

2,6-二氨基吡啶修饰 Fe_3O_4 纳米粒子 对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附性能^①

翟云会^② 阮晓芳^a 王振 翁姣

(西安文理学院化学与化工系 西安市太白南路 168 号 710065)

^a 西安文理学院教务处 西安市太白南路 168 号 710065)

摘要 制备了表面修饰 2,6-二氨基吡啶试剂的新型复合磁性 Fe_3O_4 纳米粒子, 采用红外光谱对其进行了表征, 并以火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 测定其对水中 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 等重金属离子的静态吸附性能, 考察了溶液 pH 值、平衡时间、吸附物初始浓度、洗脱条件等对复合材料吸附性能的影响。结果表明, 复合材料在 pH6—7 时可对水中 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 产生有效吸附, 5min 内即可达到吸附平衡, 等温吸附数据符合 Langmuir 单分子层吸附模型, $T=298\text{K}$, $\text{pH}=7$, $V=50\text{mL}$ 时对两种离子的饱和吸附量分别为 $45\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $32\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 重复使用 6 次其饱和和吸附能力未见明显下降。

关键词 磁性 Fe_3O_4 纳米粒子; 2,6-二氨基吡啶; 修饰; 火焰原子吸收光谱法

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)04-2042-05

1 引言

纳米材料是近年来受到普遍重视的一种新兴功能材料, 由于其表面原子周围缺少相邻的原子, 具有高度的不饱和性, 易与其他金属离子以静电作用等方式相结合而趋于稳定, 因此纳米材料对许多金属离子具有很强的吸附能力。已报道的纳米氧化铁对水中钼离子^[1]、铬离子^[2]、铀离子^[3]和汞离子等^[4]的吸附表明, 纳米氧化铁粒子对目标物的吸附具有较好的效果, 但将其用于不同离子的选择性吸附时效果不甚理想。为此, 一种有效的方法是在粒子表面引入官能团制备纳米复合材料, 如 Takafuji M 与 Shin S 等分别制备了聚乙烯咪唑和聚乙烯氧噻吩修饰的磁性纳米粒子并将其用于 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 等金属离子的去除研究^[5,6]。

迄今, 人们对纳米磁性 Fe_3O_4 表面包覆功能聚合物或共价键合单一官能团的复合材料进行了较多的研究^[7,8], 但采用小分子试剂对磁性纳米粒子进行化学修饰并将其用于重金属吸附分离的研究报道极少。由于化学修饰可以使功能试剂更稳定地存在于纳米粒子表面, 不仅增加材料的使用性能和重复使用率, 而且能有效地改善材料对目标物的吸附选择性。因此, 本文选用与 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 结合能力较强的 2,6-二氨基吡啶作为修饰试剂^[9], 通过化学键合的方法制备表面修饰小分子试剂的复合磁性纳米粒子, 并以原子吸收光谱为测定方法研究了其用于水中 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附性能。

① 西安文理学院重大科研项目 (ZD200902)

② 联系人, 电话: (029) 88258553; E-mail: zhayh03@yahoo.com.cn

作者简介: 翟云会 (1979—), 男, 山西省泽州县人, 讲师, 博士, 主要从事分离与现代光谱分析工作。

收稿日期: 2011-05-16; 接受日期: 2011-05-30

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

Varian 1000 FT-IR 傅里叶红外变换光谱仪(美国 Nicolet 公司, KBr 压片); pHs-3C 型精密酸度计(上海雷磁分析仪器厂); TAS-990 原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)。

磁性硅胶微球自行合成(粒径 60—80nm)^[10]; 3-氯丙基三乙氧基硅烷(CPTES, 济南多为桥化工有限责任公司); 2,6-二氨基吡啶(98%, 广东汕头市西陇化工厂); 各离子储备液(1.0g · L⁻¹) 按标准方法配制。实验用水为蒸馏水。

