第28卷,第2期
2008年2月

光 谱 学 与 光 谱 分 析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 28, No. 2, pp456-459
February, 2008

# 负载纳米二氧化钛分离富集-火焰原子吸收光谱法测定痕量金的研究与应用

刘正华[1], 周方钦[1*], 江放明[2], 黄荣辉[1], 杨 柳[1], 周乐舟[1]

1. 湘潭大学化学学院, 湖南 湘潭 411105
2. 湖南出入境检验检疫局烟花爆竹检测中心, 湖南 浏阳 410300

**摘 要** 报道了负载对二甲胺基苯亚甲基若丹宁(DMABR)的纳米二氧化钛分离富集-火焰原子吸收光谱法(FAAS)测定痕量金的新方法。该方法具有操作简便、线性关系良好, 灵敏度高和精密度高等优点。在动态条件下系统地研究了溶液pH值、流速、洗脱条件和干扰离子对痕量金分离富集的影响。结果表明, 在pH为3.5时样品溶液以0.6 mL·min$^{-1}$流速过柱, 金可被负载纳米二氧化钛定量富集。吸附的金可用0.1 mol·L$^{-1}$ HCl-0.5 mol·L$^{-1}$硫脲以0.5 mL·min$^{-1}$流速完全洗脱。在优化的实验条件下, 负载纳米二氧化钛对金的动态吸附容量为23.19 mg·g$^{-1}$。线性范围为0～0.40 μg·mL$^{-1}$, $r$=0.999 3, 检出限($3\sigma$, $n$=11)为2.34 ng·mL$^{-1}$, 相对标准偏差(RSD%)为2.9%($n$=6, $c$=0.10 μg·mL$^{-1}$), 加标回收率在96.7%～101.7%之间。方法用于实际水样中痕量金的测定, 结果满意。

**关键词** 纳米二氧化钛; 对二甲胺基苯亚甲基若丹宁; 分离富集; 火焰原子吸收光谱法; 金

**中图分类号**: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)02-0456-04

## 引 言

金是稀有贵金属, 广泛应用于国民经济的许多方面[1]。但金具有一定的生物毒性, 能够产生慢性肾脏效应, 引起有机金蛋白尿、低血蛋白和水肿等疾病[2], 因此准确测定水体中金的含量对人体健康具有一定的意义。而水样中金的含量很低, 必须在测定前先进行一定的分离富集。目前, 金分离富集的主要方法有螯合树脂法[3-5]、萃取色谱法[6]、离子交换法[7,8]等。纳米材料是近年来发展起来并受到广泛关注的一种新兴功能材料[9-12]。已有用纳米$TiO_2$材料作吸附剂, 用于痕量金属元素分离富集的报道[13-15], 但用于金的分离富集还未见报道。本文以负载有对二甲胺基苯亚甲基若丹宁(DMABR)的纳米$TiO_2$材料为固定相, FAAS为检测手段, 系统地研究了动态条件下负载DMABR纳米$TiO_2$材料对痕量金的吸附性能, 对影响金吸附和洗脱的主要因素进行了详细考察, 确定了最佳的吸附和洗脱条件。方法用于实际水样中痕量金的测定, 结果满意。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

WFX-1D型原子吸收分光光度计(北京第二光学仪器厂), 仪器工作条件: 测定波长242.8 nm, 灯电流10 mA, 狭缝宽0.5 nm, 燃烧器高度7.5 mm, 乙炔流量2.2 L·min$^{-1}$, 空气流量9.4 L·min$^{-1}$; UV-9200紫外-可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司); 离子交换柱(∅10 mm×200 mm); pHS-3C型精密pH计(上海雷磁仪器厂); DF-101B集热式恒温磁力搅拌器(浙江乐成电器厂)。

### 1.2 试剂

金标准储备液: 将1.000 0 g高纯金溶解于约40 mL王水中, 水浴蒸发至近干。冷却后用6 mol·L$^{-1}$ HCl 20 mL溶解后转入1 000 mL容量瓶中, 用1 mol·L$^{-1}$ HCl定容并储存于深棕色玻璃瓶中。此溶液每mL含金1.000 mg。金工作液是取储备液用0.5 mol·L$^{-1}$ HCl逐级稀释而成。无水乙醇、硝酸、盐酸、氨水、钛酸四丁酯、冰醋酸、对二甲胺基苯亚甲基若丹宁均为分析纯, 实验用水为二次石英蒸馏水。

