

Zn²⁺ 离子印迹 Fe₃O₄ - 壳聚糖纳米粒子的制备及对 Zn²⁺ 吸附性能的研究

陈志军, 郝营, 杨清香, 张翔, 齐连怀, 汤凯, 朱海燕, 王丹

(郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:采用一步共沉淀法,以 Zn²⁺ 为模板,戊二醛为交联剂制备了磁性 Fe₃O₄ - 壳聚糖纳米印迹粒子,分别用 X-射线衍射、傅里叶红外光谱、热重分析等手段对该纳米印迹粒子进行结构和性能表征,利用原子吸收光谱研究 pH, Zn²⁺ 初始浓度,温度等对其吸附性能的影响,并探讨了其对不同重金属离子的吸附选择性. 实验结果表明:壳聚糖很好地包覆在纳米粒子表面,且未改变 Fe₃O₄ 的尖晶石结构;纳米粒子中壳聚糖的含量约为 10.2%; pH = 6 为较理想的吸附条件,当 Zn²⁺ 初始浓度为 200 mg/L 时,单位吸附量最大,约为 28.9 mg/g;降低温度有利于吸附的进行. 印迹粒子能够较好地选择性吸附锌离子.

关键词: Zn²⁺; Fe₃O₄; 壳聚糖; 印迹纳米粒子; 选择性吸附

中图分类号: TQ589; TS201.2⁺3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.015

Preparation of Zn²⁺ ions imprinted Fe₃O₄-CTS nanoparticles and the research in Zn²⁺ adsorption properties

CHEN Zhi-jun, HAO Ying, YANG Qing-xiang, ZHANG Xiang,
QI Lian-huai, TANG Kai, ZHU Hai-yan, WANG Dan

(College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Fe₃O₄-chitosan (CTS) imprinted nanoparticles were prepared by one-step coprecipitation using Zn²⁺ as template and glutaraldehyde as a crosslinking agent. The nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermo gravimetric analysis (TG) respectively. The effect of pH, initial concentration of Zn²⁺ and temperature on adsorption of Zn²⁺ was also studied by atom adsorption spectroscopy (AAS) and finally the adsorption of various heavy metal ions was discussed. The results showed that the nanoparticles were successfully covered with chitosan, and their original spinel structure hadn't changed. The amount of chitosan was about 10.2% (wt). The suitable pH was 6. When the initial concentration of Zn²⁺ was 200 mg/L, the adsorption capacity reached its maximum value which was about 28.9 mg/g. Decreasing temperature benefited the adsorption process and the nanoparticles showed selective adsorption of zinc ions.

Key words: Zn²⁺; Fe₃O₄; chitosan; imprinted nanoparticles; selective adsorption

收稿日期:2013-09-02

基金项目:河南省高校科技创新人才支持计划项目(2008HASTIT019);国家自然科学基金项目(20976168; 21271160)

作者简介:陈志军(1963—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为高分子及复合材料.

0 引言

目前,随着工业化进程的发展,含有重金属的工业废水的随意排放已经造成了土壤、水体等的严重污染.这些重金属离子通过不同的途径进入人体,由于它们不易分解,且易在人体中积累,从而导致各种疾病的发生^[1-3].瑞典德伦大学的 B. Ekberg 等^[4]在制备层析介质时直接引入目标分子,合成的介质粒子中留有目标分子的空间印迹.此后几十年间分子印迹这个概念得到了广泛的关注,分子印迹技术迅速发展,并在很多领域广泛应用,显示出良好的应用前景^[5-6].

已见报道的作为印迹模板的金属离子主要有 Ni²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ 等.使用的交联剂主要有戊二醛^[7]、环氧氯丙烷^[8]、环硫氯丙烷^[9]、乙二醇双缩水甘油醚(EGDE)^[10]、一缩二乙二醇双缩水甘油醚、乙二醇双环氧丙基醚等.已报道的制备的树脂主要可以归纳为4种:片状树脂^[11]、配合物流延成膜状树脂^[12-13]、配合物滴制成球形树脂^[14-15]、微波照射下凝胶状树脂^[16].常用的聚合方法有本体聚合^[17-18]、表面印迹聚合、悬浮聚合和乳液聚合、溶胶-凝胶聚合等.

本文拟结合离子印迹技术和共沉淀法,以 Zn²⁺ 为模板离子,戊二醛为交联剂,制备磁性 Fe₃O₄-壳聚糖(CTS)纳米印迹粒子,对其进行结构和性质表征,并研究其对 Zn²⁺ 的吸附性能.

