	相对标准偏差 (%)RSD	加标量(μg) Added	回收量(μg) Recovered	回收率(%) Recovery
地下水 Ground water	0.101	2.4	1.0	0.94	93
			2.0	0.92	
地表水 Surface water	0.082	3.6	1.0	1.01	99
			2.0	1.94	

参考文献:

[1] 刘奇,李坤威. 负载 8-羟基喹啉的活性炭吸附富集吸光光度法测定水中痕量钼[J]. 理化检验:化学分册(Physical Testing and Chemical Analysis: Part B: Chemical Analysis), 2003,39(5):288-290.

[2] Ngeontae W, Aeungmaitrepirom W, Tuntulani T. Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II) [J]. Talanta, 2007,71:1075-1082.

[3] 黄慧萍,林守麟. 在线流动注射液-液萃取系统在原子吸收光谱中的研究与应用[J]. 分析试验室(Chinese Journal of Analysis Laboratory), 1994,13(3):73-75.

[4] 孙昕. 碳酸锶共沉淀富集火焰原子吸收法测定微量钼[J]. 光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis), 1995,15(1):97-99.

[5] 黄蓓,马晓国. 纳米材料在环境样品重金属分析中的应用[J]. 广东微量元素科学(Guangdong Trace Elements Science), 2006,13(5):6-8.

[6] 陈松涛,闫永胜,徐婉珍,等. 纳米 TiO₂ 预分离/富集 FAAS 法同时测定 Cr(III)和 Cr(VI)的研究[J]. 光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis), 2007,27(5):1018-1020.

[7] 陈冠华,孙汉文. 离子交换富集直流等离子体原子发射光谱测定天然水中的钼[J]. 光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis), 1997,17(6):49-52.

[8] 刘怀志,张子珍,胡斌,等. 负载咖啡因-活性炭新吸附材料对钼(VI)的吸附行为的研究[J]. 分析测试学报(Journal of Instrumental Analysis), 1998,17(1):58-60.

[9] 殷学锋,刘梅. 流动注射预富集-石墨炉原子吸收联用测海水中痕量钼[J]. 高等学校化学学报(Chemical Journal of Chinese Universities), 1994,15(12):1766-1769.

[10] 李春香,秦永超,梁沛,等. 纳米 TiO₂ 分离富集和 ICP-AES 测定地质样品中的钼和钨[J]. 分析科学学报(Journal of Analytical Science), 2002,18(3):186-189.

[11] 刘艳,梁沛,郭丽,等. 负载型纳米二氧化钛对金属离子吸附性能的研究[J]. 化学学报(Acta Chemical Sinica), 2005,63(4):312-316.

[12] 王璟琳,刘国宏,张新荣. 纳米 TiO₂ 固相萃取电感耦合等离子体质谱法测定雪水中的痕量金属离子[J]. 分析化学(Chinese Journal of Analytical Chemistry), 2004,32(8):1006-1010.

[13] 常刚,江祖成,彭天右,等. 溶胶-凝胶法制备高比表面积的纳米氧化铝及其对过渡金属离子吸附行为的研究[J]. 化学学报(Acta Chimica Sinica), 2003,61(1):100-103.

Study on the adsorption behavior of modified nano-titanium dioxide to molybdenum(VI)

DENG Yue-hua, YAN Yong-sheng, ZHANG Wen, WANG Ling-ling,
MAO Yan-li, XU Wan-zhen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The modified nano-titanium dioxide as a solid sorbent was prepared by impregnation method and characterized by SEM. The adsorption behavior of the sorbent to Mo(VI) in static system was studied by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The main factors affecting the adsorption and desorption of Mo(VI) were determined along with the adsorption isotherms and the effect of coexisting ions. A comparison experiment was conducted to test the selectivity. The results showed that, when the test solution containing the sorbent was vibrated for 8 min and placed statically for 2 h at pH 2.0, the adsorption rate of the sorbent to Mo(VI) could up to at least 93.0 %. Mo(VI) adsorbed onto the sorbent could be desorbed with 10 mL of 0.1 mol/L NaOH. Compared with nano-titanium dioxide without modification, the modified TiO₂ exhibited better adsorptivity as well as better selectivity. It has been applied to the analysis of Mo(VI) in environmental water samples.

Key words: modified nano-titanium dioxide; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; adsorption; molybdenum(VI)