### 1.3 负载DMABR纳米二氧化钛材料的制备

**收稿日期**: 2006-10-06, **修订日期**: 2007-01-18

**基金项目**: 湖南省教育厅自然科学基金项目(02C576)资助

**作者简介**: 刘正华, 1981年生, 湘潭大学化学学院硕士研究生 *通讯联系人 e-mail: xtuzhou@yahoo.com.cn

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

纳米 $TiO_2$ 材料的制备：将无水乙醇(12.5 mL)，HCl(0.25 mL)和二次蒸馏水(0.5 mL)组成溶液 A，钛酸四丁酯(10 mL)和无水乙醇(12.5 mL)组成溶液 B，在搅拌情况下将溶液 A 缓慢地滴加到溶液 B 中，继续搅拌使其形成溶胶，自然冷却形成干凝胶。烘干后在 500 ℃温度下焙烧 2 h 即得到纳米 $TiO_2$ 材料。合成材料的形貌及大小用 MODEL H-800 型(日立公司)透射电子显微镜观察，如图 1 所示。由图 1 可看出颗粒分散较为均匀，颗粒尺寸在 10～30 nm 之间。纳米 $TiO_2$ 材料使用前用 5 mol·$L^{-1}$ $HNO_3$ 浸泡 30 min，然后用二次水洗至中性，抽滤后于 100 ℃下烘干备用。

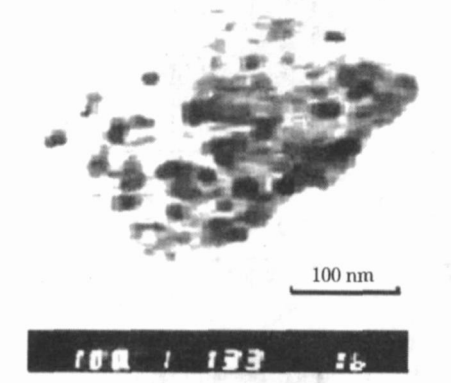



Fig. 1　TEM micrograph of nanometer

取 0.10 g 对二甲胺基苯亚甲基若丹宁用 100 mL 无水乙醇溶解，再加入 2.0 g 已处理好的纳米 $TiO_2$ 材料，在 DF-101B 集热式恒温磁力搅拌器上搅拌 1 h，室温下静置 2 h 后抽滤，用二次蒸馏水充分洗涤，抽干，置于 80 ℃真空干燥器中干燥 12 h，即得负载 DMABR 纳米 $TiO_2$ 材料。所得产品用 UV-9200 紫外-可见分光光度计测定滤液中 DMABR 的含量，计算出纳米 $TiO_2$ 对 DMABR 的负载量为 22.08 mg·$g^{-1}$。

### 1.4　实验方法

在处理好的负载有 DMABR 纳米 $TiO_2$ 材料中加入少量蒸馏水，采用湿法装入 ∅10 mm×200 mm 分离柱中，装柱高度约 60 mm，两端填充少许玻璃纤维，用 pH 3.5 的 HCl 平衡后备用。移取一定量金工作溶液(或含金试液)，用稀盐酸和氨水调节 pH 3.5 后，缓慢倒入分离柱中，控制溶液流出速度为 0.6 mL·$min^{-1}$进行预富集。待试液流尽后，先用少量二次水洗涤分离柱两次，再用 5 mL 0.1 mol·$L^{-1}$ HCl-0.5 mol·$L^{-1}$硫脲以 0.5 mL·$min^{-1}$洗脱速度进行洗脱，FAAS 测定洗脱液中金的含量。

## 2　结果与讨论

### 2.1　酸度的影响

将相同浓度和体积的金属离子工作液，用稀盐酸和氨水调节 pH 至 1.0，2.0，3.0，4.0，5.0 和 6.0，按实验方法操作，考察了不同酸度条件下金在负载 DMABR 纳米 $TiO_2$ 材料上的吸附率，结果如图 2。由图 2 可知，负载 DMABR 的纳米 $TiO_2$ 材料对金的吸附率在 pH 为 3.5 时达到最大值。由此选择上柱液的最佳酸度为 pH 3.5。

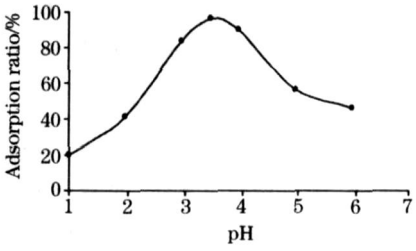



Fig. 2　Effect of pH on the adsorption ratio

### 2.2　流速的影响

改变上柱液流速分别为 0.3，0.6，0.9，1.2，1.5 和 2.0 mL·$min^{-1}$，在 pH 3.5 条件下考察溶液流出速度对吸附率的影响。结果如图 3。由实验结果可以看出上柱液流速较慢时吸附效果较好，在考虑提高富集效率及样品分析速度的情况下，使用 0.6 mL·$min^{-1}$的上柱液流速。

