

火焰原子光谱法分析有机功能试剂改性纳米 SiO₂ 对水中 Cr₂O₇²⁻ 的吸附行为

张祖磊, 李 蕾*

嘉兴学院生物与化学工程学院, 浙江 嘉兴 314001

摘 要 以纳米二氧化硅(Nano-SiO₂)为原料, 硅烷偶联剂(KH-550)作为交联剂首先合成了氨丙基纳米二氧化硅(Nano-APSG), 然后加入有机功能试剂季磷盐(COOH-Ph-CH₂-P(C₆H₅)₃Br)通过有机合成反应合成有机功能试剂改性纳米二氧化硅材料(Si|(CH₂)₃-NH-CO-Ph-CH₂-P(C₆H₅)₃Br), 利用红外、粒径、热重分析等对结构进行了表征。通过火焰原子吸收光谱法研究此有机功能试剂改性纳米二氧化硅材料对水中 Cr₂O₇²⁻ 离子的吸附行为, 考察了吸附的最佳 pH、震荡时间、吸附剂用量等因素的影响, 实验结果表明, 在 pH 1, 吸附剂用量为 0.1 g, 震荡时间为 30 min 时吸附剂对 Cr₂O₇²⁻ 离子的吸附效率可达 95% 以上, 实验结果表明这种新型的功能材料可实现对废水中 Cr₂O₇²⁻ 离子的分离与处理。

关键词 纳米二氧化硅; 有机功能试剂改性; 吸附; 重铬酸根离子

中图分类号: O637.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)02-0555-05

引 言

近年来, 应用铬化合物的行业如电镀、化工、皮革业等, 经济效益显著, 从而大大促进了铬盐厂的规模生产。铬盐生产过程中产生的含铬废渣和废水中的高浓度六价铬离子, 对人体、农作物、牲畜均有毒害作用, 六价的铬进入人体血液后形成氧化铬, 致使血红蛋白变成高铁血红蛋白, 红细胞携带氧的功能发生障碍, 导致细胞窒息, 从而危害人体健康^[1-3]。而自然界中六价铬主要以酸根形式存在, 因而探索和合成一种新型的带正电荷的功能吸附剂具有很大的研究意义^[4]。

目前对痕量或超痕量金属元素的测定方法主要有质谱分析法, 火焰原子吸收光谱法, 元素分析法, 荧光光谱法等。基于火焰原子吸收光谱法的操作简便、低检出限等优点因而在这些方法中被认为是测定痕量、超痕量元素比较有效的方法。本文利用合成的有机功能试剂改性的纳米二氧化硅吸附剂, 重点考察了它对废水溶液中 Cr₂O₇²⁻ 的吸附性能, 实验表明火焰原子吸收光谱法可实现废水中痕量金属的分离与处理。

1 实 验

1.1 实验仪器、试剂

TAS-986 型原子吸收分光光度计(北京普析通仪器有限公司); DELTA320PH 型酸度计(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司); 800 型离心沉淀器(上海手术器械厂); THZ-82 型恒温振荡器(江苏太仓医疗器械厂); 86-1B 磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司); JJ300 型精密电子天平(美国双杰兄弟有限公司常熟双杰测试仪器厂); DZF-6050 型真空干燥箱(上海精密实验设备有限公司); 470FT-IR 傅里叶红外光谱仪(Thermo Electron Corporation); STA 409 PC 同步热分析仪(NETZSCH); MicroNano ZL3000 型扫描探针仪(上海卓伦微纳米设备有限公司); 氨丙基三乙氧基硅烷 KH-550(武大有机硅新材料股份有限公司); 对溴甲基苯甲酸(上海达瑞精化学品有限公司); 三苯基磷(国药集团化学试剂有限公司); 甲苯(杭州化学试剂有限公司); 纳米二氧化硅(浙江舟山明日纳米材料有限公司); 所用的水均为二次蒸馏水。

