

以糠醛废水为助剂制备的纳米钛酸镁对 铅、镉、镍的吸附性能

张经铭, 赵苗, 张东, 姜承志, 徐文迪

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

摘要: 以糠醛废水、氧化镁和钛酸四丁酯为原料, 采用溶胶-凝胶法制备纳米钛酸镁粉体, 利用X射线衍射仪、扫描电镜和红外光谱仪对其进行表征, 并研究其对铅、镉、镍离子的吸附性能。以镉离子为例, 对吸附过程的热力学和动力学进行了探讨。结果表明: 纳米钛酸镁粉体在pH为4~8的介质中, 对水中的铅、镉和镍离子具有较强的吸附能力; 吸附行为符合Langmuir等温方程和准二级动力学模型; 吸附的重金属离子可用5 mL、浓度为0.5 mol/L硝酸溶液完全洗脱回收, 富集因子高达50。将本文方法用于固相萃取富集-火焰原子吸收测定水样中铅、镉和镍离子, 效果较好。

关键词: 糠醛废水; 纳米钛酸镁; 重金属; 吸附行为; 富集

中图分类号: X830.2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1251.2024.03.009

Adsorption Properties of Nano-Magnesium Titanate Prepared with Furfural Wastewater for Lead, Cadmium and Nickel

ZHANG Jingming, ZHAO Miao, ZHANG Dong, JIANG Chengzhi, XU Wendi

(Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: In this paper, nanomagnesium titanate powders were prepared by sol-gel method using furfural wastewater, magnesium oxide and tetrabutyl titanate as raw materials. The powders were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and fourier transform infrared spectroscopy. The adsorption properties of the powder to heavy metal ions such as lead, cadmium and nickel were explored. Taking cadmium ion for instance, the thermodynamics and kinetics of the adsorption process were studied. The results indicate that magnesium titanate gel precursor can be produced and nanomagnesium titanate powders are prepared after calcination by neutralizing with magnesium oxide, evaporating and concentrating furfural wastewater, and then adding tetrabutyl titanate. The material has strong adsorption capacity for lead, cadmium and nickel in water in the medium of pH 4~8. As an endothermic spontaneous physical process, the adsorption behavior is accord with Langmuir isotherm and quasi-second-order kinetic model. The heavy metals adsorbed can be thoroughly eluted and recovered by 5 mL, 0.5 mol/L nitric acid solutions. The concentration factor of lead, cadmium and nickel is as high as 50. The application of this method in the determination of trace lead, cadmium and nickel ions can be manifested in water samples by solid phase extraction enrichment and flame atomic absorption with satisfactory results.

Key words: furfural wastewater; nanomagnesium titanate; heavy metals; adsorption behavior; enrichment

糠醛是一种重要的化工原料,但其生产过程中会排放大量废水,糖醛废水有一定毒性,属于难降解高浓度有机废水。目前常用的处理方法有中和后蒸发、焚烧、预处理后厌氧发酵、吸附、微电解和催化氧化等,这些方法处理成本都很高^[1-4]。糠醛废水中含有大量的有机酸、醛类和醇类等,综合利用是最符合循环经济的一种处理方案。

目前,测定水样品中微量重金属一般采用石墨炉原子吸收法、火焰原子吸收法和电感耦合等离子体光谱法^[5]。石墨炉原子吸收法和电感耦合等离子体光谱法所用仪器成本高、操作复杂。火焰原子吸收法成本较低,但需要预富集。固相萃取(SPE)具有富集系数高、相分离速度快、无需使用有机溶剂、方便与火焰吸收结合等优点,得到越来越广泛的应用^[6-10]。用于固相萃取剂的材料有二氧化硅、活性炭、纳米二氧化钛、纳米钛酸锶钡和纳米钛酸钙等^[11-16]。钛酸镁($MgTiO_3$)作为一种微波介质陶瓷材料,广泛应用于电子陶瓷领域,未见用于吸附富集重金属的研究报道。纳米钛酸镁的合成方法有化学共沉淀法、溶胶凝胶法、水热法等^[17-20],其中溶胶凝胶法的优点是合成粒径小、相均匀、工艺稳定和设备简单等,缺点是合成时需添加络合剂、分散剂和成胶添加剂等,成本较高。因此,寻找添加剂替代物质是降低纳米钛酸镁粉体合成成本的关键。

