

文章编号: 1006-6144(2008)02-0158-05

纳米二氧化钛对水中 Sn(II)、Sn(IV)和二丁基锡吸附性能的研究

黄 决^{1,2}, 郑凤英², 李顺兴^{*1,2}, 黄邦钦¹

(1. 厦门大学环境科学研究中心, 福建厦门 361005;
2. 漳州师范学院化学与环境科学系, 福建漳州 363000)

摘 要:采用流动注射-氢化物发生-原子吸收光谱法研究纳米 TiO₂ 对 Sn(II)、Sn(IV)和二丁基锡(DBT)的吸附作用,探讨在不同 pH 值、吸附时间、试样浓度和试样体积下,不同用量的纳米 TiO₂ 的吸附效果以及试样的洗脱条件和效率。结果表明,Sn(II)和 Sn(IV)的浓度 6.0 μg/mL、体积 500 mL、pH = 3.0;DBT 的浓度 0.2 μg/mL、体积 50 mL、pH = 4.0,30 mg 纳米 TiO₂ 对 Sn(II)、Sn(IV)和 DBT 的吸附率 90.0%。在 25 °C 条件下,纳米 TiO₂ 对 Sn(II)、Sn(IV)和 DBT 的饱和吸附容量分别为 23.6 μg/mg、13.7 μg/mg 和 0.628 μg/mg,适用于无机锡和二丁基锡污染的吸附去除及对水中无机及丁基锡的定量富集。用 4 mol/L HCl 对吸附的 Sn(II)、Sn(IV)和 DBT 进行洗脱,洗脱率达到 98% 以上,可作为样品分析的前处理方法。

关键词: Sn(II); Sn(IV); DBT; 纳米 TiO₂; 吸附行为

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A

锡在环境中的稳定性、生物毒性效应与其氧化态密切相关,Sn(IV)比 Sn(II)更稳定,Sn(II)毒性大于 Sn(IV)^[1]。无机锡进入环境中可通过烷基化作用转化为有机锡,有机锡是用途最广、用量最大的有机金属化合物^[2],属环境内分泌干扰物,被许多国家列为优先控制污染物。

纳米材料可选择性吸附金属离子并具有很高的吸附容量,适用于痕量元素的分离富集^[3]。纳米 TiO₂ 已成功用于 Se(II)、Se(IV)^[4],W(V)^[5],Sb(III)、Sb(V)^[6],Ga(III)、In(III)、Tl(I)^[7],Cd(II)、Cr(III)、Cu(II)、Mn(II)^[8],As(III)和 As(V)^[9]的吸附行为研究。纳米 TiO₂ 对有机金属的吸附行为研究未见报道。纳米 TiO₂ 对 Sn(II)、Sn(IV)、二丁基锡(DBT)的吸附行为研究可为锡的形态分析和水体中锡污染的治理提供前期基础,为有机金属的吸附行为研究提供借鉴。近几年来,流动注射-氢化物发生-原子吸收光谱法(FHGAAS)已广泛用于无机锡和有机锡分析^[10]。本实验采用 FHGAAS 对纳米 TiO₂ 与不同形态的锡化合物的吸附行为进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

932AA 型原子吸收分光光度计(Australia, GBC Co.); WHG-102A2 型流动注射氢化物发生器(北京瀚时制作所);锡空心阴极灯(上海电光器件厂);320-S 型 pH 计(Mettler Toledo Co., Shanghai, China); HJ-3 型磁力搅拌器(上海和欣科教设备有限公司);Milli-Q 净水器(Millipore Co., Bedford, MA); BS110S 电子分析天平(北京赛多利斯天平有限公司)。微孔滤膜(0.22 μm, 上海半岛实业有限公司)。

