

• 研究论文 •

纳米钛酸钙粉体的制备及其对水中铅和镉的吸附行为

张东* 侯平

(沈阳理工大学环境与化学工程学院 沈阳 110168)

摘要 采用柠檬酸络合溶胶-凝胶法制备了纳米钛酸钙粉体. 以 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和傅立叶变换红外光谱(FTIR)对其进行了表征. 考察了该纳米粉体对水中重金属铅和镉的吸附性能, 并以镉离子为例, 系统地研究了吸附热力学和动力学. 结果表明, 该法合成的钛酸钙为钙钛矿结构的纳米粉体, 粒径大小受灼烧温度的影响, 灼烧温度越高, 粉体平均粒径越大, 600 °C灼烧 2 h 条件下, 粉体的平均粒径最小, 约为 20 nm. 当介质的 pH 值为 4~8 时, 钛酸钙对水中的铅和镉具有很强的吸附能力. 其对镉离子的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温模型和 HO 准二级动力学方程式, 吸附过程焓变(ΔH)为 39.312 kJ·mol⁻¹, 各温度下的自由能变(ΔG)均小于零, 熵变(ΔS)均为正值, 吸附过程的活化能(E_a)为 20.359 kJ·mol⁻¹. 该吸附过程是自发的吸热物理过程. 被吸附的铅和镉均可用 1 mol·L⁻¹的硝酸完全洗脱回收. 对铅和镉的富集因子均超过 200. 将其应用于水中痕量铅和镉的吸附富集和测定, 回收率分别为 96.3%~107.2% 和 93.5%~104.0%, 与石墨炉原子吸收光谱法测定结果一致.

关键词 纳米钛酸钙粉体; 铅; 镉; 吸附行为; 火焰原子吸收光谱法

Preparation of Nano-calcium Titanate Powder and Its Adsorption Behavior for Lead Ion and Cadmium Ion in Water

Zhang, Dong* Hou, Ping

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168)

Abstract Nano-calcium titanate powder was successfully prepared by a citric acid complex sol-gel method, and characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR). Its adsorption capabilities for lead ion and cadmium ion were investigated. Taking the cadmium ion as an example, the thermodynamics and kinetics of the adsorption were completely studied. The results showed that the calcium titanate was perovskite nanometer powder. The particle diameter relied on the burning temperature, which became larger at the higher burning temperature. When the temperature was at 600 °C for 2 h, the average particle diameter was the smallest, about 20 nm. This adsorbent had strong adsorption capacity for the lead ion and cadmium ion in water at pH 4~8. The adsorption behavior followed a Langmuir adsorption isotherm and a pseudo-second-order kinetic model. The enthalpy change (ΔH) of the adsorption process was 39.312 kJ·mol⁻¹. At various temperatures, Gibbs free energy changes (ΔG) were negative, and entropy changes (ΔS) were positive. The activation energy (E_a) was 20.359 kJ·mol⁻¹ for the adsorption. These showed that the adsorption of cadmium ion by the nano-calcium titanate powder was an endothermic and spontaneous physical process. The adsorbed lead ion and cadmium ion could be completely eluted using 1 mol·L⁻¹ HNO₃. The pre-concentration factors for lead ion and cadmium ion were all more than 200. The method has been applied to the preconcentration and flame atomic absorption spectrometry (FAAS) determination of trace lead ion and cadmium ion in water

* E-mail: sylgdxdong@sina.com

Received December 3, 2008; revised January 15, 2009; accepted March 16, 2009.

辽宁省自然科学基金(No. 81664)资助项目.

samples. The recoveries were 96.3%~107.2% and 93.5%~104.0% respectively, and the results were found to be in agreement with those by graphite furnace atomic absorption spectrometry.

Keywords nano-calcium titanate powder; lead ion; cadmium ion; adsorption behavior; flame atomic absorption spectrometry (FAAS)

钛酸盐以其优良的电学、光学和化学等性能, 在电子、催化等领域得到广泛的应用^[1]. 笔者首次成功地将钛酸锶钡应用于水中重金属离子的吸附富集^[2-6], 开辟了钛酸盐应用的新领域. 但是, 由于钛酸锶钡合成需用到有毒的、昂贵的钡盐和锶盐, 其合成成本较高. 钛酸钙是钛酸盐系列电子陶瓷的主要成员之一, 广泛用于电子和光催化领域^[7-10], 与钛酸锶钡相比, 其合成成本低. 但是目前关于纳米粒径的钛酸钙粉体合成的方法报道很少^[11-13]. 而且, 尚无在吸附领域应用的报道. 本文以硝酸钙和钛酸四丁酯为钙和钛源, 以柠檬酸为络合剂, 以聚乙二醇为分散剂, 采用溶胶-凝胶法制备了纳米钛酸钙粉体. 考察了该纳米粉体对水中重金属铅和镉的吸附性能, 确定最佳吸附和解脱条件, 并以镉离子为例, 系统地研究了吸附行为. 将其应用于自来水和地表水中铅和镉的富集测定.

