

周慧君, 帅琴, 黄云杰, 等. 双硫脲改性氧化石墨烯/壳聚糖复合微球固相萃取在线富集 - 原子荧光光谱法测定地质样品中痕量汞[J]. 岩矿测试, 2017, 36(5): 474 - 480.

ZHOU Hui-jun, SHUAI Qin, HUANG Yun-jie, et al. On-line Determination of Hg ( II ) in Geological Samples by AFS after Solid Phase Extraction Using Dithizone-modified Graphene Oxide/Chitosan Composite Microspheres [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(5): 474 - 480. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201703010024]

## 双硫脲改性氧化石墨烯/壳聚糖复合微球固相萃取在线富集 - 原子荧光光谱法测定地质样品中痕量汞

周慧君<sup>1</sup>, 帅琴<sup>1\*</sup>, 黄云杰<sup>1</sup>, 汤志勇<sup>1</sup>, 曾梦<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074;

2. 江西省地质矿产勘查开发局赣西北大队, 江西 九江 332000)

**摘要:** 汞可以指示矿床或矿化存在, 是一种重要的地质过程示踪元素, 因此汞的测定是十分重要的。由于汞在地质矿床中丰度较低, 直接测定存在困难, 需要进行预分离富集处理。目前采用的分离富集手段大多数是离线, 自动化程度较低。本文将合成的双硫脲改性氧化石墨烯/壳聚糖复合微球制成固相萃取小柱, 考察了溶液 pH、吸附剂种类和体积对汞的吸附效果的影响, 优化了固相萃取在线采样/洗脱时间和速率对汞的吸附/洗脱效果的影响, 建立了固相萃取在线富集 - 原子荧光光谱法测定地质样品中痕量汞的分析方法。结果表明: 溶液 pH = 3.0 时, 以 5 mL/min 的采样速率进样 5 min, 汞的吸附率大于 90%; 用 20 g/L 硫脲 - 1.0 mol/L 硝酸混合溶液作洗脱液, 以 1 mL/min 的洗脱速度洗脱 1 min, 洗脱率大于 95%。汞含量在 0.050 ~ 5.0 μg/L 范围内线性关系良好, 富集因子为 22, 检出限为 0.0019 μg/L。采用本方法测定了土壤和沉积物国家标准物质样品, Hg 的测定值与参考值的相对误差小于 ±13%。与离线分析相比, 本方法具有灵敏度高、操作简单快速等特点。

**关键词:** 复合微球; 固相萃取; 在线富集; 原子荧光光谱法; 地质样品; 汞

**中图分类号:** O657.31; O614.243      **文献标识码:** A

地质样品中的微量元素丰度及其变化可以反映区域成矿条件, 是研究成矿模型和深化矿床成因认识、查明成矿控制因素的重要依据<sup>[1-2]</sup>。汞能够指示多种矿床或矿化的存在, 如铅锌矿等热液矿床都有汞的异常, 通过分析目标区域汞含量的变化, 可以为矿床成因研究和矿产勘探提供依据。然而地质矿床中汞的丰度较低, 一般在 6.9 ~ 65 ng/g<sup>[3-4]</sup>, 在实际样品分析中往往会由于分析物浓度太低或基质成分过于复杂而使仪器的检出限无法满足要求, 因此需要对样品进行分离富集前处理。固相萃取 (SPE)<sup>[5-6]</sup> 是分离富集的主要方法之一, 它具有富集倍数高、有机溶剂消耗量少等优点。寻找具有选

择性的吸附剂用以富集目标元素是固相萃取研究的热点方向之一<sup>[7]</sup>。如蔡述伟<sup>[8]</sup>利用黄原酯棉富集 - 冷原子吸收光谱法测定水和地质样品中的痕量汞, 方法检出限达到 5 ng/g; 陈焱等<sup>[9]</sup>利用巯基棉分离富集 - 原子荧光光谱法测定重晶石中痕量汞; Shakerian 等<sup>[10]</sup>利用改性的三氧化二铝富集 - 原子吸收光谱法 (AFS) 测定水中的铋。固相萃取的另一个重要发展方向是与仪器联用实现自动化检测<sup>[11]</sup>, 目前固相萃取与仪器联用大多是离线完成的, 未能完全实现自动化, 分析效率也有待提高。