纳米 TiO₂ (金红石型:25%, 锐态型:75%, 粒径约 20~40 nm)由武汉大学化学与分子科学学院提供,

收稿日期: 2007-04-23 修回日期: 2007-06-19

* 通讯联系人: 李顺兴,男,博士,教授,研究方向:微量元素形态与生物可给性、环境光化学。

于超纯水中搅拌 30 min,用 0.22 μm 滤膜抽滤,粉末于 105 °C 烘干;KBH₄ (1.5 % ,m/V) 溶液:于 400 mL 水中溶解 1.2 g NaOH(分析纯)和 6.0 g KBH₄ (分析纯)。锡(Ⅱ)标准储备液(1.0 mg/mL):准确称取氯化亚锡 0.1901 g,加 0.5 % 盐酸溶解,定容至 100 mL,操作液以 0.5 % 盐酸稀释配制。锡(Ⅳ)标准储备液(1.0 mg/mL):准确称取四氯化锡 0.2953 g,加 0.5 % 盐酸溶解,定容至 100 mL,操作液以 0.5 % 盐酸稀释配制。二丁基锡标准储备液(1.0 mg/mL):准确称取二丁基锡 0.06399 g,加甲醇溶解,定容至 25 mL,操作液以 0.5 % 盐酸稀释配制。盐酸(优级纯);硫酸(分析纯);甲醇(分析纯);NaOH(分析纯);超纯水。

1.2 实验方法

分别移取一定浓度 Sn(Ⅱ)、Sn(Ⅳ)和 DBT 标准溶液,调节 pH 值,加入一定量的纳米 TiO₂,搅拌一定时间,用 0.22 μm 滤膜抽滤,通过 FFHG AAS 法直接测定滤液中 Sn(Ⅱ)、Sn(Ⅳ)和 DBT 的浓度,计算吸附率。FFHG AAS 测定条件见表 1。

表 1 流动注射-氢化物发生-原子吸收光谱测定锡的最佳条件
Table 1 Operating conditions of the determination of tin by FFHG AAS

Lamp current (mA)	13.0	Nitrogen flow rate (mL/min)	300
Wavelength (nm)	286.3	Carrier Solution	1 % HCl (V/V)
Read time (s)	25	Acid of standard & sample solution	0.5 % HCl (V/V)
Slit width (nm)	0.5	Determination mode	Peak high

2 结果与讨论

2.1 pH 值对 Sn(Ⅱ)、Sn(Ⅳ)和 DBT 吸附率的影响

依据吸附规律,两性金属氧化物纳米 TiO₂ 在 pH 值低于等电点(Isoelectric Point, IEP)的酸性条件下可吸附阴离子,在 pH 值高于等电点时吸附阳离子,因此 pH 值是固相吸附剂吸附无机和有机金属的重要参数。分别配制不同 pH 值的 50 mL Sn(Ⅱ) (1 000 ng/mL)、Sn(Ⅳ) (1 000 ng/mL) 和 DBT (100 ng/mL) 系列溶液,加入 20 mg 纳米 TiO₂,搅拌 10 min,抽滤,测定滤液中 Sn(Ⅱ)、Sn(Ⅳ)和 DBT 的浓度,得到不同 pH 值条件下纳米 TiO₂ 对 Sn(Ⅱ)、Sn(Ⅳ)和 DBT 的吸附率,结果见图 1。结果表明:pH 值对纳米 TiO₂ 对 Sn(Ⅱ) 的吸附性能影响不大,在研究的 pH 值(pH = 1 ~ 7) 范围内,吸附率均在 96.9 % 以上;较强的酸性条件对纳米 TiO₂ 吸附 Sn(Ⅳ)和二丁基锡不利;在 pH = 3 ~ 7 时对 Sn(Ⅳ)的吸附率影响较小,吸附率 97.3 %;在 pH = 3 时最佳,吸附率达 97.9 %;在 pH = 4 ~ 7 时,对二丁基锡的吸附率 83.5 %,而在 pH = 4.0 时最佳,吸附率达 93.3 %。因此后续实验选择在 pH = 3.0 条件下富集无机锡 Sn(Ⅱ)和 Sn(Ⅳ),在 pH = 4.0 时吸附有机锡二丁基锡。

2.2 纳米 TiO₂ 用量对 Sn(Ⅱ)、Sn(Ⅳ)和 DBT 的吸附率的影响

往(a) pH = 3.0、50 mL 1 000 ng/mL Sn(Ⅱ)和 Sn(Ⅳ)系列标准溶液,或(b) pH = 4.0、50 mL 100 ng/mL DBT 系列标准溶液中加入不同量(10、20、30、40、50、70、90 mg)的纳米 TiO₂,分别搅拌 10 min (a)、15 min (b),抽滤,测定滤液中 Sn(Ⅱ)、Sn(Ⅳ)和 DBT 的浓度,计算其吸附率,测定结果见图 2。可