1.2 纳米二氧化硅与偶联剂的预处理

纳米 SiO₂ 粉末是一种新型轻质纳米多孔材料, 它具有密度低, 比表面积大, 孔洞率高^[5]等特点。本文中纳米二氧化

收稿日期: 2010-05-02, 修订日期: 2010-08-06

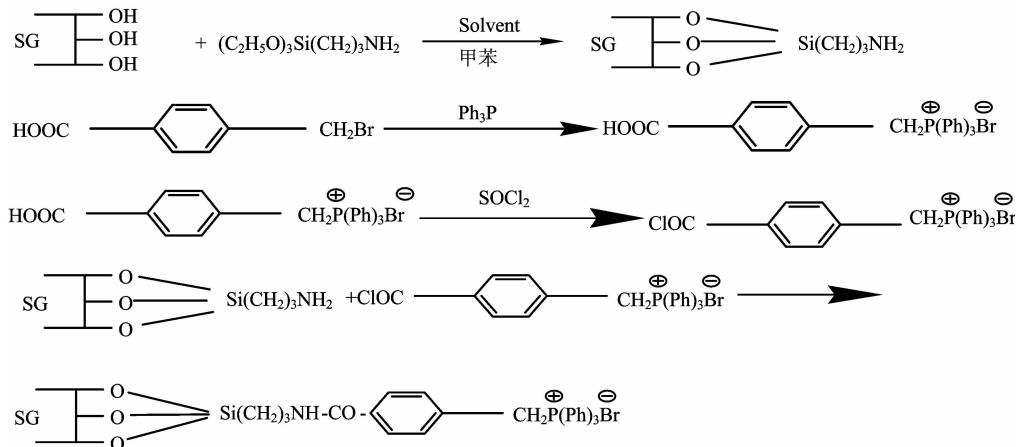
基金项目: 浙江省科技计划重点项目(2007C23071)和浙江省自然科学基金项目(Y4080252)资助

作者简介: 张祖磊, 1984 年生, 嘉兴学院生物与化学工程学院助理实验师 e-mail: jerry3641172@126.com

* 通讯联系人 e-mail: lileichem@yahoo.com.cn

硅用作合成有机功能吸附剂的基质,将纳米二氧化硅(Nano-SiO₂)置于烧杯中,盖上滤纸(双层),在 110 °C 下干燥 4 h。干燥后,将其置于聚乙烯瓶中保存备用,纳米二氧化硅(Nano-SiO₂)为白色粉末。

量取一定量的硅烷偶联剂氨丙基三乙氧基硅烷(KH-



具体合成过程分为三步:首先称取 1.00 g(0.017 mol)已预处理的纳米二氧化硅(Nano-SiO₂)于 150 mL 三颈烧瓶中,加入 50 mL 甲苯,超声脱气 30 min,加入 10 mL 氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550),超声脱气 10 min。在通 N₂ 条件下,反应温度控制在 75~80 °C,搅拌反应 9 h。其次,对溴甲基苯甲酸(1.70 g, 7.9 mmol),三苯基磷(2.10 g, 8.0 mmol)和四氢呋喃(30 mL)于 80 °C 反应 8 h,冷却至室温,加入乙醚 10 mL,析出沉淀后过滤,加热,当温度升至 80 °C 时开始滴加亚硫酸氯(7 mL),20 min 后滴完,继续保温 3 h,直至不再有气体逸出为止,蒸馏,干燥后得到红棕色固体 ClOC-C₆H₅-CH₂P(Ph)₃Br。最后,在 150 mL 三口烧瓶中加入第一步的产物 2.00 g(0.0103 mol)和 1,2-二氯乙烷(10 mL),加入几滴无水吡啶和 ClOC-C₆H₅-CH₂P(Ph)₃Br(4.50 g, 9.7 mmol)控制温度 80 °C,反应 8 h,反应物用蒸馏水进行溶解,抽滤,干燥。

1.4 新型吸附剂的吸附性能研究

于 50 mL 的比色管中,加入适量的浓度为 50 μg · mL⁻¹

550)在 162~164 °C、0.077~0.079 MPa 下进行减压蒸馏,得到较纯的硅烷偶联剂,残留液呈黄色。把得到的硅烷偶联剂置于平底烧瓶中,用橡皮塞塞紧,置于冰箱中。

1.3 有机功能试剂改性纳米 SiO₂ 吸附剂的合成方案^[6-8]

合成反应的主要方程式如下:

Cr₂O₇²⁻ 标准工作溶液,调节好 pH,再用二次蒸馏水定容至刻度,加入一定量已制备好的新型吸附剂材料后,震荡 30 min,静置 1 h,然后移取上层清液离心 10 min,用火焰原子吸收光谱法检测残留在水溶液中的 Cr₂O₇²⁻ 离子残余量,计算其吸附率 A%,探讨其吸附性能。A%可以由式(1)计算

$$A\% = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \quad (1)$$

c₀ 和 c_e 分别为 Cr₂O₇²⁻ 的初始浓度和吸附平衡时的浓度。

2 结果和讨论

2.1 红外图谱

图 1 为纳米二氧化硅合成的新型吸附剂的傅里叶红外光谱图。图 1(a)中可见,纯 Nano-SiO₂ 表面有大量的羟基,所以在 3 435.68 cm⁻¹附近有较大的吸收峰。1 625.95 cm⁻¹ 处的吸收峰则来自吸附水,1 107.03 cm⁻¹ 处的强吸收来自于 Si—O—Si 键的非对称伸缩振动,789.19 和 464.86 cm⁻¹ 处