1 材料与方法

1.1 试剂及仪器

试剂:FeCl₃·6H₂O,天津科密欧化学试剂开发中心产;FeSO₄·7H₂O,天津市风船化学试剂科技有限公司产;NaOH,天津市福晨化学试剂厂产,以上均为分析纯.壳聚糖(CTS),生化试剂,国药集团化学试剂有限公司产.

仪器:AXS D8 X-射线衍射仪,德国 BRUKER 公司产;NICOLET380 傅里叶红外光谱仪,美国 NICOLET 公司产;Diamond 综合热分析仪,美国 Perkin Elmer 公司产;AA240FS 型火焰原子吸收光度仪,美国 Varian 公司产.

1.2 Fe₃O₄-CTS 纳米粒子的制备

称取 2.50 g FeCl₃·6H₂O 和 3.00 g FeSO₄·

7H₂O 溶于 30 mL 超纯水中,置于 150 mL 三口瓶中,再加入 10 mL 2% 乙酸-壳聚糖的 ZnCl₂ 溶液,30 °C 恒温搅拌 30 min.称取 2.0 g NaOH 溶于 60 mL 超纯水中,将其缓慢滴加到上述混合溶液中.继续搅拌 30 min 后,升温到 50 °C,恒温反应 2 h,再加入一定量的交联剂戊二醛,搅拌反应 4 h,得到黑色的 Fe₃O₄-CTS 印迹粒子的悬浮液.在外加磁场的的作用下,分离磁粒子和溶剂,然后分别用 0.1 mol/L 氨水、0.1 mol/L 盐酸和超纯水反复洗涤除去所含的模板离子.最后在 60 °C 下真空干燥 12 h,得 Fe₃O₄-CTS 纳米粒子(以下均简称为纳米粒子).

1.3 Fe₃O₄-CTS 纳米粒子的吸附性能

1.3.1 pH 对吸附性能的影响 取 8 支 50 mL 离心管,分别加入 Zn²⁺ 初始浓度为 100 mg/L 的 ZnCl₂ 溶液各 10 mL,然后各加入 50 mg 纳米粒子,在 28 °C 气浴恒温振荡器中反应 24 h,使印迹纳米粒子充分吸附 Zn²⁺,然后在外加磁场作用下,充分分离纳米粒子和溶液,取上清液测量 Zn²⁺ 平衡浓度.

1.3.2 Zn²⁺ 初始浓度对吸附性能的影响 在 10 支 50 mL 离心管中各加入 50 mg 纳米粒子,然后各分别加入 10 mL 初始浓度分别为 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L, 100 mg/L, 120 mg/L, 140 mg/L, 160 mg/L, 180 mg/L, 200 mg/L, pH = 6 的 ZnCl₂ 溶液,在 28 °C 气浴恒温振荡器中恒温振荡 24 h,然后在外加磁场作用下,充分分离纳米粒子和溶液,取上清液测量 Zn²⁺ 平衡浓度.

1.3.3 吸附离子的选择性影响 在 5 支 50 mL 离心管中分别加入 10 mL 浓度为 0.733 7 mmol/L, pH = 6 的 Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cr²⁺ 溶液(由于不同重金属离子的原子量不同,为了使结果更具有说服力,用物质的量浓度代替质量浓度),然后分别加入 50 mg 印迹纳米粒子.在 28 °C 恒温充分吸附 24 h 后,在外加磁场作用下,充分分离印迹纳米粒子和溶液,取上清液测定重金属离子的平衡浓度.

根据下式计算纳米粒子对金属离子的单位吸附量

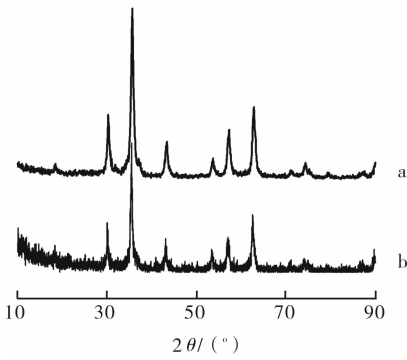
$$M = 1\,000(C_0 - C)V/m$$

其中, M 为单位吸附量/(mg·g⁻¹或 mmol·g⁻¹); C_0 , C 分别为金属离子的初始浓度和平衡浓度/(mg·L⁻¹或 mmol·L⁻¹); V 为所加入的金属离子溶液的体积/L; m 为纳米粒子的质量/mg.