本文以糠醛废水综合利用为目标,利用废水中有机物替代合成纳米钛酸镁所必须的络合剂、分散剂,采用溶胶凝胶法合成纳米钛酸镁粉体,并用于水中铅、镉、镍等重金属的吸附富集。

1 实验部分

1.1 主要仪器

火焰原子吸收分光光度计(FAAS, WFX-130B,北京北分瑞利分析仪器有限公司);恒温水浴振荡器(SY-100,金坛实验仪器厂);X射线衍射仪(D/max-RB,日本理学);扫描电子显微镜(S-3400N,日本日立);傅里叶变换红外光谱仪(WQF-410,北京第二光学仪器厂)。

1.2 主要试剂

硝酸镁、乙酸、硝酸、氨、乙醇、柠檬酸,均为分析纯;氧化镁(200目粉体)、钛酸四丁酯,为化学

纯。所有试剂均购自国药集团化学试剂有限公司。

糠醛废水,取自沈阳某糠醛厂,以玉米芯为原料,采用硫酸催化水解法生产糠醛排放的废水,化学需氧量(COD_{Cr})为21 000 mg/L,乙酸含量为15.8 g/L。

Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 标准溶液(1 g/L):根据国家标准分别用铅粒、镉粉、镍粉(均为光谱纯)用酸溶解配制,使用时再配制成所需浓度的使用液^[5]。

本实验中,分析时采用二次石英亚沸蒸馏水,合成及其他实验时采用一次蒸馏水。

1.3 纳米钛酸镁粉体的制备

测定糠醛废水中的乙酸含量,向废水中加入氧化镁粉(乙酸和氧化镁物质的量比为1:1),搅拌均匀,于80~90℃密闭反应24 h,以60 r/min的速度搅拌加热蒸发,当波美度达到30~32时,停止加热,冷却至室温,得到含镁混合液。量取钛酸四丁酯(镁和钛物质的量比为1:1),在120 r/min的持续搅拌下,将钛酸四丁酯以1 mL/min速度滴加入含镁混合液中。滴加完成后,继续搅拌30 min,加热蒸发直至形成凝胶,105℃烘干,然后置于箱式电炉中,在一定温度下(600、650、700℃)煅烧2 h,得到纳米钛酸镁(分别命名为MTO600、MTO650和MTO700)备用。

1.4 吸附和洗脱实验

将一定量的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 或 Ni^{2+} 溶液置于50 mL具塞锥形瓶中,用稀硝酸或稀氨水调节溶液pH至6.0,定容至50 mL,加入0.1 g纳米钛酸镁粉,密塞,置于恒温水浴振荡器中振荡20 min,静置5 min,过0.45 μm滤膜,固液分离,用火焰原子吸收分光光度计测定滤液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 或 Ni^{2+} 的浓度,并分别按公式(1)和(2)计算吸附率和吸附量。固相用水洗涤后加入5 mL浓度为2 mol/L的硝酸溶液,振荡洗脱吸附的重金属离子,用火焰原子吸收分光光度计直接测定洗脱液中重金属离子的含量,并按公式(3)计算洗脱回收率。

吸附率、吸附量及洗脱回收率计算式分别为

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{C_0 \cdot V} \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (2)$$

$$n = \frac{V_1 C}{V(C_0 - C_e)} \times 100\% \quad (3)$$

式中: η 为重金属吸附率,%; C_0 为初始浓度,mg/L; C_e 为平衡浓度,mg/L; V 是定容体积,L; q 为单位吸附量,mg/g; m 为吸附剂的加入量,g; n 为洗脱回收率,%; V_1 为洗脱液体积,L; C 为洗脱液中金属离子浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

