

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

羧甲基化壳聚糖-Fe₃O₄ 纳米粒子的制备及对 Zn²⁺的吸附行为

周利民^{1,2,*} 王一平¹ 刘峙嵘² 黄群武¹(¹天津大学化工学院, 天津 300072; ²东华理工学院核资源与环境教育部重点实验室, 江西 抚州 344000)

摘要 以共沉淀法制备纳米 Fe₃O₄, 通过在颗粒表面接枝羧甲基化壳聚糖(CMC), 制备一种新型磁性纳米吸附剂, 用透射电镜(TEM)、X 射线衍射分析(XRD)等对其进行了表征, 并考察了吸附剂对 Zn²⁺的吸附性能. 结果表明, 制备的磁性纳米吸附剂平均粒径 18 nm, 粒子中 CMC 的含量约 5%. 该吸附剂对 Zn²⁺吸附速率很快, 在 2 min 内基本达到平衡, 能有效去除 Zn²⁺. 等温吸附数据符合 Langmuir 模型, 饱和吸附容量为 20.4 mg·g⁻¹, 吸附常数为 0.0314 L·mg⁻¹. 热力学计算表明吸附为放热过程, 焓变为-5.68 kJ·mol⁻¹.

关键词: 纳米吸附剂, 羧甲基化壳聚糖, Fe₃O₄, Zn²⁺

中图分类号: O646.8

Carboxymethyl Chitosan-Fe₃O₄ Nanoparticles: Preparation and Adsorption Behaviors towards Zn²⁺ Ions

ZHOU, Li-Min^{1,2,*} WANG, Yi-Ping¹ LIU, Zhi-Rong² HUANG, Qun-Wu¹

(¹School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China; ²Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, Ministry of Education, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, P. R. China)

Abstract A novel magnetic nanoadsorbent was prepared by the covalent binding of carboxymethyl chitosan (CMC) onto the surface of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles, which was developed using a coprecipitation method. This nanoadsorbent was characterized by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction patterns (XRD), etc. Moreover, the adsorption performance of the nanoadsorbent towards Zn²⁺ ions was investigated. The results showed that the mean diameter of the magnetic nanoadsorbent was 18 nm and the amount of CMC was about 5%. The nanoadsorbent showed high efficiency for the removal of Zn²⁺ ions. The adsorption rate was so rapid that the equilibrium was achieved within 2 min. The isotherm adsorption data obeyed the Langmuir model, with a maximum adsorption capacity of 20.4 mg·g⁻¹ and an adsorption equilibrium constant of 0.0314 L·mg⁻¹. The thermodynamic calculation indicated that the adsorption process was exothermic and the enthalpy change was -5.68 kJ·mol⁻¹.

Keywords: Nanoadsorbent, Carboxymethyl chitosan, Fe₃O₄, Zn²⁺ ions

排放超标的重金属离子污染废水对环境和生物体非常有害, 从水体中除去重金属离子是环境保护的一项重要措施. 磁性吸附剂是近年来开发的新技术, 可用于治理大气和水溶液中的污染物. 其应用相当广泛, 如: 用于加速生物污泥团聚; 用于吸附牛奶中的放射性核素; 用于吸附印染废水中的有机污

染物等^[1-4]. 它的突出优点是有益于大面积动态吸附, 吸附剂随操作溶液流经磁场而被收集, 输送再生并循环使用. 磁化后的吸附剂带永磁性, 在湍流的剪切应力下分散而在平流状态下凝聚. 这些特性是常规的离子交换树脂或吸附树脂所不具备的^[5].

壳聚糖是较常用的生物吸附材料. 其基本组成

Received: April 4, 2006; Revised: June 22, 2006. *Correspondent, E-mail: minglzh@sohu.com; Tel: +86794-8808495.