1 实验部分

1.1 试剂

Ca(NO₃)₂ 和柠檬酸为分析纯, 聚乙二醇 1500 和钛酸四正丁酯为化学纯; 铅标准溶液(0.5 g·L⁻¹)和镉标准储备液(0.1 g·L⁻¹): 用光谱纯金属铅和镉按常规方法配制^[14], 使用时稀释成所需浓度工作液. 实验用水为二次石英亚沸蒸馏水.

1.2 纳米钛酸钙粉体的制备

称取硝酸钙 56.68 g 和 6.00 g 柠檬酸溶于 120 mL 无水乙醇中, 磁力搅拌 30 min, 形成均质 A 溶液. 称取钛酸四丁酯 83.34 g, 在剧烈搅拌下溶于 90 mL 的无水乙醇中, 搅拌 30 min, 在继续搅拌的条件下滴加 330 mL 的冰醋酸, 形成稳定的 B 溶液. 继续搅拌, 将 A 液滴入 B 液, 滴完后, 加入 195 mL 的溶有 6.00 g 聚乙二醇的水, 调整溶液的 pH 值至 3, 搅拌 1 h, 得到淡黄色的溶胶, 于 80 °C 烘干, 研磨后, 平均分成三份, 分别于 600, 750, 900 °C 下空气氛围, 煅烧 6 h, 取出于干燥器中冷至室温, 研磨得到纳米 CaTiO₃ 粉体, 分别记作 CaTiO₃ 600, CaTiO₃ 750, CaTiO₃ 900, 装瓶备用.

1.3 样品的表征

粉体样品的 XRD 分析, 使用日本理学 D/max-RB 12 kW 转靶 X 射线衍射仪测定; 纳米粒子的形貌使用

Philips EM 420 透射电镜表征; 在北京第二光学仪器厂的 WQF-410 型傅立叶变换红外光谱仪上, 采用 KBr 压片法进行红外光谱分析.

1.4 静态吸附实验

将粉体用 5 mol·L⁻¹ HNO₃ 浸泡 15 min, 以去除碳酸盐杂质, 用水洗至中性, 于 105 °C 烘干备用. 取一定量 Pb²⁺ 或(和) Cd²⁺ 于 50 mL 具塞刻度比色管(刻度已校准)中, 调 pH 值到 4~8, 用水定容, 加入 0.1 g 的纳米钛酸钙粉体, 密塞, 振荡吸附 20 min, 静止 5 min, 高速离心分离, 采用北京普析通用的 TAS-990AFG 型原子吸收光谱仪测上清液中 Pb²⁺ 或(和) Cd²⁺ 的含量, 计算吸附量.

1.5 洗脱实验

按 1.4 节步骤吸附后, 弃去上清液, 用水洗涤沉淀两次, 加入 5 mL 洗脱剂, 振荡洗脱 5 min, 用火焰原子吸收光谱仪测洗脱液中 Pb²⁺ 或(和) Cd²⁺ 的含量, 计算回收率.

2 结果与讨论

2.1 纳米钛酸钙的表征结果

从钛酸钙的 X 射线衍射图谱(见图 1)可以看出, 三个灼烧温度下, 均出现了钛酸钙晶体的衍射峰, 同时图中也出现了较弱的 CaCO₃ 特征峰, 说明生成了微量的 CaCO₃ 杂质, 而且随着温度的升高, 杂质的特征峰变弱. 根据 XRD 半宽化法(HFMW), 通过 Scherrer 公式^[2], 可

