

面包酵母菌、纳米 TiO₂ 及其复合吸附剂对 Cu²⁺ 吸附性能的比较

张云松, 王仁国*, 王显祥, 雷三忠, 童冬梅

四川农业大学生命科学与理学院, 雅安 625014;

中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041;

四川大学化学学院, 成都 610063

* 联系人, E-mail: wangrg60@163.com

2007-10-18 收稿, 2007-12-09 接受

国家自然科学基金(批准号: 30671530)和四川省教育厅重点基础研究基金(批准号: 2005A014)资助

摘要 采用 TiCl₄ 液相水解法, 制备粒径在 40~80 nm 的锐钛型纳米 TiO₂. 将制得的纳米 TiO₂ 配合面包酵母菌制作复合吸附剂并用于 Cu²⁺ 的吸附研究, 发现复合吸附剂量为 5 g·L⁻¹, pH 4.0, 吸附时间 40 min, [Cu²⁺]=10 mg·L⁻¹ 的条件下, 复合吸附剂中纳米 TiO₂ 提高了面包酵母菌对 Cu²⁺ 的吸附率, 即面包酵母菌和纳米 TiO₂ 对 Cu²⁺ 的吸附产生了协同作用. 利用扫描电子显微镜、红外光谱、Zeta 电位等仪器对复合吸附剂进行测试分析. 结果表明, 复合吸附剂中面包酵母菌与纳米 TiO₂ 主要依靠配位键、氢键相互结合, 受静电吸引影响较小. 同时, 复合吸附剂的稳定性及 TiO₂ 的负载量与溶液中 H⁺ 浓度有很大关系.

关键词

纳米 TiO₂
面包酵母菌
复合吸附剂
协同作用
活性基团

由于采矿、冶炼、电镀等工业的发展, 大量重金属离子随工业废水排放到环境中, 引起环境和生态恶化, 严重地威胁着人类和其他生物的生存和发展. 酵母菌作为一类廉价、易得、安全的工业微生物, 因具有较佳的生物去除水中微量重金属离子的能力, 正被广泛应用于生物吸附材料的研究^[1,2]. 纳米材料作为颇受关注的一种新兴功能材料, 近年来已被广泛应用于废水处理研究^[3,4]. 其中, 纳米 TiO₂ 因其优越的吸附能力和光催化作用, 在治理污染方面有着广阔的应用前景^[5,6]. 本文采用 TiCl₄ 液相水解法制备锐钛型纳米 TiO₂, 并尝试将制得的纳米 TiO₂ 复合面包酵母菌处理含 Cu²⁺ 废水, 对其辅助吸附重金属离子的性能、机理及影响因素进行了初步的探讨, 为建立纳米微生物复合治理重金属污染技术提供科学依据.

1 材料与方 法

() 试剂. TiCl₄ 为化学纯; HCl, NaOH, NH₃·H₂O, H₂SO₄(98%), SDS(十二烷基磺酸钠), 无水乙醇

及系列硝酸盐均为分析纯.

Cu²⁺ 标准溶液: 国家钢铁材料测试中心提供 CuSO₄ 标准储备液($c(\text{Cu}^{2+})=1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$). 用时稀释至所需浓度.

() 面包酵母菌样. 将面包酵母(哈尔滨玛利酵母有限公司购置)用 10 倍体积的超纯水洗涤, 经 4.5 μm 微孔滤膜过滤、洗涤至中性, 除去营养离子和固载食用胶, 所得酵母菌 80 ℃ 烘干 24 h, 研磨, 过 100 目筛网, 储于干燥器备用.

() 仪器. X 射线衍射仪(philip-X'Pert Pro)、原子吸收光谱仪(日本岛津 AA-6300)、扫描电子显微镜(日本 JSM-5900LV)、红外光谱仪(美国 NICOLET NEXUS-670)、Zeta 电位仪(英国 Malvern-Zetasizer nano ZS)、离心机(德国 Biofuge Statos)、722 型可见光分光光度计、pHs-3B 精密酸度计、真空干燥机(DZF-6090).

() 锐钛型纳米 TiO₂ 的制备. 在强烈搅拌(1500 r·min⁻¹)及恒温水浴(80℃)条件下, 将 3.0% 氨水(含

0.025% SDS)溶液缓慢滴入(3 mL·min⁻¹) 500 mL, 0.4 mol·L⁻¹ TiCl₄ 乙醇(含 0.5% HCl)溶液中至 pH 6 为止。将生成的白色溶胶冷却至室温, 陈化 12 h 后, 离心分离(4000 r·min⁻¹)。所得 TiO₂ 用超纯水洗涤至中性, 真空干燥 48 h(真空度: -0.1 MP), 得干凝胶, 研磨成粉末, 在 500 °C 煅烧 2 h, 即得锐钛型纳米 TiO₂, 储于干燥器备用。

