

纳米级氧化铝的制备及其对铬的形态分析

喻德忠,汪国庆,艾 军

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工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-凝胶法制备了纳米 Al_2O_3 , 研究其对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$ 的吸附, 探讨了 pH 值、吸附时间、吸附体积和纳米 Al_2O_3 用量对吸附效果的影响, 同时探讨了洗脱条件. 结果表明: 纳米 Al_2O_3 在 $\text{pH}=3.6$ 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附率达到 95 % 以上, 在 $\text{pH}=9.1$ 时对 $\text{Cr}(\text{III})$ 的吸附率达到 95 % 以上, 分别以 2 mol/L NaOH 溶液为 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的洗脱剂, 2 mol/L HAc 溶液为 $\text{Cr}(\text{III})$ 的洗脱剂, 在沸水浴中加热可完全洗脱纳米 Al_2O_3 所吸附的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$, 试用于样品分析, 结果满意. 此研究对痕量铬的形态分离、富集及分析有较高的应用价值.

关键词: 纳米 Al_2O_3 ; 铬; 分离富集; 吸附

中图分类号: X592

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2012.1.003

0 引言

铬是自然界广泛存在的元素, 主要以 $\text{Cr}(\text{III})$ 及 $\text{Cr}(\text{VI})$ 两种形态存在, 适量的 $\text{Cr}(\text{III})$ 为人体所必需, 是维持体内正常的糖、脂肪、蛋白质代谢的必需元素, 而 $\text{Cr}(\text{VI})$ 则对人体有高毒性, 具有干扰生物酶活性, 致癌, 致突变等毒性作用^[1]. 因此铬的形态分析是评价其毒性、研究其在环境中迁移转化规律的重要依据.

纳米科学技术是 20 世纪 80 年代末诞生并正在蓬勃发展的一种高新科技, 它的内容是在纳米尺寸范围内认识和改造自然, 通过直接操纵和安排原子分子而创造新物质^[2]. 纳米材料是纳米科技的基础, 具有一系列新异的物理化学特性和优越于传统材料的特殊性能. 如随着粒径的减小, 表面原子数、表面积、表面能和表面结合能都迅速增大. 由于表面原子周围缺少相邻的原子, 具有不饱和性, 易与其它原子相结合而稳定下来, 因而纳米材料对许多金属离子具有很强的吸附能力, 是痕量元素分析较为理想的分离富集材料^[3]. 梁沛等^[4]研究了纳米 TiO_2 对 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附行为, 成功地进行了铬的形态分析; 喻德忠等^[5]研究了纳米 ZrO_2 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附行为, 并将其应用于环境水样中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的处理. 但是, 迄今为止, 有关纳米 Al_2O_3 对铬的形态分析, 还少见报道.

本实验研究了自制的纳米 Al_2O_3 对 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附行为, 探讨了影响吸附和洗脱的主要条件, 考察了 Al_2O_3 对 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的静态

吸附容量. 在实验得出的最佳条件下, 可以很好地分离富集痕量的铬并对其进行形态分析, 应用于样品分析, 结果令人满意. 此研究对于含铬废水的处理、痕量铬的分离富集以及铬的形态分析, 均有较高的应用价值.

1 实验部分

1.1 实验仪器

JSM-5510LV 扫描电子显微镜 SEM(日本电子株式会社); SA3100 比表面积仪(美国 Beckman Coulter 公司); UV-1601 紫外/可见分光光度计(上海 UNICO 公司); AL204 电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司); 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); 马弗炉(DZF-605 型, 上海益横实验仪器有限公司); 真空干燥箱(2K-82A 型, 上海市实验仪器总厂).

1.2 实验试剂

AlCl_3 溶液; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液; 十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB); 二苯碳酰二肼(DPC); $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的标准溶液; 所用试剂均为分析纯试剂, 所用水均为二次蒸馏水.