氧化石墨烯是一种新型纳米材料, 其表面和边缘含有大量的亲水含氧基团, 如 -OH、-C = O、

收稿日期: 2017-03-01; 修回日期: 2017-05-09; 接受日期: 2017-06-02

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (12120113014300); 国土资源公益性行业专项项目 (201211003)

作者简介: 周慧君, 硕士研究生, 化学工程与技术专业。E-mail: 867166585@qq.com。

通讯作者: 帅琴, 教授, 主要从事原子光谱分析、色谱分析及其联用技术研究。E-mail: shuaiqin@cug.edu.cn。

—C—O—C—及—COOH等,这些含氧官能团正是吸附金属的活性位点,因此在固相萃取领域有广泛的应用<sup>[12-13]</sup>。壳聚糖分子链上含有丰富的氨基和羟基官能团,与金属离子之间有很强的相互作用<sup>[14-18]</sup>,特别是作为螯合吸附剂时,壳聚糖可通过分子中的氨基、羟基与金属离子 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 等形成稳定的螯合物,因此被广泛应用于吸附水样中的金属离子<sup>[19]</sup>。

氧化石墨烯纳米材料能够吸附许多种类金属元素,但对目标元素不具有选择性;而且氧化石墨烯纳米材料的粒径较小,会导致在线固相萃取时溶液流速减慢和分析周期延长等问题。本文将壳聚糖与氧化石墨烯纳米材料制成球状颗粒复合材料,并利用双硫脲与Hg能形成螯合物<sup>[20-22]</sup>的特点对其进行改性,制得双硫脲改性氧化石墨烯/壳聚糖复合微球。将改性后的复合微球制成固相萃取小柱并用于选择性吸附样品溶液中的痕量汞,建立了在线富集/洗脱,AFS测定地质样品中痕量汞的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与工作条件

汞空心阴极灯(北京有色金属研究总院);AFS-933原子荧光光度计(北京吉天仪器公司)。AFS仪器在线工作参数为:负高压265 V,灯电流25 mA,载气流量400 mL/min,屏蔽气流量600 mL/min,原子化器温度为160℃,在线读数时间设定为20 min,记录峰高的值。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

汞标准储备液(国家二级标准物质)。

配制20 g/L硼氢化钠溶液:称取10 g硼氢化钠,溶于500 mL 5 g/L的氢氧化钠溶液中,现配现用。

配制20 g/L硫脲-1.0 mol/L硝酸混合液:称取10 g硫脲,溶于500 mL 1.0 mol/L的硝酸中。

硝酸、甲醇(优级纯);双硫脲、戊二醛、无水乙醇、双氧水、硼氢化钠、草酸、氢氧化钠、浓硫酸、高锰酸钾(分析纯)。

### 1.3 吸附材料的制备

氧化石墨烯/壳聚糖复合微球的制备<sup>[23-24]</sup>:首先按照Hummer法合成氧化石墨。将所合成的0.1 g氧化石墨超声分散于0.35 mol/L冰乙酸溶液中形成均匀的氧化石墨烯悬浮液,加入2.0 g壳聚糖粉末均匀搅拌3 h,将得到的混合悬浮液逐滴滴到20 g/L氢氧化钠溶液中,静置、固化过夜并用超纯

水洗至洗出液接近中性,加入10 mL戊二醛溶液并搅拌约3 h,用乙醇和超纯水洗涤数次,烘干后即得氧化石墨烯/壳聚糖复合微球。

双硫脲修饰氧化石墨烯/壳聚糖复合微球的制备:称取0.5 g双硫脲溶解于无水乙醇中,磁力搅拌下加入2.0 g氧化石墨烯/壳聚糖复合微球,常温搅拌1 h后静置2 h,洗涤数次后于烘箱中烘干,即得双硫脲修饰氧化石墨烯/壳聚糖复合微球。

### 1.4 装柱与预处理

准确称取 $0.1000 \pm 0.0005$  g双硫脲修饰氧化石墨烯/壳聚糖微球吸附剂填充在小柱(40 mm × 5 mm)中,柱子的两端填充少量棉花以防止小吸附剂流失。使用前先用1.0 mol/L硝酸和少量去离子水冲洗柱子,以洗去柱子表面残留的杂质。

