

纳米级 ZrO_2 的合成及其对铜离子的吸附行为

喻德忠,王思思,万其进

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化学过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用溶胶-凝胶法合成了纳米级 ZrO_2 ,研究了纳米 ZrO_2 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附,优化了吸附条件,探讨了洗脱条件.结果表明:纳米 ZrO_2 在 $\text{pH}=9.0\sim 11.0$ 范围内对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附率达到 95% 以上,在 98 °C 时,以 0.7 mol/L 的 HCl 为洗脱剂,可定量洗脱纳米 ZrO_2 所吸附的 $\text{Cu}(\text{II})$;考察了共存离子的影响,证明常见重金属离子无明显干扰.吸附容量为 3.1 mg/g,富集倍数为 50 倍.回收的纳米 ZrO_2 可重复使用.应用于样品分析,结果满意.

关键词:纳米 ZrO_2 ;铜;分离富集;吸附

中图分类号:O657.32;O652.6

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.05.008

0 引 言

重金属离子对环境是有毒元素,并且在环境中的存在具有长期性,因此对痕量重金属离子的检测引起环境工作者的极大兴趣.铜是人体必需的一种微量元素,它主要参与造血过程,影响铁的运输和代谢,还参与人体内许多酶的合成,增强人体的免疫能力^[1],但是,人体摄入过多的铜会对人体造成伤害,因此建立准确、灵敏的痕量铜分析方法具有十分重要的意义^[2].测定铜离子的方法主要有原子吸收光谱法^[3]、电分析方法^[4],但是,这些方法存在选择性较差、灵敏度不高等缺点.

纳米技术发展迅速,纳米材料是指在 1~100 nm 尺度空间的材料,其具有表面效应、体积效应、量子尺寸效应.在电子、化工、机械、生物医学等工业领域内,具有日益广泛发展的应用前景.纳米粉末由于其独特的物理化学性质和超强的吸附性能,目前广泛应用于重金属元素的吸附分离和固相萃取等,其中利用纳米 ZrO_2 来吸附稀土元素 Yb 的方法已经有过报道^[5],但是利用纳米 ZrO_2 吸附铜离子还未曾有过报道.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AL204 电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);UV-1601 紫外/可见分光光度计(日本岛津公司);TEM 100-CX II 投射电镜(日本电

子公司);SA3100 比表面积仪(美国 Beckman Coulter 公司);85-2 型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司);80-1 离心沉淀机(姜堰市新康医疗器械有限公司).

1.2 主要试剂

$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ (0.1 mol · L⁻¹);CTMAB(十六烷基三甲基溴化铵)(0.1 mol · L⁻¹); Cu^{2+} 标准溶液(10 μg · mL⁻¹);5-Br-PADAP{2-(5-溴-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚}(质量分数为 1% 的乙醇溶液);吐温-80(质量分数 2%);所用水均为二次蒸馏水;所用试剂均为分析纯.

1.3 实验方法

1.3.1 溶胶-凝胶法合成纳米 ZrO_2 取 80 mL 蒸馏水于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 0.1 mol · L⁻¹ 的 CTMAB,在电炉上煮沸后缓慢滴加 10 mL 0.10 mol · L⁻¹ 的 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$,再滴加 1% 的氨水调节溶液的 $\text{pH}=5$,生成白色絮状胶体后,在电炉上继续加热至体积约 20 mL,转移至坩埚低温灰化,再置入马弗炉中,在 560 °C 下灼烧 2 h,冷却后收集产品备用,在透射电镜上测得其平均粒径为 30~50 nm,BET 分析测得其比表面积为 26 m²/g.

1.3.2 纳米 ZrO_2 对铜的吸附行为 称取纳米 ZrO_2 30 mg 于 50 mL 小烧杯中,加入 10 μg · mL⁻¹ 的 Cu^{2+} 标准溶液 1 mL, $\text{pH}=10$ 的 $\text{NH}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 3 mL,在磁力搅拌器下常温搅拌 2.5 h 后,转入 5.0 mL 离心管中,离心分离约 3 min (3 000 r/ · min⁻¹),将上层清液转移至 25 mL 比

色管中,调节 $\text{pH}=5.5$,并加入质量分数为 1% 的 5-Br-PADAP 溶液 1 mL,用质量分数 2% 的吐温-80 定容至 25 mL,在分光光度计上分别测定吸光度,并计算纳米 ZrO_2 对 Cu^{2+} 的吸附率。

1.3.3 洗脱 将已吸附铜的纳米 ZrO_2 定量转移至 50 mL 小烧杯中,加入 $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液 10 mL,加热一定时间后冷却,离心分离,将上层清液转移至 25 mL 比色管中,调节 $\text{pH}=5.5$ 并加入 1% 的 5-Br-PADAP 溶液 1 mL,用 2% 的吐温-80 定容至 25 mL,在分光光度计上分别测定吸光度,并计算 Cu^{2+} 的回收率。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对吸附的影响