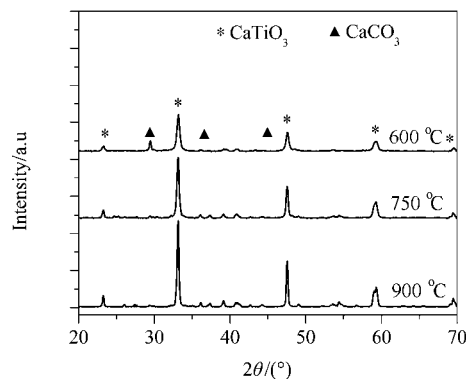


图 1 不同温度合成纳米钛酸钙的 XRD 图谱

Figure 1 XRD patterns of nano-calcium titanate at various temperatures

求出 600, 750 和 900 °C 下灼烧得到的晶体平均粒径分别为 20.6, 27.8 和 33.6 nm, 温度升高, 钛酸钙中碳酸盐杂质减少, 晶体粒径增大。

图 2 为不同温度下合成钛酸钙的 TEM 照片, 图中 A, B, C 分别为 600, 750 和 900 °C 条件下灼烧得到的钛酸钙粉体, 粉体粒径均在 100 nm 以内, 而且, 600 °C 下灼烧制备的钛酸钙粉体粒径最小, 这与 XRD 表征的结论一致。

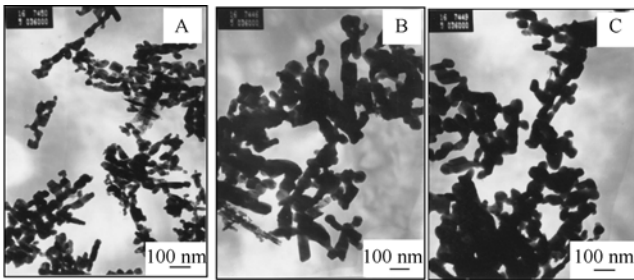


图 2 钛酸钙粉体的 TEM 图片
Figure 2 TEM patterns of nano-calcium titanate
(A) CaTiO₃600, (B) CaTiO₃750, (C) CaTiO₃900

图 3 为钛酸钙干凝胶煅烧前后的红外光谱图, 钛酸钙凝胶(谱线 1)在 3419 和 1635 cm⁻¹ 附近为 O—H 伸缩和变角振动, 3200 cm⁻¹ 附近为 COOH 及氢键缔合的结果, 2949 和 2889 cm⁻¹ 附近为 C—H 的伸缩振动, 在 1545 和 1415 cm⁻¹ 附近出现了羧基的非对称伸缩和对称伸缩振动, 1385 cm⁻¹ 附近为 NO₃⁻ 的 N—O 吸收, 1082 和 1049 cm⁻¹ 附近分别为 C—O—Ti 和 C—O—Ca 的伸缩振动吸收, 932 cm⁻¹ 附近为 C—C 伸缩振动, 742 cm⁻¹ 附近为 C—H 平面弯曲吸收, 552 cm⁻¹ 附近为 Ti—O 伸缩振动。经灼烧后(谱线 2, 3, 4), 2949, 2889 和 1385 cm⁻¹ 附近的吸收峰均消失, 在 577 和 445 cm⁻¹ 附近出现了 Ca—Ti—O 键的伸缩和变角振动吸收, 3330~3440 cm⁻¹ 附近为

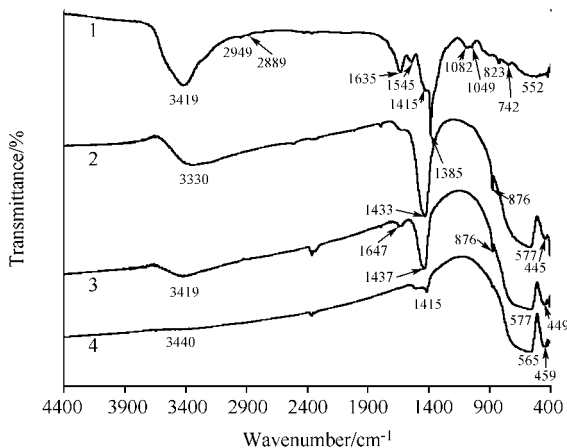


图 3 红外光谱图
Figure 3 FT-IR spectra
(1) Gel Calcium titanate, (2) CaTiO₃ 600, (3) CaTiO₃ 750, (4) CaTiO₃ 900

纳米钛酸钙粉体表面羟基吸收峰。表明凝胶中有机物和硝酸盐均已去除, 生成了 CaTiO₃。而在 1433 和 876 cm⁻¹ 附近出现了碳酸盐的振动吸收, 其强度随温度的升高逐渐减弱, 表明钛酸钙中的碳酸钙杂质随合成温度的升高, 含量逐渐减少^[15], 这与 XRD 表征结论一致。