1.3 溶胶-凝胶法制备纳米 Al_2O_3

取 40 mL 0.1 mol/L AlCl_3 溶液 250 mL 烧杯中, 加入 10 mL 0.1 mol/L 的 CTMAB, 在电炉上煮沸后缓慢滴加氨水, 调节溶液 pH 值, 生成白色絮状胶体后, 继续加热至体积约 10 mL, 再将溶液转入坩埚中蒸发, 当溶液近干时停止加热, 转移坩埚

至马弗炉中,低温灰化,再置入马弗炉中 550 ℃ 灼烧 3 h,冷却后收集产品,备用。

1.4 纳米 Al_2O_3 对 $\text{Cr}(\text{III})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附

取 5 μg 的 $\text{Cr}(\text{VI})$,加入小烧杯中,加入 20 mg 纳米 Al_2O_3 和 2 mL $\text{pH} = 3.6$ 的 HAc-NaAc 缓冲溶液,匀速搅拌 30 min 后,定量转入离心管中离心 30 min,将离心液转移至 25 mL 比色管中,再加入 1.5 mL 3 mol/L 硫酸和 2 mL 质量分数为 0.2 % 的 DPC,定容至刻度,于 540 nm 处,在光度计上测定离心液中残留 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的含量,并计算 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附率。

取 5 μg 的 $\text{Cr}(\text{III})$,加入小烧杯中,加入 20 mg 纳米 Al_2O_3 和 2 mL $\text{pH} = 9.1$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液,匀速搅拌 30 min,定量转入离心管中离心 30 min,将离心液收集于 50 mL 烧杯中,分别加入 5 mL 6 mol/L NaOH 和 5 mL 质量分数为 30 % 的 H_2O_2 ,煮沸 5 至 12 min,冷却后转移至 25 mL 比色管中,加入一滴酚酞后,用 6 mol/L H_2SO_4 滴至无色,再加入 1.5 mL 3 mol/L 硫酸和 2 mL 质量分数为 0.2 % 的 DPC,定容至刻度,于 540 nm 处,在光度计上测定离心液中残留 $\text{Cr}(\text{III})$ 的含量,并计算 $\text{Cr}(\text{III})$ 的吸附率。

1.5 洗脱实验

将已吸附铬的纳米 Al_2O_3 转入烧杯中,分别对应加入 2 mol/L NaOH 溶液或 2 mol/L HAc 溶液,加热一段时间后,冷却,离心分离,将离心液转移至 25 mL 比色管中,以下步骤按 1.4 操作,并分别计算 $\text{Cr}(\text{VI})$ 或 $\text{Cr}(\text{III})$ 的回收率。

2 结果与分析

2.1 纳米 Al_2O_3 的合成条件和表征

实验证明,在 $\text{pH} = 4$, 600 ℃ 下灼烧 3 h 所得产品的粒径较细,且分布均匀,采用扫描电镜 (SEM) 对产品进行表征,测得纳米 Al_2O_3 产品的平均粒径为 50 ~ 70 nm,比表面积为 34 m^2/g ,如图 1 所示。

2.2 pH 值对吸附率的影响

纳米氧化铝是一种两性氧化物,溶液中酸度的大小会影响它对金属离子的吸附性能^[6]。由图 2 可知:纳米 Al_2O_3 在 $\text{pH} = 3.0 \sim 4.0$ 时对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附效果比较高,在 $\text{pH} = 3.6$ 时达到 95 %,在 $\text{pH} = 5.0 \sim 10.0$ 时对 $\text{Cr}(\text{III})$ 的吸附效果相对较高,吸附较稳定, pH 值范围较宽,在 $\text{pH} = 9.1$ 时吸附效率达到 95 % 以上。

因此,在使用纳米 Al_2O_3 分离富集含有 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$ 的溶液时,选择 $\text{pH} = 8.0 \sim 9.0$ 的酸度条件,可较好地分离 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$ 。