() 复合吸附剂的制备。在 pH 6 条件下, 将 50 mg 纳米 TiO₂ 加入面包酵母菌浓度为 10 g·L⁻¹ 的溶液中, 室温下磁力搅拌吸附 40 min, 0.45 μm 微孔滤膜过滤、超纯水洗去未负载的纳米 TiO₂ 粒子, 所得复合吸附剂称量湿重。从中称取部分于 80 °C 烘干至恒重, 用于换算复合吸附剂的干重, 其余保存于冰箱中作为吸附剂备用。

() 吸附和解吸实验。在 100.0 mL 含有重金属 Cu²⁺ 的溶液中, 加入定量吸附剂, 按不同实验要求磁力搅拌吸附后, 离心(10000 r·min⁻¹)得上层清液(A); 将所得沉积物经充分洗涤离心后, 加入 100.0 mL 一定浓度的洗脱液, 磁力搅拌解吸 40 min 后离心, 得上层清液(B), 测定 A, B 中 Cu²⁺ 的含量。

$$Q_{\text{吸附率}} = 100\% (c_0 - c_e) / c_0,$$

$$q_{\text{吸附量}} = (c_0 - c_e) / V / m,$$

$$T_{\text{解吸率}} = 100\% \times c_r / q_e,$$

式中, c₀: 吸附前 Cu²⁺ 的初始浓度(mg·L⁻¹); c_e: 吸附平衡时 Cu²⁺ 浓度(mg·L⁻¹); V: 溶液体积(L); m: 吸附剂质量(mg); c_r: 吸附剂解吸至溶液中的 Cu²⁺ 浓度(mg·L⁻¹); q_e: 吸附平衡时 Cu²⁺ 在吸附剂上的吸附量(mg·g⁻¹)。

() 吸附剂的测试分析。XRD 测试: X 射线粉末衍射仪测定纳米 TiO₂ 的晶型结构, 采用 Cu Kα 辐射, 40 kV, 40 mA。

扫描电子显微镜测试: 将少量纳米 TiO₂ 放入无水乙醇, 超声分散后, 滴在电子显微镜样品台上, 待干燥后用电子显微镜观察; 将酵母菌、复合吸附(面包酵母菌/纳米 TiO₂)分别用戊二醛固定, 酒精脱水, 喷金后在电子显微镜上观察。

红外光谱测试: 分别称取 5 mg 3 种吸附剂与 150 mg 光谱纯 KBr 研磨混匀, 压片, 在同样条件下测定红外吸收光谱图。

吸附剂 Zeta 电位测试: 采用 Zeta 电位仪测定吸附剂表面电荷。操作过程如下: 在 pH 6 的超纯水中, 分别加入 5 g·L⁻¹ 面包酵母菌、复合吸附剂和 12.1

mg·L⁻¹ 的纳米 TiO₂, 磁力搅拌 20 min 后测定, 研究吸附剂表面电荷对吸附的影响。

复合吸附剂中纳米 TiO₂ 负载量的测定: 按国标 GB/T 14564-1993 测定复合吸附剂中纳米 TiO₂ 的负载量。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 表征

图 1 为自制纳米 TiO₂ 的 X 射线衍射图谱。将产物 X 射线衍射图与 TiO₂ 标准图谱对照, 其主要衍射峰位置与标准锐钛型 TiO₂ 特征衍射峰基本吻合, 无杂质峰存在且衍射峰尖锐, 峰形有一定程度的宽化, 说明锐钛晶型良好、完整、颗粒尺寸细微^[2]。

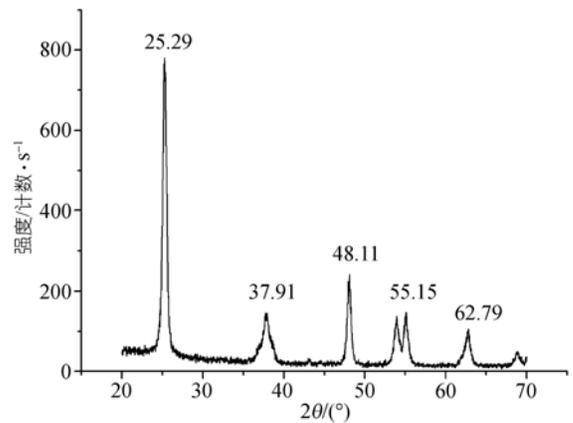


图 1 纳米 TiO₂ 的 X 射线衍射图

图 2 为自制纳米 TiO₂ 的扫描电子显微镜图, 结果显示, 该 TiO₂ 颗粒分布均匀、疏松, 形貌近似球形, 粒径在 40~80 nm 之间。这主要得益于在 TiO₂ 制备过程中, TiCl₄ 加料速度稳定, 反应平稳, SDS 和溶剂 C₂H₅OH 的分散作用以及煅烧过程中温度和时间的合理控制。