2.2 静态吸附实验

2.2.1 pH 值对吸附的影响

取 2.0 mg Pb²⁺ 或 0.5 mg Cd²⁺ 于 50 mL 比色管中, 分别调到不同的 pH 值, 再用相应的 pH 值水定容至 50 mL, 按实验方法分别测定不同温度下合成 CaTiO₃ 对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附量(图 4)。

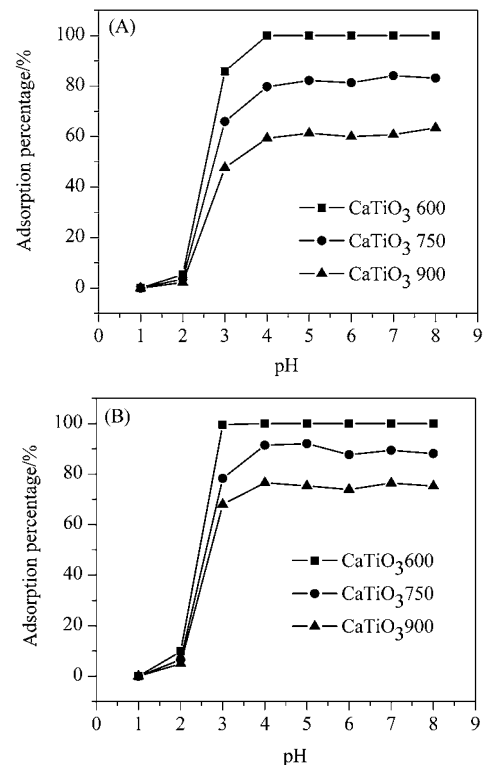


图 4 pH 值对吸附的影响
Figure 4 Effect of pH on the adsorption
(A) Lead ion, (B) cadmium ion

结果表明, 各温度下合成的 CaTiO₃ 对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附能力随 pH 值增大而增强, 当 pH 值大于 4 以后, 吸附率达到最大。这是由于, 金属离子在纳米钛酸盐表面上的吸附过程都有表面 OH 的参与^[2,4], 在不同 pH 值介质中, 钛酸钙表面性质不同, 当 pH 值较低时, 溶液中的 H⁺ 会中和纳米钛酸钙表面的 OH, 影响了钛酸钙对重金属离子的吸附; 随着介质 pH 值升高, 钛酸钙表面的 OH 数量增多, 吸附能力增强。但是 pH 值过高, 会产生重金属的氢氧化物沉淀, 影响吸附。实验选用 pH 值为 4~8。相同 pH 值时, 合成时灼烧温度越高, 吸附量越小, 这与粒径大小负相关, 合成时灼烧温度高, 粒径大,

粉体比表面积小, 吸附能力相对弱; 灼烧温度低, 粉体粒径小, 比表面积大, 吸附能力强. 由于 CaTiO_3 600 的粒径最小, 吸附能力最强, 本文只讨论 CaTiO_3 600(以下直接简称钛酸钙)的吸附性能.

2.2.2 振荡时间对吸附的影响

在 pH 值为 5 条件下, 振荡吸附不同的时间, 按试验方法分别测定吸附量(图 5).