图1为钛酸镁粉体在不同煅烧温度下的X射线衍射(XRD)图谱。在所有谱线中,衍射角为 19.16° 、 21.3° 、 24.04° 、 32.92° 、 35.54° 、 40.68° 、 49.2° 、 53.66° 、 56.96° 、 62.14° 和 63.8° 处的晶体衍射峰均归属于 $MgTiO_3$ ^[17-19]。

根据 Scherrer 公式

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (4)$$

式中: β 为半高宽; θ 为布拉格角; D 为晶体的平均粒径; K 为常数; λ 为 X 射线波长。可求出 MTO600、MTO650 和 MTO700 的平均粒径分别为 31、34 和 36 nm。与文献[19]报道的溶胶凝胶法合成的纳米钛酸镁粒径接近。

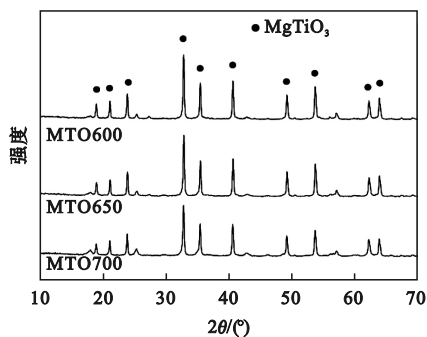


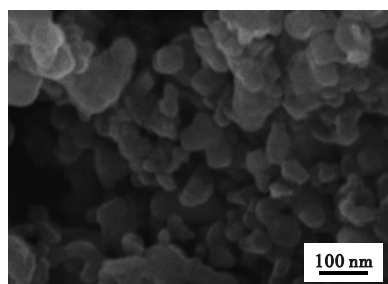
图1 钛酸镁粉体的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of magnesium titanate powder

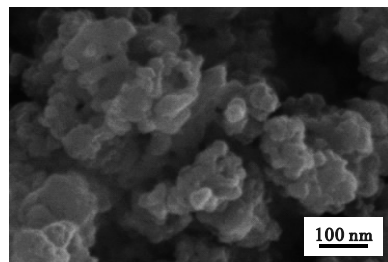
图2为纳米钛酸镁粉末的扫描电镜(SEM)图。由图2可见粉体为不规则颗粒,有一定的团聚现象,且随煅烧温度升高,团聚加重。在各煅烧温度下,粉体平均直径均小于50 nm,与XRD表征结果一致。

为进一步证实钛酸镁的生成,采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)测定其在不同温度下煅烧2 h前后的红外光谱,如图3所示。

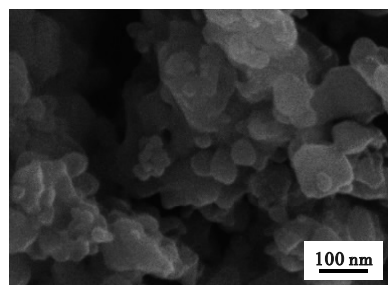
由图3可知,钛酸镁凝胶(谱线1)在 3394 cm^{-1} 和 1622 cm^{-1} 处的吸收峰为O—H的伸缩和变角



(a) 煅烧温度为600 °C



(b) 煅烧温度为650 °C



(c) 煅烧温度为700 °C

图2 钛酸镁粉体的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of magnesium titanate powder

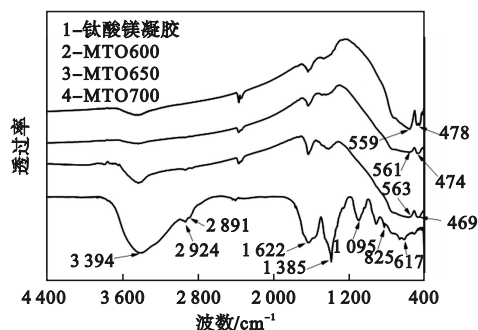


图3 钛酸镁凝胶和钛酸镁粉体的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of magnesium titanate gel and MTO

