

申书昌, 冷茉含, 彭程, 等. 二氧化钛表面键合配位体固相萃取填料的制备及其吸附性能研究[J]. 岩矿测试, 2018, 37(1): 21 - 29.

SHEN Shu-chang, LENG Mo-han, PENG Cheng, et al. The Preparation and Performance of SPE Packing of Bonded Ligand on the Surface of Nanometer Titanium Dioxide[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(1): 21 - 29.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201706080096】

二氧化钛表面键合配位体固相萃取填料的制备及其吸附性能研究

申书昌, 冷茉含, 彭程, 吕伟超
(齐齐哈尔大学分析测试中心, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 有机配位体/无机纳米复合材料作为固相萃取填料用于重金属离子分离富集是当前分析化学研究的热点课题。本文将含有 N、S 配位原子的氨基硫脲通过缩合反应接枝于纳米二氧化钛表面, 制备了一种新型纳米 TiO₂/TSC 复合固相萃取填料。通过红外光谱、X 射线衍射、X 射线光电子能谱和扫描电镜表征, 此填料与共混法制备的聚合物包覆纳米二氧化钛复合填料相比, 二氧化钛粒子(尺寸 200 ~ 300 nm)分布更均匀, 结构更稳定。用该填料制备的固相萃取小柱静态吸附 Sb³⁺、Cd²⁺ 和 Ba²⁺ 在 30℃ 时饱和和吸附量分别为 13.9 mg/g、12.9 mg/g 和 11.2 mg/g, 在优化的实验条件下三种金属离子的吸附回收率分别达到 97.94%、95.65% 和 94.04%, 实验数据重现性高(RSD < 5.5%), 吸附性能优于聚苯乙烯-甲基丙烯醛-氨基硫脲包覆纳米二氧化钛和纳米二氧化钛两种填料。本填料结合 ICP-MS 测定水样中以上三种离子的检出限分别为 0.061 μg/L、0.013 μg/L 和 0.075 μg/L。

关键词: 纳米二氧化钛; 键合配位体; 固相萃取; 吸附性能; 重金属

中图分类号: TB383; P575.4; P575.5 **文献标识码:** A

重金属的污染已危害到生态环境和人类生命健康^[1], 水体中重金属离子的检测与污染治理是当今环境科学领域重要的研究课题。重金属离子的常规检测方法主要有原子吸收光谱法、原子发射光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等^[2-3]。这些检测方法对于基体复杂、高背景金属离子含量低的样品均存在干扰, 测定结果的准确度低、重现性差, 甚至对仪器产生损坏而无法检测。因此, 在样品进行仪器测试之前进行处理尤为重要。与其他水体中重金属离子测定的样品处理方法相比, 固相萃取的操作简单、效率高、重现性好、成本低及环境友好, 在分离富集重金属离子方面具有重要作用^[4-5]。因此, 开发研制具有吸附容量大、萃取效率高和多选择性的固相萃取填料, 受到了

分析工作者的极大重视。

用于重金属离子分离富集的固相萃取(SPE)填料主要有离子交换型、螯合树脂型、纳米材料型及复合型^[6-7]。螯合树脂型填料是一种分子结构中含有可与金属离子的空轨道进行配位的孤对电子原子(如 O、N、S、P、As、Se 等)的高分子聚合物^[8-9]。配位原子的性质和数量决定了其与金属离子形成配合物的稳定性, 这种固相萃取填料适用于从多种金属离子共存体系中对特定离子进行选择吸附。但高聚物基质的固相萃取填料存在一些不足: 机械强度低, 比表面积较小, 吸附容量不高, 不易合成同时具有多种配位功能原子的螯合吸附材料, 选择性不强。因此, 对螯合树脂型填料的改进和完善工作很有现实意义。

收稿日期: 2017-06-08; 修回日期: 2017-11-07; 接受日期: 2017-11-17
基金项目: 黑龙江省教育厅基本科研业务专项(135209221)
作者简介: 申书昌, 教授, 主要研究方向为样品分析前处理技术。E-mail: sscfxzx@163.com。

纳米二氧化钛具有耐高温及强酸强碱、机械强度高等优点,比表面积大,且表面具有不饱和性,对许多金属离子具有吸附能力^[10-12]。但纳米二氧化钛颗粒极易团聚,极性较强,在有机溶剂中分散稳定性较差。因此,使用纳米二氧化钛作为固相萃取填料时,往往达不到理想的吸附效果。目前对纳米二氧化钛固相萃取填料的改性方式有两种:一是将纳米二氧化钛表面进行修饰,以改善其性能^[13-14];二是将含有配位原子的有机螯合基团接枝于其表面,形成一种新型吸附材料。采用第二种方式制得的吸附材料中的有机基团分散更加均匀,同时具有纳米材料的性质和配位原子的螯合功能^[15-16],能够获得更高的金属离子吸附容量。本项目组^[17]曾采用共混法制备了聚苯乙烯-甲基丙烯醛-氨基硫脲包覆纳米二氧化钛固相萃取填料,考察了其对 Cr、As、Cd 和 Pb 金属离子的吸附性能,并应用于猪肉样品消化液中这 4 种金属离子的萃取分离。但在实验中发现,由于纳米粒子易团聚而从分散介质中沉积出来,粒子微区相尺寸及尺寸分布不易控制,导致制备的复合材料粒子之间的组织结构会有差别,此种填料对金属离子吸附量的重现性不佳。