2 结果与讨论

2.1 Fe₃O₄-CTS 纳米粒子表征

2.1.1 XRD 分析 图 1 是纳米印迹粒子 XRD 图. 从图 1 可看出, 在 2θ 分别为 18.82° , 30.16° , 35.32° , 43.04° , 53.68° , 57.12° , 62.76° , 74.14° 处, 出现对应于立方相 Fe₃O₄ 的 (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (533) 晶面的衍射峰, 说明得到的 Fe₃O₄-CTS 纳米印迹粒子保持了 Fe₃O₄ 的尖晶石结构.



a) 纯 Fe₃O₄; b) Zn²⁺ 印迹纳米粒子

图 1 纳米粒子的 XRD 图

2.1.2 FT-IR 分析 图 2 为纳米粒子的红外光谱曲线. 从图 2 可以看出, 印迹粒子在 586 cm^{-1} 处较强的吸收峰是 Fe₃O₄ 的 Fe—O 特征吸收峰. 在 $1\ 068\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为壳聚糖中醚基 (C—O—C) 的伸缩振动峰; $1\ 371\text{ cm}^{-1}$ 左右出现了壳聚糖中 C—N 伸缩振动峰; $1\ 627\text{ cm}^{-1}$ 左右出现壳聚糖中 N—H 弯曲振动峰; $3\ 379\text{ cm}^{-1}$ 左右存在壳聚糖中醇羟基的伸缩振动峰; $2\ 852\text{ cm}^{-1}$ 左右出现交联剂戊二醛中醛基弱的伸缩振动峰. 综上所述, 在交联剂戊二醛的作用下, 壳聚糖包覆在了 Fe₃O₄ 的表面.

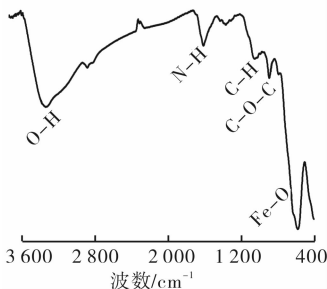


图 2 纳米粒子的红外图

2.1.3 TG 分析 图 3 为纳米粒子的 TG 曲线. 从图 3 可以看出, 在整个温度变化范围内出现了 3 个明显的失重阶梯: $20 \sim 195\text{ }^\circ\text{C}$ 的失重主要是由水等小分子的蒸发引起的; $195 \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 的 2 个阶段共失重 10.2%, 主要是由壳聚糖的分解引起的; $>700\text{ }^\circ\text{C}$ 后体系剩余的为稳定的 Fe₃O₄ 纳米颗粒. 因此纳米粒子中壳聚糖的总含量约为 10.2%.

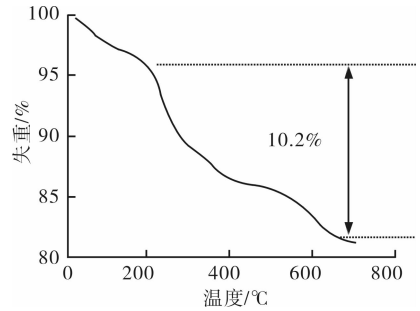


图 3 纳米粒子的 TG 曲线

2.2 Zn²⁺ 离子吸附性能的研究

2.2.1 pH 对吸附性能的影响 不同 pH 下纳米粒子对 Zn²⁺ 的吸附量如图 4 所示. 从图 4 可以看出: 当 $\text{pH} < 7$ 时, 随着 pH 的增大, 纳米粒子对 Zn²⁺ 的吸附量逐渐增加, 当 $\text{pH} = 7$ 时达到最大值, 然后随着 pH 的继续增大, 吸附量减小. 这主要是由于在强酸性条件下—NH₂ 被质子化, 部分失去对金属离子的螯合功能; 另外, 纳米粒子是多孔疏松状的碱金属化合物, H⁺ 容易进入其内部与 Fe₃O₄ 接触反应, 不利于磁分离和吸附. 随着 pH 的升高, 壳聚糖中的一NH₂ 游离出来, 其配位能力逐渐提高, 有利于对 Zn²⁺ 的吸附. 当 $\text{pH} = 8$ 时, 因为形成 Zn²⁺ 络合离子, 使得吸附量反而降低. 但在中性环境下, 粒子表面的电荷量几乎为零, 易造成沉降, 当 $\text{pH} = 6$ 时, 印迹粒子表面富集电荷, 在溶液中稳定存在, 吸附量较大, 可视为吸附的理想条件.