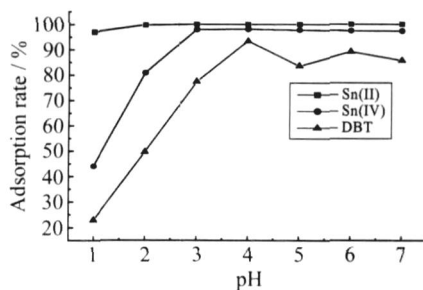


图 1 pH 对 Sn(Ⅱ)、Sn(Ⅳ)和 DBT 吸附率的影响
Fig. 1 Effect of pH value on the absorption rate of Sn(Ⅱ), Sn(Ⅳ) and DBT

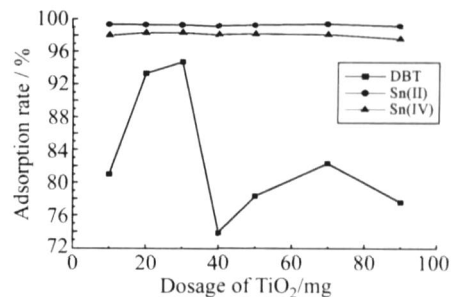


图 2 纳米 TiO₂ 用量对 Sn(Ⅱ)、Sn(Ⅳ)和 DBT 吸附率的影响
Fig. 2 Effect of the dosage of TiO₂ on the absorption ratio of Sn(Ⅱ), Sn(Ⅳ) and DBT

见,纳米 TiO₂ 用量对 Sn()和 Sn()的吸附率影响不大,在研究的用量(10~90 mg)范围内均可获得理想的吸附效果,Sn()和 Sn()的吸附率分别在 99.1%、97.5%以上,当 TiO₂ 的用量在 20 mg 时对 Sn()和 Sn()的吸附效果很好。吸附剂用量对二丁基锡的吸附率影响明显,当用量 30 mg 时,吸附率随用量增大而增加,当 TiO₂ 投加量为 30 mg 时,吸附效果最佳,吸附率达 94.7%;当用量增至 40 mg 时,吸附率最低,仅 73.8%,随用量继续增大,吸附率稍有增加,当用量增至 90 mg 时,吸附率又有所下降。因此后续实验纳米 TiO₂ 用量选择在 20 mg 条件下富集无机锡 Sn()和 Sn(),在 30 mg 条件下吸附有机锡二丁基锡。

吸附剂用量对纳米 TiO₂ 对无机锡和二丁基锡吸附率的影响差异,原因在于:(1)对无机锡的吸附容量较大,纳米 TiO₂ 用量较小就可满足对水样中无机锡的吸附,而对有机锡二丁基锡的吸附容量较小(因为二丁基在 TiO₂ 表层的分布造成一定的空间位阻,妨碍周边的吸附活性点位与二丁基锡的结合),有效吸附点位的总量对丁基锡的吸附效果至关重要;(2)当 TiO₂ 投加量为 10~30 mg 时,吸附剂量增大,一者 TiO₂ 表面的吸附活性点位总量增加,二者当二丁基锡被吸附到纳米 TiO₂ 表层时,疏水基团的引入,引起纳米 TiO₂ 表面极性的变化,TiO₂ 分散性提高,有助于吸附效果的改善,均有助于吸附率的提高;(3)二丁基在纳米 TiO₂ 表层的分布,当二丁基的表层浓度较高时,二丁基又可起到架桥作用即疏水基间的亲合力,纳米 TiO₂ 浓度超过临界胶束浓度时可形成胶束,从而影响其分散性,两者均对纳米 TiO₂ 的团聚起促进作用,降低 TiO₂ 的吸附活性点位总量,因此当 TiO₂ 投加量为 40 mg 时对二丁基锡的吸附效果在研究的用量范围内最差;当用量继续增加,可提高吸附活性点位总量,但也可促进胶束的形成及其形态的变化,引起 TiO₂ 分散性和“有效”吸附活性点位数的波动,从而影响对二丁基锡的吸附率。