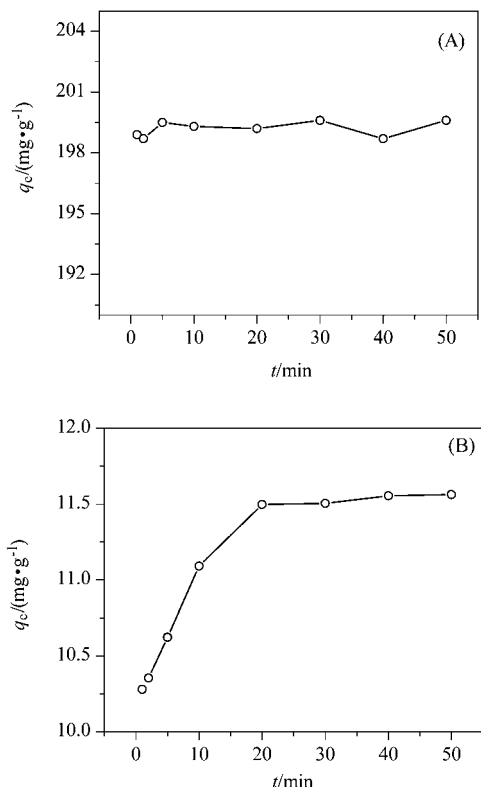


图 5 吸附时间对吸附量的影响

Figure 5 Effect of contact time on adsorption
(A) Lead ion, (B) cadmium ion

结果表明: 纳米钛酸钙粉体对铅和镉的吸附速度均很快, 铅离子在 1 min 内吸附量达到 $199 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 增加振荡时间, 吸附量基本不变; 对镉离子的吸附在 1 min 内达到 $10.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 随着振荡时间的增长, 吸附量增大, 吸附 20 min 基本达到平衡, 吸附量达到 $11.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 该纳米粉体对铅离子的吸附速度和吸附量均大于对镉离子的, 表明纳米钛酸钙粉体对铅离子有更强的亲和吸附能力.

2.3 纳米钛酸钙对镉离子的吸附行为

2.3.1 吸附热力学

以镉为例, 讨论纳米钛酸钙粉体对重金属离子的吸附行为. 在不同的温度下, 改变镉离子的初始浓度, 按实验方法操作, 测定平衡浓度和平衡吸附量, 得到吸附等温曲线, 见图 6. 对于固液体系的吸附行为, 常用

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程式来描述^[5]. 两式经变形分别为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

两式中 q_e 为平衡吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_m 为饱和吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e 为平衡浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K_L , K_F 和 n 均为常数.

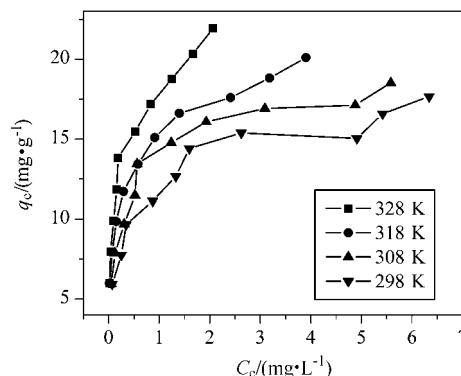


图 6 吸附等温曲线

Figure 6 Adsorption isotherms under different temperatures

根据图 6 中数据分别用 Langmuir 和 Freundlich 方程式进行拟合所得参数见表 1.

表 1 Langmuir 和 Freundlich 等温方程拟合参数

Table 1 The parameter of Langmuir and Freundlich isotherms equations

T/K	Langmuir			Freundlich		
	q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2
298	17.575	2.749	0.990	4.309	114.411	0.923
308	18.587	4.045	0.997	4.221	131.420	0.958
318	20.161	4.960	0.993	4.286	144.214	0.989
328	22.026	7.695	0.990	3.834	184.454	0.976

从拟合相关系数可知, 在所研究的浓度和温度范围内, CaTiO_3 对 Cd^{2+} 吸附行为很好地符合 Langmuir 吸附等温模型($R^2 > 0.99$). 等温吸附常数 K_L 随温度的升高而增大, 温度升高, 吸附能力增强.

吸附过程的焓变(ΔH)、自由能变(ΔG)和熵变(ΔS), 可以根据吸附等温方程推导出. 根据 Van't Hoff 方程^[16] 得出的等量吸附焓变可以通过下式计算:

$$\ln C_e = -\ln K_0 + \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

式中 ΔH 为吸附焓变, R 为理想气体常数, T 为绝对温度, K_0 为常数, C_e 为吸附量一定时, Cd^{2+} 平衡浓度. 以 $\ln C_e$

对 $1/T$ 作图, 有

$$\ln C_e = 4728.4 \frac{1}{T} - 16.581 \quad (R^2 = 0.990) \quad (4)$$

可通过斜率求出吸附焓变(ΔH).

由 Gibbs 方程结合 Langmuir 吸附等温方程, 吸附的自由能变可用下式求得:

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (5)$$

式中 K_C 为平衡吸附系数.

与吸附相关熵的变化(ΔS)可以通过 Gibbs-Helmholtz 方程计算得到^[17]:

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (6)$$

通过计算得到等量吸附焓变、自由能变和熵变列于表 2.