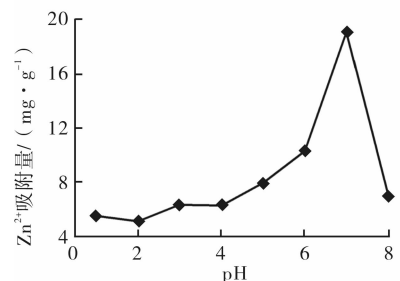


图 4 pH 对 Zn²⁺ 吸附量的影响

2.2.2 Zn²⁺ 初始浓度对吸附性能的影响 不同 Zn²⁺ 初始浓度下纳米粒子对 Zn²⁺ 的吸附量如图 5 所示. 从图 5 可以看出,随着初始浓度的增加,吸附量逐渐增加,当初始浓度达到 200 mg/L 时,吸附量最大达到 28.9 mg/g.

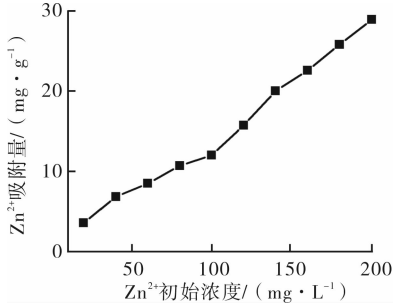


图 5 Zn²⁺ 初始浓度对 Zn²⁺ 吸附量的影响

2.2.3 温度对吸附性能的影响 在其他条件不变的情况下,考察温度对 Zn²⁺ 吸附性能的影响,结果如图 6 所示. 从图 6 可以看出,随着温度的升高,单位吸附量降低,说明吸附为放热过程,降低温度有利于吸附过程的进行. 为进一步研究其吸附动力学,根据

Clausius-Clapeyron 方程, $\Delta H_x = R \left[\frac{d(\ln C_e)}{d(1/T)} \right]$, 其中, 摩尔气体平衡常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T 为吸附温度/K, C_e 为在不同温度吸附后上层清液中 Zn²⁺ 的平衡浓度/(mol · m⁻³), ΔH_x 为纳米粒子的吸附焓/(kJ · mol⁻¹). 通过 $\ln C_e$ 对 $1/T$ 作图得到的吸附动力学曲线如图 7 所示. 由图 7 可见,纳米粒子的吸附焓为 -5.404 kJ/mol. 进一步证明了吸附过程为放热过程,降低温度有利于吸附.

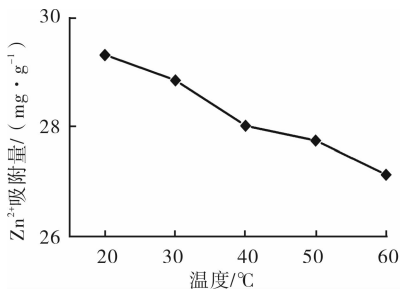


图 6 温度对 Zn²⁺ 吸附量的影响

2.2.4 吸附离子的选择性研究 纳米粒子对不同金属离子的吸附量如图 8 所示. 从图 8 可以看出,印迹纳米粒子对 Zn²⁺ 吸附量最大,说明其对 Zn²⁺ 具有较好的选择吸附性.

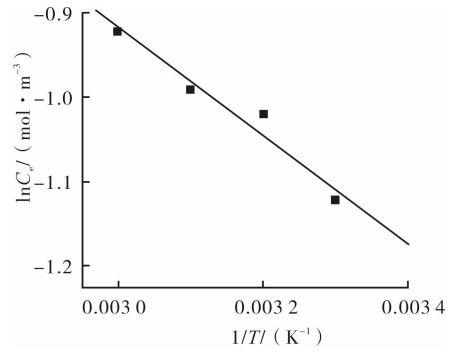


图 7 吸附动力学曲线

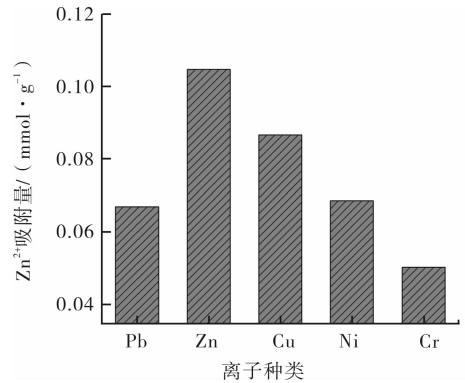


图 8 纳米粒子对不同金属离子的吸附选择性

3 结论

本文采用离子印迹技术,用一步共沉淀法以 Zn²⁺ 为模板制备了磁性 Fe₃O₄-CTS 纳米粒子,并对其进行了结构和性能表征. 实验结果表明:壳聚糖很好地包覆在磁粒子表面,并未改变 Fe₃O₄ 的尖晶石结构;纳米粒子中壳聚糖的含量约为 10.2%; pH = 6 为较好的吸附条件,当 Zn²⁺ 初始浓度为 200 mg/L 时,单位吸附量最大,约为 28.9 mg/g. 降低温度有利于吸附的进行. 纳米印迹粒子的吸附焓为 -5.404 kJ/mol. 印迹粒子对 Zn²⁺ 的选择性吸附较好.