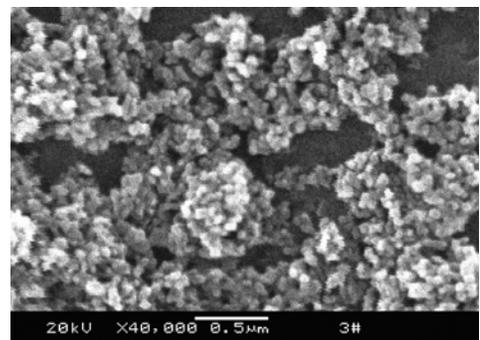


图 2 纳米 TiO₂ 的电子显微镜图

2.2 不同吸附剂的扫描电子显微镜图像比较

图2和3分别为纳米TiO₂、面包酵母菌及复合吸附剂的扫描电子显微镜图。由图2可知,自制纳米吸附剂颗粒均匀、粒径细小,拥有较高的比表面积和表面能。图3中(a)、(b)分别为面包酵母菌、复合吸附剂的扫描电子显微镜图谱。其中,面包酵母菌为卵圆形,菌体表面光滑、均匀,个体独立,菌长约6 μm,宽约4 μm;复合吸附剂以酵母细胞为载体,纳米TiO₂分散附着在菌体表面,菌面粗糙,说明面包酵母菌能较好地负载纳米TiO₂。这可能是面包酵母表面分子中极性基团(C=O, C—O, C—N, O—H, N—H等)与纳米TiO₂表面不饱和Ti原子和羟基通过配位、氢键、范德华力、偶极子弱静电吸引等共同作用的结果^[8,9]。另外,需要指出的是纳米TiO₂在菌体表面存在一定程度的团聚,这可能是纳米TiO₂未表面改性及复合吸附剂未进行超声分散的缘故。

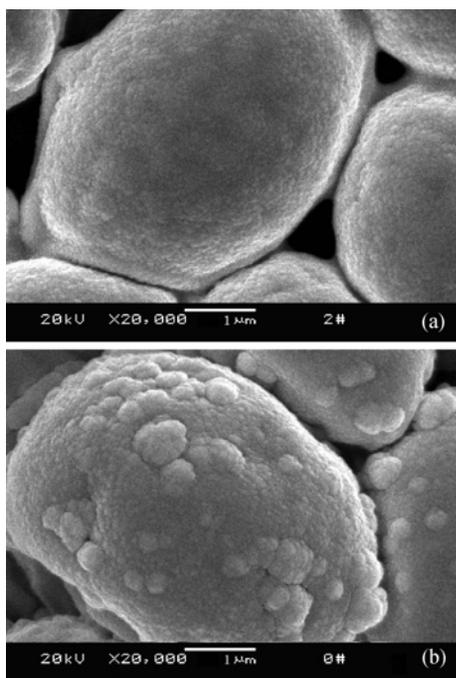


图3 面包酵母菌和复合吸附剂的扫描电子显微镜图
(a) 面包酵母菌; (b) 面包酵母菌负载纳米TiO₂

2.3 不同吸附剂的红外光谱图形比较

图4(a)~(c)分别为面包酵母菌、纳米TiO₂及复合吸附剂的红外光谱图。图4(a)酵母菌所含组分复杂,在整个波数范围内有明显的吸收。3412.13 cm⁻¹宽带由缔合—NH和—OH的伸缩振动引起; 1652.89 和

1535.04 cm⁻¹处吸收分别来自酰胺带(C=O伸缩振动)和酰胺带(N—H弯曲与C—N伸缩振动的叠加); 1401.86 cm⁻¹处中强度吸收归属于羧基(CO—O)对称伸缩振动; 由C—N伸缩和N—H弯曲振动耦合形成的酰胺带在1245.49 cm⁻¹处有吸收; 1042.77 cm⁻¹谱峰主要为糖类C—OH以及P—O—C伸缩振动的贡献。由此可见,面包酵母菌表面的主要活性基团为: 羟基、氨基、羧基、酰胺基和磷酸基^[10]。

图4(b)中3434.10和1633.53 cm⁻¹附近的吸收峰说明TiO₂表面吸附或配位了少量水或—OH基团; 由Ti—O—Ti键伸缩振动引起的TiO₂的特征吸收带在564.50 cm⁻¹附近出现^[11,12], 因此, 纳米TiO₂表面含有大量不饱和Ti—O—Ti键和羟基(—OH)。

图4(c)与(a)相比, 面包酵母菌中缔合羟、氨基吸收峰低频移动至3403.64 cm⁻¹, 表明菌体与纳米TiO₂表面羟基间形成氢键^[11]; 蛋白质酰胺带1535.04 cm⁻¹吸收峰高频位移6.34 cm⁻¹以及1401.86 cm⁻¹处羧基吸收峰低频位移至1400.04 cm⁻¹, 表明酵母菌中部分CONH⁻, COO⁻等基团与Ti⁴⁺形成配位键, 即酵母菌与纳米TiO₂间存在化学吸附作用^[11,12]。另外, 由糖类C—OH和P—O—C伸缩振动引起的吸收从1042.77 cm⁻¹高频位移至1046.80 cm⁻¹, 这也应该是菌细胞与纳米TiO₂粒子相互作用的结果, 表明菌体表面羟基、氨基、酰胺基、羧基以及磷酸基等基团可能参与了吸附作用, 部分纳米TiO₂被吸附到菌细胞表面, 形成了纳米微生物复合体。