### 1.5 功能阀在线分离富集过程

流动注射在线富集和洗脱过程如图1所示。具体可分为3步:①萃取柱的前处理过程:先用超纯水对微柱进行冲洗,接着用20 g/L硫脲-1.0 mol/L硝酸洗脱液对微富集柱进行再生待用。②吸附过程:在蠕动泵B的带动下,汞溶液以5 mL/min的速率通过微柱,在线富集5 min;流出液与蠕动泵A中载流1(1.0 mol/L硝酸)预先混合成酸性环境,最后与载流2(5 g/L氢氧化钠-20 g/L硼氢化钠)混合,汞被还原成原子态汞,进入气液分离器,在载气带动下进入AFS仪器在线检测,记录实时信号强度。③洗脱过程:先用纯水对微柱进行冲洗,在蠕动泵B的带动下,洗脱液(20 g/L硫脲-1.0 mol/L硝酸)以1 mL/min的速率通过微柱,在线洗脱1 min,流出洗脱液与蠕动泵A中载流1(1.0 mol/L硝酸)预先混合成酸性环境,最后与载流2(5 g/L氢氧化

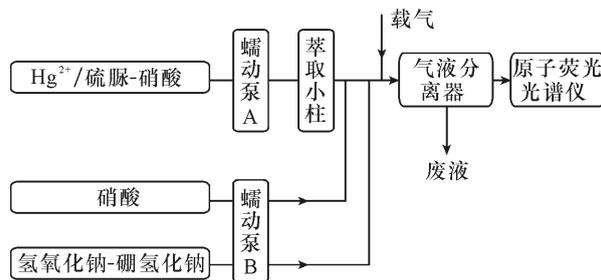


图1 固相萃取在线富集-原子荧光测定地质样品中痕量汞示意图

Fig. 1 Schematic diagram of on-line determination of Hg in geological samples by SPE-AFS

钠-20 g/L 硼氢化钠)混合,汞被还原成原子态汞,进入气液分离器,在载气带动下进入 AFS 仪器在线检测,记录实时信号强度。

### 1.6 实际样品的处理

称取  $0.2500 \pm 0.0001$  g 试样于 25 mL 比色管中,用少量去离子水润湿后加入 10 mL 新配制王水,置于沸水浴中 1 h,期间摇动 3 次;取下冷却,加入 1 mL 浓度为 10 g 的高锰酸钾溶液,摇匀放置 20 min;加入 1 mL 浓度为 10 g/L 的草酸溶液,用去离子水稀释至刻度,摇匀放置澄清;取上清液按照 1.5 节中的在线实验步骤进行实际样品分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 双硫脲改性氧化石墨烯/壳聚糖复合微球的红外光谱分析

为了考察双硫脲对氧化石墨烯/壳聚糖复合微球的改性效果,利用红外光谱对合成的复合微球材料进行表征分析,结果如图 2 所示。氧化石墨烯/壳聚糖复合材料(GO/CS)的红外光谱图中,3430  $\text{cm}^{-1}$  处的峰归属为壳聚糖上 N—H、O—H 以及氧化石墨烯上的 O—H 的吸收峰,1660  $\text{cm}^{-1}$  和 1570  $\text{cm}^{-1}$  处的峰分别为氧化石墨烯的羧基与羰基的吸收峰,1720  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为石墨烯—COOH 特征吸收峰,1070  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为氧化石墨烯的环氧基 C—O—C 和烷氧基 C—O 的吸收峰,与文献[25-26]报道的基本一致。结果表明,本研究成功合成了氧化石墨烯/壳聚糖复合微球。

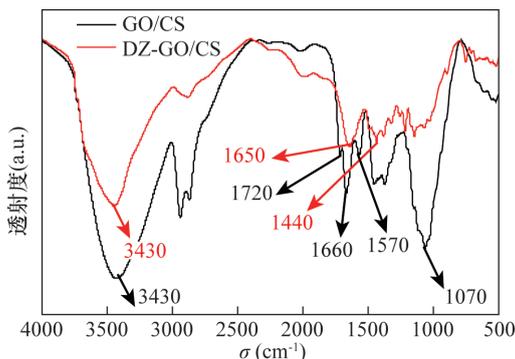


图2 氧化石墨烯/壳聚糖复合微球(GO/CS)和双硫脲改性氧化石墨烯/壳聚糖复合微球(DZ-GO/CS)红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of GO/CS and DZ-GO/CS