东华理工学院核资源与环境工程技术中心开放测试基金(051107)及江西省自然科学基金(050002)资助项目

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

单元是 2-氨基葡萄糖, 它们分别以 β -(1,4)-糖苷键相互连接. 壳聚糖分子中含有的羟基(—OH)和氨基(—NH₂)能与重金属离子形成稳定的螯合物^[6], 并且壳聚糖具有憎水性、生物相容性和可降解性, 因此是一种环境友好的吸附剂.

壳聚糖磁性微球由于具有良好的生物相容性和优异的靶向性能, 可用做药物、细胞、酶的载体, 广泛应用于生物医学、细胞学、生物工程和工业工程等领域. 目前主要的制备方法有化学交联法、原位聚合法及反相微乳液聚合法等. 有关磁性微球在生物医药的应用研究较多^[7-9], 但用于重金属离子吸附方面的报道则较少.

本工作中, 制备以 Fe₃O₄ 为内核的磁性高分子微球作为吸附剂, 并以 Zn²⁺为模型体系, 考察吸附剂对重金属离子的吸附性能. 由于壳聚糖本身没有合适的基团与 Fe₃O₄ 颗粒表面羟基结合, 难以在 Fe₃O₄ 颗粒表面进行接枝, 因此首先将壳聚糖羧甲基化, 再通过碳二亚胺活化, 与 Fe₃O₄ 颗粒表面的羟基以共价键结合接枝羧甲基化壳聚糖(CMC). 类似方法接枝壳聚糖及反应式可参考文献[10-11]. 由此制备的纳米粒子由于内扩散传质阻力很小, 可快速吸附 Zn²⁺. 此外, 由于在 CMC 大分子外壳内无机磁性材料 Fe₃O₄ 作为内撑物, 提高了吸附剂的机械强度及耐磨损能力. 本研究为磁性高分子微球的应用拓展了新的领域.

1 实验部分

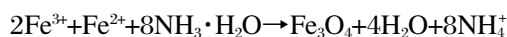
1.1 原料

低粘度壳聚糖(分子量 1.3×10^5 , 脱乙酰度 90%), 南昌正邦生化科技有限公司; 氯化铁(FeCl₃·6H₂O)和氯化亚铁(FeCl₂·4H₂O), 天津市福晨化学试剂厂, 分析纯; 氨水(NH₃·H₂O, 体积分数 25%~28%), 南昌鑫光精细化工厂, 分析纯; 硝酸锌(Zn(NO₃)₂)、无水乙醇, 上海试剂总厂, 分析纯; 碳二亚胺(CH₂N₂), Sigma Chemical Co. 产品; 异丙醇、氯乙酸, 天津市大茂化学试剂厂, 分析纯; 水为去离子水, 其它试剂均为分析纯.

1.2 纳米磁性复合微球的制备

Fe₃O₄ 纳米颗粒采用化学共沉淀法制备. 将 FeCl₃·6H₂O 和 FeCl₂·4H₂O(摩尔比为 2:1)溶于水后加入三颈瓶中, 使溶液中总铁离子浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 在氮气气氛下(298 K)加入 NH₃·H₂O 形成沉淀, 同时剧烈搅拌和超声分散, 反应过程中 pH 值维持约 10, 水浴

恒温, 于 353 K 下加热 30 min 结束反应, 离心, 用去离子水洗涤至中性后再用乙醇洗涤, 于 343 K 下真空干燥 24 h, 研磨即得 Fe₃O₄ 纳米颗粒. 反应式为



羧甲基化壳聚糖(CMC)制备: 将 5 g 壳聚糖加入 75 mL 异丙醇中, 搅拌下缓慢加入 125 mL 40% 的 NaOH 溶液, 于 333 K 下搅拌碱化 1 h. 然后滴入溶有 30 g 氯乙酸的异丙醇溶液 100 mL, 1 h 内滴加完, 于 333 K 下反应 4 h, 加入 250 mL 乙醇(70%)中止反应. 过滤固体, 滤物分别用 70% 和 90% 乙醇洗涤至无氯离子, 于 323 K 下真空干燥即可.