表 2 吸附焓变, 吉布斯自由能变和熵变

Table 2 Isosteric enthalpy changes, Gibbs free energy changes and entropy changes of adsorption

T/K	$\Delta H/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
298		-2.505	140.326
308	39.312	-3.579	139.255
318		-4.234	136.937
328		-5.565	136.819

$\Delta H > 0$, 说明该吸附是吸热过程, 且 $\Delta H < 40 kJ \cdot mol^{-1}$, 说明该过程无新的化学键作用, 以物理吸附为主; 各温度下自由能变 ΔG 均小于零, 表明钛酸钙吸附水中的镉离子是自发过程, 且温度越高, 自发程度越大; ΔS 均为正值, 这是由于“溶剂置换作用”, 导致表现为熵的增加^[18], 说明该吸附过程为熵驱动.

2.3.2 吸附动力学分析

不同温度下, 振荡吸附不同的时间, 分别测定吸附量, 结果见图 7. 对镉的吸附量受温度和振荡时间的影响, 温度升高, 振荡吸附时间增长, 吸附量增大, 各温度下吸附 20 min 已基本达到平衡.

常用于描述吸附动力学方程的数学模型^[5]有 Lagergren 准一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (7)$$

HO 准二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

两式中 q_e 为平衡吸附量($mg \cdot g^{-1}$), q_t 为 t 时刻吸附量($mg \cdot g^{-1}$), K_1 为一级吸附速率常数(min^{-1}), K_2 为二级吸附速率常数($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$).

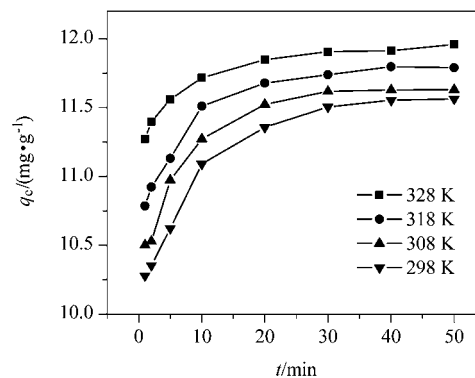


图 7 不同温度下时间对吸附量的影响

Figure 7 Effect of contact time on cadmium ion adsorption at various temperatures

根据图 7 数据, 分别以 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 和 t/q_t 对 t 作图, 进行回归分析. 各温度下的拟合结果表明, Cd^{2+} 在 $CaTiO_3$ 上的吸附动力学符合 HO 准二级动力学方程(R^2 均大于 0.999). 二级动力学常数 K_2 与温度之间的关系式可根据 Arrhenius 公式的变形式求得:

$$\ln K_2 = \ln K_0 - E_a/RT \quad (9)$$

式中 K_2 为二级动力学常数, K_0 为常数, E_a 为活化能, T 为温度, R 为理想气体常数. 以 $\ln K_2$ 对 $1/T$ 作图, 得回归方程为 $\ln K_2 = -2448.7/T + 6.825$ ($R^2 = 0.959$), 根据直线斜率, 求算吸附活化能为 $20.359 kJ \cdot mol^{-1}$. 对于表观活化能小于 $40 kJ \cdot mol^{-1}$ 的吸附, 一般可称为快速物理吸附, 吸附在室温下即可很快完成^[5].

2.4 洗脱条件

在最佳吸附条件下吸附后, 分别用 5 mL 不同浓度的硝酸溶液(浓度 $0.005 \sim 2.5 mol \cdot L^{-1}$)对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 进行洗脱, 结果表明, 当稀硝酸浓度大于 $0.01 mol \cdot L^{-1}$ 时, 振荡洗脱 5 min, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 回收率均大于 99%. 实验选用 $1 mol \cdot L^{-1}$ 硝酸溶液作洗脱液. 洗脱后, 将沉淀烘干重复使用 3 次, 吸附能力未见明显下降.

2.5 静态吸附容量

根据图 5 中数据, 室温下(约 298 K), 钛酸钙对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的静态吸附容量分别为 $199.20 mg \cdot g^{-1}$ 和 $11.50 mg \cdot g^{-1}$. 分别比文献[4]和[2]报道纳米钛酸锶粉体吸附量高 15 倍和 12 倍. 钛酸钙对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附容量大, 是一种非常理想的吸附和富集材料.

2.6 铅和镉同时存在时浓集因子

将 $10 \mu g$ 的 Pb^{2+} 和 $1 \mu g$ 的 Cd^{2+} 分别溶于不同体积的水中, 于具塞锥形瓶中, 按实验方法吸附后, 用 5 mL 洗脱剂洗脱计算回收率(表 3).