双硫脲改性氧化石墨烯/壳聚糖复合微球(DZ-GO/CS)的红外光谱图中,3430  $\text{cm}^{-1}$  处的峰

归属为壳聚糖、氧化石墨烯和双硫脲中的 N—H 和 O—H 的吸收峰,1650  $\text{cm}^{-1}$  和 1440  $\text{cm}^{-1}$  的峰分别归属为双硫脲分子中苯环的 C=C 和 C=S 伸缩振动吸收峰。分析结果表明,利用双硫脲的非共价键表面功能化作用成功改性了氧化石墨烯/壳聚糖复合微球<sup>[20]</sup>。

### 2.2 双硫脲改性氧化石墨烯/壳聚糖复合微球的光学显微特征

固相萃取材料的形貌和结构会影响其对汞的吸附效果。为了考察双硫脲改性氧化石墨烯/壳聚糖复合微球的形貌,对制备的双硫脲改性氧化石墨烯/壳聚糖复合微球进行了显微表征,结果如图 3 所示。从图中可以看出,制备的复合微球为粒径均匀的球状颗粒,通过对颗粒粒径的可控制备,可以获得吸附效果更佳的富集材料。而均匀球状的颗粒同时也便于装柱,有利于在线分离富集时溶液顺利通过微柱。

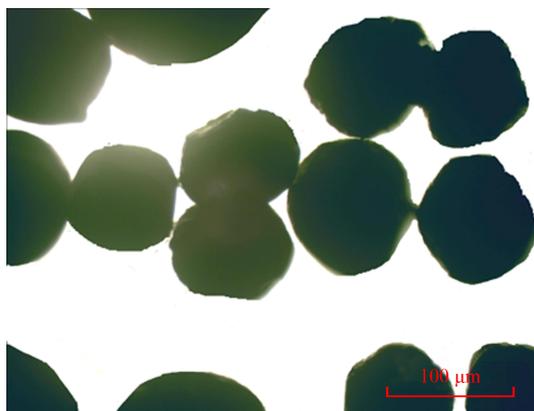


图3 双硫脲改性氧化石墨烯/壳聚糖复合微球的光学显微形貌图

Fig. 3 Micrograph of DZ-GO/CS

### 2.3 双硫脲修饰氧化石墨烯/壳聚糖复合微球的能谱分析表征

为了考察氧化石墨烯/壳聚糖复合微球经双硫脲修饰前后,对实际样品中的汞是否具有一定的选择性吸附,用双硫脲修饰前后的复合微球材料分别对实际样品进行吸附,将吸附后的复合材料进行能谱(EDS)分析表征,结果如图 4 所示。

由修饰前后的氧化石墨烯/壳聚糖复合微球能谱分析可以看出。S 元素的质量比在修饰前是 0.00%,修饰后增加到 1.24%,这归属于双硫脲分子当中 S 的贡献,说明双硫脲成功修饰到氧化石墨烯/壳聚糖复合微球中。双硫脲修饰后对汞的吸附量由之前的 20.70% 增加到 27.14%,说明经过双硫