CMC-Fe₃O₄ 纳米颗粒制备: 在瓶中加入 200 mg Fe₃O₄ 和 4 mL 缓冲液 A ($0.003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸, pH=6, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl), 再加入 1 mL 碳二亚胺溶液(偶联剂, 溶于缓冲液 A 中, $0.025 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 超声分散条件下反应 10 min. 最后, 加入 5 mL CMC(溶于缓冲液 A 中, $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 反应 60 min. 用磁铁分离 CMC-Fe₃O₄ 纳米颗粒, 在 2 min 内颗粒沉降, 移去上层清液, 固体颗粒分别用去离子水和乙醇(90%)洗涤. NaCl 作为电解质能起絮凝作用, 碱性介质能加速磁性颗粒的分离和沉降.

1.3 样品测试及表征

粒子的形貌由 JEM2010HT 场发射电子显微镜表征, 将制得的纳米粒子用乙醇稀释后超声 30 min, 然后滴于涂碳铜网上挥发至干, 测试粒子的大小和形貌; X 射线衍射用日本 XRD-2000 型 X 射线衍射仪测定(Cu 靶 K α 射线, 石墨滤波, $\lambda=0.1542 \text{ nm}$); 粒径和粒径分布由激光光散射仪(Laser Light-Scattering, LLS, Malvern 4700) 表征; Fe₃O₄ 及 CMC-Fe₃O₄ 的 Zeta 电位由 Malvern 3000Hs Zeta 电位分析仪测定.

1.4 吸附实验

CMC-Fe₃O₄ 纳米颗粒(吸附剂)对 Zn²⁺ 的吸附实验范围为: pH=2~5, 温度 300~330 K. 溶液 pH 值用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 或 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 调节, 选用 Sørensen 缓冲液. 实验时于 10 mL 硝酸锌溶液中加入 210 mg 吸附剂, 搅拌吸附 2 min, 用磁铁分离吸附剂. 吸附完成后溶液中的 Zn²⁺ 浓度由原子吸收仪测定, 根据吸附前后 Zn²⁺ 浓度计算吸附容量. 除特别说明, 实验条件为 pH=5.0, 温度 300 K, 吸附剂用量 $21 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V$$

式中, q 为吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_0 为 Zn²⁺ 初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_e 为吸附后溶液中 Zn²⁺ 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液体积 (L); m 为吸附剂用量 (g).

2 结果与讨论

2.1 Fe_3O_4 和 $\text{CMC-Fe}_3\text{O}_4$ 的表征

Fe_3O_4 和 $\text{CMC-Fe}_3\text{O}_4$ 的 TEM 形貌见图 1. 由图 1 可以看出, 纳米颗粒分散较好, 基本为单层分散, 聚集很少. Fe_3O_4 平均粒径约 16 nm, $\text{CMC-Fe}_3\text{O}_4$ 平均粒径约 18 nm. 表明 CMC 包覆过程使粒径略微增加, 但不会引起 Fe_3O_4 团聚, 这是由于接枝反应仅在 Fe_3O_4 颗粒表面进行. $\text{CMC-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的粒径分布见图 2, 主要粒径范围为 14~23 nm (> 60%), 粒径分布较为均匀.

图 3(a)和图 3(b)分别为 Fe_3O_4 和 $\text{CMC-Fe}_3\text{O}_4$ 的 XRD 图. 在(a)和(b)图中均出现 Fe_3O_4 的 6 个特征峰 ($2\theta=30.1^\circ$ 、 35.5° 、 43.1° 、 53.4° 、 57.0° 和 62.6°)分别对应不同的晶面((220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)). 表明磁性物质为纯 Fe_3O_4 , 而且 CMC 包覆后不会导致 Fe_3O_4 晶相变化.

高温下 CMC 发生热解, 而 Fe_3O_4 在氮气保护下不会分解, 因此可通过热失重测试 CMC 含量. 经 623 K 热失重测试计算出复合颗粒中 CMC 与 Fe_3O_4 的质量比为 5.2 mg:100 mg.

