

# Span/Tween 混合表面活性剂微乳液制备 纳米铁及脱硝研究

李铁龙, 金朝晖, 刘海水, 王 薇, 李海莹, 韩 璐  
(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

**摘要** 研究了以 Span 80 和 Tween 60 为混合表面活性剂的微乳液的形成. 以电导率及目测法为表征手段, 利用正交试验, 分析了多因素对 W/O 型微乳液最大增溶水量的影响, 探明了该微乳液形成的较适宜条件, 以此微乳液为反应介质合成了粒径为 80 nm 的铁粒子, 用透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)等分析技术对纳米微粒的特性进行了表征, 用纳米铁与硝酸盐的反应验证其具有很强的活性.

**关键词** 混合表面活性剂; 微乳液; 纳米铁; 硝酸盐

**中图分类号** O62; X131.2

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2006)04-0672-04

纳米级金属颗粒由于颗粒尺度的减小, 晶界面积急剧增加, 因而具有特殊的微观结构(小尺寸效应、量子效应、表面效应等), 进而产生特殊的物理化学性质, 可应用于催化、发光材料、高磁性材料、电子、生物医学、环境污染修复等领域<sup>[1-3]</sup>. 近年来将纳米材料应用于地下水中非水相液体(NAPL)、重金属砷、铬、铅等污染物的原位修复得到了深入而广泛地研究, 并取得了可喜的成果<sup>[4,5]</sup>.

微乳液也称智能微反应器(Intelligent Microreactors)<sup>[6,7]</sup>, 是制备纳米材料的主要方法. 其反应易于控制, 粒度均匀, 便于微粒设计, 其纳米微粒乳液可以长期稳定储存<sup>[8-10]</sup>.

本文以环境友好的表面活性剂为复配乳化剂, 对 S-T(Span 80/Tween 60 复配乳化剂)在异辛烷中的水增溶特性及内核水的特性进行了研究; 制得了一种比较理想的 W/O 微乳体系, 以此反相胶束体系为微反应器制备了用于环境污染修复的纳米铁微粒, 并对产物的特性进行了表征与分析.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

单油酸失水山梨醇酯(Span 80)和聚氧乙烯山梨醇酐硬脂酸酯(Tween 60), 化学纯, 天津市福晨化学试剂厂; 正丁醇(*n*-Butanol), 分析纯, 天津市化学试剂六厂; 异辛烷, 分析纯, 天津市凯通化学试剂有限公司; 硼氢化钾和硫酸亚铁, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 水为去离子水.

日本理学 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪, Cu K $\alpha$  射线, 40 kV, 电流 100 mA; Philips EM400ST 型透射电镜; 752N 型紫外可见分光光度计, 上海精密仪器公司; DDS-307 电导率仪, 上海精密仪器公司; KQ-100DB 型数控超声波清洗器; JJ-1 数显电动搅拌器, 山东鄞城华鲁电热仪器有限公司.

### 1.2 水-混合表面活性剂-异辛烷微乳体系的制备

用 Span 80 和 Tween 60 配制不同 HLB 值的混合表面活性剂, 将一定量的表面活性剂溶于一定比例的异辛烷中, 超声数分钟; 加入适量的正丁醇超声分散后测定体系电导率; 用微量滴定管分次滴加蒸馏水, 每次经超声充分振荡混合均匀后, 利用电导率和目视观测法确定微乳液的形成.

### 1.3 纳米铁制备

利用硼氢化物与亚铁离子反应:  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{BH}_4^- + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe} + 2\text{B}(\text{OH})_3 + 7\text{H}_2$  制备纳米铁.

在 2 支 50 mL 玻璃管中分别加入 2.0 g S-T 混合表面活性剂及 4.0 g 异辛烷, 超声分散 2 min, 加入

收稿日期: 2005-04-08.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20477019)和教育部南开大学/天津大学科技合作基金资助.

联系人简介: 金朝晖(1946 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事环境化学研究. E-mail: jinzh@nankai.edu.cn

1.0 g 正丁醇, 超声分散 2 min; 取其中一支加入 2 mL 新制 0.2 mol/L  $\text{FeSO}_4$ , 超声 5 min, 得米黄色透明微乳液 A; 另一支管中加入 2 mL 新制备的 1.3 mol/L  $\text{KBH}_4$ , 密封超声振荡 2 min, 得到透明乳液 B. 将 A 和 B 乳液在氩气保护下迅速混合于圆底烧瓶中, 乳液立刻变为黑色, 电动搅拌 (3 000 r/min) 反应 30 min. 反应结束后, 用真空线将含有产物的乳液转移到充满氩气的密闭容器中, 用磁铁分离黑色产物, 弃去上层液体, 然后分别用去离子水和无水乙醇/丙酮 (体积比 1:1) 洗涤 6 次, 并在氩气保护下烘干, 将产物密封保存于氩气氛围的反应器中, 得到所需的纳米铁粒子.