本次研究通过化学反应在纳米二氧化钛表面键合氨基硫脲,制得一种新型的固相萃取填料。该填料的组成及结构均匀,同时利用配位体中 N、S 原子的配位作用和纳米材料的化学活性,实现了对不同 Lewis 酸性的重金属离子均有较强的吸附能力和良好的实验数据重现性。运用 Langmuir、Freundlich 等温方程和 Lagergren 准二级吸附方程对实验数据进行拟合分析,准确描述了吸附剂对 Sb^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Ba^{2+} 的吸附动力学过程。通过确定最佳的固相萃取小柱对金属离子的吸附与洗脱操作条件,应用 SPE-ICP/MS 联用技术测定了水样中 Sb^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Ba^{2+} 三种金属离子的含量。

1 实验部分

1.1 仪器和设备

S-3400 扫描电子显微镜(日本日立公司);NexION 350X 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司);EscaLab 250Xi X 射线光电子能谱仪(美国 ThermoScientific 公司);Spectrum one FT-IR 红外光谱仪(美国 PerkinElmer 公司);SPE 固相萃取装置(美国 Superlco 公司);固相萃取柱柱管(管长 6.6 cm,内径 12.7 mm;筛板直径 12.8 mm,厚度 2.5 mm,孔径 20 μm)。

1.2 标准溶液和主要试剂

Sb、Cd、Ba 标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心);三氯化锑(分析纯,上海展云化工有限公司);氯化镉(分析纯,天津福晨化学试剂厂);氯化钡(分析纯,天津金汇太亚化学试剂有限公司);硫代氨基脲、甲基丙烯醛、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(均为分析纯,阿拉丁试剂有限公司);聚乙烯吡咯烷酮(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);钛酸丁酯(化学纯,天津市光复精细化工研究所);N,N-二甲基甲酰胺(分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司)。

实验用水为二次蒸馏水。

1.3 实验方法

1.3.1 纳米二氧化钛的制备

取 4 mL 乙酸、10 mL 蒸馏水和 35 mL 无水乙醇于 200 mL 烧杯中,磁力搅拌均匀。取 35 mL 无水乙醇、10 mL 钛酸丁酯于 100 mL 烧杯中,滴加盐酸,使 $\text{pH} \leq 3$,磁力搅拌 10 min。将钛酸丁酯-乙醇溶液转移至漏斗中,缓慢滴入上述 200 mL 烧杯中,继续磁力搅拌 30 min,将烧杯置于 80℃ 水浴锅中,反应 1 h。将反应物转移至布氏漏斗中,抽滤,将滤饼置于蒸发皿中,在 100℃ 电热炉上烘干,转移至瓷坩埚中,在 800℃ 高温炉中灼烧 3 h,得到纳米二氧化钛。

1.3.2 二氧化钛-甲基丙烯醛-氨基硫脲的合成

向三口瓶中加入 2.0 g 二氧化钛和 30 mL 丙酮,超声分散 10 min。将 0.2 g 的 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、5 mL 蒸馏水加入三口瓶中,于 60℃ 恒温水浴中机械搅拌反应 4 h,得白色悬浊液,离心分离。将白色产物烘干。取 1.0 g 上述产物于三口瓶中。取 0.2 g 聚乙烯吡咯烷酮和 0.1 g 偶氮二异丁腈溶于 20 mL 无水乙醇后,移入三口瓶,在氮气保护下,于 80℃ 恒温水浴中机械搅拌反应 8 h。将得到的产物离心分离,烘干,备用。

取 0.5 g 氨基硫脲和 10 mL N,N-二甲基甲酰胺于三口瓶中,搅拌溶解,加入 0.5 g 上述备用产物及 0.8 mL 冰乙酸,在 85℃ 恒温水浴中磁力搅拌反应 4 h。将反应物中的溶剂蒸干,用无水乙醇洗涤 3 次,烘干,得到纳米 TiO_2/TSC 复合固相萃取填料,备用。

1.3.3 固相萃取小柱的制备

将固相萃取小柱管和筛板用甲醇净洗,晾干后用推杆将筛板置于小柱底端,通过长颈漏斗将 0.1 g 固相萃取填料填于柱管中,并轻敲漏斗使填料上表面平齐,用推杆将上端筛板装入小柱中,并用力压

实,制得固相萃取小柱,备用。

1.3.4 溶液配制

标准溶液的配制:分别取 5、10、20、40、80、120、160 μL 质量浓度为 100 mg/L 的 Sb³⁺、Cd²⁺ 和 Ba²⁺ 标准溶液于 100 mL 容量瓶中,加水定容,得到 Sb³⁺、Cd²⁺ 和 Ba²⁺ 浓度为 5、10、20、40、80、120、160 μg/L 的混合系列标准溶液,备用于制作分析标准曲线。

吸附实验溶液的配制:分别取 18.7 mg 氯化铈、20.3 mg 氯化镉和 17.8 mg 氯化钡于烧杯中,用水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中,加水定容,得到 Sb³⁺、Cd²⁺、Ba²⁺ 浓度均为 10 mg/L 的混合溶液,备用于吸附容量试验。

取 10 mg/L 混合溶液 10 mL 于 1000 mL 容量瓶中,加水定容,得到 Sb³⁺、Cd²⁺、Ba²⁺ 浓度均为 100 μg/L 的混合溶液,备用于吸附性能条件实验。

洗脱液配制:取 35 mL 65% 硝酸于 100 mL 容量瓶中,加 2.5 mL 三乙醇胺,用水定容。

1.3.5 计算公式与方程

固相萃取小柱吸附金属离子的回收率计算公式:

$$S = 100 \times \frac{C_x}{C_0} \tag{1}$$

式中: S —重金属离子的回收率(%); C_x —洗脱液中金属离子的浓度(μg/L); C_0 —原始溶液中金属离子的浓度(μg/L)。

洗脱率计算公式:

$$m = 100 \times \frac{C_x}{C_0 - C_L} \tag{2}$$

式中: m —重金属离子的洗脱率(%); C_x —洗脱液中金属离子的浓度(μg/L); C_0 —原始溶液中金属离子的浓度(μg/L); C_L —通过固相萃取小柱溶液中金属离子的浓度(μg/L)。