2.2 Zeta 电位

Fe_3O_4 和 $\text{CMC-Fe}_3\text{O}_4$ ($0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 Zeta 电位在 1

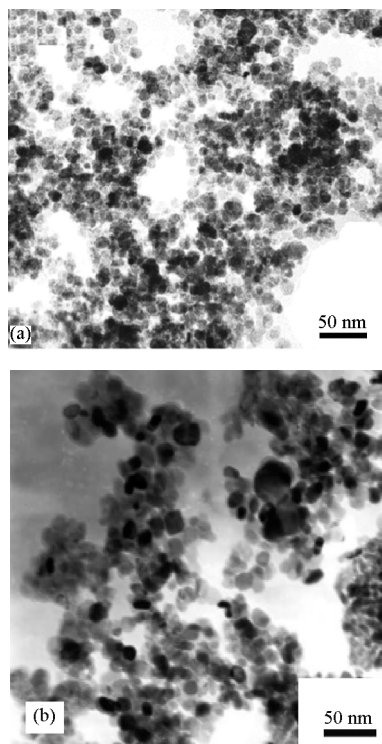


图 1 Fe_3O_4 (a)和 $\text{CMC-Fe}_3\text{O}_4$ (b)纳米粒子的 TEM 形貌
Fig.1 TEM micrographs of the Fe_3O_4 (a) and $\text{CMC-Fe}_3\text{O}_4$ (b) nanoparticles

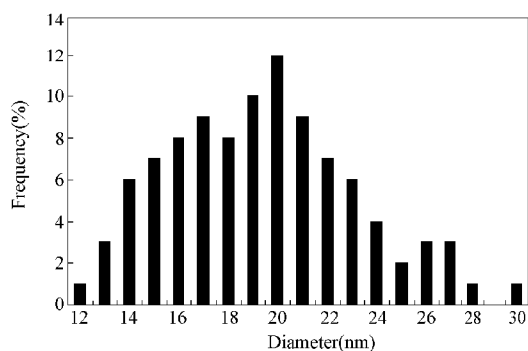


图 2 $\text{CMC-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的粒径分布
Fig.2 Particle size distribution of $\text{CMC-Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles

$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中测试, $\text{pH}=2.5\sim 9.5$ (加 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 或 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 调节). 测试结果见图 4, Fe_3O_4 等电点 (pI) 为 6.7, 与文献报道 $\text{pI}=6.5$ 基本吻合^[12]. Fe_3O_4 经 CMC 包覆后 pI 移至 5.5, 表明 Fe_3O_4 表面确有 CMC 层存在. 在 $\text{pH}<5.5$ 时 $\text{CMC-Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒表面带正电.

2.3 吸附性能

以 Zn^{2+} 溶液为模型体系, 考察 $\text{CMC-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒对重金属离子的吸附性能. $\text{pH}=5$, 300 K, Zn^{2+} 初始浓度为 $1200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附 2 min 后溶液中 Zn^{2+} 浓度不再改变, 表明基本达到吸附平衡. 说明本实验制备的磁性纳米吸附剂吸附速率很快, 这是由于纳米颗粒粒径很小, 溶质在吸附剂中的内扩散传质阻力非常小.

图 5 为不同 Zn^{2+} 初始浓度下 pH 对 Zn^{2+} 吸附性能的影响. 由图可以看出, 随溶液中 Zn^{2+} 初始浓度增加, 吸附容量增加. 300 K、 Zn^{2+} 初始浓度 $1200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 随溶液中 pH 增加, 对 Zn^{2+} 的吸附容量增加. 这