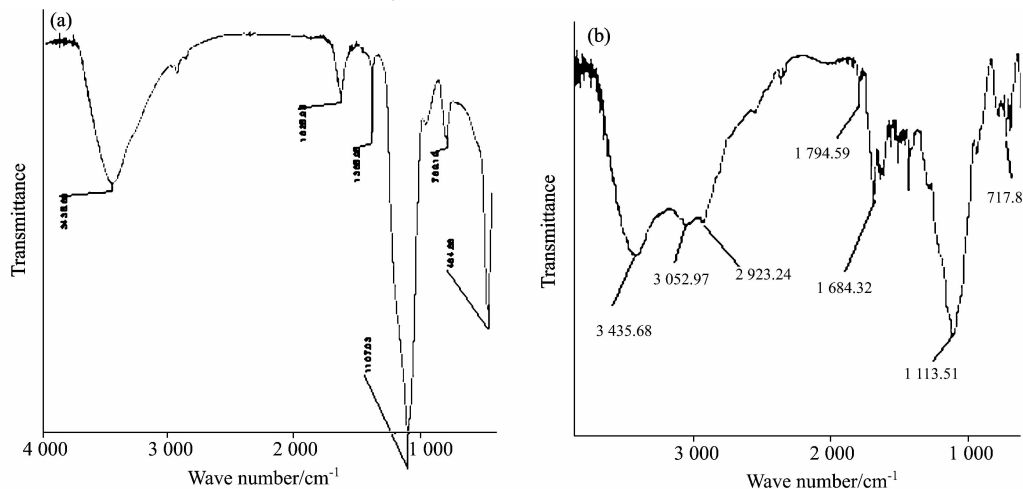


Fig. 1 FTIR spectrograms of Nano-SiO₂ (a) and prepared sorbent (b)

吸收峰来自 Si—O—Si 键的弯曲振动。图 1(b) 中 $1\ 684.32\ \text{cm}^{-1}$ 处的一个强烈的吸收峰来自羰基的伸缩振动, $3\ 435.68\ \text{cm}^{-1}$ 处的一个强烈的吸收峰来自缩合氨基的伸缩振动, $3\ 052.97\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰则来自苯环中 C—H 的伸缩振动, $1\ 113.51\ \text{cm}^{-1}$ 处的强吸收来自于 Si—O—Si 键的非对称伸缩振动, 776.22 和 $471.35\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰来自 Si—O—Si 键的弯曲振动, $1\ 638.92\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰则来自于苯环中 C=C 的伸缩振动, $1\ 515.68\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰则来自于氨基的变形振动。

比较两张图, 在图 1(b) 中有缩合氨基的伸缩振动和振动, 也有羰基的伸缩振动, 又有 Si—O—Si 键的弯曲振动和 Si—O—Si 键的非对称伸缩振动, 这都说明合成的物质具有目标分子的各种官能团。

2.2 pH 对吸附效率的影响

在 5 个 100 mL 磨口锥形瓶中装入 0.1 g $\text{Si}[(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-Ph-CH}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-Br}]$, 加入 2.00 mL 浓度为 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 溶液, 调节 pH, 震荡 30 min, 静置 1 h, 移取上层清液离心 10 min, 浓度稀释至最佳线性范围, 用火焰原子吸收光谱法检测残留的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子残余量, 计算其吸附率 A%, 为比较其吸附效果, 用等量的纳米二氧化硅进行对比实验。实验结果如图 2 所示。

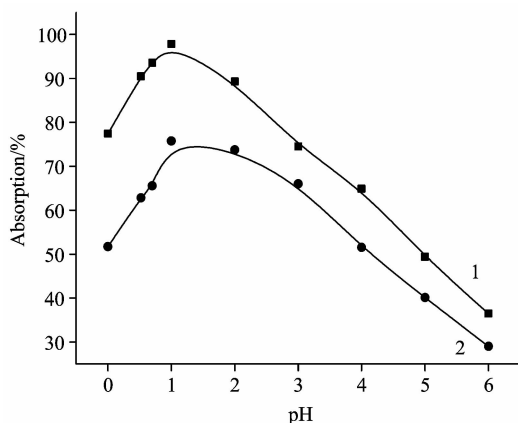


Fig. 2 Effect of pH on the adsorption of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