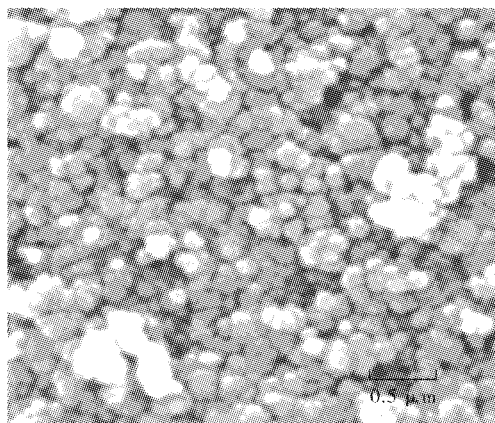


图 1 纳米 Al_2O_3 的 SEM 图

Fig. 1 The SEM figure of Al_2O_3 sample

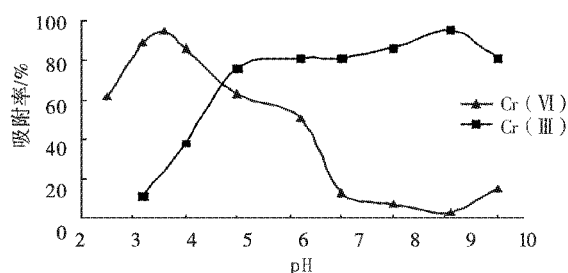


图 2 pH 值对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Cr}(\text{III})$ 吸附率的影响

Fig. 2 The effect of pH value on the adsorption rate of $\text{Cr}(\text{VI})$ and $\text{Cr}(\text{III})$

2.3 吸附时间对 $\text{Cr}(\text{III})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附率的影响

由图 3 可知:吸附时间在 0.5 h 时, $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$ 的吸附率分别达到 95 %,吸附效果较好,随着吸附时间增长,吸附率反而降低,原因可能是纳米材料在吸附离子后,纳米颗粒表面结构发生变化,导致吸附了的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$ 发生少量的脱附,综合上述分析,实验选择吸附时间 0.5 h 为最佳条件,既可保证有较高的吸附率又节省时间。

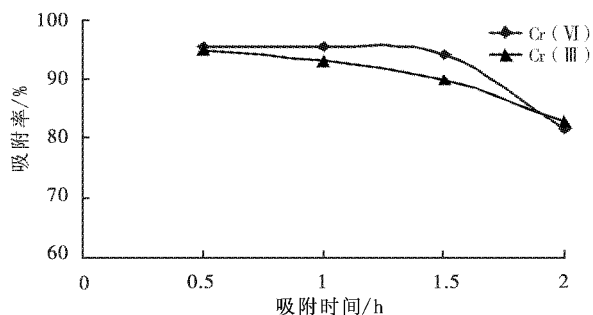


图 3 吸附时间对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Cr}(\text{III})$ 吸附率的影响

Fig. 3 The effect of time on adsorption rate of $\text{Cr}(\text{VI})$ and $\text{Cr}(\text{III})$

2.4 吸附剂用量对 $\text{Cr}(\text{III})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附率的影响

由图 4 可知:纳米 Al_2O_3 的用量为 15 mg 时,吸附率达到 95 %,吸附效果较好,满足富集的要求,实验选择 15 mg 纳米 Al_2O_3 为最佳条件。

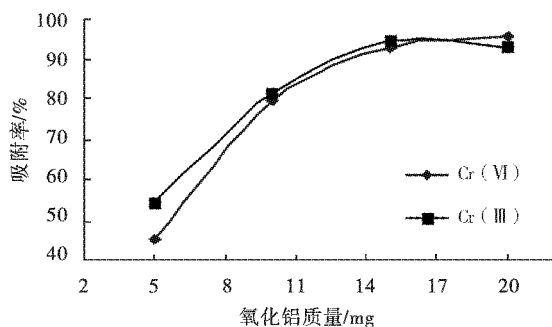


图 4 吸附剂用量对 Cr(VI)、Cr(III) 吸附率的影响

Fig. 4 The effect of adsorbent dosage on the adsorption rate of Cr(VI) and Cr(III)