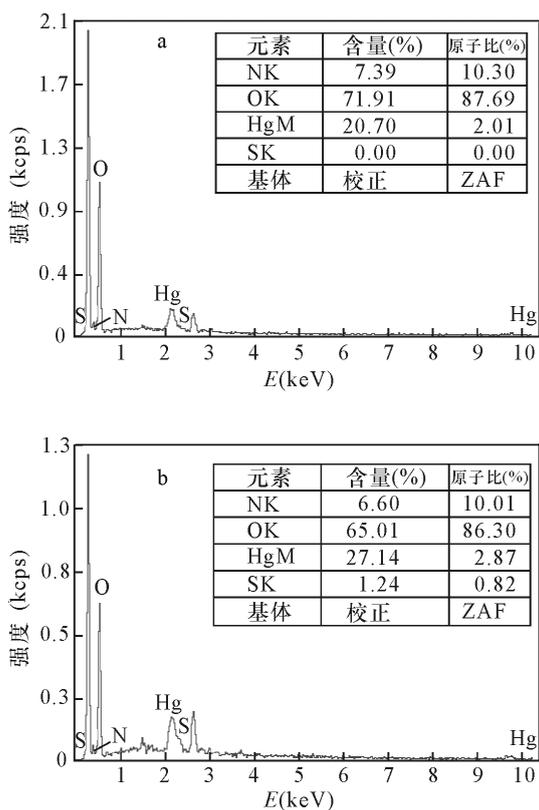


图 4 GO/CS(a)和DZ-GO/CS(b)吸附实际样品后的能谱(EDS)分析

Fig. 4 EDS analysis of (a) GO/CS and (b) DZ-GO/CS after adsorption of real samples

脲修饰后,复合材料对汞的吸附有一定程度的提高,制备得到的双硫脲修饰氧化石墨烯/壳聚糖复合微球对汞具有一定的选择性吸附。

### 2.4 双硫脲改性氧化石墨烯/壳聚糖复合微球对汞的吸附性能评价

为了评价合成的改性氧化石墨烯/壳聚糖复合微球对汞的吸附性能,实验考察了溶液 pH 值、洗脱剂种类和体积对汞吸附性能的影响,并考察了在线采样/洗脱时间和速率对汞吸附/洗脱效果的影响。

#### 2.4.1 溶液 pH 值对汞吸附效果的影响

溶液 pH 值会影响吸附剂对离子的吸附效果。实验考察了溶液 pH 值在 1.0 ~ 10.0 之间 DZ-GO/CS 的汞吸附效果。结果表明,当 pH < 2.0 或 pH > 4.0 时,汞的吸附率较小;pH 在 2.0 ~ 4.0 之间时,吸附率达到 90%。这是因为当溶液 pH 较小时,材料中-NH<sub>2</sub>与 H<sup>+</sup>结合形成-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>,增大了空间位阻,阻碍了汞离子与材料表面的接触,因而降低了溶液中汞的吸附率;而当 pH > 4.0 时,汞形成可溶性的 Hg(OH)<sup>+</sup>和不溶性的 Hg(OH)<sub>2</sub>沉淀,导致吸附

率降低。因此,选择 pH = 3.0 为汞吸附实验的最佳酸性条件。

#### 2.4.2 洗脱剂种类和体积对汞吸附效果的影响

不同的洗脱剂种类和体积会影响萃取小柱上汞的洗脱效果。实验考察了不同洗脱剂及其体积对汞的洗脱效果,结果见表 1。可以看出,20 g/L 硫脲-1.0 mol/L 硝酸的洗脱效果最好,洗脱率达到 91.25%。这是因为硝酸保证了溶液处于酸性条件,同时硫脲起到了还原的作用。但是,当硫脲浓度过高时,未反应的硫脲容易被氧化而使溶液变得浑浊,洗脱率反而下降,因此选择 20 g/L 硫脲-1.0 mol/L 硝酸作洗脱剂。

为了得到较高的富集倍数,考察了洗脱剂体积对汞的洗脱效果。实验分别用 2、3、4、5 mL 洗脱剂进行洗脱实验,当洗脱剂体积增大到 3 mL 时,洗脱率逐渐趋于平缓且洗脱率 > 90%,因此,洗脱剂体积选定为 3 mL。

表 1 不同洗脱剂对汞的洗脱效果

Table 1 Elution effect of different elution agents on mercury

洗脱剂	汞的洗脱率 (%)
2.0 mol/L 硝酸	2.25
50 g/L 硫脲	10.34
50 g/L 硫脲-0.5 mol/L 盐酸	47.63
50 g/L 硫脲-1.5 mol/L 盐酸	38.05
20 g/L 硫脲-1.0 mol/L 硝酸	91.25
40 g/L 硫脲-1.0 mol/L 硝酸	40.05
50 g/L 硫脲-1.0 mol/L 硝酸	60.70