2.4 吸附剂Zeta电位的测定

Zeta电位可反映出吸附剂表面的带电情况, 将有助于面包酵母菌负载TiO₂生成复合吸附剂的机理分析^[9]。分别检测pH 6时, 3种吸附剂的表面电荷。结果如图5所示。面包酵母菌、纳米TiO₂、复合吸附剂的Zeta电位分别为: -18.06, -5.02, -19.43 mV, 均呈明显负电性, 表明面包酵母菌负载纳米TiO₂生成复合吸附剂的主要原因并非电荷吸引所致, 可能是纳米TiO₂表面不饱和Ti原子与菌表面活性基团配位结合以及TiO₂表面羟基与菌表面羟、氨基形成氢键等共同作用的结果^[9]。另外, 复合吸附剂的负电性较面包酵母菌有所增强。这可能是因为带负电荷的酵母菌体负载了相同条件下同样带负电荷的纳米TiO₂, 增强了酵母菌的负电性。需要指出的是, 复合吸附剂较强的负电性将有利于对反电荷阳离子的静电吸附。

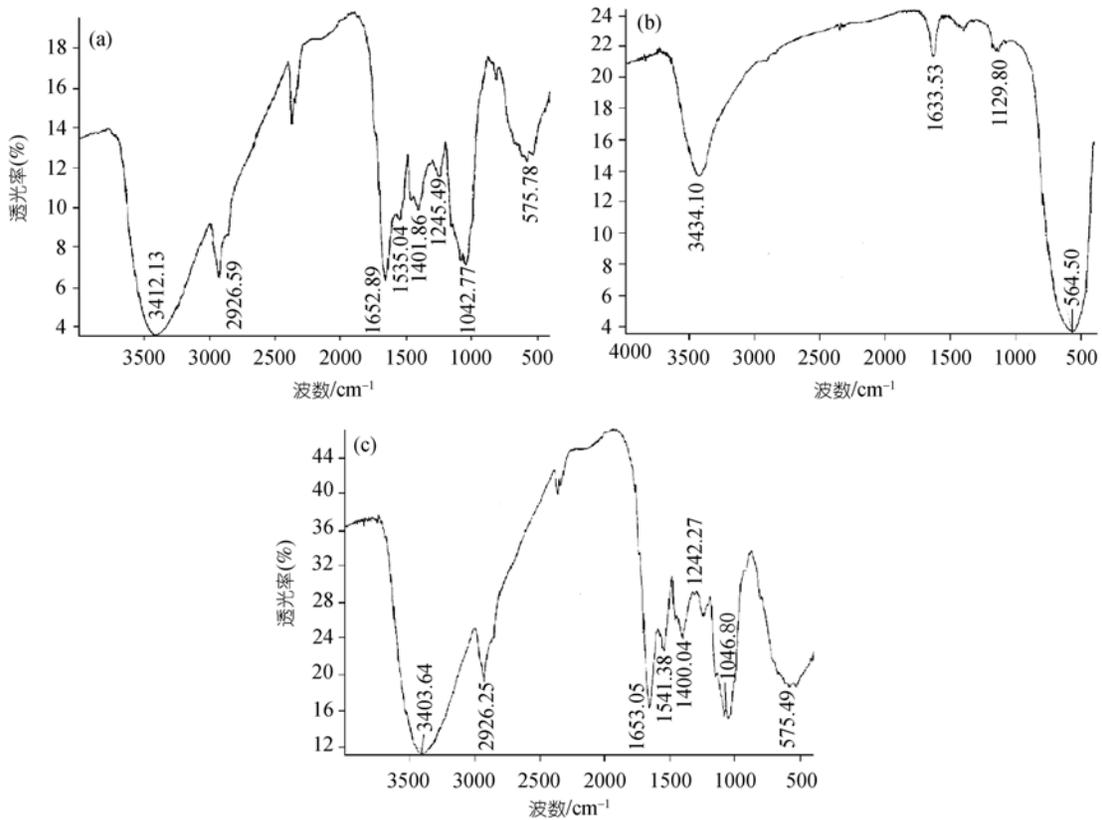


图 4 不同吸附剂的红外光谱图

(a) 面包酵母; (b) 纳米 TiO₂; (c) 复合吸附剂

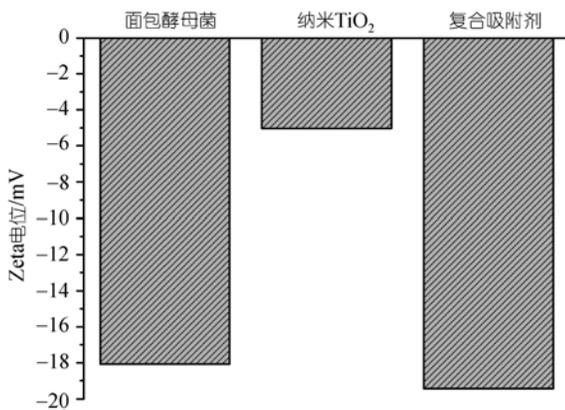


图 5 不同吸附剂在 pH 6 时的 Zeta 电位

2.5 纳米 TiO₂在复合吸附剂中负载量的测定

称量 0.5 g 复合吸附剂(相当于干重)加入 20 mL 浓 H₂SO₄(98%)和 1 g(NH₄)₂SO₄, 加热硝化至澄清后, 再加 H₃PO₄(1+1)2 mL 和 H₂O₂(1+9)5 mL 显色, 定容至 50.00 mL 容量瓶, 摇匀, 在 410 nm 波长处测定吸光度, 对照 Ti(SO₄)₂ 的标准工作曲线, 计算出复合吸

附剂中纳米 TiO₂的负载量为 2.42 mg/g.

2.6 pH 对吸附的影响