吸附量计算公式:

$$q = (C_0 - C) \times V / W \tag{3}$$

式中: q —吸附剂对金属离子的吸附量(mg/g); C_0 —重金属离子的初始浓度(μg/L); C —吸附后流出液中重金属离子的浓度(μg/L); V —溶液的体积(mL); W —吸附剂的质量(g)。

Langmuir 吸附等温方程:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{KQ_{\max}} \tag{4}$$

Freundlich 吸附等温方程:

$$\lg q_e = \lg k_F + \frac{1}{n} \lg C_e \tag{5}$$

Lagergren 准二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{6}$$

式中: C_e 为平衡浓度 (mg/L); q_e 为平衡吸附量 (mg/g); K 为 Langmuir 吸附常数; Q_{\max} 为饱和吸附量 (mg/g); k_F 和 n 为 Freundlich 特征参数; q_t 为吸附平衡时间 t (min) 的吸附剂吸附金属离子的容量 (mg/g); K_2 是二级动力学方程的速率常数。

2 结果与讨论

2.1 固相萃取填料的表征与分析

2.1.1 填料结构及成分

图 1a 为表面键合配位体二氧化钛固相萃取填料的红外光谱图。3372.69 cm⁻¹ 处为 N—H 伸缩振动吸收峰。3073.18 cm⁻¹ 处为不饱和 C—H 伸缩振动吸收峰,2929.88 cm⁻¹ 和 2856.08 cm⁻¹ 处为饱和 C—H 伸缩振动吸收峰。2054.09 cm⁻¹ 处为材料表面吸附 CO₂ 吸收,1651.67 cm⁻¹ 处为 C = N 伸缩振动吸收峰,1201.95 cm⁻¹ 处为 C = S 伸缩振动吸收峰。

图 1b 为纳米二氧化钛和固相萃取填料的 X 射

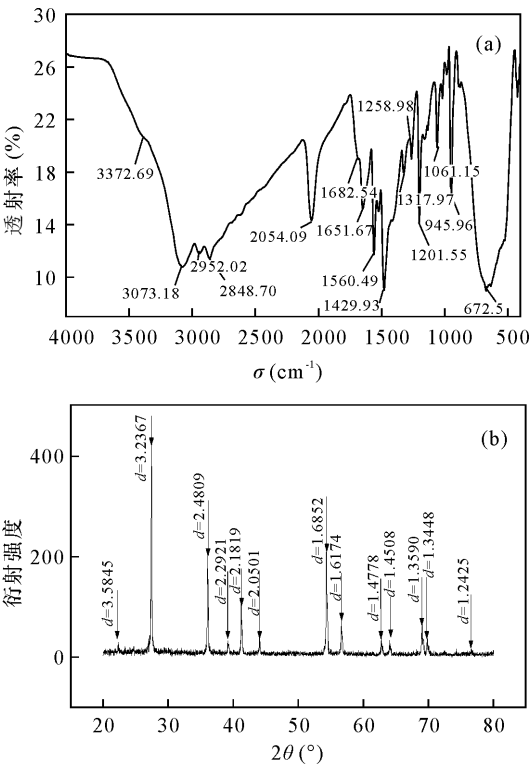


图 1 表面键合配位体二氧化钛的(a)红外光谱和(b)X 射线衍射分析图谱

Fig. 1 Infrared Spectroscopy (a) and X-ray Diffraction (b) spectra of nanometer TiO₂ grafted ligands

线衍射图谱。锐钛型二氧化钛在低温下稳定,温度达到 610℃ 时则开始缓慢转化为金红石,915℃ 时可完全转化为金红石型。衍射峰表明,纳米二氧化钛的晶型为锐钛矿与金红石相共存,表面接枝改性后没有改变二氧化钛的晶体结构。

图 2 为表面键合配位体二氧化钛固相萃取填料表面 N、S 元素的 X 射线光电子能谱图谱。由图 2 可知,N 1s 拟合后得到三个峰,结合能位置在 398.75 eV 处的拟合峰对应于 N = S 基团,结合能位置在 399.55 eV 处的拟合峰对应于 N—C 基团,结合能位置在 400.43 eV 处的拟合峰对应于 N—H 基团。S 2p 拟合后得到两个峰,结合能位置在 161.52 eV 与 162.81 eV 处的拟合峰均对应于 C = S 基团。表明材料表面共存氨基硫脲纳米二氧化钛活性位点。

2.1.2 填料的形貌

通过扫描电镜分别对本文制备的表面键合氨基硫脲配位体的二氧化钛及按文献[17]采用共混法制备的聚苯乙烯-甲基丙烯醛-氨基硫脲包覆纳米二氧化钛的形貌进行观察(图 3)。由图 3a 可见,表面键合氨基硫脲配位体二氧化钛固相萃取填料粒子直径约为 200 ~ 300 nm,分布较为均匀;由图 3b 可见,聚苯乙烯-甲基丙烯醛-氨基硫脲包覆纳米二氧化钛粒子直径约为 100 ~ 800 nm,分布不均匀。

2.2 标准曲线

在 ICP-MS 工作条件下,分别测定不同浓度标准溶液中 Sb^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Ba^{2+} 的计数值,以浓度为横坐标,计数率为纵坐标,绘制标准曲线。 Sb^{3+} 的标准曲线的线性回归方程为: $Y = 676.32C - 4704.8$, $R^2 = 0.9958$; Cd^{2+} 的标准曲线的线性回归方程为:

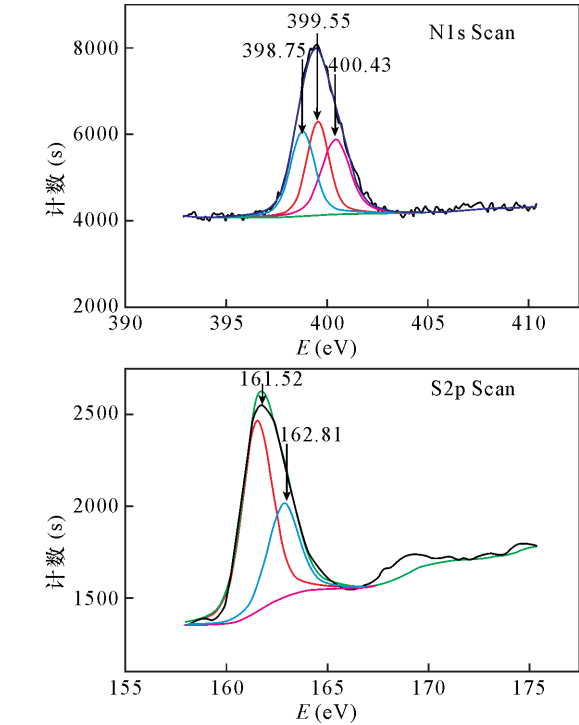


图 2 固相萃取填料表面 N、S 元素的 X 射线光电子能谱分析图谱

Fig. 2 X-ray Photoelectron Spectroscopy spectra of N and S elements on the packing surface

$Y = 42173C - 46758$, $R^2 = 0.9985$; Ba^{2+} 的标准曲线的线性回归方程为: $Y = 10201C - 102857$, $R^2 = 0.9959$ 。用于测定各项实验中三种离子浓度。

2.3 固相萃取条件的确定

2.3.1 过柱流速

将 100 mL 100 $\mu\text{g/L}$ 混合金属离子溶液用氨水调节至 $\text{pH} = 7$,以不同速度通过固相萃取小柱,待小柱内溶液抽至近干,用 10 mL 5 mol/L 硝酸 + 0.25

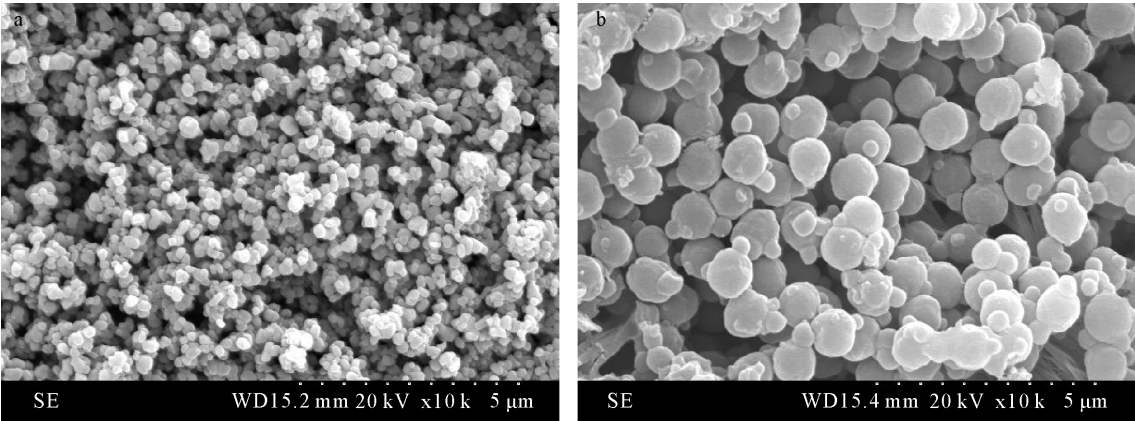


图 3 表面键合配位体二氧化钛(a)和聚合物包覆纳米二氧化钛(b)的扫描电镜图

Fig. 3 Scanning Electron Microscope photos of nanometer TiO_2 grafted ligands (a) and coated with polymer (b)

mL 三乙醇胺洗脱液以 0.5 mL/min 流速过萃取小柱,洗脱重金属离子,用水定容至 100 mL。用 ICP – MS 测定洗脱溶液中 Sb^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Ba^{2+} 的浓度,根据公式(1)计算各金属离子回收率。

流速对回收率的影响见表 1。表明随着流速增加,金属离子的回收率逐渐降低。当流速为 0.5 mL/min 时, Sb^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Ba^{2+} 回收率分别为 97.94%、95.65%、94.04%。

表 1 流速对金属离子回收率的影响

Table 1 The influence of velocity on recovery rate of metal ions

金属离子	不同流速下金属离子的回收率(%)			
	0.5 mL/min	1.0 mL/min	1.5 mL/min	2.0 mL/min
Sb^{3+}	97.94	96.03	92.18	85.43
Cd^{2+}	95.65	94.44	90.57	86.74
Ba^{2+}	94.04	93.41	90.56	85.05

2.3.2 溶液的 pH

金属离子与配位体所形成的配合物的稳定性与溶液的酸度有关;纳米二氧化钛的等电点是 6.2,当溶液的 pH 值高于金属阳离子的等电点时,氧化物表面被羟基覆盖而显负电性,金属阳离子才能被吸附。取 100 mL 100 $\mu\text{g/L}$ 的 Sb^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Ba^{2+} 混合溶液,用盐酸和氨水调节 pH 值,在最佳流速下经过固相萃取小柱萃取,洗脱后用 ICP – MS 测定浓度,计算回收率。结果显示,随着 pH 的增加,固相萃取填料对三种金属离子的吸附率均逐渐升高,当 pH = 7 时,回收率达到最大值。