2.3 纳米 TiO₂ 对 Sn()、Sn()和 DBT 的吸附量

分别配制 (a) pH = 3.0、50 mL 不同浓度的 Sn() (1 000~12 000 ng/mL) 和 Sn() (1 000~8 000 ng/mL) 系列标准溶液,并加入 20 mg 纳米 TiO₂; (b) pH = 4.0、50 mL 不同浓度 (100~900 ng/mL) 的 DBT 系列标准溶液,分别搅拌 10 min (a)、15 min (b),抽滤,分别测定滤液中 Sn()、Sn()、DBT 的浓度,计算其吸附率,测定结果见图 3。

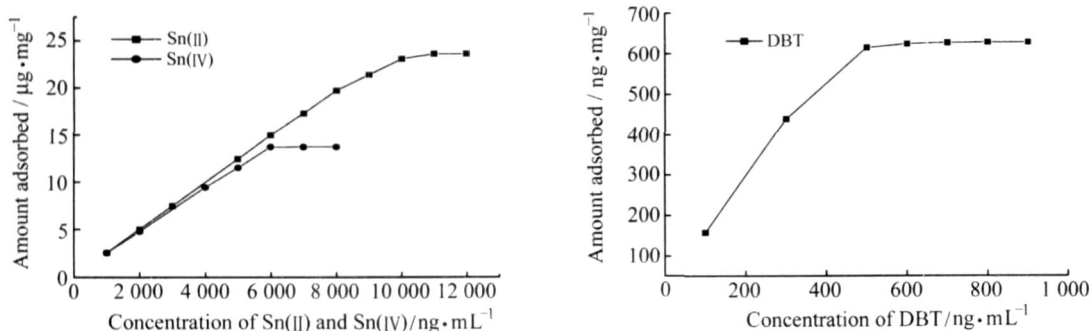


图 3 纳米 TiO₂ 对 Sn()、Sn()和 DBT 的吸附等温曲线(25)
 Fig. 3 Adsorption isotherms of Sn(), Sn() and DBT on TiO₂(Temperature 25)

纳米 TiO₂ 对 Sn()、Sn()、DBT 的吸附基本遵从 Langmuir 吸附等温线,对无机锡的吸附容量很高,在 25 条件下对 Sn()和 Sn()的饱和吸附容量分别为 23.6 μg/mg、13.7 μg/mg,对二丁基锡的饱和吸附量仅 628.3 ng/mg,远远高于目前已有固相吸附剂,如螯合树脂^[11]、巯基棉^[12]、聚合物^[13]对有机锡的吸附容量,可见固相吸附剂纳米 TiO₂ 非常适合于吸附去除水中无机锡及二丁基锡的污染。

2.4 Sn()、Sn()和 DBT 对吸附率的影响

探讨在固定吸附剂用量、pH、吸附时间条件下 Sn()、Sn()、DBT 溶液浓度及其体积变化对吸附率的影响,(a)在溶液 pH = 3.0 条件下,将 20 mg 纳米 TiO₂ 分别加到 50 mL 浓度为 1.0、2.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 μg/mL 的 Sn()和 Sn()标准溶液中;(b)在溶液 pH = 4.0 的条件下,将 30 mg 纳米 TiO₂ 分别加到 50 mL 浓度为 0.1、0.2、0.3、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 μg/mL 的 DBT 标准溶液中;(c)固定 Sn()、Sn()和 DBT 浓度分别为 1.0、1.0、0.1 μg/mL,体积分别为 25、50、100、200、300、400、500 mL,搅拌后抽滤,测定滤液中 Sn()、Sn()和 DBT 的浓度,计算纳米 TiO₂ 对 Sn()、Sn()和

DBT 的吸附率,结果见表 2 和表 3。

表 2 Sn()、Sn()和 DBT 浓度对吸附率的影响(试样体积 :50 毫升)

Table 2 Dependence of adsorption rate of Sn()/Sn()/DBT on sample concentration (Volume : 50 mL)