1: $\text{Si}[(\text{CH}_2)_3\text{-NH-Ph-CH}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}]$; 2: Nano-SiO₂

从图中可以看到合成的吸附剂在 pH 1 时吸附效率也达到最大为 97.79%。随着 pH 的增大, 吸附效率不断减小。而纳米二氧化硅在 pH 1 时对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子吸附效率达最大值为 75.75%, 随着 pH 的增大, 吸附效率也明显减小。比较两条曲线可以看到, 合成的吸附剂对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子的吸附效率要明显高于 Nano-SiO₂ 对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子的吸附效率。

2.3 用量和震荡时间对它的影响

调节 pH 1, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 初始离子浓度为 $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 25°C 条件下分别加入 0.02g, 0.05 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g $\text{Si}[(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-Ph-CH}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}]$, 震荡 30 min, 静置 1 h, 浓度稀释至最佳线性范围, 用火焰原子吸收光谱法测 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子的平衡浓度, 考察吸附剂用量对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 吸附率的影响。结果表明: $\text{Si}[(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-Ph-CH}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}]$ 对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的吸附率随着吸附剂加入量的增加而

提高, 当吸附剂用量达到 0.1 g 时, 吸附率可达到 95% 以上, 综合考虑本实验选择 $\text{Si}[(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-Ph-CH}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}]$ 的吸附用量为 0.1 g。同时固定新型吸附剂的用量为 0.1 g, pH 1 时考察了震荡时间分别为 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 min 的影响, 结果如图 3 所示。从图中曲线可以发现, 震荡时间为 30 min 时吸附效果最好。

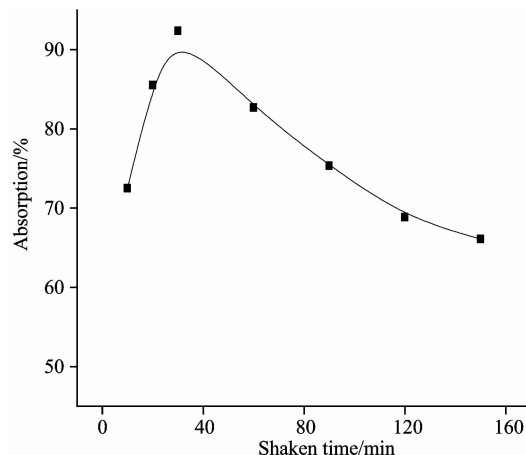


Fig. 3 Effect of shaking time on the adsorption of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

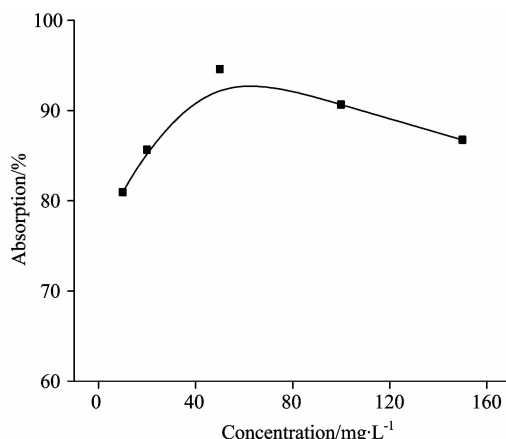


Fig. 4 Effect of the concentration of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

2.4 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 浓度对吸附效率的影响

调节 pH 1, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 初始离子浓度分别为 10, 20, 50, 100, $150\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 25°C 条件下分别加入 0.1 g 新型吸附剂, 震荡 30 min, 静置 1 h, 离心, 浓度稀释至最佳线性范围, 用火焰原子吸收光谱法测 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子的平衡浓度, 考察 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 初始离子浓度对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 吸附率的影响。从图 4 中可以看出, 初始浓度为 $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时吸附效果最好。

2.5 检出限和相对标准偏差

配制了一系列不同浓度的 Cr^{6+} 的标准溶液 ($c=0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 测其吸光度, 测定结果表明: Cr^{6+} 浓度在 $0.5\sim 4.0\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 之间呈较好的线性关系, 且线性方程为: $A=0.003\ 175c+0.010\ 819$, 相关线性系数达到 0.999 5, 根据 IUPAC 定义该方法的检出限为 $0.084\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 测定 $2.0\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 10 次, RSD 为 1.09%。