振动峰; 2924 cm^{-1} 、 2891 cm^{-1} 和 1385 cm^{-1} 附近的吸收峰为— CH_3 基团中C—H的伸缩和变角振动峰; 1095 cm^{-1} 和 910 cm^{-1} 附近的吸收峰分别为C—O—Ti和C—O—Mg的伸缩振动吸收峰; 617 cm^{-1} 附近的吸收峰为Ti—O—R的伸缩振动吸收峰。煅烧后(谱线2、3、4)与有机物相关的吸收峰消失,分别在 563 cm^{-1} 和 469 cm^{-1} 附近出现Mg—Ti—O的伸缩和变角振动吸收峰,表明钛

酸镁凝胶中的有机物已经被分解,生成 $\text{MgTiO}_3^{[21]}$ 。

本文使用 MTO600 样品进行实验,简称 MTO。

2.2 静态吸附实验

2.2.1 pH 对吸附的影响

吸附介质的 pH 对不同离子在钛酸盐表面的吸附有重要影响^[15-16]。介质 pH 的变化会引起钛酸盐表面活性吸附位点数量变化。为了评价 pH 效应,按 1.4 实验方法,将样品溶液的 pH 从 1 调整至 8, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 加入量分别为 2.0、0.5、0.5 mg。pH 对吸附的影响结果如图 4 所示。

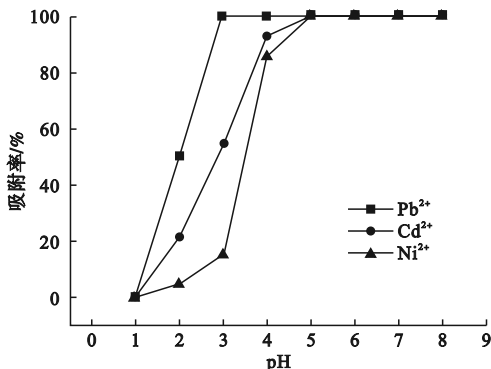


图 4 pH 对吸附的影响

Fig. 4 Effect of pH on the adsorption

由图 4 可知, MTO 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附率与介质的 pH 有关, 增大 pH, 吸附率增加。pH 为 3 ~ 8 时, MTO 对 Pb^{2+} 的吸附率达到 100%; pH 为 5 ~ 8 时, MTO 对 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附率均达到最大。为了同时吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} , 且避免高浓度金属离子沉淀析出, 最终确定 pH 为 5.0 ~ 6.0。

2.2.2 吸附时间对吸附量的影响及平衡吸附量

按 1.4 实验方法, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的加入量分别为 10.0、1.2、3.0 mg, 考察振荡吸附时间对吸附量的影响, 结果如图 5 所示。

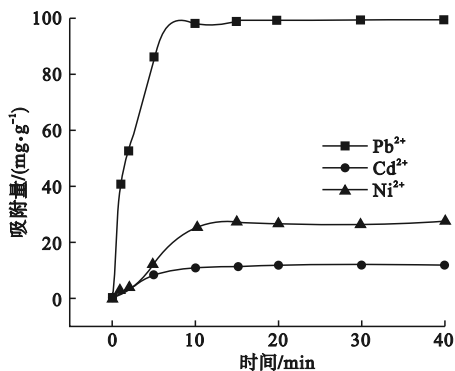


图 5 振荡时间对吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的影响

Fig. 5 Effects of shaking time on adsorption of Pb^{2+} 、 Cd^{2+} and Ni^{2+}

由图 5 可知, 随着时间的增加, 吸附量逐渐增大, Pb^{2+} 吸附量在 10 min 达到平衡, Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 吸附量在 15 min 达到平衡。为了同时吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} , 将振荡时间设定为 15 min。吸附平衡后, MTO 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附量分别为 99.113、11.317 和 27.061 mg/g。

2.3 吸附等温曲线和热力学研究

根据 Langmuir 和 Freundlich 模型^[11,16] 研究不同初始浓度下重金属离子的等温吸附特性, 方程分别为

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

式中: q_e 为吸附达到平衡时的吸附量, mg/g; q_m 为吸附饱和时的吸附量, mg/g; K_L 、 K_F 和 n 为常数。

本文以 Cd^{2+} 为例研究纳米钛酸镁对其吸附的热力学。 Cd^{2+} 的初始浓度为 12 ~ 26 mg/L, 溶液体积为 50 mL, MTO 粉体投加量为 0.05 g, 实验得到不同温度下的吸附等温曲线, 如图 6 所示。