#### 1.4 样品测试及表征

1.4.1 复合粒子的 TEM 分析 用吸管从反应器中取出少量溶液, 密封保存在小试管中, 将溶液滴在铜网上, 利用透射电镜 TEM 对 Fe 粒子的粒度形貌进行了观察.

1.4.2 X 射线衍射分析 将微乳液反应所得到的黑色沉淀物经无水乙醇与丙酮 (体积比 1:1) 洗涤数次, 用脱氧去离子水充分洗涤后烘干, 得黑色固体 (整个操作过程在氩气保护下进行), 测定 XRD 谱.

#### 1.5 活性评价

在无氧条件下, 用纳米铁与  $\text{NO}_3^-$  的反应来验证其活性. 将制得的纳米铁在室温下与 80 mg/L 中性硝酸盐溶液作用, 用紫外分光光度法测定体系中硝酸根的浓度变化.

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交实验

正交实验结果表明, 当 HLB 值为 14, 油相与表面活性剂质量比是 2, 助表面活性剂与表面活性剂比值是 0.5 时, 所得的微乳体系为最佳.

### 2.2 水-混合表面活性剂-异辛烷体系相图

按正交实验最佳值配制混合表面活性剂与正丁醇的混合液 (SAA-Co). 精确量取一定量的烷烃, 加入一定量的去离子水, 用混合液进行滴定, 滴定过程中测定电导率, 记录电导率出现突变时的用量; 然后再加入一定量的水, 重复以上步骤, 由此得出水-混合表面活性剂-异辛烷反相胶束的区域 (见图 1). 在相变线右侧, 正丁醇与混合表面活性剂的质量比为 1:2 时出现较大微乳液区域, 此组成较为适合纳米粒子的合成.

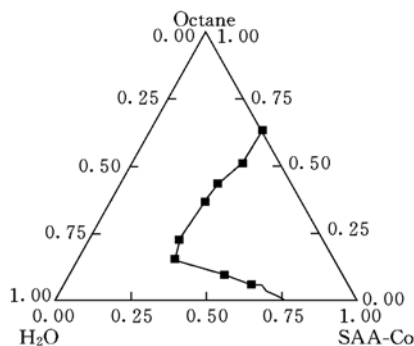


Fig. 1 Microemulsion phase diagram of Span 80/Tween 60-octane- $\text{H}_2\text{O}$  system

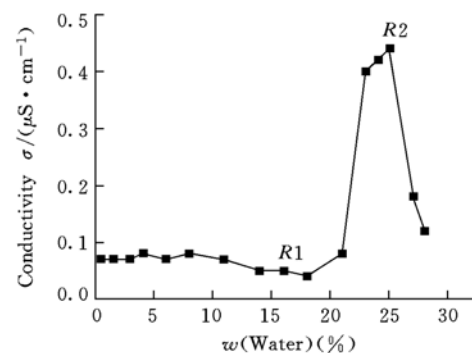


Fig. 2 Variation of conductivity with amount of water in microemulsion

### 2.3 电导率与含水量的变化

体系的电导率与溶水量曲线 (图 2) 中有 2 个明显的转折点 (R1, R2), R1 之前水分子与表面活性剂的极性端结合紧密, 以结合水形式存在<sup>[11]</sup>; R1 到 R2 之间, 微乳液为透明性和流动性较好的均一体系, 水为中间状态水或半自由水, 此段胶束结构呈规整的球形, 体系稳定均一, 适合作为纳米微反应器.

### 2.4 产物 TEM 形貌

由图 3(A) ~ (D) 可见, 纳米铁粒径约 80 ~ 90 nm, 铁粒子周围有呈浅黑灰色包覆层, 其厚度约为 10 nm, 该薄层为 S-T 的混合物; 纳米铁粒子呈现出明显的核壳结构, 核壳粒子外形为圆形; 纳米铁复合粒子在整个体系中呈良好的分散状态, 同时图 3(D) 显示出一个单独的复合粒子的微观形貌及内部结构, 可以看出, 其外表为球形, 呈现明显的核壳结构. 比较图 3(E) 和 (F) 可见, 经洗涤破乳处理后,

Fe 粒子不如在微乳液中的分散均匀,且发生不同程度的聚集和絮凝,大多数为不规则的球形体,这是因为洗涤过程中外部膜被破坏,粒子移动性增大,从“水核”分离出来后,彼此发生凝结、长大。