#### 2.4.3 采样/洗脱时间对汞吸附/洗脱效果的影响

固相萃取在线富集过程中,采样/洗脱时间直接影响方法的灵敏度和富集因子。本实验考察了不同采样/洗脱时间对汞吸附/洗脱效果的影响。以 5 mL/min 的流速进行在线富集,记录流出液的实时信号,计算得到 1 ~ 10 min 内汞的吸附率均大于 90%;随着采样时间延长,信号强度在 10 min 以后增加,这是由于萃取小柱对汞的吸附作用接近饱和状态。为了缩短样品分析周期,同时不降低吸附效果,实验设定分析时间为 5 min。

以 5 mL/min 的速率进行在线吸附 5 min 后,以 1 mL/min 的速率进行在线洗脱,记录洗脱液的实时信号强度。结果显示,在线洗脱 20 s 时,汞的信号强度显著升高;在线洗脱 26 s 时,Hg 信号强度达到最大值并开始降低;在线洗脱 60 s 后洗脱完全。因此选定洗脱时间为 1 min。

#### 2.4.4 采样/洗脱速率对汞吸附/洗脱效果的影响

在线分析中,采样/洗脱速率直接影响吸附剂与样品的接触时间,进而影响其吸附/洗脱率。实验考察了不同采样/洗脱速率对汞吸附/洗脱效果的影响,结果表明,采样速率在1~5 mL/min内汞的吸附率均大于90%;随着采样速率增大,吸附率明显下降。为了缩短样品分析周期,选择采样速率为5 mL/min。

以5 mL/min的采样速率进行在线吸附实验,考察了不同洗脱速率对汞洗脱效果的影响。结果表明,洗脱速率为1 mL/min时,汞的洗脱率大于95%。因此,洗脱速率选定为1 mL/min。

#### 2.4.5 实验方法分析性能

在最佳实验条件下,建立了Hg浓度在0.050~5.0 μg/L范围内的标准曲线。线性方程为 $y = 4207.8x + 98.73$ ,相关系数为0.995,Hg的富集因子为22。同时,平行测定11份样品空白溶液,以测定值标准偏差的3倍值与工作曲线斜率的比值求得Hg的检出限为0.0019 μg/L;测定11份Hg浓度为2 μg/L的样品溶液,计算得到Hg的相对标准偏差(RSD)为4.7%。

#### 2.4.6 实际地质样品分析

为了验证本文所建立的分析方法对痕量汞的分离富集性能,选取了几个痕量、超痕量的土壤和沉积物标准物质,进行汞的含量测定,结果列于表2中,从表2可以看出,汞含量的测定值与参考值基本一致,相对误差为±13%,说明该方法可用于测定实际地质样品中的痕量汞。

表2 实际地质样品中汞含量的分析结果

Table 2 Analytical results of mercury in geological samples

标准物质 编号	Hg含量的参考值 (μg/g)	Hg含量的测量值 (μg/g)	相对误差 (%)
GBW07447	0.015	0.015	0.0
GBW07449	0.008	0.009	12.5
GBW07450	0.020	0.018	-10.0
GBW07303	0.050	0.046	-8.0
GBW07305	0.100	0.090	-10.0

### 3 结论

本文将双硫脲修饰氧化石墨烯/壳聚糖复合微球作为痕量汞的吸附材料,成功填充并制成固相萃取微柱,结合原子分光光度计建立了固相萃取在线富集-原子荧光光谱法测定地质样品中痕量汞的新方法。该方法具有富集倍数高、检出限低和操作简

单快速等优点。实验结果表明:经修饰的氧化石墨烯/壳聚糖复合微球类材料,可以成功装填在微柱中用于在线固相萃取,为这类新材料应用于实际地质样品中痕量指示元素的分析检测提供了新途径,具有良好的应用前景。