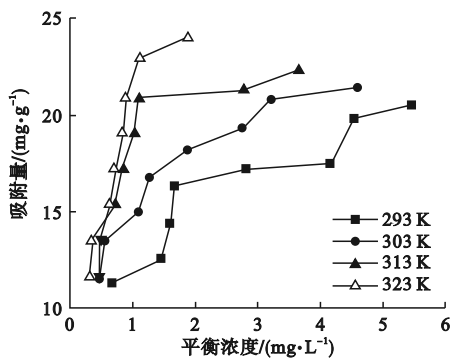


图 6 不同温度下的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms under different temperatures

采用经典的 Langmuir 和 Freundlich 方程式对等温曲线进行拟合, 得到 q_m 、 K_L 、 K_F 和 $1/n$ 的值, 如表 1 所示。

由表 1 中拟合相关系数 r^2 可知, MTO 对水中 Cd^{2+} 的吸附很好地符合 Langmuir 等温线方程 ($r^2 > 0.96$)。同时, 常数 K_L 随着吸附温度的升高而增大, 即温度越高, MTO 对 Cd^{2+} 吸附能力越强。

吸附的焓变 (ΔH)、自由能变 (ΔG) 和熵变 (ΔS) 计算式如下。

$$\ln C_e = -\ln K_0 + \frac{\Delta H}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln C_e \quad (8)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (9)$$

式中: R 为理想气体常数; T 为绝对温度; K_0 为常数。

由公式(8)和(9)可计算出 ΔH 、 ΔG 和 ΔS 。结果列于表2中。

表1 Langmuir和Freundlich等温曲线拟合得到的参数

Table 1 The fitting parameters of Langmuir and Freundlich isotherms

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	K_L	r^2	n	K_F	r^2
293	22.831	1.135	0.971 9	3.583	12.598	0.875 2
303	22.523	1.362	0.962 3	3.700	13.131	0.855 1
313	23.753	1.863	0.996 3	3.839	14.975	0.963 7
323	24.155	3.160	0.995 9	3.948	17.335	0.840 4

表2 热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters

温度/K	$\Delta H/$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta G/$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta S/$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
293		-0.308	92.270
303	26.727	-0.778	90.776
313		-1.619	90.562
323		-3.090	92.313

由表2可知,焓变 ΔH 为正值,说明该过程吸热,且 ΔH 小于40 kJ/mol,表明MTO对 Cd^{2+} 的吸附过程为物理吸附。在各温度下,该吸附过程的 ΔG 均为负值,并随温度的升高而减小,说明吸附是自发的,并且随温度的升高自发性增强。吸附熵变 ΔS 反映了吸附材料对 Cd^{2+} 的亲合力,其值均为正,说明该吸附过程为熵驱动,这是溶剂置换效应导致,表现为熵的增加^[11,16]。

2.4 动力学模型

为了研究MTO对 Cd^{2+} 的吸附动力学,改变水浴温度,不同温度下分别振荡吸附不同时间,用火焰原子吸收法测定并计算得到吸附量,结果如图7所示。

根据文献[11,16],描述吸附动力学的数学模型有Lagergren准一级和HO准二级动力学方程,其表达式分别为

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (10)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