2.5 洗脱条件

2.5.1 洗脱剂浓度的影响 由图 5 可知:当 NaOH 的浓度大于 2 mol/L 时,对 Cr(VI) 的洗脱率达到 95% 以上,故实验选择使用 2 mol/L NaOH 溶液为 Cr(VI) 的洗脱剂;当 HAc 的浓度大于 2 mol/L 时,对 Cr(III) 的洗脱率高达 95% 以上,故实验选用 2 mol/L HAc 溶液为 Cr(III) 的洗脱剂。

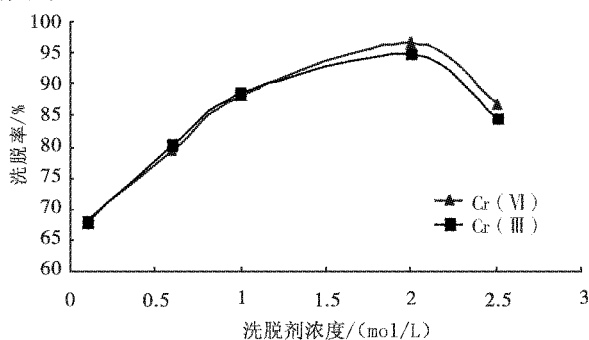


图 5 洗脱剂浓度对 Cr(VI)、Cr(III) 洗脱率的影响

Fig. 5 The effect of eluent concentration on the elution rate of Cr(VI) and Cr(III)

2.5.2 洗脱温度的影响 实验中发现,在室温下,NaOH 或 HAc 溶液难以使 Cr(VI) 和 Cr(III) 从纳米 Al₂O₃ 中定量洗脱,故分别考察了洗脱温度对 Cr(VI) 和 Cr(III) 回收率的影响。结果表明,随着温度的提高,Cr(VI) 和 Cr(III) 的回收率均增大,当洗脱温度达 90℃ 以上时,Cr(VI) 和 Cr(III) 均可定量洗脱。实验中选择在沸水浴加热的条件下进行洗脱。

2.6 静态吸附容量和富集倍数

在确定的最佳吸附条件下,测得纳米 Al₂O₃ 对 Cr(VI) 和 Cr(III) 的吸附容量分别为 1.4 mg/g 和 1.8 mg/g,富集倍数均为 100 倍,这表明纳米 Al₂O₃ 具有在大体积中吸附痕量铬的能力,可作为铬预富集剂,用于痕量铬的分离以及含铬废水的处理。

2.7 分析应用

按实验方法进行操作,分别加入适量 Cr(VI)

和 Cr(III),调节 pH 值后,进行吸附和洗脱过程,并计算 Cr(VI) 和 Cr(III) 的含量及回收率,结果见表 1。

表 1 样品分析结果

Table 1 The analysis results of the samples $n = 3$

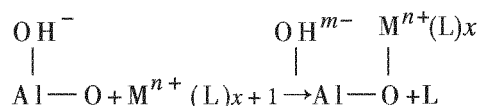
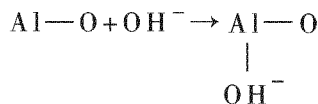
样品	回收率/%		RSD/%	
Cr(VI)/Cr(III)	Cr(VI)/Cr(III)	Cr(VI)/Cr(III)	Cr(VI)/Cr(III)	Cr(VI)/Cr(III)
5.0 μg/5.0 μg	97	94	1.7	1.8
2.0 μg/8.0 μg	94	93	2.2	2.1
8.0 μg/2.0 μg	95	94	2.0	2.5

从表 1 可知:纳米 Al₂O₃ 可定量分离富集痕量 Cr(VI) 和 Cr(III),对于 Cr(VI) 和 Cr(III) 的形态分析,结果达到笔者研究要求。

2.8 吸附机理初探

因为纳米 Al₂O₃ 是一种两性氧化物,当 pH 大于其等电点时才能对金属阳离子发生吸附作用,当 pH 小于其等电点时才能对金属酸根离子发生吸附作用,文献曾报道氧化铝的等电点(IEP)为 8.5^[7]。