2.3.3 洗脱液的选择

取 100 mL 100 $\mu\text{g/L}$ 混合金属离子通过固相萃取小柱,使用不同类型洗脱液对金属离子进行洗脱,洗脱液用水定容到 100 mL,用 ICP – MS 检测重金属离子浓度,根据公式(2)计算洗脱率,实验数据见表 2。可见,以 10 mL、5 mol/L 硝酸和 0.25 mL 三乙醇胺混合作为洗脱剂时, Sb^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Ba^{2+} 的洗脱率分别为 98.43%、98.28%、99.07%。

2.4 固相萃取填料的吸附机理及吸附性能

2.4.1 吸附热力学与动力学

在 30℃ 下,以表面键合配位体二氧化钛固相萃取填料对初始浓度分别为 5、10、15、20、30、40 mg/L 的 Sb^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Ba^{2+} 进行吸附,分别用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合。在三种离子浓度均为 10 mg/L 时,在 10 ~ 90 min 内制作吸附量 – 时间关系曲线,并用 Lagergren 二级吸附方程进行拟合。拟

表 2 洗脱剂对金属离子洗脱率的影响

Table 2 The influence of the elution liquid on recovery rate of metal ions

洗脱剂	金属离子回收率(%)		
	Sb^{3+}	Cd^{2+}	Ba^{2+}
10 mL 1 mol/L 硝酸	88.45	89.92	90.94
10 mL 3 mol/L 硝酸	92.46	91.54	93.26
10 mL 5 mol/L 硝酸	95.03	96.05	96.72
10 mL 1 mol/L 硝酸 + 0.25 mL 三乙醇胺	91.78	92.65	92.82
10 mL 3 mol/L 硝酸 + 0.25 mL 三乙醇胺	94.43	96.91	96.09
10 mL 5 mol/L 硝酸 + 0.25 mL 三乙醇胺	98.43	98.28	99.07

合结果表明,Langmuir 方程拟合效果优于 Freundlich 方程。由 Langmuir 方程计算的饱和和吸附量分别为 13.9 mg/g、12.9 mg/g 和 11.2 mg/g,与实验结果基本符合,也说明二氧化钛表面键合配位体固相萃取填料对 Sb^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Ba^{2+} 的吸附属于单分子层吸附^[18]。由 Langmuir 方程计算得到的吸附常数 K 值说明二氧化钛表面键合配位体固相萃取填料易于吸附 Sb^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Ba^{2+} 。由 Freundlich 方程得到的 n 值也可证明二氧化钛表面键合配位体固相萃取填料易于吸附三种离子。用 Lagergren 准二级动力学方程进行拟合,线性相关系数均高于 0.99,吸附符合准二级动力学反应,说明吸附过程为化学吸附^[19]。

2.4.2 固相萃取小柱的穿透体积

取 0.5 mL 的 10 mg/L 混合离子储备液,加入到盛有 20、40、60、100、120、140、160 mL 去离子水的烧杯中。在 pH = 7,流速为 0.5 mL/min 条件下经固相萃取小柱萃取,用 10 mL 5 mol/L 硝酸和 0.25 mL 三乙醇胺的混合溶液洗脱,将洗脱液定容到 100 mL,计算金属离子回收率。以金属离子回收率为纵坐标,流过小柱的体积为横坐标绘制穿透曲线。实验结果表明试样过柱体积应小于 100 mL。

2.4.3 填料的吸附机理分析与性能对比

纳米粒子表面原子能够与金属离子以静电作用等方式相结合,对一些金属离子具有很强的吸附能力。二氧化钛的等电点为 6.2,当 pH > 6.2 时,表面被羟基覆盖带负电,也可以吸附带正电的重金属离子。纳米粒子表面原子与处于晶体内部的原子所受 力场有很大的不同。内部原子所受作用力受力对称,其价键是饱和的;而表面原子受力为与其邻近的内部原子的非对称价键力和其他原子的远程范德华力,其裸露在外的部分没有力的作用,受到的作用力不对称,其价键是不饱和的,存在与外界原子键合的

倾向,而使得纳米粒子发生团聚,由于颗粒团聚又影响了其活性,导致对重金属离子的吸附容量不高。

在纳米二氧化钛表面接枝含 N、S 配位原子的有机官能团,一方面对粒子之间的团聚起到阻碍作用;另一方面增加了对金属离子的配位吸附功能。根据软硬酸碱理论^[20],硬酸与硬碱结合,软酸与软碱结合,生成的酸碱配合物稳定性高。硬酸与硬碱生成的化合物主要具有离子键的特征,软酸与软碱生成的化合物主要具有共价键的特征。氮原子属于中间配体,硫原子属于软配体,可以与 Sb³⁺ (Lewis 交界酸)、Cd²⁺ (Lewis 软酸)形成稳定配合物,Ba²⁺ (Lewis 硬酸)的吸附是基于纳米二氧化钛的静电作用及氧原子的配位作用。二氧化钛表面键合配位体固相萃取填料充分利用了配位体中配位原子的配合作用和纳米材料的化学活性,从而提高了吸附容量。

为了评价表面键合配位体纳米二氧化钛的吸附性能,将之与聚苯乙烯-甲基丙烯醛-氨基硫脲包覆纳米二氧化钛及纳米二氧化钛进行实验对比。这三种材料制成固相萃取小柱,在相同条件下,分别将含有 Sb³⁺、Cd²⁺、Ba²⁺ 的混合溶液进行过柱、洗脱和测试,重复 6 次,计算平均回收率和重现性,结果见表 3。由表 3 中的数据可见,表面键合配位体纳米二氧化钛的吸附回收率和重现性均最佳(RSD < 5.5%);聚苯乙烯-甲基丙烯醛-氨基硫脲包覆纳米二氧化钛的吸附回收率略低于前者,但重现性较差(RSD 为 9.9%~11.6%);纳米二氧化钛的吸附回收率最低,重现性也较差(RSD 为 8.8%~11.5%)。聚合物包覆纳米二氧化钛过程中,由于粒子分散不均匀而导致包覆后的颗粒之间的组织结构有差别;纳米二氧化钛填料的吸附方式单一,颗粒易团聚;而有机物在纳米二氧化钛表面进行化学反应,对于每个粒子的机会都是等同的,随着反应的进行,纳米粒子间的分散度也不断增大,最终形成颗粒结构相同、分散均匀的表面键合配位体纳米二氧化钛复合材料。