式中: q_t 为 t 时刻吸附量,mg/g; K_1 为准一级速率

常数, min^{-1} ; K_2 为准二级速率常数, $g/(mg \cdot min)$ 。

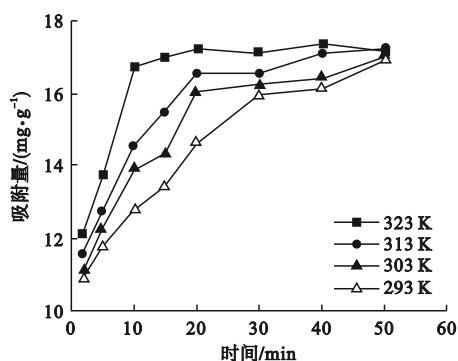


图7 不同温度下振荡时间对吸附镉离子量的影响

Fig. 7 Effect of shaking time on cadmium ion adsorption at various temperatures

根据图7数据,分别以 $\ln(q_e - q_t)$ 和 t/q_t 对 t 作图,进行回归分析。结果表明,不同吸附温度下MTO对 Cd^{2+} 的吸附动力学更符合准二级速率方程(r^2 均大于0.99)。常数 K_2 和吸附温度的关系可利用Arrhenius方程的变形式求得,变形式为

$$\ln K_2 = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

式中 E_a 为吸附过程的活化能,其值大小可以表示吸附的类型。由 $\ln K_2$ 对 $1/T$ 作图,得到回归方程为

$$\ln K_2 = -3314.5 \frac{1}{T} + 7.2775 (r^2 = 0.918) \quad (13)$$

根据直线斜率求出 E_a 为27.588 kJ/mol,小于40 kJ/mol,该吸附过程为物理吸附^[11,16]。

2.5 洗脱条件

在优化的吸附条件下, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 被吸附后,用浓度为0.01~5.0 mol/L、体积为5 mL的硝酸溶液进行洗脱。结果表明,随硝酸溶液浓度的增加,金属离子的回收率提高。当硝酸溶液浓度大于0.2 mol/L时, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的回收率均可达98%以上。为了充分洗脱,选择5 mL浓度为0.5 mol/L的硝酸溶液。洗脱后,MTO洗净干燥,重复使用10次,吸附性能未见明显下降,表明该吸附剂性能稳定。

2.6 富集因子及检出限

为探究MTO对低浓度样品中重金属的富集能力,将10 μg Pb^{2+} 、1 μg Cd^{2+} 和1 μg Ni^{2+} 一起溶解在不同体积的水中。吸附后,用5 mL浓度为0.5 mol/L的硝酸溶液洗脱, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的回收率及富集因子如表3所示。

表3 Pb²⁺、Cd²⁺和Ni²⁺回收率和富集因子
Table 3 Recovery rates and enrichment factors of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺

溶液体积/mL	洗脱量/ μg			回收率/%			富集因子
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	
50	9.95	0.988	0.968	99.5	98.8	96.8	10
100	9.83	0.997	0.975	98.3	99.7	97.5	20
150	9.92	0.952	0.962	99.2	95.2	96.2	30
200	9.85	0.957	0.934	98.5	95.7	93.4	40
250	9.53	0.924	0.947	95.3	92.4	94.7	50
500	9.44	0.893	0.835	94.4	89.3	83.5	100
1000	9.17	0.819	0.768	91.7	81.9	76.8	200

由表3可知,当溶液体积为250 mL时,回收率达92%以上,富集因子为50。

以3倍的11次空白标准偏差除以斜率计算,求得Pb²⁺、Cd²⁺和Ni²⁺的检出限分别为0.153、0.0176和0.0244 $\mu\text{g/L}$ 。表明该方法具有很高的灵敏度。

2.7 干扰离子的影响

为了研究共存离子对Pb²⁺、Cd²⁺和Ni²⁺富集的影响,取不同量的干扰离子溶液分别加入到含有10 μg Pb²⁺、5 μg Cd²⁺和5 μg Ni²⁺的50 mL容量瓶中,用稀氢氧化钠溶液或稀硝酸溶液调pH后,用水定容至刻度。实验结果表明,Pb²⁺、Cd²⁺和Ni²⁺的回收率均控制在95%以上。共存离子

允许量分别为:Na⁺、K⁺、NH⁴⁺、Ca²⁺和NO₃⁻为100 mg;Mg²⁺为50 mg;Al³⁺、PO₄³⁻、Cr(VI)、Cl⁻为25 mg;Cr³⁺、Ag⁺、Co²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺为10 mg;Fe³⁺为2 mg。可见,该方法具有良好的抗干扰能力。

