

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¹ 吕学举¹ 贾琼*¹ 周伟红¹ 刘云凌²

¹(吉林大学化学学院, 长春 130012) ²(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 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 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^[1,2]、磁性材料^[3~6]、无机纳米材料^[7~9]、生物材料^[10,11]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^[12,13]。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^[14,15]。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-TiO₂, GN-TiO₂) 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-TiO₂ 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(NO₃)₂ 和 Cd(NO₃)₂ 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-TiO₂ 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 H₂SO₄ 和 2.5 g NaNO₃, 冷却至 4 °C 左右; 不断搅拌, 并加入 5.0 g 石墨粉,

剧烈搅拌均匀;缓慢加入 15.0 g KMnO_4 ,控制温度在 15 °C 以下;加料完毕后,在 (35 ± 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% H_2O_2 ,趁热过滤,用 5% HCl 洗涤至滤液中无 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 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 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:BGD-D₂,氩气出口压力:0.5 MPa;测量方式:峰高定值。进样体积 20 μL ,加基体改进剂 1% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 3 μL ,0.5% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 5 μL 。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 ²⁺ 步骤 Step	温度 Temperature (°C)	时间 Time (s)	升温方式 Manner	Cd ²⁺ 步骤 Step	温度 Temperature (°C)	时间 Time (s)	升温方式 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 GN- TiO_2 吸附剂,加入 10 mL 不同浓度的 Pb^{2+} 或 Cd^{2+} 溶液,置于恒温振荡器上振荡,取清液用 0.45 μm 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(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(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 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 μm 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 HCl , 15 mL HF , 5 mL HNO_3 和 3 mL HClO_4 于恒温电热板上加热分解,至 HClO_4 冒白烟,用少量二次蒸馏水冲洗杯壁,再加入 5 mL HNO_3 ,继续分解至 HClO_4 白烟冒尽。用 2 mL 50% 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 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液于刻度试管中,用 HNO_3 溶液调至所需 pH 值,金属离子初始浓度分别为 Pb^{2+} 60 $\mu\text{g/L}$, Cd^{2+} 3 $\mu\text{g/L}$,加入 0.02 g 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 Pb^{2+} 和 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-TiO₂ 吸附剂的用量对吸附性能的影响。当 GN-TiO₂ 质量范围为 0.01 ~ 0.1 g 时,吸附量随 GN-TiO₂ 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-TiO₂ 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:

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

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 (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:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \tag{3}$$

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-TiO₂ 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-TiO₂ 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-TiO₂ 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附过程符合拟二级动力学模型。

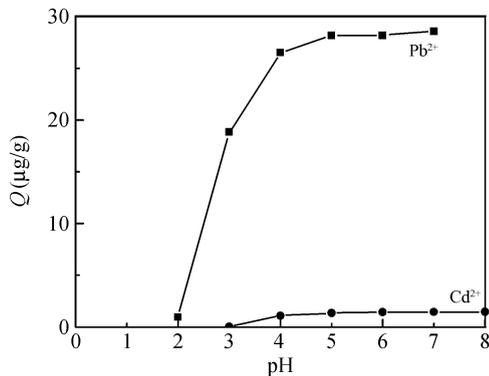


图 1 pH 值对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附的影响

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

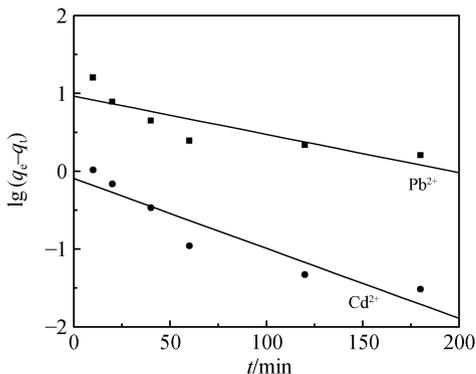


图 2 拟一级动力学方程曲线

Fig. 2 Pseudo-first-order kinetics plots for adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} onto Graphene-TiO₂ (GN-TiO₂)

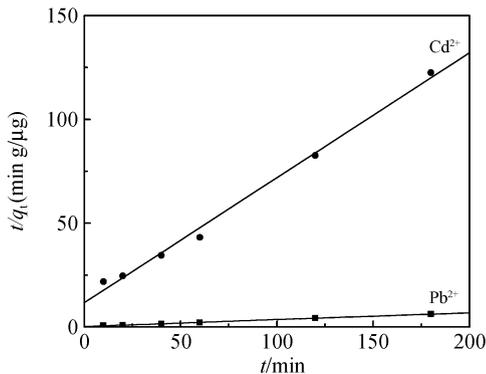


图 3 拟二级动力学方程曲线

Fig. 3 Pseudo-second-order kinetics plots for adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} onto GN-TiO₂

3.1.4 吸附热力学 热力学参数吉布斯自由能 (ΔG)、焓变 (ΔH)和熵变 (ΔS)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, ΔH 和 ΔS 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+} 等离子的影响。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0.1~100 $\mu g/L$ 浓度范围内 Pb^{2+} 和0.01~10 $\mu g/L$ 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 CRM	Pb		Cd		标准物质 CRM	Pb		Cd	
	标准值 Certified ($\mu g/g$)	测得值 Measured ($\mu g/g$)	标准值 Certified ($\mu g/g$)	测得值 Measured ($\mu g/g$)		标准值 Certified ($\mu g/g$)	测得值 Measured ($\mu g/g$)	标准值 Certified ($\mu g/g$)	测得值 Measured ($\mu g/g$)
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 Sample	Pb			Cd		
	测量值 Measured ($\mu g/g$)	加标值 Spiked ($\mu g/g$)	回收率 Recovery (%)	测量值 Measured ($\mu g/g$)	加标值 Spiked ($\mu g/g$)	回收率 Recovery (%)
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

	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (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 Interfering ion	干扰离子与分析物最大允许比例 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, Sinan F, Persin M. *Colloids Surf. B*, **2011**, 82(2): 267–276
- 11 Azouaou N, Sadaoui Z, Djaafri 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-Wen¹, LÜ Xue-Ju¹, JIA Qiong^{*1}, ZHOU Wei-Hong¹, LIU Yun-Ling²

¹(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

²(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-TiO₂ composites (GN-TiO₂) 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)