2.2 吸附剂的制备

将 1g 磁性硅胶微球超声分散于 100mL 乙醇中, 加 1mL 蒸馏水和 0.5mL CPTES, 60℃ 搅拌回流 8h。利用外加磁场将反应后的纳米粒子从介质中分离出来, 用乙醇清洗后分散于 100mL 95% 乙醇中, 加 2.0g 2,6-二氨基吡啶, 60℃ 反应 8h, 固体粒子经磁分离后以乙醇清洗, 干燥后备用, 制备过程如图 1 所示。

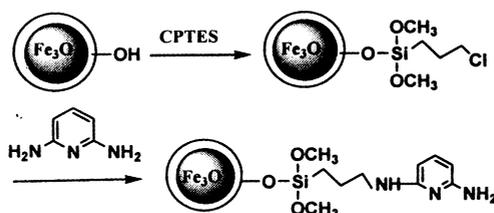


图 1 2,6-二氨基吡啶修饰磁性纳米 Fe₃O₄ 吸附剂的制备

2.3 吸附洗脱实验

取一定量金属离子溶液, 调节酸度至适当 pH 值, 加入 50mg 复合 Fe₃O₄ 磁性粒子, 振荡 5min, 磁分离后取上层清液以原子吸收分光光度计(AAS) 测试其中金属离子含量, 计算吸附量。固体粒子以蒸馏水清洗后加入 5mL 0.02mol · L⁻¹ HCl 溶液将吸附的金属离子洗脱, 水洗至中性重复使用。吸附量的计算公式如下:

$$Q_e = V(C_0 - C_e) / m$$

式中: V ——重金属离子溶液的体积(L); m ——吸附剂质量(g); C_0 、 C_e ——分别为吸附前后的溶液浓度(mg/L); Q_e ——吸附量(mg/g)。

3 结果与讨论

3.1 吸附剂的红外光谱分析

图 2 是二氨基吡啶修饰前后 Fe₃O₄ 颗粒的红外谱图。空白 Fe₃O₄ 颗粒在 580cm⁻¹ 和 3430cm⁻¹ 附近有吸收峰, 分别对应 Fe₃O₄ 颗粒和 Fe(OH)₂ 或 Fe(OH)₃ 中的羟基特征吸收; 在 1450—1650cm⁻¹ 附近的吸收峰可能是由空气中的 CO₂ 与 Fe₃O₄ 颗粒表面结合形成的 CO₃²⁻ 对称伸缩振动吸收峰。修饰后的 Fe₃O₄ 颗粒, 谱图

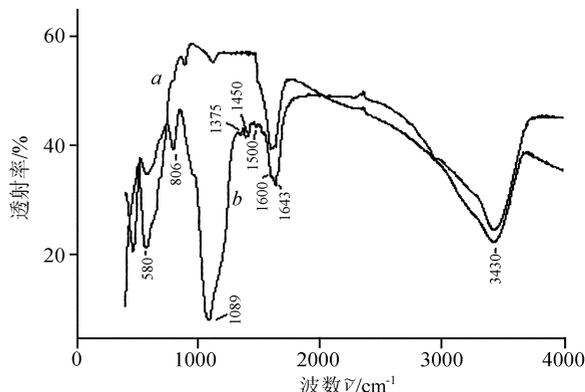


图 2 空白 Fe₃O₄(a) 与修饰后的磁性硅胶微粒(b) 红外光谱图

中出现了 580cm^{-1} (Fe_3O_4); 1089 、 806cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$); 1375cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$); 1643cm^{-1} ($-\text{NH}_2$); 1600 、 1500 、 1450cm^{-1} (苯环的环振动) 等新的吸收峰, 充分表明二氨基吡啶通过 CPTES 的偶联作用有效地结合到了纳米粒子表面。

3.2 溶液 pH 对吸附率的影响

溶液 pH 对金属离子在吸附剂上的吸附起着重要作用。试验了 50mg 吸附剂对 50mL 试样中 $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 等重金属离子的吸附情况, 结果表明吸附剂对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 具有很强的吸附能力, 不同 pH 条件下两种离子的吸附情况如图 3 所示。

可以看出, 吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附能力优于 Zn^{2+} , pH 小于 4 时, 由于二氨基吡啶试剂中氨基的质子化效应使吸附率下降, 随 pH 的增大, 材料的吸附性能迅速增加, pH = 7 时对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 达到 98% 和 95%。