2.8 分析应用

将该方法分别应用于沈阳市浑河、南湖水样品和沈阳市自来水样品中Pb²⁺、Cd²⁺和Ni²⁺的测定。水样通过0.45 μm 膜过滤器过滤后立即进行分析。分析结果及回收率见表4。Pb²⁺的回收率为94.41%~99.62%,Cd²⁺的回收率为94.36%~99.88%,Ni²⁺的回收率为92.64%~98.92%。

表4 水样中Pb²⁺、Cd²⁺和Ni²⁺含量测定结果($n=6$)
Table 4 Determination of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ in water samples($n=6$)

水样	加标量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$			测得量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$			回收率/%		
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺
浑河水	0	0	0	17.691	7.357	4.752	—	—	—
	10	5	5	27.554	12.106	9.698	98.63	94.98	98.92
	20	10	10	36.573	17.345	14.532	94.41	99.88	97.8
南湖水	0	0	0	20.334	9.768	8.474	—	—	—
	10	5	5	30.107	14.486	13.402	97.73	94.36	98.56
	20	10	10	39.583	19.357	17.664	96.245	95.89	92.64
自来水	0	0	0	0	0	0	—	—	—
	2	2	2	1.912	1.969	1.882	95.6	98.45	94.1
	5	5	5	4.981	4.932	4.922	99.62	98.64	98.44

3 结论

用糠醛废水代替助剂,采用溶胶凝胶法合成MTO,并研究MTO对Pb²⁺、Cd²⁺和Ni²⁺的吸附

性能,结论如下。

1)MTO对水中Pb²⁺、Cd²⁺和Ni²⁺具有很强的吸附富集能力。室温下,对初始浓度分别200、24和60 mg/L的Pb²⁺、Cd²⁺和Ni²⁺的吸附量分别可达99.113、11.317和27.061 mg/g。

2) MTO 对 Cd^{2+} 的吸附过程符合 Langmuir 等温方程和二级动力学模型。

3) 吸附的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 可用 0.5 mol/L 的硝酸溶液完全洗脱回收, 富集因子达到 50。

采用本文方法合成 MTO 成本低, 对水中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 吸附能力强, 洗脱回收率高, 富集倍数高, 性能稳定, 可在水质分析中广泛应用。

参考文献 (References):

- [1] 杨小刚, 宋恩军, 张东, 等. 活性炭对糠醛废水中有机物的吸附性能研究[J]. 沈阳理工大学学报, 2010, 29(5): 90-94.
YANG X G, SONG E J, ZHANG D, et al. Study on adsorption action of activated carbon to the organic compounds in furfural wastewater[J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2010, 29(5): 90-94. (in Chinese)
- [2] 刘卫, 白妙馨. 糠醛废水处理工艺研究综述[J]. 北方环境, 2013, 25(8): 39-41.
LIU W, BAI M X. Research on furfural wastewater treatment process[J]. Northern Environment, 2013, 25(8): 39-41. (in Chinese)
- [3] WANG Z, LIU Z Y, NOOR R S, et al. Furfural wastewater pretreatment of corn stalk for whole slurry anaerobic co-digestion to improve methane production[J]. Science of the Total Environment, 2019, 674: 49-57.
- [4] MUSTAFA Y A, OMRAN R R. Treatment of furfural wastewater by (AOPs) photo-Fenton method[J]. Journal of Engineering, 2015, 21(3): 129-141.
- [5] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 286-415.
- [6] ABED ALTUWAJARI H N, ALI FARAJZADEH M, AF-SHAR MOGADDAM M R, et al. In-situ formation of a solid adsorbent for the extraction of some metal ions from crude oil before their determination by microflow nebulizer inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Talanta, 2023, 257: 124378.
- [7] ZHOU Q X, ZHAO X N, XIAO J P. Preconcentration of nickel and cadmium by TiO_2 nanotubes as solid-phase extraction adsorbents coupled with flame atomic absorption spectrometry[J]. Talanta, 2009, 77(5): 1774-1777.
- [8] SEVAL K, AKDOĞAN A. Silica nanoparticle-covered Graphene Oxide as solid-phase extraction sorbent coupled with FAAS for the determination of some of heavy metals in water sample[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2022, 102(19): 8402-8418.
- [9] 邱素艳, 俞熙仁, 董一帆, 等. 基于聚乙烯吡咯烷酮功能化磁性氧化石墨烯固相萃取鸡饲料中 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{III})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$ 离子[J]. 分析测试学报, 2022, 41(2): 242-248.
QIU S Y, YU X R, DONG Y F, et al. Solid-phase extraction of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ ions in chicken feed based on polyvinylpyrrolidone functionalized magnetic graphene oxide[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2022, 41(2): 242-248. (in Chinese)
- [10] XIE F Z, LIN X C, WU X P, et al. Solid phase extraction of lead(II), copper(II), cadmium(II) and nickel(II) using Gal-