### 4 参考文献

- [1] 赵博,张德会,于蕾,等.从克拉克值到元素的地球化学性质或行为再到成矿作用[J].矿物岩石地球化学通报,2014(2):252-261.  
Zhao B, Zhang D H, Yu L, et al. From clark values to elemental geochemical properties or behaviors, and to mineralization[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2014(2):252-261.
- [2] 李惠,张国义,禹斌,等.构造叠加晕找盲矿法及其在矿山深部找矿效果[J].地学前缘,2010,17(1):287-293.  
Li H, Zhang G Y, Yu B, et al. Structural superimposed halos method for prospecting blind ore-body in the deep of ore districts [J]. Earth Science Frontiers, 2010, 17(1):287-293.
- [3] 迟清华.汞在地壳、岩石和疏松沉积物中的分布[J].地球化学,2004,33(6):641-648.  
Chi Q H. Abundance of mercury in crust, rocks and loose sediments[J]. Geochimica, 2004, 33(6):641-648.
- [4] 陈静生.环境地球化学[M].北京:海洋出版社,1990:1-69.  
Chen J S. Environmental Geochemistry [M]. Beijing: Ocean Press House, 1990:1-69.
- [5] Hu B, He M, Chen B. Nanometer-sized materials for solid-phase extraction of trace elements [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, 407(10):2685-2710.
- [6] Seidi S, Yamini Y, Rezazadeh M. Electrochemically assisted solid based extraction techniques: A review [J]. Talanta, 2015, 132(10):339-353.
- [7] 黄运瑞,周庆祥.固相萃取吸附剂的研究进展[J].冶金分析,2012,32(12):22-28.  
Huang Y R, Zhou Q X. Research progress of solid phase extraction and sorbent [J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(12):22-28.
- [8] 蔡述伟.黄原酯棉富集-冷原子吸收法测定水和地质样品中的痕量汞[J].岩矿测试,1992,11(4):348-349.  
Cai S W. Determination of trace mercury in water and geological samples by cold-AAS after enrichment with xanthate cotton [J]. Rock and Mineral Analysis, 1992, 11

- (4);348-349.
- [9] 陈焱,李勇,李长青. 巯基棉分离富集-原子荧光光谱法测定重晶石中痕量汞[J]. 岩矿测试,2008,27(6):431-434.  
Chen Y, Li Y, Li C Q. Separation and enrichment with sulfhydryl cotton-atomic fluorescence spectrometric determination of trace mercury in barite [J]. Rock and Mineral Analysis,2008,27(6):431-434.
- [10] Shakerian F, Haji S A, Dadfarnia S, et al. Hydride generation atomic absorption spectrometric determination of bismuth after separation and preconcentration with modified alumina [J]. Journal of Separation Science, 2015,38(4):677-682.
- [11] 吴芳华. 固相萃取新技术研究进展[J]. 分析测试技术与仪器,2012(2):114-120.  
Wu F H. Study of new technology on solid phase extraction [J]. Analytical Testing Techniques and Instruments,2012(2):114-120.
- [12] Liu Q, Shi J, Jiang G. Application of graphene in analytical sample preparation [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry,2012,37:1-11.
- [13] Yu J G, Yu L Y, Yang H, et al. Graphene nanosheets as novel adsorbents in adsorption, preconcentration and removal of gases, organic compounds and metal ions [J]. Science of the Total Environment,2015,502:70-79.
- [14] Chen Y, Chen L, Bai H, et al. Graphene oxide-chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013,1(6):1992-2001.
- [15] Hsu S H, Wang M C, Lin J J. Biocompatibility and antimicrobial evaluation of montmorillonite/chitosan nanocomposites [J]. Applied Clay Science, 2012, 56(1):53-62.
- [16] Tang C Y, Chen N X, Zhang Q. Preparation and properties of chitosan nanocomposites with nanofillers of different dimensions [J]. Polymer Degradation & Stability,2009,94(1):124-131.
- [17] Yang X M, Tu Y F, Li L. Well-dispersed chitosan/graphene oxide nanocomposites [J]. Applied Materials & Interfaces,2010,2(6):1707-1713.
- [18] Travlou N A, Kyzas G Z, Lazaridis N K, et al. Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal [J]. Chemical Engineering Journal,2013,217:256-265.
- [19] Djerahov L, Vasileva P, Karadjova I, et al. Chitosan film loaded with silver nanoparticles-sorbent for solid phase extraction of Al ( III ), Cd ( II ), Cu ( II ), Co ( II ), Fe ( III ), Ni ( II ), Pb ( II ) and Zn ( II ) [ J ]. Carbohydrate Polymers,2016,147:45-52.
- [20] Chandio Z A, Talpur F N, Khan H, et al. On-line preconcentration and determination of ultra trace amounts of mercury using surfactant coated alumina modified by dithizone with cold vapor atomic absorption spectrometry [J]. RSC Advances,2014,4(7):3326-3331.
- [21] Carasek E, Tonjes J W, Scharf M. A new method of microvolume back-extraction procedure for enrichment of Pb and Cd and determination by flame atomic absorption spectrometry [J]. Talanta,2002,56(1):185-191.
- [22] Peng Q, Liu M, Zheng J, et al. Adsorption of dyes in aqueous solutions by chitosan-halloysite nanotubes composite hydrogel beads [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2015,201:190-201.
- [23] Liu L, Li C, Bao C, et al. Preparation and characterization of chitosan/graphene oxide composites for the adsorption of Au ( III ) and Pd ( II ) [J]. Talanta,2012,93(2):350-357.
- [24] Chen J, Yao B, Li C, et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide [J]. Carbon,2013,64:225-229.
- [25] Travlou N A, Kyzas G Z, Lazaridis N K, et al. Functionalization of graphite oxide with magnetic chitosan for the preparation of a nanocomposite dye adsorbent [J]. Langmuir,2013, 29(5):1657-1668.
- [26] Kyzas G Z, Travlou N A, Deliyanni E A. The role of chitosan as nanofiller of graphite oxide for the removal of toxic mercury ions [J]. Colloids & Surfaces B Biointerfaces,2014,113(1):467.