常温下, 在 pH 2, 3, 4, 5, 6 (0.1 mol·L⁻¹ NaOH和 HCl调节)、Cu²⁺初始浓度为 10 mg·L⁻¹ 的溶液中, 分别加入 5 g·L⁻¹ 面包酵母菌、复合吸附剂和 12.1 mg·L⁻¹ 的纳米TiO₂, 磁力搅拌吸附 40 min后, 探讨吸附前后溶液pH变化对吸附的影响. 从图 6 可以看出, 在 pH 测试范围内(常温下, c(Cu²⁺) = 10 mg·L⁻¹, pH>6.07, Cu²⁺发生沉淀), 面包酵母菌和复合吸附剂对Cu²⁺均具有一定的吸附力, 而自制纳米TiO₂对Cu²⁺的吸附率很小, 这是因为吸附剂纳米TiO₂量太少以及其晶型结构、表面形态、面积、羟基覆盖率、纯度和Cu²⁺初始浓度等因素的共同影响 [13]. 由于溶液pH影响着吸附剂表面活性基团的型体分布以及溶液中金属离子的化学状态, 因此pH是影响吸附的一个重要参数 [14,15]. 在 pH 4.0 时, 复合吸附剂对Cu²⁺的吸附率小于面包酵母菌, 这可能是因为在低pH时, 复合吸附剂中纳米TiO₂表面基团多以 TiOH₂⁺

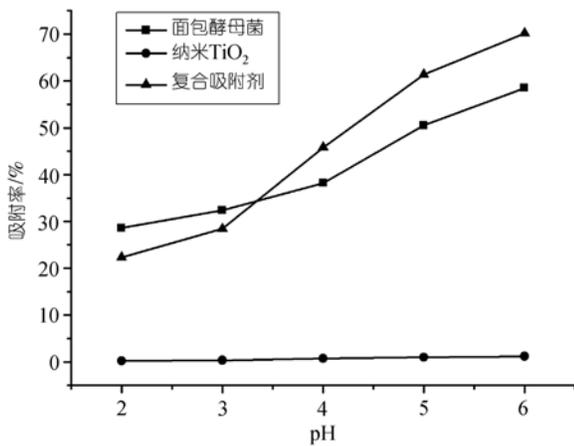


图6 pH对吸附率的影响

型体存在,对重金属离子的吸附能力较低,而复合吸附剂中面包酵母菌也因负载纳米TiO₂,表面活性基团在一定程度上被堵塞、占据,所以复合吸附剂的吸附能力低于面包酵母菌。随着pH增大,面包酵母菌和复合吸附剂对Cu²⁺的吸附率逐渐增大,当pH 4.0后,复合吸附剂比单独使用面包酵母菌和纳米TiO₂对Cu²⁺的吸附率的和要高,即复合吸附剂中面包酵母菌和纳米TiO₂在对Cu²⁺的共同吸附过程中产生了协同作用。这可能是因为随pH增大,纳米TiO₂表面-TiOH, TiO⁻等型体增多对Cu²⁺的键合、静电吸引能力增强^[16],导致复合吸附剂所处的局部环境Cu²⁺浓度升高,增大了Cu²⁺与酵母菌之间的有效碰撞几率,提高了酵母菌对Cu²⁺的吸附能力所致。另外,检测3种吸附剂吸附前后溶液pH的变化,结果如图7所示。面包酵母菌和复合吸附剂吸附后溶液pH较吸附前有所升高,而纳米TiO₂吸附后溶液pH却略有降低。其