相比而言, pH = 7 时, Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附率分别为 56%、39.5%, Co^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 等离子的吸附率均低于 30%。文献[9]曾就 2, 6-二氨基吡啶与过渡金属离子的作用力大小进行了对比, 其稳定顺序为: $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。吸附数据表明二氨基吡啶共价键合到固体粒子表面后与金属离子结合的性能并未发生改变, 因此, 本实验制备的复合磁性纳米粒子优先吸附 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} , 表现出良好的吸附选择性能。与表面仅含 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 等单一官能团的磁性纳米粒子比较, 小分子试剂的化学修饰增强了吸附剂对目标物的选择性^[7]。实验中采用 $0.067\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 - Na_2HPO_4 (2:3, V/V) 缓冲溶液控制溶液的 pH 为 7。

3.3 初始浓度对吸附量的影响

Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 混合溶液初始浓度对吸附量的影响如图 4 所示。可以看出, 吸附量随初始浓度的增加呈现上升趋势并在一定浓度时达到饱和吸附, 饱和吸附量分别为 $45\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $32\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从图中还可看出, 混合离子浓度小于 $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 吸附剂对各离子的一次去除率大于 90%, 浓度为 $20\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时去除率大于 80%, 初始浓度超过 $20\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时一次性去除率下降明显, 此时需对试样进行多次吸附或增加吸附剂的投料量。

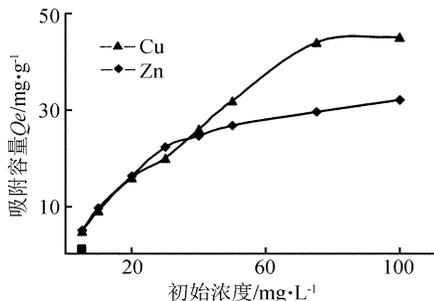


图 4 初始浓度对吸附量的影响

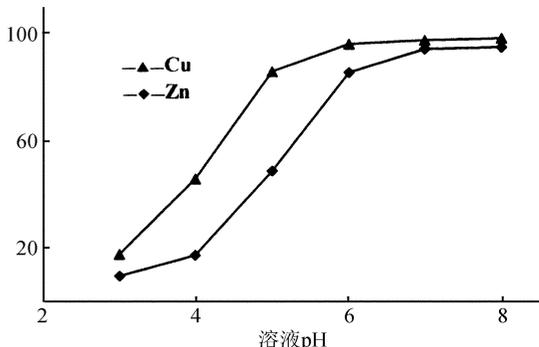


图 3 pH 对吸附率的影响

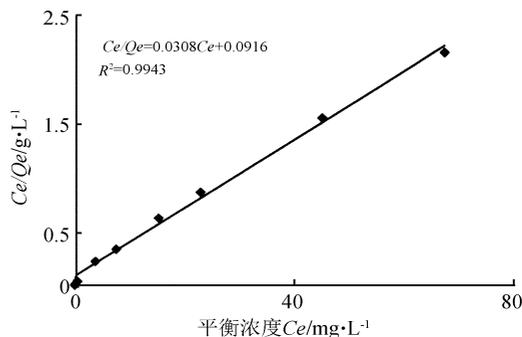


图 5 Zn^{2+} 的 Langmuir 吸附等温式

图 5 是以 Zn^{2+} 为例对所得数据进行 Langmuir 等温吸附拟合的结果。 Zn^{2+} 在修饰材料上的吸附符合 Langmuir 吸附模型, 属单分子层吸附, 计算出的饱和吸附容量为 $34.5\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 与实验测试

值相同。

3.4 吸附剂质量影响

对于 50mL 浓度为 10 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Cu²⁺、Zn²⁺ 混合离子试样, 加入不同量的吸附剂测试其对各离子的吸附效果, 所得结果列于表 1 中。从中可以看出, 吸附剂的投入量为 1.0mg $\cdot \text{mL}^{-1}$ 时吸附率达到 95% 以上, 因此, 后续实验中均采用 1.0mg $\cdot \text{mL}^{-1}$ 作为吸附剂加入量。