表 3 固相萃取填料的吸附性能对比

Table 3 A comparison of adsorption performance of the SPE packings

填料	回收率(%)			RSD(%)		
	Sb ³⁺	Cd ²⁺	Ba ²⁺	Sb ³⁺	Cd ²⁺	Ba ²⁺
表面键合配位体二氧化钛	97.94	95.65	94.04	5.4	4.7	5.1
聚合物包覆纳米二氧化钛	96.87	94.23	93.67	10.2	11.6	9.9
纳米二氧化钛	88.33	85.26	86.84	11.5	9.3	8.8

2.5 实际水样测定结果与方法检出限

取江水、湖水和地下水各 1 L,用中速滤纸过滤,加硝酸至 pH 为 1~2,在室温下超声振荡 30 min,取 100 mL 水样,调节 pH=7,以 0.5 mL/min 流速通过纳米 TiO₂/TSC 复合固相萃取小柱,待小柱内溶液抽至近干,用 10 mL 5 mol/L 硝酸+0.25 mL 三乙醇胺洗脱液以 0.5 mL/min 流速洗脱,用水定容至 10 mL,经 0.45 μm 滤膜过滤后用 ICP-MS 测定溶液中 Sb³⁺、Cd²⁺ 和 Ba²⁺ 的浓度。

以纯水做空白溶液重复测定 20 次,计算标准偏差,以标准偏差的 3 倍除以 Sb³⁺、Cd²⁺、Ba²⁺ 标准曲线的斜率计算仪器检出限,再除以浓缩倍数和回收率即得到方法的检出限。各类水样中 Sb³⁺、Cd²⁺、Ba²⁺ 的含量测定值及方法检出限见表 4。Sb³⁺、Cd²⁺ 和 Ba²⁺ 的方法检出限分别为 0.061 μg/L、0.013 μg/L 和 0.075 μg/L。

表 4 样品测定结果(n=6)及检出限(n=20)

Table 4 Analytical results (n=6) and detection limits (n=20) of the sample

样品	Sb ³⁺ 测定值 (μg/L)	Cd ²⁺ 测定值 (μg/L)	Ba ²⁺ 测定值 (μg/L)
江水	0.42	0.23	2.56
湖水	1.53	3.01	10.6
地下水	0.11	0.14	0.87
加标回收率(%)	97.6~106.0	98.8~103.0	99.2~101.0
检出限(μg/L)	0.061	0.013	0.075

3 结论

本研究将纳米二氧化钛经 γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷表面修饰后,键合醛基,接枝氨基硫脲,制得的纳米 TiO₂/TSC 复合固相萃取填料的粒子尺寸为 200~300 nm,对 Sb³⁺、Cd²⁺、Ba²⁺ 的吸附容量分别为 13.9 mg/g、12.9 mg/g 和 11.2 mg/g,吸附回收率均大于 94.0%,性能优于文献[17]采用共混法制备的固相萃取填料。该固相萃取填料静态吸附 Sb³⁺、Cd²⁺ 和 Ba²⁺ 的反应符合 Langmuir 等温模型和 Lagergren 准二级动力学方程,吸附过程为化学吸附。

该项研究提出了制备有机/无机复合型固相萃取填料的新途径,优化了固相萃取操作条件,确定了固相萃取填料静态吸附离子的机理及等温模型和动力学模型。采用 SPE-ICP-MS 测定 Sb³⁺、Cd²⁺、Ba²⁺ 的检出限分别为 0.061 μg/L、0.013 μg/L 和 0.075 μg/L,灵敏度高、精密度高,具有较强的理论和实际应用价值。