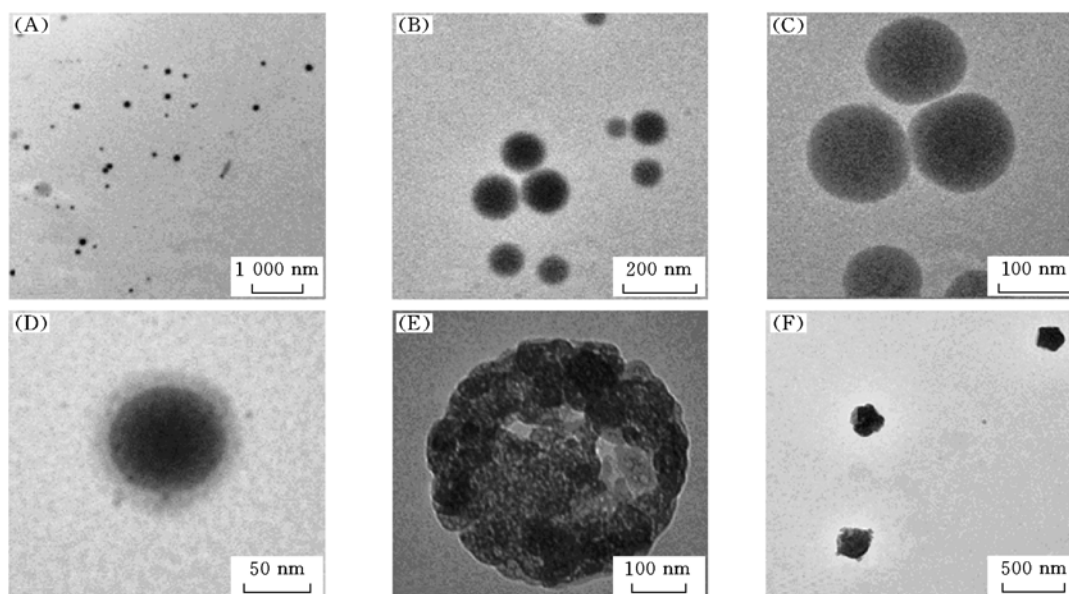


Fig. 3 Transmission electron micrographs(TEM) of Fe ultrafine particles

(A), (B), (C), (D) Iron particle in micellar membrane; (E), (F) no micellar membrane.

## 2.5 XRD 结果

图 4 为纳米铁的 XRD 图谱. 可以看到产物中存在晶态铁微粒,在  $30^{\circ} \sim 90^{\circ}$  范围内,产物晶面的衍射峰与  $\alpha$ -Fe 标准图谱的位置一致,从而可判定所得到的微粒组成为  $\alpha$ -Fe.

## 2.6 活性评价结果

将 0.25 g 纳米铁加入到 125 mL 80 mg/L 硝酸盐模拟废水中,黑色的纳米铁迅速溶解(体系中有氧存在时溶液变为红褐色),表示新制备的纳米铁能在中性条件下瞬间与体系中氧化性物质发生反应,且此反应速度远远快于同样条件下的还原铁粉. 中性条件下普通铁粉在 120 min 内对硝酸盐几乎无去除效果,而用自制纳米铁粉在 30 min 之内即可获得 100% 硝酸盐氮的去除率[见图 5(A)]. 这是由于随着颗粒变小,粒子比表面积显著增大;同时表面原子所占比例会由微米尺度时的 1% ~ 2% 急剧增长到 50% 以上,这使得纳米粒子的物理化学活性大幅度提高,具有比普通铁粉大得多的比表面积和更高的表面活性,更容易与污染物接触和反应。

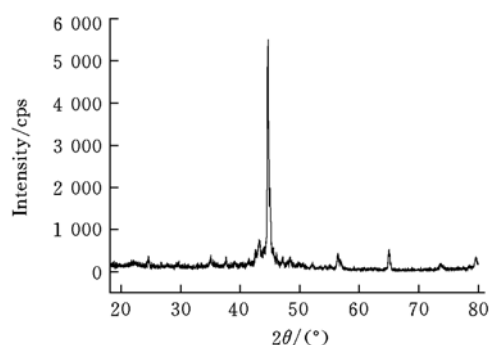


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of Fe ultrafine particles

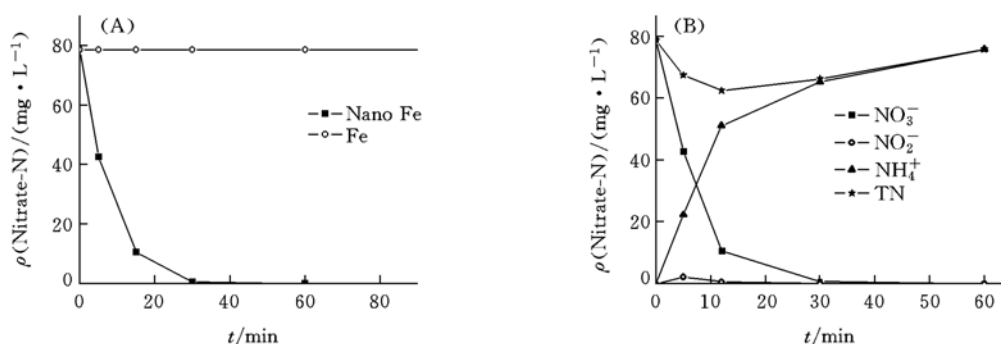


Fig. 5 Denitrification of nitrate with iron reactions of nitrate with commercial Fe powders(Fe), nanoscale Fe particles(nano Fe) at pH =7(A) and mass balance of nitrate reduction with nanoscale Fe(B)