表 1 吸附剂质量的影响

| 吸附剂浓度(mg $\cdot \text{mL}^{-1}$) | 0.2 | 0.5 | 0.75 | 1.0 | 2.0 | 3.0 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 吸附率 | | | | | | |
| Cu ²⁺ | 66.1 | 88.3 | 96.5 | 98.3 | 98.8 | 98.6 |
| (%) | | | | | | |
| Zn ²⁺ | 58.7 | 79.4 | 93.6 | 97.7 | 96.3 | 97.2 |

3.5 吸附速率

吸附平衡时间是评价纳米材料对接触离子亲和力大小的重要指标。在选定的实验条件下, 考察了不同吸附时间对材料吸附性能的影响。结果表明, 吸附平衡在 5min 内即可达到。这是由于 2,6-二氨基吡啶试剂是通过共价键接枝于磁性 Fe₃O₄-SiO₂ 表面, 极易与溶液中接触到的离子进行配位反应, 因此实验制备的复合磁性材料对目标离子具有较快的吸附速率, 有利于实际分离应用。

3.6 吸附剂的再生

由 pH 测试实验值可知, 修饰磁性粒子在酸性条件下对目标离子的吸附效果并不好, 因此可以用酸作为洗脱液, 将吸附的 Cu²⁺、Zn²⁺ 离子洗脱下来。实验 HCl 作为洗脱剂的结果表明 0.02mol $\cdot \text{L}^{-1}$ 的稀 HCl 溶液可将吸附的离子定量洗脱, 回收率不低于 90%。使用 50mL 浓度为 10 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的混合离子试样对复合磁性粒子进行了重复使用实验, 6 次循环测试结果表明吸附剂对目标离子的吸附量未见明显改变。

4 结论

以 CPTES 偶联反应将 2,6-二氨基吡啶共价修饰在 Fe₃O₄-SiO₂ 固体纳米粒子表面。所得材料分散性能好, 易与基体分离, 回收方便, 操作简单, 可用于水体中重金属 Cu²⁺、Zn²⁺ 等的选择性吸附分离, 饱和和吸附容量分别为 45mg $\cdot \text{g}^{-1}$ 和 32mg $\cdot \text{g}^{-1}$, 吸附速率快, 吸附性能稳定, 吸附剂可重复使用。小分子功能试剂在磁性纳米粒子表面的共价键合有效地改善了材料对目标物的吸附选择性, 增加了材料的稳定性和重复使用率, 且不同的试剂修饰可赋予其不同功能, 便于进一步扩大其应用领域。

参考文献

- [1] Afkhami A, Norooz A R. Removal, Preconcentration and Determination of Mo(VI) from Water and Waste Water Samples Using Maghemite Nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2009, **346**(1-3): 52-57.
- [2] Hu J, Chen G H, Irene M C. Removal and Recovery of Cr(VI) from Waste Water by Maghemite Nanoparticles[J]. *Water Research*, 2005, **39**(18): 4528-4536.
- [3] 胡军, 周跃明, 梁喜珍等. 纳米氧化铁对钼(VI)吸附性能的研究[J]. 光谱实验室, 2011, **28**(2): 718-722.
- [4] 成翠兰, 毋伟, 沈淑玲等. 纳米四氧化三铁吸附水中汞离子的研究[J]. 北京化工大学学报, 2008, **35**(3): 5-8.
- [5] Takafuji M, Ide S, Ihara H. Preparation of Poly(1-Vinylimidazole)-Grafted Magnetic Nanoparticles and Their Application for Removal of Metal Ions[J]. *Chem. Mater*, 2004, **16**(10): 1977-1983.
- [6] Shin S, Jang J. Thiol Containing Polymer Encapsulated Magnetic Nanoparticles as Reusable and Efficiently Separable Adsorbent for Heavy Metal Ions[J]. *Chem. Commun*, 2007, **41**: 4230-4232.
- [7] Huang C, Hu B. Silica-Coated Magnetic Nanoparticles Modified with β -Mercaptopropyl-Triethoxysilane for Fast and Selective

Solid Phase Extraction of Trace Amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in Environmental and Biological Samples Prior to Their Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. *Spectrochim. Acta B: Atomic Spectroscopy*, 2008, **63** (3): 437—444.