4 参考文献

- [1] 曹斌,何松洁,夏建新. 重金属污染现状分析及其对策研究[J]. 中央民族大学学报(自然科学版),2009,18(1):29-33.
Cao B, He S J, Xia J X. Heavy metal pollution present situation analysis and countermeasure research [J]. Journal of Central National University (Natural Science), 2009, 18(1): 29-33.
- [2] 付海曦,刘威,张春辉,等. 水体中重金属离子的检测方法研究进展[J]. 理化检验(化学分册),2012,48(4):496-499.
Fu H X, Liu W, Zhang C H, et al. Advances in detection of heavy metal ions in water bodies[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2012, 48(4): 496-499.
- [3] 袁敏,武建超,于劲松,等. 水中重金属检测方法的研究进展[J]. 应用化工,2015,44(4):724-728.
Yuan M, Wu J C, Yu J S, et al. Research progress of heavy metal detection in water[J]. Applied Chemical Industry, 2015, 44(4): 724-728.
- [4] 石小飞,让蔚清. 固相萃取技术分离富集食品和环境水中铅的应用进展[J]. 理化检验(化学分册),2013,49(5):622-627.
Shi X F, Rang W Q. The application of solid phase extraction technology to separate enriched food and lead in environmental water [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2013, 49(5): 622-627.
- [5] 郭明,武晓鹏,孙东海,等. 新型基质固相萃取重金属离子分析及残留关联性[J]. 浙江农林大学学报,2012,29(4):551-557.
Guo M, Wu X P, Sun D H, et al. New matrix solid phase extraction of heavy metal ion analysis and residual correlation [J]. Journal of Zhejiang Agricultural and Forestry University, 2012, 29(4): 551-557.
- [6] Kiptoo J K, Ngila J C, Silavwe N D. Solid-phase extraction of Zn(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) on poly(vinyl chloride) modified with 3-ferrocenyl-3-hydroxydithioacrylic acid, and their subsequent determination by electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Microchimica Acta, 2008, 160(1): 211-218.
- [7] Hu B, He M, Chen B B. Nanometer-sized materials for solid phase extraction of trace elements [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, 407: 2685-2710.
- [8] 董惟昕,张光华,朱军峰. 螯合树脂对金属离子吸附性能及应用的研究进展[J]. 陕西科技大学学报,2010,28(2):96-99.
Dong W X, Zhang G H, Zhu J F. Research progress of chelating resin on the properties and applications of metal ion adsorption [J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology, 2010, 28(2): 96-99.
- [9] Yavuz E, Tokalioğlu Ş, Erkişçi H, et al. Novel chelating resin for solid-phase extraction of metals in certified reference materials and waters [J]. Analytical Letters, 2017, 50(2): 364-378.
- [10] Pei L, Yong C Q, Bin H, et al. Study of the adsorption behavior of heavy metal ions on nanometer-size titanium dioxide with ICP-AES [J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2000, 368(6): 638-640.
- [11] Demina P A, Kuzmichev A N, Tsybinsky A M. Synthesis, characterization and adsorption behavior of Mo(VI) and W(VI) ions on titanium dioxide nanoparticles containing anatase modification [J]. Applied Nanoscience, 2014, 4(8): 979-987.
- [12] 刘正华,周方钦,黄荣辉,等. 纳米二氧化钛对痕量铅的吸附性能研究[J]. 分析试验室,2006,25(11):63-65.
Liu Z H, Zhou F Q, Huang R H, et al. Nanoscale titanium dioxide adsorption performance of trace lead [J]. Analytical Laboratory, 2006, 25(11): 63-65.
- [13] 刘艳,梁沛,郭丽,等. 负载型纳米二氧化钛对重金属离子吸附性能的研究[J]. 化学学报,2005,63(4):312-316.
Liu Y, Liang P, Guo L, et al. Study on the adsorption properties of heavy metal ions by load-type nano-TiO₂ [J]. Journal of Chemistry, 2005, 63(4): 312-316.
- [14] 丁延伟,范崇政. 纳米二氧化钛表面包覆的研究[J]. 现代化工,2001,21(7):18-22.
Ding Y W, Fan C Z. Study on surface coating of nano titanium dioxide [J]. The Modern Chemical Industry, 2001, 21(7): 18-22.
- [15] 侯冬枝,谢长生. 纳米二氧化钛的表面修饰与应用的研究进展[J]. 材料导报,2003,17(9):89-91.
Hou D Z, Xie Z S. Research progress in surface modification and application of nano titanium dioxide [J]. Material Review, 2003, 17(9): 89-91.
- [16] Wu W, Lu S C, Chen J F. Grafting modification on the surface of titanium dioxide by polystyrene [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2003, 10(6): 52-56.
- [17] 申书昌,刘静禹,李晶. 聚苯乙烯-丙烯醛-氨基硫脲/纳米二氧化钛复合固相萃取填料的制备及其性能[J]. 分析试验室,2017,36(4):471-476.
Shen S C, Liu J Y, Li J. Preparation and properties of polystyrene-propylene aldehyde-amino thiourea/nano-TiO₂ composite solid phase extraction [J]. Analytical

Laboratory, 2017,36(4):471-476.

[18] 许芳,张利平,程先忠,等. 改性桑树叶吸附材料对废水中 Cd(II) 的吸附性能研究[J]. 岩矿测试,2016,35(1):62-68.

Xu F,Zhang L P,Cheng X Z,et al. Study on biosorption performance of Cd (II) in waste water by modified mulberry leaves[J]. Rock and Mineral Analysis,2016,35(1):62-68.

[19] Jazi M B, Arshadi M, Amiri M J, et al. Kinetic and thermodynamic investigations of Pb (II) and Cd (II) adsorption on nanoscale organo-functionalized SiO₂-Al₂O₃ [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014,422(1):16-24.

[20] 赵秀琴. 软硬酸碱理论的一些应用[J]. 安庆师范学院学报(自然科学版),1998,4(4):86-87.

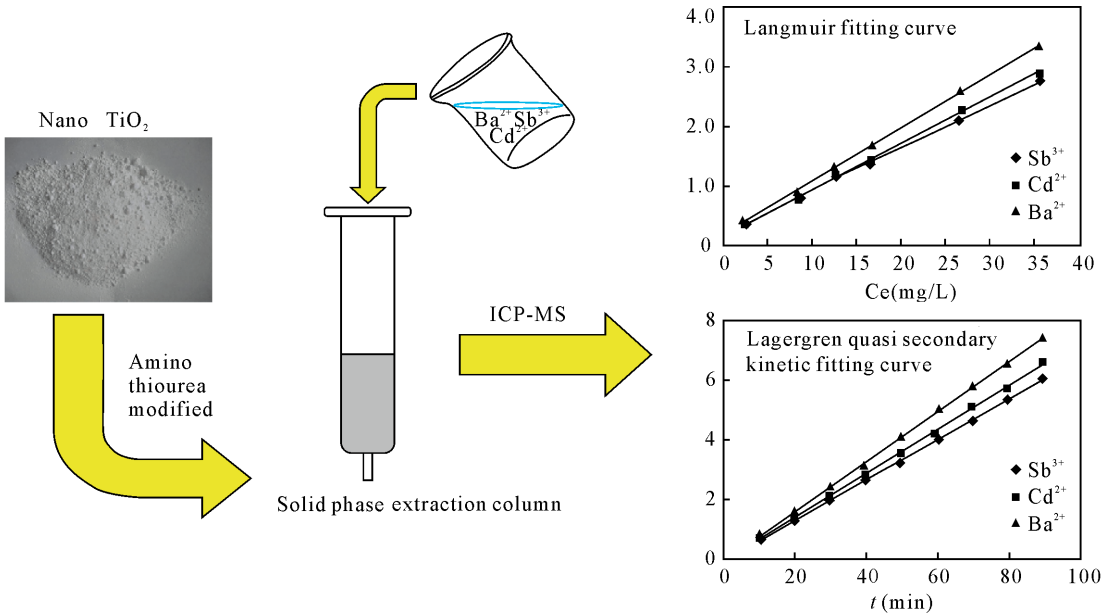
Zhao X Q. Some applications of the theory of soft and hard acids [J]. Journal of Anqing Normal University (Natural Science),1998,4(4):86-87.