表3 Pb²⁺和Cd²⁺的富集回收结果Table 3 Preconcentration and recoveries of Pb²⁺ and Cd²⁺

Volume of the solution/mL	The quantity in eluent/ μg		Recovery/%		Enrichment factor	
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
	50	10.42	0.982	104.2	98.2	10
100	9.87	1.010	98.7	101.0	20	20
200	9.93	0.967	99.3	96.7	40	40
500	9.77	0.988	97.7	98.8	100	100
1000	9.68	0.959	96.8	95.9	200	200

由表3可知,在选定的富集条件下,当溶液体积增大到1000 mL(未做上限),溶液中Pb²⁺和Cd²⁺的浓度分别降到10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,洗脱回收率均大于95%,此时的浓集因子为200。而且,在吸附剂足够的情况下,铅和镉未见相互影响。

2.7 检出限和精密度

经钛酸钙富集200倍后,本方法对Pb²⁺和Cd²⁺的检出限(3 σ_{20})分别为0.14 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和7.9 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$;对初始浓度分别为100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Pb²⁺和10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Cd²⁺溶液,吸

附测定6次,得相对标准偏差(RSD)分别为2.9%和3.1%。

2.8 共存离子的影响

分别将不同量的干扰离子加入到含有10 μg Pb²⁺和5 μg Cd²⁺的50 mL比色管中,调pH值后,用水定容至50 mL,加入0.1 g 钛酸钙,按实验方法操作,计算Pb²⁺和Cd²⁺的回收率,Pb²⁺和Cd²⁺的误差均控制在 $\pm 5\%$ 以内,结果表明:2000倍的Na⁺,K⁺,NH₄⁺,NO₃⁻,Ca²⁺,Mg²⁺,500倍的Ni²⁺,PO₄³⁻,Cr(VI),Cl⁻,200倍的Cr(III),Ag⁺,Co(II),Cu²⁺,100倍的Zn²⁺,Fe³⁺,Al³⁺不干扰。

3 分析应用

取自来水或河水按常规方法预处理,调pH值,加入0.1 g 纳米钛酸钙,按实验方法吸附富集,用火焰原子吸收测定,同时做加标回收率实验;并与石墨炉原子吸收法测定值对照^[14](表4)。Pb²⁺和Cd²⁺的回收率分别为96.3%~107.2%和93.5%~104.0%,测定结果与石墨炉原子吸收法测定值基本吻合。

表4 水样中Pb²⁺和Cd²⁺含量的测定结果(n=6)Table 4 Determination of Pb²⁺ and Cd²⁺ in water samples (n=6)

Samples of water	Found/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$		RSD/%		Added/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$		Recovered/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$		Recovery/%		Found by GFAAS/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
	Tap water	7.11	1.80	4.2	3.9	5.00	1.00	11.98	2.84	97.4	104.0	7.20
					10.00	2.00	17.62	3.67	105.1	93.5		
					20.00	5.00	27.83	6.73	103.6	98.6		
					10.00	10.00	30.12	23.92	107.2	97.2		
River water	19.40	14.20	3.1	2.7	20.00	20.00	38.66	34.61	96.3	102.1	19.17	14.50
					50.00	50.00	69.01	61.89	99.2	95.4		

References

- Feng, X.-L.; Wang, G.-Y.; Qiu, F.-L. *Prog. Chem.* **2005**, *17*(6), 1019 (in Chinese).
(冯秀丽, 王公应, 邱发礼, 化学进展, **2005**, *17*(6), 1019.)
- Su, H.-D.; Zhang, D. *J. Chem. Ind. Eng.* **2006**, *57*, 2892 (in Chinese).
(苏会东, 张东, 化工学报, **2006**, *57*, 2892.)
- Zhang, D.; Su, H.-D.; Gao, H. *Metal. Anal.* **2007**, *27*(4), 7 (in Chinese).
(张东, 苏会东, 高虹, 冶金分析, **2007**, *27*(4), 7.)
- Zhang, D.; Su, H.-D.; Gao, H. *Spectrosc. Spect. Anal.* **2008**, *28*(1), 218 (in Chinese).
(张东, 苏会东, 高虹, 光谱学与光谱分析, **2008**, *28*(1), 218.)
- Zhang, D.; Su, H.-D.; Gao, H.; Liu, J.-C. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*(22), 2549 (in Chinese).
(张东, 苏会东, 高虹, 刘家存, 化学学报, **2007**, *65*(22), 2549.)
- Zhang, D.; Su, H.-D.; Gao, H. *Spectrosc. Spect. Anal.* **2008**, *28*(3), 693 (in Chinese).
(张东, 苏会东, 高虹, 光谱学与光谱分析, **2008**, *28*(3), 693.)
- Mizoguchi, H.; Ueda, K.; Orita, M.; Moon, S.-C.; Kajihara, K.; Hirano, M.; Hosono, H. *Mater. Res. Bull.* **2002**, *37*, 2401.
- Gu, F.-C.; Wang, J.-M.; Liu, Y.-F.; Wang, S.-Z.; Zeng, S.-L.; Yuan, S.-R.; Sun, S.-M. *Chin. J. Catal.* **1997**, *18*(3), 247 (in Chinese).
(古凤才, 王金明, 刘荫藩, 王素芝, 曾淑兰, 苑士荣, 孙