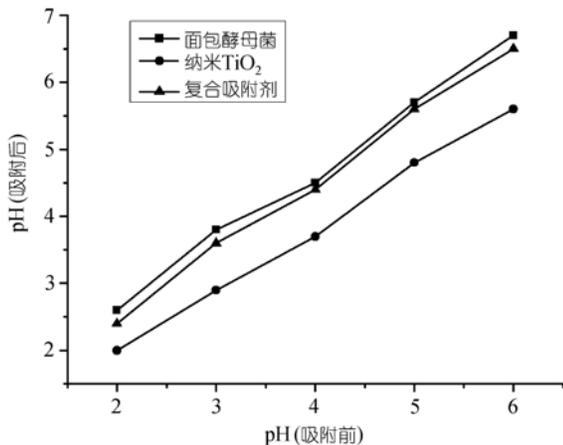
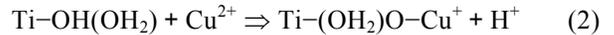


图7 吸附Cu²⁺前后溶液的pH

中,面包酵母菌吸附后溶液pH升高可能是因为金属离子沉积在酵母菌表面,引起溶液pH值升高。而纳米TiO₂吸附后溶液pH降低则是因为伴随着Cu²⁺被吸附到TiO₂表面,溶液中可能存在这样的反应^[15,16]:



由于复合吸附剂同时含有酵母菌和纳米TiO₂,其pH变化存在两种影响因素,因此反应前后pH变化相对较小,其中酵母菌在复合吸附剂中所占比例较高,因此反应后pH略有升高。

2.7 时间对吸附的影响

由于pH 6时3种吸附剂均具有较大的吸附率,因此在此pH条件下,参照pH对吸附的影响进行吸附实验,考察吸附时间对吸附率的影响。从图8可以看出,3种吸附剂对Cu²⁺的吸附是一个快速过程,吸附在较短时间达到平衡。其中,纳米TiO₂约20 min后基本达到饱和吸附与文献基本相符^[17,18],面包酵母菌约40 min后达到饱和吸附,符合非活性微生物的吸附规律^[19]。复合吸附剂需要约30 min达到吸附平衡,这可能与复合吸附剂组成及吸附机理有关,因为复合吸附剂中纳米TiO₂的大比表面积、高表面能和表面原子不饱和羟基化(-OH)产生的对重金属阳离子较强的吸附力,短时间内提高了复合吸附剂周围Cu²⁺浓度,导致酵母菌吸附时间缩短,从而使复合吸附剂去除重金属离子具有快速、高效的特点。

2.8 共存离子对吸附的影响

按pH 6的吸附条件进行实验操作,在10 mg·L⁻¹ Cu²⁺溶液中,分别共存有10 mmol·L⁻¹ 阳离子硝酸盐

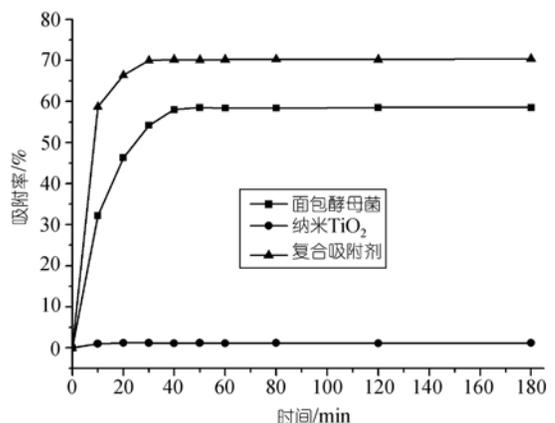


图8 时间对吸附率的影响

(Cr³⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺), 观察它们对 Cu²⁺吸附量的影响, 结果见表 1. 从表 1 数据可以看出, 共存阳离子使面包酵母菌、复合吸附剂对 Cu²⁺的吸附量均不同程度的降低, 这可能是因为高浓度共存离子引起体系离子强度增大, 离子活度系数减小, 重金属 Cu²⁺的有效浓度降低以及共存阳离子竞争吸附剂表面有限活性基团 [20], 导致 Cu²⁺吸附量降低. 另外, 表 1 数据还反映出, 在此浓度条件下, 阳离子 (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺) 对纳米 TiO₂ 的吸附能力几乎没有影响, 而重金属阳离子 (Cr³⁺, Pb²⁺, Cd²⁺) 却使纳米 TiO₂ 的吸附能显著降低 (几乎不能定量吸附 Cu²⁺), 其原因可能是: (1) 纳米 TiO₂ 对价电子构型饱和离子作用力很小 [21]; (2) 纳米 TiO₂ 吸附金属离子主要依靠表面羟基 (-OH) 的配位效应来完成, 因 Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ 为非过渡金属元素阳离子, 难与其表面羟基 (-OH) 键合形成配位化合物而被吸附. 而重金属阳离子 (Cr³⁺, Pb²⁺, Cd²⁺) 则易被吸附, 导致 Cu²⁺的吸附量下降. 需要指出的是, 吸附量降低程度应该与吸附剂表面活性基团种类、数量以及共存金属离子浓度、配位能力、电荷数和离子半径等综合因素有关.

