纳米氧化铝对贵金属 Pd(Ⅱ) 的吸附性能研究

熊文明,周方钦*,江放明
(湘潭大学化学学院,湘潭 411105)

摘　要:采用火焰原子吸收法为检测手段,以纳米氧化铝为吸附剂,系统地研究了其在静态条件下对贵金属离子 Pd(Ⅱ) 的吸附性能,确定了最佳吸附及解脱条件。实验结果表明,在 pH 5.0 条件下,试液中的痕量钯可被定量吸附,用 0.1 mol/L HCl-30 g/L 硫脲溶液可将吸附的钯离子完全解脱。对合成样进行测定,钯的回收率在 95.0 %以上。

关键词:火焰原子吸收光谱法;Pd (Ⅱ);吸附;纳米氧化铝
中图分类号:O658.1　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-0720(2005)12-0041-03

钯是一种重要的贵金属元素,由于它在自然界中的含量极低而且基体复杂,为了保证对其进行准确地分析,在检测之前需先进行预分离富集。目前文献已报道过的富集钯的材料有:纯的或修饰的硅胶[1],活性炭,活性氧化铝[2],纤维素,合成树脂[3]及天然生物吸附材料等。

纳米材料是近年来日益受到广泛重视的一种新型功能材料[4],其中纳米氧化铝因其具有一系列优异的表面特性,如比表面积大,表面结合能低,表面原子的不饱和性及耐高温、耐腐蚀等特点,使得其在稀土离子和其他一些贱金属离子[5]的分析中有所应用。但纳米氧化铝作为固相萃取剂用于痕量贵金属元素的报道却很少。本文采用自行合成的纳米氧化铝来考察在静态条件下对贵金属离子 Pd(Ⅱ) 的吸附性能,并对吸附机理进行了初步探讨。

1　实验部分

1.1　仪器和试剂

WFX-120 原子吸收分光光度计(北京瑞利);钯空心阴极灯;透射电子显微镜(日本日立);3H-2000 型全自动氮吸附比表面仪(北京汇海宏);D/max-3C 型 X 射线衍射仪(日本理学公司);FTS-40 型红外分光光度计(美国 PE 公司);DF-101B 集热式恒温磁力搅拌器;超声波振荡器(昆山超声仪器有限公司);PHS-82 酸度计。

Pd 标准储备液:称取高纯钯粉 0.1000 g,用王水溶解,以体积分数 5 % HCl 定容于 100 mL 容量瓶中,此溶液含有 1.0000 mg/mL Pd,使用时用水稀释至所需浓度;Triton X-100 进口分装试剂;$AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$、$NH_3 \cdot H_2O$、OP 乳液、吐温 80、无水乙醇和聚乙二醇 800 均为分析纯。实验用水为二次石英蒸馏水。

原子吸收分光光度计的工作条件:测定波长 244.8 nm;灯电流 12 mA;狭缝 0.4 nm;燃烧器高度 12 mm;乙炔流量 2.0 L/min;空气流量 8.0 L/min。

1.2　纳米氧化铝的合成

参考文献[6]的方法制备纳米氧化铝。其主要性能参数:粒径为 10～80 nm,比表面积约为 206.0 m^2/g,以 γ-Al_2O_3 为主。取用前需进行预处理:首先用 3 mol/L HNO_3 溶液浸泡 15 min,后用二次水洗至中性,最后于 100 ℃下烘干备用。

1.3　实验方法

在 10 mL 具塞比色管中加入一定量的钯标准溶液,用稀 HCl 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 调节至所需的酸度,定容至 10 mL,加入 20 mg 纳米氧化铝,超声波振荡 10 min,静置离心后移取上层清液(A);沉积物用二次水充分洗涤后,再加入 5 mL 的解脱剂,超声波振荡 10 min,静置离心后移取上层清液(B),用 AAS 测定 A 和 B 中钯量。

* 收稿日期:2005-01-06;修订日期:2005-03-31
作者简介:熊文明(1982 -),女,硕士研究生

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2 结果及讨论

2.1 介质酸度对吸附的影响

纳米氧化铝为两性氧化物,它对金属离子吸附性的优劣依赖于溶液介质酸度的大小。本文考察了不同酸度条件对吸附率的影响,实验结果如图 1 所示。从图 1 可得出:(1) 随着酸度的减弱,吸附率略有提高但仍较低;(2) 当 pH 增加到 5.0 时,曲线上出现峰值,试液中的 Pd(Ⅱ) 能被定量吸收;(3) 酸度继续减弱,吸附率反而降低,故本文选取最佳酸度条件为 pH 5.0。