- 淑梅, 催化学报, **1997**, 18(3), 247.)
- 9 Wang, G.-Y.; Wang, Y.-J.; Qin, Y.; Song, B.-J. *Mater. Sci. Tech.* **2007**, 15(6), 831 (in Chinese).
(王桂赞, 王延吉, 秦娅, 宋宝俊, 材料科学与工艺, **2007** 15(6), 831.)
- 10 Marques, V. S.; Cavalcante, L. S.; Sczancoski, J. C.; Volanti, D. P.; Espinosa, J. W. M.; Joya, M. R.; Santos, M. R. M. C.; Pizani, P. S.; Varela, J. A.; Longo, E. *Solid State Sci.* **2008**, (10), 1056.
- 11 Wu, Q.-S.; Zhang, S.-M. *Chem. J. Chin. Ceram. Soc.* **2001**, 29(5), 479 (in Chinese).
(吴其胜, 张少明, 硅酸盐学报, **2001**, 29(5), 479.)
- 12 Qi, Y.; Meng, J.-X.; Shi, C.-P.; Zhang, W.-W. *Spectrosc. Spect. Anal.* **2007**, 27(7), 1287 (in Chinese).
(綦艳, 孟建新, 时朝璞, 张文文, 光谱学与光谱分析, **2007**, 27(7), 1287.)
- 13 Cavalcante, L. S.; Marques, V. S.; Sczancoski, J. C.; Escote, M. T.; Joyaa, M. R.; Varela, J. A.; Santos, M. R. M. C.; Pizani, P. S.; Longo, E. *Chem. Eng. J.* **2008**, 143, 299.
- 14 State Environmental Protection Administration of China, *Analysis Method of Water and Waste Water*, 4th Ed., China Environmental Science Press, Beijing, **2002**, pp. 331~334 (in Chinese).
(国家环境保护总局编, 水和废水监测分析方法, 第四版, 中国环境科学出版社, 北京, **2002**, pp. 331~334.)
- 15 Wu, J.-G. *FTIR Technology and Applications in Recent Years*, Latter Volume, Science and Technology Literature Press, Beijing, **1994**, pp. 256~310, 460~461 (in Chinese).
(吴瑾光, 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用(下卷), 科学技术文献出版社, 北京, **1994**, pp. 256~310, 460~461.)
- 16 Zhou, L.-M.; Wang, Y.-P.; Huang, Q.-W.; Liu, Z.-R. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2007**, 23(12), 1979 (in Chinese).
(周利民, 王一平, 黄群武, 刘峙嵘, 物理化学学报, **2007**, 23(12), 1979.)
- 17 Huang, J.-H.; Xu, M.-C.; Huang, K.-L.; Liu, S.-Q.; Luo, Q. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65, 1907 (in Chinese).
(黄健涵, 徐满才, 黄可龙, 刘素琴, 罗琼, 化学学报, **2007**, 65, 1907.)
- 18 Wei, R.-X.; Chen, J.-L.; Chen, L.-L.; Fei, Z.-H.; Li, A.-M.; Zhang, Q.-X. *Chem. J. Chin. Univ.* **2004**, 25, 2095 (in Chinese).
(魏瑞霞, 陈金龙, 陈连龙, 费正皓, 李爱民, 张全兴, 高等学校化学学报, **2004**, 25, 2095.)

(A0812032 Chen, J.)