2.9 解吸实验及复合吸附剂的稳定性

将吸附 Cu²⁺后 (在 pH 6 吸附条件下) 的 3 种吸附剂分别用不同浓度的 HCl 和 EDTA 进行解吸实验 [22,23]. 结果如表 2 所示, 随 HCl 浓度增加 Cu²⁺解吸率提高. 说明随着溶液 H⁺ 浓度增加, H⁺ 将竞争吸附剂表面活

性基团, 例如: 在酸性环境中, 酵母菌表面羧基、酚羟基、α-NH₃ 等活性基团上的质子难以解离以及纳米 TiO₂ 表面 -TiOH⁺ 型体增多, 都将导致 Cu²⁺与吸附剂表面活性基团结合率降低而解吸. 而强配位体 EDTA 则通过与 Cu²⁺ 形成螯合物也具有很好的解吸效果, 因此 HCl 和 EDTA 是 Cu²⁺ 良好的洗脱剂. 另外, 从表 2 还可看出, 在相同解吸条件下, 酵母菌的解吸率低于纳米 TiO₂. 这应该是酵母菌生物吸附多样性 (蓄积、沉淀、配位、静电引力、氧化还原、离子交换等) 以及酵母细胞壁上部分活性基团 (蛋白质氨基酸、酰胺基、磷酸基等) 可能与 Cu²⁺ 形成难解离的螯合物等因素共同造成的. 而水溶液中纳米 TiO₂ 吸附重金属阳离子则主要依靠其表面未饱和 Ti 原子羟基 (-OH) 化后的配位、键合作用力以及大表面积、高表面能所产生的静电引力 [24], 因此, 其对 Cu²⁺ 的吸附作用相对单一, 解吸率较高. 而复合吸附剂的解吸率低于面包酵母菌, 是因为复合吸附剂中所含纳米 TiO₂ 提高了面包酵母菌对 Cu²⁺ 的吸附作用力所致. 检测解吸后复合吸附剂 (经 4.5 μm 微孔滤膜过滤后) 中 TiO₂ 的含量. 结果如表 3 中数据所示, 解吸后复合吸附剂中 TiO₂ 的负载量随解吸剂 HCl 浓度的增大而减小, 由此可以看出 TiO₂ 的负载量受溶液 H⁺ 浓度影响 (H⁺ 浓度越高, TiO₂ 负载量越小). 这可能是因为溶液 H⁺ 浓度影响酵母菌表面活性基团 (羧基和氨基等) 及纳米 TiO₂ 表面基团 (-TiOH⁺, -TiOH, -TiO⁻ 等) 的型体

表 1 在离子竞争吸附条件下 3 种吸附剂对 Cu²⁺ 的吸附量

吸附剂	对照 Cu ²⁺ 吸附量 (mg · g ⁻¹)	共存阳离子						
		Cr ³⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
面包酵母菌	1.17	0.03	0.07	0.09	0.58	0.63	1.01	1.01
纳米 TiO ₂	9.85	0.00	0.00	0.10	9.84	9.85	9.85	9.85
复合吸附剂	1.41	0.01	0.04	0.07	0.50	0.54	0.97	0.95

表 2 不同洗脱剂的洗脱率

吸附剂	洗脱剂			
	0.1 mol · L ⁻¹ HCl	0.2 mol · L ⁻¹ HCl	0.5 mol · L ⁻¹ HCl	0.1 mol · L ⁻¹ EDTA
面包酵母菌	80.3	84.7	88.1	87.6
纳米 TiO ₂	85.3	89.6	95.5	91.2
复合吸附剂	77.4	80.5	84.7	85.6

表 3 解吸前后复合吸附剂中纳米 TiO₂ 的含量

吸附剂	对照 TiO ₂ 负载量 / (mg · g ⁻¹)	洗脱剂			
		0.1 mol · L ⁻¹ HCl	0.2 mol · L ⁻¹ HCl	0.5 mol · L ⁻¹ HCl	0.1 mol · L ⁻¹ EDTA
复合吸附剂	2.42	2.08	1.98	1.64	2.40

分布, 它们彼此间生成配位、氢键以及静电引力能力不同造成的^[9]. 而复合吸附剂经pH 6, 0.1 mol·L⁻¹的EDTA解吸后复合吸附剂中纳米TiO₂的负载量基本保持不变(排除测量误差的影响), 因此可以认为在pH较高的吸附条件下复合吸附剂组成较为稳定.

3 结论

(1) 复合吸附剂由面包酵母菌和纳米TiO₂共同

组成. 当溶液pH 4.0后, 复合吸附剂比相同条件下单独使用面包酵母菌、纳米TiO₂对Cu²⁺的吸附率的高, 这主要归因于面包酵母和纳米TiO₂在对Cu²⁺的共同吸附过程中产生协同作用.

(2) 复合吸附剂中酵母菌负载TiO₂主要依靠配位键、氢键相互结合, 受静电吸引影响较小, 其稳定性及TiO₂负载量的大小与溶液中H⁺浓度有很大关系.