按实验方法,研究了 pH 值对吸附的影响,结果见图 1。

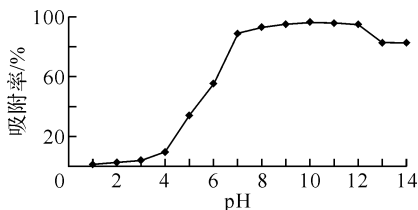


图 1 pH 对吸附率的影响

Fig. 1 The influence of adsorption by pH

从图 1 可知,在 $\text{pH} 9.0 \sim 11.0$ 时,吸附率大于 95%,且较稳定.实验中选择 $\text{pH}=10$ 的 $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液作为吸附介质。

2.2 吸附时间的影响

按试验方法,研究了吸附时间对吸附的影响,结果表明,当吸附时间大于 2 h 时,吸附率大于 95% 且稳定,实验中选择吸附时间为 2.5 h。

2.3 纳米 ZrO_2 的用量

按实验方法,研究了纳米 ZrO_2 的用量对吸附的影响,结果表明, ZrO_2 用量在 25 mg 时,吸附率达到 96% 且保持稳定,故选择 ZrO_2 用量为 30 mg。

2.4 洗脱条件

2.4.1 洗脱剂的选择 从图 1 可知,在强酸性或强碱性条件下,纳米 ZrO_2 对 Cu^{2+} 的吸附率很低,因此可以采用酸性溶剂或碱性溶剂洗脱,本实验选择酸性洗脱剂。

按实验方法,分别用 HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , HAc 溶液进行洗脱实验,并分别计算回收率,结果表明,采用 HCl 洗脱时, Cu^{2+} 的回收率达到 96%,因此实验中选择 HCl 作为洗脱剂。

2.4.2 洗脱时间的选择 按试验方法,研究了洗脱时间的影响,结果见图 2。

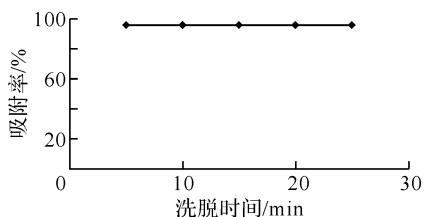


图 2 洗脱时间和洗脱率的关系

Fig. 2 The relation between elution time and elution rate

从图 2 可知,洗脱时间在 10 min 以上就保持稳定,并有较高的洗脱率,实验选择洗脱时间为 15 min。

2.4.3 HCl 浓度的选择 按试验方法,研究了 HCl 浓度对回收率的影响,结果见图 3。

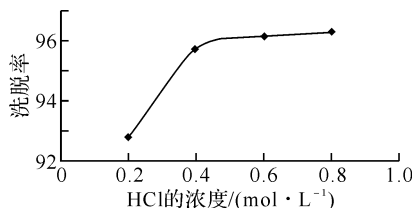


图 3 HCl 浓度和洗脱率的关系

Fig. 3 The relation between HCl concentration and elution rate

从图 3 可知,HCl 浓度在 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上,洗脱率较稳定,洗脱效果较好,实验选择 HCl 的浓度为 $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.5 富集倍数

固定 Cu^{2+} 的量为 10 μg ,改变试样的体积,按试验方法操作,考察了试样体积变化对 Cu^{2+} 回收率的影响,结果见图 4。

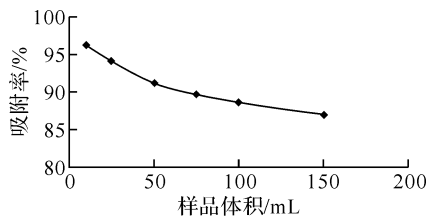


图 4 富集倍数曲线

Fig. 4 The curve of multiple enrichment

从图 4 可知,富集倍数为 50 倍,表明纳米 ZrO_2 具有较好的吸附痕量 Cu^{2+} 的能力,可作为铜预富集剂,用于痕量铜的分析及铜的回收再利用。

2.6 静态吸附容量 Q_s

静态吸附容量 Q_s 是考察吸附材料性能的一个重要参数,在 25 mL 比色管中分别加入 2 000 μg 的单一金属离子,调节至最佳的 pH 值,加入 50 mg 的纳米 ZrO_2 固体,按实验方法操作,用分光光度法测得其吸附容量为 3.1 mg/g。

2.7 共存离子的影响

在 pH = 10.0 时,固定纳米 ZrO₂ 的量为 30 mg和 Cu²⁺ 的量为 10μg,加入不同含量的干扰离子,按实验方法操作,考察了共存离子的影响,结果见表 1. 从表 1 可知,Zn²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺、Co²⁺ 等离子对 ZrO₂ 吸附 Cu²⁺ 的反应影响较小,只有 V⁵⁺、Fe³⁺ 对吸附有一定的影响,表明该吸附过程有较好的选择性. V⁵⁺、Fe³⁺ 对吸附的影响与竞争吸附有关,适当增加纳米 ZrO₂ 的用量或加入合适的掩蔽剂,上述干扰可以消除.