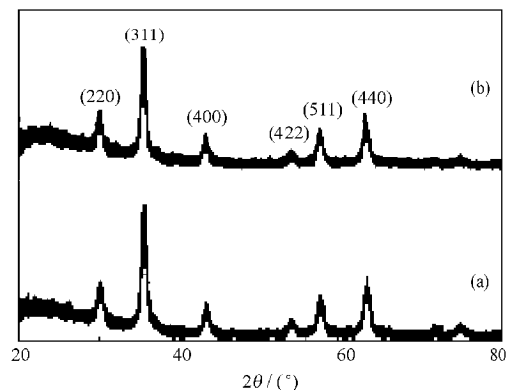


图 3 Fe_3O_4 (a)和 $\text{CMC-Fe}_3\text{O}_4$ (b) 纳米粒子的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of Fe_3O_4 (a) and $\text{CMC-Fe}_3\text{O}_4$ (b) nanoparticles

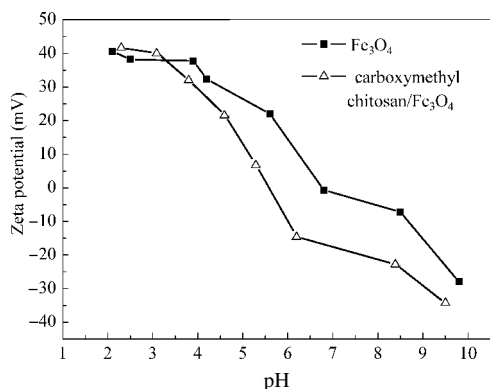


图4 不同 pH 值下 Fe₃O₄ (a)和 CMC-Fe₃O₄ (b) 纳米粒子的 Zeta 电位

Fig.4 Zeta potentials of Fe₃O₄ and CMC-Fe₃O₄ nanoparticles at different pH

是由于溶液中 H⁺浓度随 pH 升高而下降,使 H⁺与 Zn²⁺之间竞争吸附作用减弱. Zn²⁺初始浓度为 200 mg·L⁻¹时,随 pH 升高,吸附容量增加(pH<3),至pH=3~5 范围内基本稳定,这是因为 pH=3 时溶液中 Zn²⁺几乎已完全被吸附,再增加 pH 值对吸附容量影响很小.值得注意的是,由图 5 可预料, pH<2 时, Zn²⁺几乎不被吸附,因此,可以在 pH<2 条件下对 Zn²⁺进行洗脱,很显然可用稀酸作为洗脱液.

pH=5, 300 K 时, Zn²⁺吸附等温线如图 6(a)所示,为 L 型,可用 Langmuir 等温吸附模型拟合,如图 6 (b)所示. Langmuir 模型可用下式描述:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

式中 q 为吸附容量(mg·g⁻¹); q_m 为饱和吸附容量(mg·

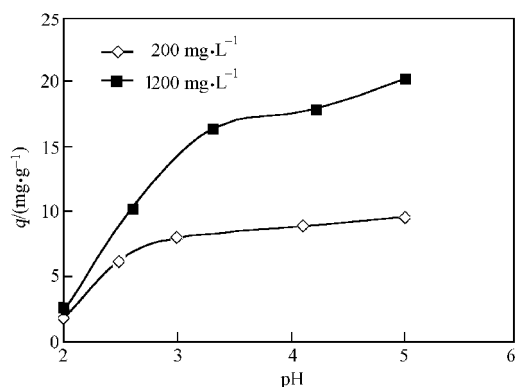


图5 不同初始 Zn²⁺浓度下 pH 对 CMC-Fe₃O₄ 纳米粒子吸附容量的影响

Fig.5 Effect of pH on the adsorption capacity of CMC-Fe₃O₄ nanoparticles at different initial concentrations of Zn²⁺ ions