Concentration of Sn() and Sn() (μg/mL)	1.0	2.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.
Sn() adsorption rate (%)	99.7	99.6	99.5	99.4	99.0	98.7	98.5	95.0	92.2
Sn() adsorption rate (%)	99.2	97.7	94.2	92.0	91.4	78.4	68.6	61.0	54.9
Concentration of DBT (μg/mL)	0.1	0.2	0.3	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	-
DBT adsorption rate (%)	94.7	92.9	87.7	73.8	62.4	53.8	47.2	41.2	-

表 3 试样体积对吸附率的影响(Sn()、Sn()和 DBT 浓度分别为 10、1.0、0.1 μg/mL)

Table 3 Dependence of adsorption rate of Sn()/Sn()/DBT on sample volumes

(Concentration 1.0 μg/mL for Sn() and Sn(), 0.1 μg/mL for DBT)

Sample volume (mL)	25	50	100	200	300	400	500
Sn() adsorption rate (%)	99.4	99.3	98.3	97.5	96.6	96.4	96.2
Sn() adsorption rate (%)	99.1	99.3	99.2	99.2	98.9	98.6	98.5
DBT adsorption rate (%)	90.8	94.7	78.5	75.8	75.7	62.8	62.7

纳米 TiO₂ 对 Sn()、Sn()和 DBT 的富集率与纳米 TiO₂ 的用量、溶液 pH 值、吸附时间、Sn()、Sn()、DBT 溶液的浓度及体积有关;在溶液 pH = 3.0 条件下,当 Sn()和 Sn()的浓度 6.0 μg/mL、体积 500 mL 时,20 mg 纳米 TiO₂ 对 Sn()和 Sn()的吸附率 92.0%;在溶液 pH = 4.0 的条件下,当 DBT 的浓度 0.2 μg/mL、体积 50 mL 时,30 mg 纳米 TiO₂ 对 DBT 的吸附率 90.8%。在上述范围内纳米 TiO₂ 作为固相吸附剂非常适合于水中无机及丁基锡的定量富集,可用于样品分析的前处理。

2.5 Sn()、Sn()和 DBT 洗脱条件

吸附离子与吸附剂间结合牢固,可通过改变 pH 值的办法加以洗脱,如较低 pH 值的酸性溶液洗脱阳离子;不同的阳离子,其电性和电量、水合离子半径、电子结构等不同,与吸附剂作用,其吸附类型和吸附作用力亦不同。因此,可以通过使用合适浓度的洗脱剂对被纳米 TiO₂ 吸附的 Sn()、Sn()和 DBT 进行洗脱。用(a)20 mg 纳米 TiO₂对 pH = 3.0、1 ng/mL 300 mL Sn()或 Sn()进行富集,或(b)30 mg 纳米 TiO₂对 pH = 4.0、100 ng/mL 50 mL 的二丁基二氯化锡进行富集,用 10 mL (分 5 次)不同浓度(2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 mol/L)的盐酸溶液对吸附后的纳米 TiO₂ 进行洗脱,测定洗脱液中 Sn()、Sn()和 DBT 的浓度,计算洗脱率,结果见表 4。用 10 mL 4 mol/L HCl 对 Sn()和 Sn()进行洗脱,洗脱率均达到 98%以上;而对 DBT,只需用 3 mol/L HCl 即可达到洗脱率 98.2%;从洗脱程度可见纳米 TiO₂ 与 Sn()、Sn()和 DBT 间的吸附作用力为 Sn() > Sn() > DBT。

表 4 盐酸浓度对纳米 TiO₂ 吸附的 Sn()、Sn()和 DBT 的洗脱率

Table 4 Elution rate for Sn(), Sn() and DBT adsorbed on TiO₂ with different concentration of hydrochloric acid

Eluent	HCl concentration (mol/L)				
	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
Sn() elution rate (%)	44.6	76.3	98.1	99.1	99.8
Sn() elution rate (%)	77.3	92.3	98.4	97.7	99.2
DBT elution rate (%)	87.4	99.7	98.2	99.1	94.6

参考文献:

[1] R üel Heinz. Ecotoxicology and Environmental Safety[J],2003,56:180.
 [2] LIANG Shu-xuan(梁淑轩),SUN Har-wen(孙汉文).Journal of Environment and Health(环境与健康杂志)[J],2004,21(6):425.
 [3] LIANG Pei(梁沛),HU Bin(胡斌),JIANG Zu-cheng(江祖成),QIN Yong-chao(秦永超).Journal of Analytical Science(分析科学学报)[J],2004,20(3):322.
 [4] LI Shu-xing,DENG Nan-sheng. Analytical and Bioanalytical Chemistry[J],2002,7-8:1341.