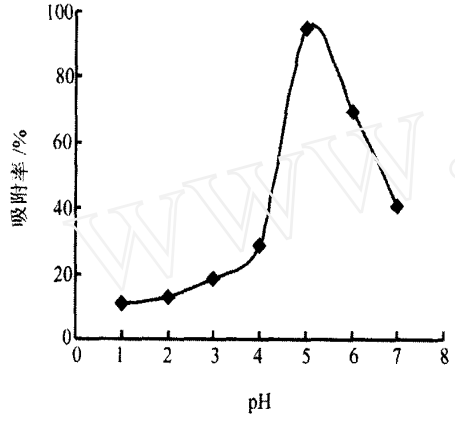


图 1 介质酸度对吸附率的影响

Fig. 1 Effect of pH on adsorption ratio

2.2 温度对吸附的影响

考察了在 10,20,30,40 和 50 ℃条件下,固定其它条件不变,考察纳米 Al_2O_3 对贵金属 Pd(Ⅱ) 的不同吸附情况。实验结果表明,在 10～50 ℃条件下,吸附率随温度的上升而略有降低,故选取室温 20 ℃作为吸附温度。

2.3 吸附动力学

实验考察了时间对吸附率的影响,由图 2 可知,纳米 Al_2O_3 对 Pd(Ⅱ) 的吸附具有较快的动力学速度,吸附 60 min 后,吸附率超过 85.5%。对 Pd(Ⅱ) 的吸附在 90 min 之内能达到吸附平衡。

2.4 静态饱和吸附容量

在含有 20 mg 纳米 Al_2O_3 的 10 mL 具塞比色管中加入过量的已调节 pH 5.0 的待测离子溶液,按实验方法进行测定,得到的静态饱和吸附容量为 92.78 mg/g,而在同等实验条件下色谱用 Al_2O_3 的吸附容量是 44.86 mg/g,硅胶的吸附容量为 42.71 mg/g,实验数据说明纳米 Al_2O_3 对贵金属钯的分析测定具有一定潜力。

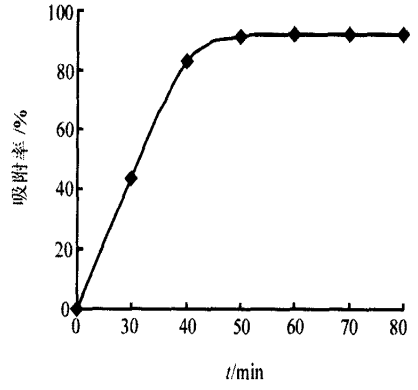


图 2 纳米氧化铝对 Pd(Ⅱ) 的吸附动力学曲线

Fig. 2 Kinetic curve of Pd(Ⅱ) adsorption on nanocized Al_2O_3

2.5 解吸与材料再生性能研究

本实验选取了 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液,0.1 mol/L 的 HCl 溶液,3 mol/L HNO_3 溶液,不同浓度的硫脲溶液,0.1 mol/L HCl 和不同浓度硫脲的组合液,其中 0.1 mol/L HCl 与 30 g/L 硫脲的组合液洗脱性最佳;经解吸后的纳米 Al_2O_3,水洗干燥后仍可使用,吸附容量略有降低。经 3 次重复使用其变化小于 6%,解吸率基本无变化。

2.6 吸附机理初探

纳米 Al_2O_3 对 Pd(Ⅱ) 吸附前后的红外光谱图如图 3 所示。从图 3 可看出,吸附前后在 400～1000 cm^{-1} 区间都有宽吸收带,这是纳米氧化铝的特征吸收带;在约 3400 cm^{-1} 处有吸附水的伸缩振动峰和 1636 cm^{-1} 附近的变形振动吸收峰,吸附前后稍有变化,说明粒子表面仍大量存在羟基;吸附后在 1400 cm^{-1} 处出现一弱吸收峰。