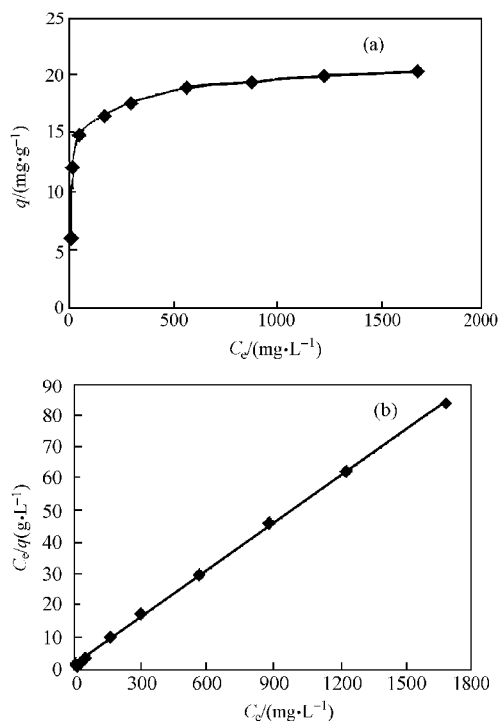


图6 pH=5, 300 K 时 Zn²⁺吸附等温线(a)和 Langmuir 方程(b)

Fig.6 Equilibrium isotherm (a) and Langmuir isotherm (b) for the adsorption of Zn²⁺ ions at pH=5 and 300 K

g⁻¹); C_e 为溶液中 Zn²⁺平衡浓度(mg·L⁻¹); K 为吸附平衡常数(L·mg⁻¹). $C_e/q-C_e$ 呈线性,由直线斜率和截距即可求出 q_m 和 K .

直线的拟合方程为: $C_e/q=0.0491C_e+1.5603$ ($R^2=0.9994$),由此可计算出: $q_m=20.4$ mg·g⁻¹; $K=0.0314$ L·mg⁻¹. 由于纳米吸附剂表面包覆层壳聚糖起吸附作用,壳聚糖与 Fe₃O₄ 的质量比为 5.2:100,因此,若以纯 CMC 计,CMC 对 Zn²⁺的饱和吸附容量为 412.7 mg·g⁻¹. 吸附容量高是由于磁性纳米颗粒除具有高比表面积外,CMC 在 Fe₃O₄ 颗粒表面的包覆层很薄,平均厚度约 2 nm(图1),使得 CMC 分子的活性基团及吸附活性位充分暴露,因此可充分络合金属离子.

pH=5、Zn²⁺初始浓度 1200 mg·L⁻¹ 时,温度对 Zn²⁺吸附的影响见图 7(a). 随温度升高,吸附容量下降,这是由于较高温度下 Zn²⁺和 CMC 之间的静电作用减弱. $\ln(q/C_e)-1/T$ 关系为 $\lg(q/C_e)=-\Delta H/(RT)+C$ (C 为常数)(如图 7(b)所示),二者呈线性,其拟合方程为 $\ln(q/C_e)=683.1/T-6.3789$ ($R^2=0.9825$),根据直线斜率 ($-\Delta H/R$),可计算出 300~330 K 范围内焓变 $\Delta H=-5.68$ kJ·mol⁻¹. 表明 CMC-Fe₃O₄ 对 Zn²⁺吸附为

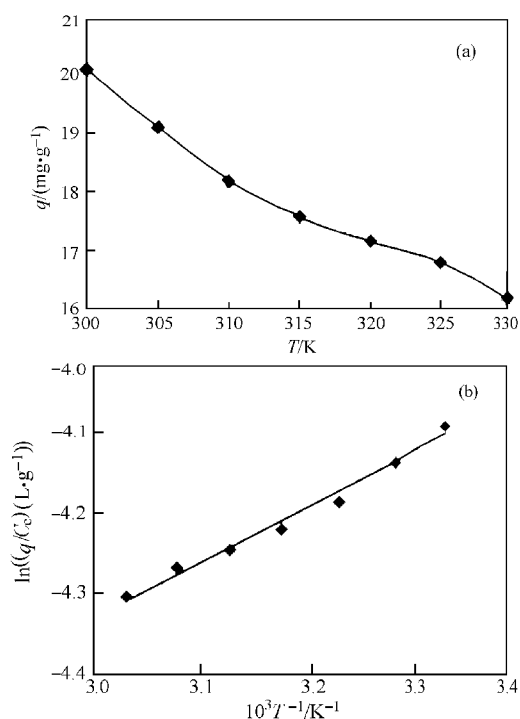


图7 CMC-Fe₃O₄ 纳米粒子吸附 Zn²⁺的 q - T (a)和 $\ln(q/C_e)$ - $1/T$ (b)曲线

Fig.7 Plots of q vs T (a) and $\ln(q/C_e)$ vs $1/T$ (b) of Zn²⁺ adsorption by CMC-Fe₃O₄ nanoparticles

放热过程, 升高温度不利于吸附.