# On-line Determination of Hg ( II ) in Geological Samples by AFS after Solid Phase Extraction Using Dithizone-modified Graphene Oxide/Chitosan Composite Microspheres

ZHOU Hui-jun<sup>1</sup>, SHUAI Qin<sup>1\*</sup>, HUANG Yun-jie<sup>1</sup>, TANG Zhi-yong<sup>1</sup>, ZENG Meng<sup>2</sup>

(1. Faculty of Material Science and Chemistry, China University of Geosciences (Wuhan),  
Wuhan 430074, China;

2. Northwestern Geological Brigade of Jiangxi Geology & Mineral Resources Development Bureau,  
Jiujiang 332000, China)

## Highlights

- Uniform microspheres were prepared by dithizone-modified graphene oxide and chitosan composites.
- These microspheres were fabricated in a column for extracting mercury.
- Both the absorption and elution rate were higher than 90%.
- An analysis method combining on-line solid phase extraction with Atomic Fluorescence Spectrometry was established for the determination of trace mercury in geological samples.

**Abstract:** Mercury can indicate the presence of deposits or mineralization, which is an important tracer element of geological processes, thus making the determination of mercury very important. Due to the low abundance of mercury in ore deposits, it is difficult to directly determine and thus pre-separation enrichment is needed. Presently, most of the separation and preconcentration methods are off-line with a low degree of automation. Graphene oxide/chitosan microspheres modified by dithizone were prepared and applied as adsorption materials for solid phase extraction column. The effect of experimental parameters including acidity, adsorbent type, and adsorption volume on the absorption efficiency was evaluated. Sampling/elution time and the sampling/elution rate during solid phase extraction were optimized. Based on these conditions, an analytical method for the determination of trace mercury in geological samples by on-line enrichment-atomic fluorescence spectrometry with solid phase extraction was established. The results show that when the pH value is 3.0, the adsorption rate of mercury is more than 90% at 5 mL/min sampling rate. The elution rate was >95% when 20 g/L of thiourea and 1.0 mol/L HNO<sub>3</sub> were used as elution solution and elution for 1 min at the rate of 1 mL/min. The working curve showed a good linear relationship when the concentration was between 0.050 μg/L and 5.0 μg/L. The enrichment factor was 22 and the detection limit was 0.0019 μg/L. The relative error of the measured value of Hg and the reference value was less than ±13% when this method was used to determine soil and sediment national standard materials. Compared with the off-line analysis, this method has advantages such as high sensitivity and simple operation.

**Key words:** composite microspheres; solid phase extraction; on-line enrichment; Atomic Fluorescence Spectrometry; geological samples; Hg