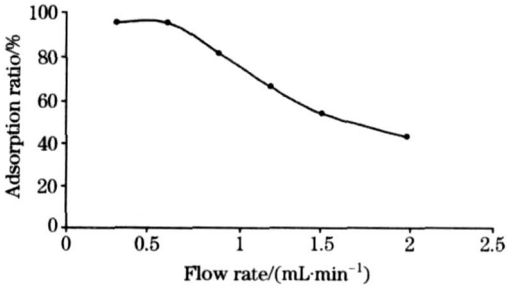



Fig. 3　Effect of flow rate on the adsorption ratio

### 2.3　洗脱

分别试用 HCl、$HNO_3$、$HClO_4$、二苯基硫脲、$NaClO_3$ 作洗脱剂，都不能定量洗脱金，而酸性硫脲洗脱效果好。试验了不同浓度酸性硫脲的洗脱效果，实验结果表明，当选用 0.1 mol·$L^{-1}$ HCl-0.5 mol·$L^{-1}$硫脲为洗脱剂时，洗脱效果最佳。在固定酸性硫脲浓度的条件下，考察了洗脱体积对金属离子回收率的影响，结果表明，5 mL 0.1 mol·$L^{-1}$ HCl-0.5 mol·$L^{-1}$硫脲即可完全洗脱所吸附的金属离子。

洗脱剂流速是影响金富集效率的重要因素，考察了不同洗脱速度对金回收率的影响。实验结果表明，当流速小于等于 0.5 mL·$min^{-1}$时，待测贵金属离子均能完全洗脱。实验选择洗脱剂流速为 0.5 mL·$min^{-1}$。

### 2.4　动态吸附容量

将调节好 pH 3.5，浓度为 40 μg·$mL^{-1}$的金工作液，在流速为 0.6 mL·$min^{-1}$情况下连续通过分离柱至流出液金浓度不再变化，然后用少量二次水清洗分离柱两次，再洗脱吸附在柱上的金。按实验方法测定，测得金的动态吸附容量为 23.19 mg·$g^{-1}$。

### 2.5　方法的线性范围、检出限与精密度

配制金含量分别为 0.00，0.01，0.02，0.05，0.10，0.20，0.40，0.60 和 0.80 μg·$mL^{-1}$的金工作液，按实验方法进行金的分离富集与测定，绘制工作曲线。在 0～0.40 μg·$mL^{-1}$的浓度范围内吸光度与金浓度之间存在良好的线

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

性关系，线性回归方程为：$A = 1.755c + 0.0205$（$c$：μg·mL$^{-1}$，$r = 0.9993$）；检出限（$3\sigma$，$n = 11$）为 2.34 ng·mL$^{-1}$。对 0.10 μg·mL$^{-1}$金上柱液连续测定 6 次的相对标准偏差为 2.9%。

### 2.6 分离柱的重复性和使用寿命

以 5 mL 0.1 mol·L$^{-1}$ HCl-0.5 mol·L$^{-1}$硫脲为洗脱剂，0.5 mL·min$^{-1}$流速洗脱分离柱，再用二次水清洗至中性后重复使用，实验表明，其吸附性能可满足分析测定的要求。对于含 50 μg 的金上柱液，重复使用 10 次以上，其回收率未受影响。

### 2.7 干扰实验

在实验条件下，在 0.1 μg·mL$^{-1}$金工作液中加入干扰元素，相对误差 ≤5.0%时，下列物质不干扰测定：大量存在的 $Na^+$，$K^+$，$Ca^{2+}$，$Mg^{2+}$，$NO_3^-$，$Cl^-$；100 μg·mL$^{-1}$的 $Zn^{2+}$，$Cu^{2+}$，$Mn^{2+}$，$Ni^{2+}$，$Fe^{3+}$，$Al^{3+}$；20 μg·mL$^{-1}$的 $Pb^{2+}$，$Cd^{2+}$，$Pt^{4+}$，$In^{3+}$，$Hg^{2+}$ 和 10 μg·mL$^{-1}$的 $Ag^+$，$Pd^{2+}$。

### 2.8 实际样品分析

取湘大污水池和湘江（湘潭地区段）水样，用 0.45 μm 的滤膜过滤后，用稀盐酸调节 pH 3.5，按实验方法操作，测定实际水样中金的含量，并进行加标回收率实验，结果见表 1。

**Table 1 Samples analysis and recovery tests( n = 6)**

| 样品 | 加入量 /(μg·mL$^{-1}$) | 测得量 /(μg·mL$^{-1}$) | 相对标准偏差/% | 回收率 /% |
|---|---|---|---|---|
| 湘大污水 | 0.00 | 0.038 | 1.3 | - |
| | 0.03 | 0.068 | 0.6 | 100.0 |
| | 0.06 | 0.099 | 1.7 | 101.7 |
| 湘江水（湘潭段） | 0.00 | 0.016 | 0.8 | - |
| | 0.03 | 0.045 | 1.9 | 96.7 |
| | 0.06 | 0.075 | 2.1 | 98.3 |

## 参 考 文 献


[1] NING Yuan-tao(宁远涛). J. Precious Metals(贵金属), 2007, 28(2): 57.