表 1 共存离子的影响

Table 1 The effect of the co-existing ions

共存离子	加入量/ μg	回收率/ %	共存离子	加入量/ μg	回收率/ %
Zn ²⁺	100	96.2	Na ⁺	2 000	96.3
Cd ²⁺	100	96.5	Cl ⁻	2 000	96.1
Pb ²⁺	100	96.2	Fe ³⁺	100	91.4
Co ²⁺	100	96.3	V ⁵⁺	100	89.7
K ⁺	2 000	96.1	SO ₄ ²⁻	2 000	95.5

2.8 回收纳米二氧化锆的吸附效率

将进行洗脱实验后的纳米二氧化锆过滤,先用 0.7 mol L⁻¹ HCl 洗涤,再用蒸馏水洗涤至滤液呈中性,将滤渣连同滤纸转入 30 mL 瓷坩埚中,先在烘箱中烘干(105~110 ℃),然后置于马弗炉中,在 500 ℃时灼烧 0.5 h,冷却. 以下步骤按实验方法操作并计算吸附率,结果见表 2.

表 2 纳米 ZrO₂ 的回收率

Table 2 the recovery of nanometer - sized ZrO₂

回收次数	1	2	3	4	5
回收率	96.3	96.0	97.5	97.3	96.1

由表 2 可知,回收后的纳米二氧化锆仍有较高的吸附率,这表明纳米二氧化锆在实际操作中可循环使用,节约成本. 相比较而言,纳米 TiO₂ 则不能循环使用^[6].

2.9 分析应用

取自来水样 50 mL,分别加入适量 Cu²⁺,调节 pH 值后,按试验方法操作,进行吸附和洗脱过程,并计算 Cu²⁺ 的含量及回收率,结果见表 3.

表 3 样品分析结果

Table 3 the analysis results of the sample (n=4)

样品	加入量/μg	测定值/μg	回收率/%	相对标准偏差
水样	5.0	4.73	94.9	2.1
	10.0	9.32	93.2	2.4
	15.0	13.9	92.3	3.7

从表 3 可知,纳米 ZrO₂ 可定量分离富集痕量 Cu²⁺.

2.10 吸附机理初探

纳米 ZrO₂ 具有高比表面积、高表面能和高表

面结合能的特性,其表面原子缺少相邻的原子,具有不饱和性,因此其表面原子能够与其它金属离子以静电作用相结合而稳定下来^[7]. 在酸性条件下,纳米 ZrO₂ 颗粒表面的 O 不仅可以吸附溶液中的 H⁺ (反应式为 OH+H→OH²⁺),而且也可吸附 Cu²⁺ (反应式为 OH+Cu²⁺→CuOH²⁺). 这两者之间存在着平衡吸附,即当溶液酸性较强时,H⁺ 浓度较大,有利于 H⁺ 的吸附. 因此,当溶液 pH 越小时,纳米 ZrO₂ 对 Cu(Ⅱ)的吸附率越低. 在碱性条件下,纳米 ZrO₂ 颗粒表面的 Zr 可以吸附溶液中的 OH⁻ (反应式为 ZrOH+OH⁻→ZrO⁻+H₂O), Cu(Ⅱ)溶液中的 CuOH⁺与 ZrO⁻相结合,反应生成 ZrOCuOH^[8].

3 结 语

在 pH=9.0~11.0 时,纳米 ZrO₂ 可定量吸附 Cu(Ⅱ),吸附率达到 95%以上;在沸水浴加热时,以 0.7 mol/L 的 HCl 为洗脱剂,可定量洗脱纳米 ZrO₂ 所吸附的 Cu(Ⅱ);考察了共存离子的影响,证明常见重金属离子无明显干扰;吸附容量为 3.1 mg/g,富集倍数为 50 倍. 回收的纳米 ZrO₂ 可重复使用,应用于样品分析,结果满意.

参考文献:

[1] 朱朝晖,芦 丁. 修饰碳糊电极测定微量的铜离子[J]. 安徽化工,2006,32(1):68-70.

[2] Xia Jianjun, Wei Wanzhi, Hu Yanbo, et al. A novel voltammetric method for the direct determination of copper in complex environmental samples[J]. Anal Sci,2004,20:1037-1041.

[3] 卢爱民,柴辛娜,高宏宇,等. 溶剂萃取石墨炉原子吸收光谱法测定水样中的痕量铅[J]. 分析科学学报,2006,22(2):190-192.

[4] Abbaspour A, Moosavi S M M. Chemically modified carbon paste electrode for determination of copper (II) by potentiometric method[J]. Talanta,2002,56(1):91-96.

[5] 李成国,毕亚凡,柴利勇. 纳米 ZrO₂ 的合成及其对稀土元素 Yb 的吸附行为研究[J]. 科技创新导报,2009,36(1):80-81.

[6] Vassileva E, Proinova I, Hadjiivanov K. Solid - phase extraction of heavy metal ions on a high surface area titanium dioxide (anatase). Analyst, 1996, 121(5):607.

[7] 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,2003,61(1):100-103.

[8] 汪 瑾,许煜汾. 超细粉体在液相中分散稳定性的研究[J]. 合肥工业大学学报,2002,25(1):123-126.