The Preparation and Performance of SPE Packing of Bonded Ligand on the Surface of Nanometer Titanium Dioxide

SHEN Shu-chang, LENG Mo-han, PENG Cheng, LÜ Wei-chao
(Analysis and Testing Center of Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Highlights

- Solid phase extraction packing was self-made by bonding organic group with N and S ligating atoms on the surface of nano titanium dioxide, the composition and structure of the packing were uniform and stable.
- The extraction adsorptions of Sb³⁺, Cd²⁺ and Ba²⁺ by self-made solid-phase column with self-made packing were better than the solid phase extraction column made by physical blending technology.
- The static adsorption process was in accordance with Langmuir isotherm model and Lagergren second order kinetics equation, which was chemical adsorption.
- The contents of Sb³⁺, Cd²⁺ and Ba²⁺ in water sample were determined by SPE combined with ICP-MS with satisfactory results.



Abstract: At present, the solid phase extraction packing of organic ligand/nano inorganic composite material is used to separate and enrich metal ions, which has become a hot research topic in analytical chemistry. A novel nano-TiO₂/TSC solid-phase extraction packing was prepared by grafting thiosemicarbazone containing N, S coordination atoms onto the surface of nano-TiO₂ by condensation reaction and is described in this paper. The structures and the property of synthesized composite were characterized and analyzed by Infrared Spectroscopy, X-ray Diffraction Scanning, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Electron Microscopy. The composition and size distribution of the packing particle were more uniform (the particle size is 200 – 300 nm) and more stable than the solid phase extraction packing made by physical blending technology. The saturation adsorption capacities of Sb³⁺, Cd²⁺ and Ba²⁺ on the solid phase extraction column prepared by this method at 30℃ were 13.9 mg/g, 12.9 mg/g, and 11.2 mg/g, respectively. The recoveries of three metal ions were 97.94%, 95.65% and 94.04%, respectively under the optimal experimental conditions. The data has good reproducibility with RSD < 5.5%. Thus, the adsorption property of the new nanometer TiO₂/TSC composite solid phase extraction packing is an improvement on the styrene-methyl acrolein-thiosemicarbazide coated nano-titanium dioxide packing and nano-titanium dioxide packing. The contents of Sb³⁺, Cd²⁺ and Ba²⁺ in water samples were determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry coupled with the TiO₂/TSC composite solid phase extraction packing, which yields detection limits of 0.061 μg/L, 0.013 μg/L, and 0.075 μg/L for Sb³⁺, Cd²⁺ and Ba²⁺, respectively.

Key words: nano-titanium dioxide; bond ligand; Solid Phase Extraction; adsorption property; heavy metals

《色谱》2018 年征订启事

国内刊号: CN 21 – 1185/O6	邮发代号: 8 – 43	国际刊名 CODEN 编码: SEPUER
国际标准刊号: ISSN 1000 – 8713	国外代号: DK21010	

《色谱》是色谱专业期刊,主要报道色谱学科的基础性研究成果,色谱及其交叉学科的重要应用科研成果及最新研究进展。适于科研院所及分析测试领域等从事色谱基础和应用技术研究的科研人员、色谱及其相关学科的硕士及博士研究生、色谱器件及仪器的开发人员阅读。

《色谱》已被美国《医学索引》(Medline)、美国 Emerging Sources Citation Index (ESCI)、美国《化学文摘》(CA)、荷兰 Elsevier Scopus、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、波兰《哥白尼索引》(IC)、《日本科学技术文献数据库》(JICST)和英国皇家化学学会系列数据库中的《分析化学文摘》(AA)、《工业化学灾害》(CHI)、《质谱学通报(增补)》(MSB – S)等收录。连续多年入选 CA 千刊表。

《色谱》在国内也具有较高的影响力。曾连续入选百种中国杰出学术期刊,是中国科学院优秀期刊、中国科协优秀期刊、中国科技核心期刊、中国精品科技期刊、中文核心期刊、中国科协精品科技期刊工程项目及中国中科院科学出版基金择优支持期刊。

《色谱》近几年在中国科学技术信息研究所的影响因子等评价指标一直名列化学学科期刊前茅。2017 年公布的影响因子为 1.798,列全国化学类核心期刊第二名。

《色谱》每月 8 日出版。单价 25 元,全年 300 元。请在全国各地邮局订阅,邮发代号 8 – 43;也可直接与《色谱》编辑部联系订购,联系人:魏桂林。

网址:www.chrom – China.com。

《色谱》编辑部地址:大连市中山路 457 号;电话:(0411)84379021;E – mail:sepu@dicp.ac.cn。