- [5] LI Shun-xing ,DENG Nan-sheng ,ZHENG Feng-ying ,HUANG Yuzhen. Talanta[J] ,2003 ,6 :1097.
- [6] ZHENG Feng-ying ,QIAN Sha-hua ,LI Shun-xing ,HUANG Xue-qiong. Analytical Sciences[J] ,2006 ,22 :1319.
- [7] HANG Yi-ping (杭义萍) ,QIN Yong-chao (秦永超) ,JIANG Zu-cheng (江祖成) ,HU Bin (胡 斌) . Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析) [J] ,2005 ,25 (7) :1131.
- [8] LIU Yan (刘 艳) ,LIANG Pei (梁 沛) ,GUO Li (郭 丽) ,LU Han-bin (卢汉兵) . Acta Chimica Sinica (化学学报) [J] ,2005 ,63 (4) :312.
- [9] XIAO Ya-bing (肖亚兵) ,QIAN Sha-hua (钱沙华) ,HUANG Gan-quan (黄淦泉) ,ZHONG Jia-sheng (钟家桢) ,WANG Hao-yun (王昊云) . Journal of Analytical Science (分析科学学报) [J] ,2003 ,19 (2) :172.
- [10] Tsalev D L ,Sperling M ,Welz B. Spectrochimica Acta Part B[J] ,2000 ,55 :339.
- [11] Bermejo-Barrera P ,Gonz ález-Campos G ,Ferr ór-Novais M ,Bermejo-Barrera A. Talanta[J] ,1998 ,46 :1479.
- [12] HUANG Guo-lan (黄国兰) ,SUN Hong-wen (孙红文) ,DAI Shu-gui (戴树桂) . China Environmental Science (中国环境科学) [J] ,1997 ,17 (3) :283.
- [13] Puri B K ,Muñoz-Olivas R ,C ánara C. Spectrochimica Acta Part B[J] ,2004 ,59 :209.

Adsorption Performance on Sn() ,Sn() and Dibutyltin in Water with Nanometer TiO₂

HUANG Yang^{1,2} , ZHENG Feng-ying² , LI Shun-xing^{*1,2} , HUANG Bang-qin¹

(1. Environmental Science Research Center of Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005;

2. Department of Chemistry Zhangzhou Normal University, Zhangzhou, Fujian 363000)

Abstract : The adsorption behaviors about different species of tin (Sn() , Sn() , and dibutyltin) in water on nanosize TiO₂ were studied. After adsorption or elution , the concentration of Sn() , Sn() or dibutyltin (DBT) in filtrate or eluent was determined by flow injection-hydride generation-atomic adsorption spectrometry (FHGAAS) . The influenceable factors , including pH value , concentration of adsorbate , absorption time , sample concentration , sample volume and amount of adsorbent were studied. The adsorptive ratio of Sn() , Sn() and DBT was more than 90.0 % under such experimental conditions as: (a) the concentration of Sn() and Sn() was less than 6.0 μg/mL , (b) the volume of solution was less than 500 mL , (c) pH value was 3.0 , and (d) the dosage of nanometer TiO₂ was 30 mg. When the concentration of DBT was less than 0.2 μg/mL , the volume of solution was less than 50 mL , pH value was 4.0 and 30 mg nanometer TiO₂ was used , the adsorptive rate of DBT was more than 90.0 % also. The adsorption capacities of Sn() , Sn() and DBT on nanometer TiO₂ were 23.6 μg/mg , 13.7 μg/mg and 0.628 μg/mg , respectively. The elution ratios of adsorbed Sn() , Sn() and DBT with 4 mol/L HCl were all more than 98 % . Nanometer TiO₂ could be used for preconcentration of tin for the determination , and for removal of tin from water.

Keywords : Sn() ; Sn() ; Dibutyltin ; Nanometer TiO₂ ; Adsorption performance