由图 5(B)可以看出, 纳米铁与硝酸盐溶液反应过程中仅检测到少量亚硝酸盐的产生, 并随反应的进行迅速转化为氨氮, 且总氮在反应后有所减少, 由质量平衡曲线可知, 可能是产生氮气<sup>[12]</sup>所致。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] ZHANG Chao-Ping(张朝平), DENG Wei(邓 伟), HU Zong-Chao(胡宗超) *et al.*. Chinese J. Applied Chemistry(应用化学)[J], 2000, **17**(3): 248—251
- [ 2 ] DENG Yong-Hui(邓勇辉), WANG Lei(王 雷), YANG Wu-Li(杨武力) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(5): 920—923
- [ 3 ] ZHANG Shi-Xian(张世仙), ZHANG Chao-Ping(张朝平), GOU Hua(勾 华) *et al.*. Chinese J. Rare Metals(稀有金属)[J], 2003, **27**(4): 429—433
- [ 4 ] Fang Li, Cumaraswamy Vipulanandan, Kishore K. Mohanty. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. [J], 2003, **223**: 103—112
- [ 5 ] Wang C. B., Zhang W. X.. Environ. Sci. Technol. [J], 1997, **31**(7): 2154—2156
- [ 6 ] CHEN Long-Wu(陈龙武), GAN Li-Hua(甘礼华), YUE Tian-Yi(岳天仪) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1995, **16**(1): 13—16
- [ 7 ] Andrey J. Zarur, Jackie Y. Ying. Nature[J], 2000, **403**(6): 65—68
- [ 8 ] Chiang Chen-Li, Hus Meng-Bor, Lai Long-Biao. Journal of Solid State Chemistry[J], 2004, **177**: 3891—3895
- [ 9 ] Wang C. Y., Jiang W. Q., Zhou Y. *et al.*. Materials Research Bulletin[J], 2000, **35**: 53—58
- [ 10 ] Lien Hsing-Lung, Zhang W. X.. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects[J], 2001, **191**: 97—105
- [ 11 ] CHENG Guo-Xiang(成国祥), SHEN Feng(沈 锋), ZHANG Ren-Bai(张仁柏) *et al.*. Chemistry(化学通报)[J], 1997, (3): 14—19
- [ 12 ] Choe S., Chang Y. Y., Hwang K. Y. *et al.*. J. Chemosphere[J], 2000, **4**(1): 1307—1314

## Synthesis of Iron Nanoparticles by Microemulsion with Span/Tween as Mixed-surfactants for Denitrification of Nitrate in Water

LI Tie-Long, JIN Zhao-Hui\*, LIU Hai-Shui, WANG Wei, LI Hai-Ying, HAN Lu  
(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract** Recent studies have shown that zero-valent iron ( $\text{Fe}^0$ ) may potentially be used as a chemical medium in permeable reactive barriers (PRBs) for groundwater nitrate remediation, and due to the extremely high reactivity, denitrification of nitrate in groundwater using nanoparticles has received increasing interest in recent years. In order to fabricate iron nanoparticles with homogeneous spherical shape and narrow size distribution, we developed a simple and green approach for synthesizing iron nanoparticles. We modified the conventional methods by applying the microemulsion with Span 80 and Tween 60 as mixed surfactants. Water was then titrated into the octane-surfactant mixture and changes were observed by visual inspection and conductivity measurement and the information was used in developing a phase diagram. The maximum content of water in the W/O microemulsion and its appropriate forming condition of the microemulsion were found. And then the microemulsion system consisting of saturated  $\text{Fe}^{2+}$  solution was used to synthesize  $\alpha$ -Fe ultrafine particles by reduction reaction. The nanoparticles were characterized by using the powder X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM). The results show that the average diameter of the particle is about 80 nm. The reductive activity of the obtained iron nanoparticles were studied by the denitrification experiment of nitrate. And the results show that under the experimental conditions iron removed mostly 120 mg/L of nitrate within a period of 30 min. And the mass balance of nitrate reduction with nanoscale Fe indicates that endproducts mainly are ammonia and the probable formation of nitrogen gas species during reaction with the new prepared nanoscale iron without pH control.

**Keywords** Mixed-surfactants; Microemulsion; Iron nanoparticles; Nitrate

(Ed.: H, J, Z)