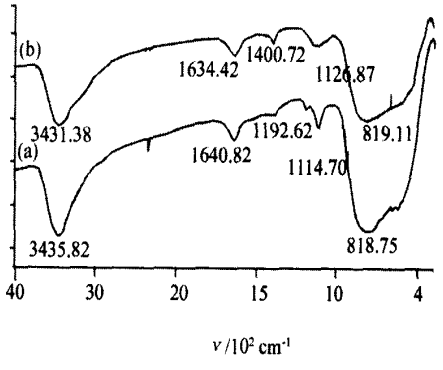


图 3 红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra

(a) 吸附前;(b) 吸附后

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

氧化铝对钯的吸附有两种机理[7]:耗酸机理和沉淀机理。在本实验条件下,由于介质的酸度控制在 pH 5.0,纳米 Al_2O_3 表面的羟基很可能绝大部分按沉淀机理吸附钯:

$$PdCl_4^{2-}(l) + 2OH(s) \rightarrow Pd(OH)_2(s) + 4Cl^-(l)$$

由于纳米 Al_2O_3 表面的羟基是半游离的且数目是有限的,在纳米氧化铝表面的羟基被消耗完了之后,其吸附容量达到了饱和。

2.7 吸附选择性实验

在选定的实验条件下,当测定 100 μg/L Pd^{2+},下列离子不干扰测定(相对误差 ≤5 %):大量存在的 Na^+、K^+、Zn^{2+};2.5 mg/mL 的 Pb^{2+}、Mn^{2+};2 mg/mL 的 Fe^{3+}、Ca^{2+}、Ba^{2+};1 mg/mL 的 Al^{3+}、Mg^{2+};500 μg/mL 的 Pt^{4+};300 μg/L 的 Au^{3+}。

2.8 合成样品的测定

在 10 mL 具塞比色管中加入一定量的钯标准溶液与 30.0 μg 金和 100 μg 铂配制合成样,按实验方法进行测定,结果如表 1 所示。

表 1 合成样品分析结果

Tab. 1 Analytical results of samples

合成样	钯量 ρ/(μg/mL)	测得量 ρ/(μg/mL)	平均值 ρ/(μg/mL)	回收率 /%	RSD /%
1#	1.00	0.98,0.94,0.92,0.93,0.96,0.97	0.95	95.0	2.5
2#	3.00	2.88,2.91,2.92,2.97,2.93,2.90	2.92	97.2	1.0
3#	7.00	6.88,6.85,6.84,6.87,6.79,6.75	6.83	97.6	0.7

参考文献

[1] Tong A, Akama Y, Tanka S. J Anal Chim Acta, 1990, 230:179

[2] 范哲锋,杜黎明,勒晓涛. 光谱学与光谱分析,2003,23(2):365

[3] 周方钦,黄玉安,杨 柳等. 分析试验室,2003,22(4):8

[4] 刘竞超,李小兵,张华林. 湘潭大学自然科学学报,1999,21(3):36

[5] 常 钢,江祖成,彭天右等. 化学学报,2003,61(1):100

[6] 张长拴,赵 峰,张继军等. 化学学报,1999,57:275

[7] Bozon-Verduraz F, Omar A, Escard J *et al*. J Catal, 1978, 53:126

Study on adsorption performance of Pd(Ⅱ) on nanosized Al_2O_3 with FAAS *XIONG Wen-ming*, *ZHOU Fang-qin* and *JIANG Fang-ming* (College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105), Fenxi Shiyanshi, 2005, 24(12): 41～43

Abstract: The adsorption and elution behavior of Pd(Ⅱ) on nanosized Al_2O_3 under static conditions were studied with FAAS. The conditions for preconcentration of Pd(Ⅱ) were optimized. The experimental results indicated that Pd(Ⅱ) was adsorbed quantitatively on nanosized Al_2O_3 under pH 5.0 and the adsorption capacity of nanosized Al_2O_3 was two times as much as that of normal inorganic adsorbents. The adsorbed palladium ions can be eluted with 0.1 mol/L HCl-30 g/L thiocarbamide. The method has been applied to the determination of the synthetic samples and the recoveries of Pd(Ⅱ) were above 95.0 %.

Keywords: FAAS; Pd(Ⅱ); Adsorption; Nanosized Al_2O_3

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net