[2] CHEN Qing, LU Guo-cheng(陈 清, 卢国埕). Trace Elements and Healthy(微量元素与健康). Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 1989.

[3] LI Zeng-wen, BAO Chang-li, ZHANG Kai(李增文, 鲍长利, 张 凯). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1998, 19(7): 1062.

[4] BAI Zu-hai, ZHOU Fang-qin, ZHOU Han-ying, etla(白祖海, 周方钦, 周含英, 等). J. Natural Science Journal of Xiangtan University(湘潭大学自然科学学报), 2004, 26(4): 71.

[5] ZHAO Ke-jiang, ZHAO Liang, WANG Xin-jun(赵可江, 赵 亮, 王新军). Chemistry Bulletin(化学通报), 2007, 65(6): 421.

[6] YANG Liu, ZHOU Fang-qin, PENG Hong-feng(杨 柳, 周方钦, 彭红丰). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2001, 29(12): 1402.

[7] LIU Hai-ling, Li Shu(刘海玲, 李 姝). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2004, 23(1): 37.

[8] TANG Jie, ZHANG Hui, ZHANG Kai(唐 杰, 张 辉, 张 凯). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2004, 32(4): 553.

[9] ZHANG Li-de, MU Ji-mei(张立德, 牟季美). Nanometer Material and Nanometer Stucture(纳米材料和纳米结构). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2001.

[10] LIU Yan, LIANG Pei, GUO Li, et al(刘 艳, 梁 沛, 郭 丽, 等). Chemistry Bulletin(化学通报), 2005, 63(4): 312.

[11] XU Fu, ZHANG Ping, WAN Hui(许 福, 张 平, 万 辉). J. Natural Science Journal of Xiangtan University(湘潭大学自然科学学报), 2005, 27(2): 80.

[12] ZHANG Ke-li, CONG Chang-jie, GUO Guang-hui, et al(张克立, 从长杰, 郭光辉, 等). Wuhan University Journal ·Natural Science Edition(武汉大学学报 ·理学版), 2003, 49(6): 680.

[13] CHU Dao-bao, YAO Wen-li, GU Jia-shan, et al(褚道葆, 姚文俐, 顾家山, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2004, 25(11): 2137.

[14] HANG Yi-ping, QIN Yong-chao, JIANG Zu-cheng, et al(杭义萍, 秦永超, 江祖成, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(7): 1131.

[15] SHI Ta-qin, LIANG Pei, LI Jing, et al(施踏青, 梁 沛, 李 静, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(3): 444.


© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

# Determination of Trace Gold by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Separation and Preconcentration with Load Nanometer Titanium Dioxide

LIU Zheng-hua[1], ZHOU Fang-qin[1*], JIANG Fang-ming[2], HUANG Rong-hui[1], YANG Liu[1], ZHOU Le-zhou[1]

1. College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China
2. Fireworks and Firecracker Inspection Centre of Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Liuyang 410300, China

**Abstract** A new method for the determination of trace gold by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) after preconcentration with *p*-dimethylaminobenzylidenerhodanine (DMABR) loaded with nanometer $TiO_2$ was developed. The method is convenient, highly precise and linear in a wide range. Under dynamic condition, the optimum pH of solution, flow rate, elution conditions were obtained for preconcentration of trace gold. And the effect of interfering ions was also investigated. It was found that the studied gold could be quantitatively preconcentrated on loaded nanometer $TiO_2$ at pH = 3.5, and the flow rate of sample solution was 0.6 mL·min$^{-1}$, and the flow rate of eluting solution with 0.1 mol·L$^{-1}$ HCl-0.5 mol·L$^{-1}$ thiourea was 0.5 mL·min$^{-1}$, sufficient for complete elution. The dynamic adsorption capacity of gold on load nanometer $TiO_2$ was 23.19 mg·g$^{-1}$. The linear range for gold was 0-0.40 μg·mL$^{-1}$, correlation coefficient was 0.999 3, detection limit ($3\sigma$, $n$ = 11) for gold was 2.34 ng·mL$^{-1}$, and the relative standard deviation was 2.9% ($n$ = 6, $c$ = 0.10 μg·mL$^{-1}$), the recovery was in the range of 96.7%-101.7%. The method has been applied to the determination of trace gold in water samples with satisfactory results.

**Keywords** Nanometer $TiO_2$; *p*-dimethylaminobenzylidenerhodanine; Separation and preconcentration; FAAS; Gold

(Received Oct. 6, 2006; accepted Jan. 18, 2007)

* Corresponding author

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net