参考文献:

- [1] 林凡华,陈海博,白军. 土壤环境中重金属污染危害的研究[J]. 环境科学与管理,2007,32(7):74.
- [2] 梅光泉. 重金属废水的危害及治理[J]. 微量元素与健康研究,2004,21(4):54.
- [3] 陈志军,朱海燕,郝莹,等. Fe₃O₄-壳聚糖磁性微球的制备及对 Cu²⁺ 的吸附性能[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2012,27(2):1.

- [4] Ekberg B, Mosbach K. Molecular imprinting: technique for producing specific separation materials [J]. *Tibtech*, 1989, 7(4):92.
- [5] 韩建兵, 李强, 苏海佳, 等. 分子印迹菌丝体吸附树脂在印刷电路板废水处理中的应用[J]. *工业水处理*, 2007, 27(1):28.
- [6] 王忠东, 白文, 王颜红, 等. 分子印迹技术及其在食品分析中的应用[J]. *内蒙古民族大学学报: 自然科学版*, 2011, 26(2):184.
- [7] 张延安, 王延玲, 王娟. 壳聚糖-戊二醛树脂对金(III)的吸附性能及动力学研究[J]. *有色金属*, 1999(2):27.
- [8] 刘峥, 田兴乐, 蒋先明. 交联壳聚糖缩水杨醛整合树脂的制备及性能研究[J]. *离子交换与吸附*, 1999, 15(5):432.
- [9] 党明岩, 张延安, 王娉, 等. 环硫氯丙烷交联壳聚糖树脂对铂的吸附性能[J]. *有色金属*, 2008(1):30.
- [10] Oshita K, Oshimaa M, Gaob Y, et al. Synthesis of novel chitosan resin derivatized with serinemoiety for the column collection/concentration of uranium and the determination of uranium by ICP-MS[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 480(2):239.
- [11] Shamsipur M, Fasihi J, Khanchi A, et al. A stoichiometric imprinted chelating resin for selective recognition of copper(II) ions in aqueous media[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 599(2):294.
- [12] 丁纯梅, 陈宁生, 李倩. 壳聚糖和 Ag(I)空位壳聚糖膜与 Ag(I)的整合反应[J]. *应用化学*, 2005, 22(3):312.
- [13] 丁纯梅, 宋庆平, 孔霞, 等. 壳聚糖/Pb(II)模板壳聚糖与 Pb(II)整合反应的动力学及机理探讨[J]. *无机化工学报*, 2004, 20(6):711.
- [14] 谭天伟, 贺小进, 杜卫霞. 壳聚糖金属离子印迹树脂的吸附模型[J]. *化工学报*, 2001, 52(2):176.
- [15] 贺小进, 张冰凌, 谭天伟. 球形 Ni²⁺模板壳聚糖树脂吸附性能及物性研究[J]. *高校化学工程学报*, 2001, 15(1):23.
- [16] 赖声礼, 曹佐英, 葛华才. 微波辐射下模板交联壳聚糖的制备及其对 Cu²⁺吸附性能的研究[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2000, 28(1):88.
- [17] Chapuis F, Pichon V, Lanza F, et al. Retention mechanism of analytes in the solid-phase extraction process using molecularly imprinted polymers: Application to the extraction of triazines from complex matrices[J]. *Journal of Chromatography B*, 2004, 804(1):93.
- [18] 王宁, 董襄朝, 张学炜. 单啉磺隆除草剂分子印迹聚合物的识别特性研究[J]. *分析测试学报*, 2004, 23(4):13.

(上接第 69 页)

4 结语

本文针对烟用拉线热收缩率的测试要求,设计了一款自动测试装置.利用拉力传感器来判断拉线取样和测量时的张紧状态,位移传感器记录拉线的长度变化.通过对多种类型拉线的热收缩率测试表明,测试结果具有较好的准确性和可重复性,自动测试装置能够满足测试要求.

参考文献:

- [1] 龚金龙. 拉线的发展及其新用途[J]. *烟草科技*, 2002(2):40.
- [2] 胡志鹏. 热收缩包装的优势及生产应用情况[J]. *今日印刷*, 2008(3):45.
- [3] YC/T 443—2012 烟用拉线[S].
- [4] YC/T 266—2008 烟用包装膜[S].
- [5] 刘鸿文. 材料力学(I)[M]. 北京:高等教育出版社, 2004.