3 结论

本实验中制备的 CMC-Fe₃O₄ 纳米粒子平均粒径 18 nm, CMC 包覆并未改变 Fe₃O₄ 晶相, 但使等电点由 6.7(Fe₃O₄)移至 5.5(CMC-Fe₃O₄). CMC 在复合粒子中的含量约 5%(CMC 与 Fe₃O₄ 质量比为 5.2:100). CMC-Fe₃O₄ 纳米粒子对 Zn²⁺有良好的吸附性能. 吸附速率很快, 在 2 min 内基本达到吸附平衡. 根据 Langmuir 等温吸附模型计算的饱和吸附容量为 20.4 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附平衡常数为 0.0314 $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$. 热力学计算表明吸附为放热过程, 升高温度不利于吸附. 由

于壳聚糖类磁性高分子具有良好的生物相容性, 在生物技术和生物医药方面应用也很广泛, 因此, CMC-Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒也有望用于酶、蛋白质、药物和 DNA 的载体.

References

- Oliveira, L. C. A.; Petkowicz, D. I.; Smaniotto, A.; Pergher, S. B. *C. Water Research*, **2004**, *38*: 3699
- Booker, N. A.; Keir, D.; Priestley, A.; Rithchie, C. D.; Sudarmana, D. L.; Woods, M. A. *Water Sci. Technol.*, **1991**, *123*: 1703
- Safarik, I.; Safarikova, M.; Buricova, V. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1995**, *60*: 1448
- Oliveira, L. C. A.; Rios, R. V. R. A.; Fabris, J. D.; Sapag, K.; Garg, V. K.; Lago, R. M. *Applied Clay Science*, **2003**, *22*: 169
- Yang, C. X.; Wu, J. Y.; Du, G. J. *Ion Exchange and Adsorption*, **1994**, *10*(6): 523 [杨超雄, 吴锦远, 杜光军. 离子交换与吸附 (*Lizi Jiaohuang Yu Xifu*)**1994**, *10*(6): 523]
- Hu, Y. J. Modification and application of natural macromolecule materials. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 101-102 [胡玉洁. 天然高分子材料改性与应用. 北京: 化学工业出版社, 2003: 101-102]
- Ma, G. H.; Su, Z. G. Macromolecule microsphere materials. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 191-192 [马光辉, 苏志国. 高分子微球材料. 北京: 化学工业出版社, 2005: 191-192]
- Yan, Y. D.; Liang, Y. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **2005**, *21*(1): 133 [杨玉东, 梁勇. 无机化学学报 (*Wuji Huaxue Xuebao*), **2005**, *21*(1): 133]
- Deng, Y. H.; Wang, L.; Yang, W. L.; Fu, S. K.; Abdelhamid, E. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **2003**, *24*(5): 920 [邓勇辉, 王雷, 杨武利, 府寿宽, Abdelhamid, E. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2003**, *24*(5): 920]
- Honda, H.; Kawabe, A.; Shinkai, M.; Kobayashi, T. *J. Ferment. Bioeng.*, **1998**, *86*: 191
- Carmen, B. M.; Bomati-Miguil, O.; Morales, M. P.; Serana, C. J.; Veintemillas-Verdaguar, S. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2005**, *293*: 20
- Asmatulu, R.; Zalich, M. A.; Claus, R. O.; Riffle, J. S. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2005**, *292*: 108