lic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry[J]. Talanta, 2008, 74(4): 836-843.

- [11] ZHANG D, ZHANG C L, ZHOU P. Preparation of porous nano-calcium titanate microspheres and its adsorption behavior for heavy metal ion in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2/3): 971-977.
- [12] ZHANG D, WANG M, REN G J, et al. Preparation of biomorphic porous calcium titanate and its application for preconcentration of nickel in water and food samples[J]. Materials Science and Engineering: C, 2013, 33(8): 4677-4683.
- [13] 张东, 李楠, 高岷. 手持注射式钛酸锶钡多孔球富集器分离富集-火焰原子吸收法测定水中铅和镉[J]. 分析化学, 2009, 37(8): 1188-1192.
ZHANG D, LI N, GAO D. Determination of lead and cadmium in water by flame atomic absorption spectrometry after separation/pre-concentration with manual-controlled injection porous nano-barium-strontium titanate microspheres separator[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(8): 1188-1192. (in Chinese)
- [14] 张东, 王敏, 谭玉玲. 基于秸秆模板法制备多孔纳米钛酸锶钡及其对重金属的吸附性能[J]. 化学学报, 2010, 68(16): 1641-1648.
ZHANG D, WANG M, TAN Y L. Preparation of porous nano-barium-strontium titanate by sorghum straw template method and its adsorption capability for heavy metal ion, Acta Chim. Sinica, 2010, 68(16): 1641-1648. (in Chinese)
- [15] 张东, 苏会东, 高虹. 火焰原子吸收法研究纳米钛酸锶钡粉体对铅的吸附性能[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(1): 218-221.
ZHANG D, SU H D, GAO H. Study on adsorption behavior of nanosized barium-strontium titanate powder for lead ion in water using FAAS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(1): 218-221. (in Chinese)
- [16] 张东, 侯平. 纳米钛酸钙粉体的制备及其对水中铅和镉的吸附行为[J]. 化学学报, 2009, 67(12): 1336-1342.
ZHANG D, HOU P. Preparation of nano-calcium titanate powder and its adsorption behavior on lead and cadmium in water[J]. Acta Chim Sin, 2009, 67(12): 1336-1342. (in Chinese)
- [17] MIAO Y M, ZHANG Q L, YANG H, et al. Low-temperature synthesis of nano-crystalline magnesium titanate materials by the sol-gel method[J]. Materials Science and Engineering: B, 2006, 128(1/2/3): 103-106.
- [18] DENG Y F, TANG S D, LAO L Q, et al. Synthesis of magnesium titanate nanocrystallites from a cheap and water-soluble single source precursor[J]. Inorganica Chimica Acta, 2010, 363(4): 827-829.
- [19] 缪亚美. 溶胶-凝胶法低温制备纳米钛酸镁粉体[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [20] 王加芳, 罗驹华. 纳米钛酸镁陶瓷粉体的制备研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(3): 514-518, 546.
WANG J F, LUO J H. The progress of study on preparation of nanometer magnesium titanate[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007, 26(3): 514-518, 546. (in Chinese)
- [21] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(下卷)[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994: 256-304.

(责任编辑: 徐淑姣)