3 分析应用

为验证该分析方法的准确性,分别对生活污水、池塘水

和工业废水三种水样中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的含量进行测定。用加标法对三种水样中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的含量及回收率进行测定,结果列于表 1。

Table 1 Determination and recoveries of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in environment water samples($n=5$)

实测水样	加标量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	实际测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	相对标准偏差($n=5$)/%	回收率/%
生活污水	0	0.309 ± 0.02	2.21	—
	5.000	5.321 ± 0.03	1.60	100.2
	10.000	10.318 ± 0.03	1.78	99.8
池塘水	0	0.198 ± 0.01	1.45	—
	5.000	5.205 ± 0.04	2.11	98.6
	0.000	10.190 ± 0.02	0.98	101.2
工业废水	0	0.299 ± 0.02	1.38	—
	5.000	5.293 ± 0.03	2.10	100.3
	0.000	10.301 ± 0.01	1.34	99.9

“±”是相对标准偏差

4 结 论

环境水样中痕量有毒元素的分离和处理越来越受到多方面的关注,本文运用原子吸收光谱法结合二氧化硅表面有机功能试剂键合的新型吸附剂用于吸附水样中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 以达到分离六价铬的目的。利用红外光谱图对合成的新型吸附剂

结构进行了表征,同时通过一系列分离/富集实验得出在溶液 pH 等于 1,新型吸附剂用量为 0.1 g 时吸附效率可达到 95% 以上。这说明了应用光谱法结合新型吸附剂测定痕量元素的合理性。最后考察此新型吸附剂对环境实际水样的处理情况,实验结果表明光谱法结合有机功能吸附剂可实现水样中痕量 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的分离与富集。

References

- [1] LIU Yan-hui, XUE Xiang-xin, SONG Hai(刘艳辉,薛向欣,宋海). Chinese Journal of Process Engineering(过程工程学报), 2008, 8(6): 1108.
- [2] YIN Hua, LU Xian-yan, PENG Hui, et al(尹华,卢显妍,彭辉,等). Environmental Science(环境科学), 2005, 26(4): 147.
- [3] LIU Xiu-qi, ZHANG Guo, XING He-qin(刘秀奇,张国,邢贺钦). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2008, 29(11): 2303.
- [4] LI Lei, LIU Feng, LI Ke-an, et al(李蕾,刘锋,李克安,等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1997, 25(10): 1157.
- [5] ZHANG Zhi-qiang, QU Yi-xin, REN Hui(张志强,屈一新,任慧). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)2006, 22(7): 820.
- [6] Takemoto T, Yasuda K, Ley S V. Synlett, 2001, 10: 1555.
- [7] Yadav J S, Reddy B V Subba, Srinivas R, et al. Synlett, 2000, 5: 701.
- [8] Dutra R L, Maltez H F, Carasek E. Talanta, 2006, 69(2): 488.

Analysis the Properties of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Adsorption onto Functional Organic Reagent Modified Nano- SiO_2 by Flame Atomic Absorption Spectroscopy

ZHANG Zu-lei, LI Lei*

School of Biology and Chemical Engineering, Jiaying University, Jiaying 314001, China

Abstract A new type of functional organic reagent modified nano- SiO_2 sorbent ($\text{Si}[(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-Ph-CH}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}]$) was synthesized by several reasonable organic combination reactions using nano- SiO_2 , γ -Aminopropyl triethoxysilane (KH-550) and functional organic reagent ($\text{COOH-Ph-CH}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$) as raw materials. The prepared new sorbent was characterized by using FTIR, particle diameter and TG. A batch of adsorption experiments was performed to evaluate its adsorption behavior of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ by flame atomic absorption spectroscopy (FAAS). The effects of solution pH, shaken time and sorbent amount on the extraction of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ from aqueous solutions were studied. Results showed that when under the optimum conditions the solution pH 1, sorbent amount=0.1 g, and shaken time=30 min, the adsorption efficiency can be more than 95%. It indicated that this novel sorbent ($\text{Si}[(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-Ph-CH}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}]$) was a solid sorbent being efficient and low-cost, with convenient separation, and can remove trace $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in environmental waste water.

Keywords Nano- SiO_2 ; Functional organic reagent modifying; Adsorption; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

(Received May 2, 2010; accepted Aug. 6, 2010)

* Corresponding author