一般认为,离子在氧化物表面的吸附过程都有表面 OH⁻ 或 H⁺ 的参与,当溶液 pH 值高于纳米 Al₂O₃ 的等电点时,纳米 Al₂O₃ 表面被 OH⁻ 所覆盖而带有负电荷,因而可以吸附金属阳离子^[8],下图简要说明了金属阳离子在纳米 Al₂O₃ 表面的吸附过程:



其中 L 为络合剂, Mⁿ⁺ 为金属阳离子。

而当溶液的 pH 值低于纳米 Al₂O₃ 的等电点(IEP)时,纳米 Al₂O₃ 表面因吸附 H⁺ 离子而带正电荷,因而可以吸附在低 pH 值条件下以阴离子形式存在的金属酸根离子。

3 结 语

纳米 Al₂O₃ 在 pH = 3.0 ~ 4.0 范围内对 Cr(VI) 的吸附率达到 95% 左右,以 2 mol/L 的 NaOH 为洗脱剂,可定量洗脱纳米 Al₂O₃ 所吸附的 Cr(VI); Al₂O₃ 在 pH = 8.0 ~ 9.0 范围内对 Cr(III) 的吸附率达到 95% 左右,以 2 mol/L 的 HAc 为洗脱剂,可定量洗脱纳米 Al₂O₃ 所吸附的 Cr(III)。吸附容量分别为 1.4 mg/g Cr(III) 和 1.8 mg/g Cr(VI),富集倍数均为 100 倍。在实验最佳条件

下,应用于样品的分析,结果达到笔者要求. 此研究对于含铬废水的处理、痕量铬的分离富集以及铬的形态分析,均有较高的应用价值.

参考文献:

- [1] 王夔. 生命科学中的微量元素[M]. 2版. 北京: 中国计量出版社, 1996: 172 - 197.
- [2] 张志焜, 崔作林. 纳米技术与纳米材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [3] Vassileva E, Proinova I, Hadjiivanov K. Solid-phase extraction of heavy metal ions on a high surface area titanium dioxide (anatase) [J]. *Analyst*, 1996, 121 (5): 607 - 612.
- [4] Liang P, Shi T Q, Lu H B, et al. Speciation of Cr (III) and Cr (VI) by nanometer titanium dioxide micro - column and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Spectrochim Acta B*, 2003, 58 (9): 1709 - 1714.
- [5] 喻德忠, 蔡汝秀, 潘祖亭. 纳米级二氧化锆的合成及其在六价铬污染处理中的应用[J]. *分析科学学报*, 2002, 18(5): 418 - 420.
- [6] Ragai J, Selim S I. Ion - exchange and Surface Properties of Titania Gels from Ti (III) solutions [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1986, 115(1): 139 - 146.
- [7] 常刚, 江祖成, 彭天右, 等. 溶胶-凝胶法制备高比面积的纳米氧化铝及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. 超细粉末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.

Preparation of nanometer-sized aluminum oxide and its speciation analysis of chromium

YU De-zhong, WANG Guo-qing, AI Jun

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract: Nanometer-sized aluminum oxide was prepared by Sol-Gel process and investigated the adsorption characteristics of Cr (III) and Cr (VI). Parameters affecting adsorption including, pH, adsorption time, adsorption volume and the quantity of nano-alumina particles, were evaluated in details. Meanwhile, the elution conditions had also been investigated. Results of experiments indicated that the adsorption rate of Cr (VI) and Cr (III) on ultrafine alumina particles was up to 95 % when the adsorption pH was 9.1 and 3.6 respectively. By employing 2 mol/L NaOH and 2 mol/L HAc as the eluant in boiling water bath, the Cr (VI) and Cr (III) ions adsorbed on ultrafine alumina particles could be washed up completely. The study has high value for chemical separation and recoveries of chromium.

Key words: nanometer-sized alumina ; Cr; separation and preconcentration; adsorption

本文编辑: 张 瑞