- [8] Suleiman J S, Hu B, Peng H. Separation/Preconcentration of Trace Amounts of Cr, Cu and Pb in Environmental Samples by Magnetic Solid-Phase Extraction with Bismuthiol-II-Immobilized Magnetic Nanoparticles and Their Determination by ICP-OES [J]. *Talanta*, 2009, **77** (5): 1579—1583.
- [9] 周艳梅, 高爱航. 过渡金属离子荧光探针-2, 6-二氨基吡啶的研究[J]. *冶金分析*, 2007, **27** (12): 7—10.
- [10] Zhai Y, Duan S, He Q. Solid-Phase Extraction and Preconcentration of Trace Mercury(II) from Aqueous Solution Using Magnetic Nanoparticles Doped with 1, 5-Diphenylcarbazide [J]. *Microchim. Acta*, 2010, **169** (3—4): 353—360.

Adsorption Property of 2, 6-Diminoipyridine Modified Fe_3O_4 Nanoparticles on Copper(II) and Zinc(II)

ZHAI Yun-Hui RUAN Xiao-Fang^a WANG Zhen WENG Jiao

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Arts and Science, Xi'an 710065, P. R. China)

^a(Dean's Office, Xi'an University of Arts and Science, Xi'an 710065, P. R. China)

Abstract A new magnetic composite sorbent, Fe_3O_4 nanoparticles, modified by 2, 6-diminoipyridine was prepared, and characterized by FTIR. The adsorption property of this sorbent for Cu^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solution was determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The effects of pH value in aqueous solution, adsorption time, initial concentration and elution condition on adsorption were investigated. The results showed that Cu^{2+} and Zn^{2+} could be effectively adsorbed on the composite particles at pH 6—7. And only 5 min was needed for the equilibration. The adsorption data followed Langmuir lay molecule adsorption model. Under optimal conditions ($T = 298\text{K}$, $\text{pH} = 7$, $V = 50\text{mL}$), the maximal adsorption capacity for Cu^{2+} and Zn^{2+} was $45\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $32\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The adsorption performance did not decreased obviously after six reuses.

Key words Magnetic Fe_3O_4 Nanoparticles; 2, 6-Diminoipyridine; Modifying; Flame Atomic Absorption Spectrometry

作者联系人不得是“挂名”的, 其地址不得省略

作者联系人及其地址不得是“挂名”的、“摆设”的, 因为这不仅有作假之嫌, 而且容易造成错误和邮件丢失。联系人地址必须正确、真实、详细地写在论文中相应位置, 写在论文外无效。

某作者联系人只告诉了编辑部他单位所在的城市, 未告知街道名称和门牌号数。确实, 他单位是该城市鼎鼎有名的大单位, 所以编辑部发给他的信每次都能收到, 但是后来给他寄样刊时, 印刷品却被退回, 邮局在上盖了个戳: 地址不详, 退! 可见, 虽然你单位大名鼎鼎, 但还并不是邮局人人皆知。“退”! 还是一个好运。因为你遇上一个邮局负责任的人, 他毕竟还要花费人力物力来“退”! 也好让人清楚“退”的缘故。若碰上一个不负责任的, 将邮件丢进了垃圾箱。没有收到邮件, 作者就质问编辑部, 我们冤不冤?

有的作者联系人地址只写上他单位的大名, 好像他在单位是大名鼎鼎、人人皆知的。这种邮件, 单位的收发室, 也通常予以退回, 甚至丢进垃圾箱或集中卖废纸。所以, 请作者联系人勿将你单位的详细地址(县、区、街道名称, 门牌号)和你自己的详细地址(院、部、系、室、组)省略——举手之劳, 何乐不为?

以上意见也是邮局对我们的要求。

《光谱实验室》编辑部