参考文献

- 1 Wang J L. Biosorption of copper(II) by chemically modified biomass of *saccharomyces cerevisia*. *Process Biochem*, 2002, 37(8): 847—850[doi]
- 2 Han R P, Li H K, Li Y H, et al. Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast. *J Hazard Mater*, 2006, (B137): 1569—1576
- 3 Janusz W, Matysek M. Co-adsorption of Cd(II) and oxalate ions at the TiO₂/electrolyte solution interface. *J Colloid Interf Sci*, 2006, 296: 22—29[doi]
- 4 Wang S G, Li Y H, Gong X Y, et al. Surface characteristics of modified carbon nanotubes and its application in lead adsorption from aqueous solution. *Chin Sci Bull*, 2003, 48(5): 441—443[doi]
- 5 Tel H, Altas Y, Taner M S. Adsorption characteristics and separation of Cr(III) and Cr(VI) on hydrous titanium(IV) oxide. *J Hazard Mater*, 2004, B112: 225—231[doi]
- 6 胡艳, 徐晶晶, 袁春伟, 等. 负载纳米二氧化钛的弥散光纤在光催化废水处理中的应用. *科学通报*, 2005, 50(19): 2169—2173
- 7 JCPDS No. 21—1272. The International Center for Diffraction Data. Philadelphia, PA, 1988
- 8 Chien S H, Kuo M C, Lu C H, et al. Spectroscopic studies of NO reduction on Pt/TiO₂ catalysts. *Catal Today*, 2004, (97): 121—127
- 9 Oliva F Y, Avalle L B, Cámara O R, et al. Adsorption of human serum albumin (HSA) onto colloidal TiO₂ particles. Part I. *J Colloid Interf Sci*, 2003, 261: 299—311[doi]
- 10 韩润平, 杨贯羽, 张敬华, 等. 光谱法研究酵母菌对铜离子的吸附机理. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(12): 2334—2337
- 11 Nguyen V N H, Amal R, Beydoun D. Effect of formate and methanol on photoreduction/removal of toxic cadmium ions using TiO₂ semiconductor as photocatalyst. *Chem Eng Sci*, 2003, 58: 4429—4439[doi]
- 12 刘付胜聪, 肖汉宁, 李玉平. 聚丙烯酸在纳米TiO₂表面吸附行为的研究. *高等学校化学学报*, 2003, 26(4): 742—746
- 13 Vassileva E, Proinova I, Hadjiivanov K. Solid-phase extraction of heavy metal ions on a high surface area titanium dioxide (anatase). *Analyst*, 1996, 121(5): 607—612[doi]
- 14 Göksungur Y, Üren S, Güven U. Biosorption of copper ions by caustic treated waste baker's yeast biomass. *Turk J Biol*, 2003, 27: 23—29
- 15 Barakat M A. Adsorption behavior of copper and cyanide ions at TiO₂-solution interface. *J Colloid Interf Sci*, 2005, 291: 345—352[doi]
- 16 Kim M S, Hong K M, Chung J G. Removal of Cu(II) from aqueous solutions by adsorption process with anatase-type titanium dioxide. *Water Res*, 2003, (37): 3524—3529
- 17 Wang X L, Pehkonen S O, Ray A K. Photocatalytic reduction of Hg(II) on two commercial TiO₂ catalysts. *Electacta*, 2004, 49: 1435—1444
- 18 Choi J H, Kim S D, Kwon Y J, et al. Adsorption behaviors of ETS-10 and its variant, ETAS-10 on the removal of heavy metals, Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Zn²⁺ from a waste water. *J Micromeso*, 2006, 96: 157—167
- 19 Padmavathy V, Vasudevan P, Dhingra S C. Biosorption of nickel(II) ions on Baker's yeast. *Process Biochem*, 2003, 38: 1389—1395[doi]
- 20 Vasudevan P, Padmavathy V, Dhingra S C. Biosorption of monovalent and divalent ions on baker's yeast. *Biores Tech*, 2002, 82: 285—289[doi]
- 21 王璟琳, 刘国宏, 张新荣. 纳米TiO₂固相萃取电感耦合等离子体质谱法测定雪水中的痕量金属离子. *分析化学*, 2004, 32(8): 1006—1010
- 22 Huang C Z, Jiang Z C, Hu B. Mesoporous titanium dioxide as a novel solid-phase extraction material for flow injection micro-column preconcentration on-line coupled with ICP-OES determination of trace metals in environmental samples. *Talanta*, 2007, 20: 1—8
- 23 关晓辉, 秦玉春, 王立文, 等. 纳米Fe₃O₄负载的浮游球衣菌去除重金属离子的工艺研究. *环境科学*, 2007, 28(2): 436—440
- 24 刘艳, 梁沛, 郭利, 等. 负载型纳米二氧化钛对重金属离子吸附性能的研究. *化学学报*, 2005, 63(4): 312—316