

含壳聚糖季铵盐磁性微球的制备 及对甲基橙的吸附效果研究

黄征青 丁彦雄 杨天齐

(湖北工业大学材料与化学工程学院,武汉 430068)

摘 要 为了制备易于回收利用的吸附剂,采用戊二醛交联的壳聚糖季铵盐作为吸附剂、聚偏氟乙烯为基材、聚乙二醇(PEG-400)为致孔剂、 Fe_3O_4 为填料、 N,N -二甲基乙酰胺为溶剂配制溶液,采用相转化法制备了一种磁性微球,研究了微球的添加量、吸附时间等对甲基橙吸附效果的影响。结果表明:在 20mg/L 甲基橙溶液中按 60g/L 添加微球,400min 左右达到吸附平衡;再生 3 次对甲基橙去除率能够保持在 95%以上。

关键词 磁性微球,壳聚糖季铵盐,相转化法,甲基橙,吸附

Preparation of magnetic microsphere containing quaternary ammonium salt of chitosan and methyl orange adsorption

Huang Zhengqing Ding Yanxiong Yang Tianqi

(Materials and Chemical Engineering College, Hubei University of Technology, Wuhan 430068)

Abstract In order to recycle adsorbent, novel magnetic microspheres were prepared from suspension, using the phase inversion process. The suspension consisted of crosslinking chitosan quaternary ammonium salt as adsorbent, polyvinylidene fluoride as support material, polyethylene glycol as pore-forming agent, ferroferric oxide as filler and N,N -dimethyl acetamide as solvent. Additional quantity of magnetic microspheres and adsorption time on the absorption effect of methyl orange were investigated. The results show that adsorption equilibriums can be achieved around 400min, when 60g/L microspheres are added into a 20mg/L methyl orange solution; and the removal rate is over 95% after microspheres are recycled three times.

Key words magnetic microsphere, chitosan quaternary salt, phase inversion process, methyl orange, adsorption

壳聚糖季铵盐的溶解性和 pH 适应范围均比壳聚糖有所提高,对水体中阴离子的吸附具有更宽的适用范围和更好的吸附效果,是一种环境友好的吸附材料。多数壳聚糖季铵盐溶于水,而吸附剂需反复循环使用,不溶于水更便于回收利用。不溶于水的壳聚糖季铵盐通常采用交联法制得,交联剂主要为戊二醛、甲醛和环氧氯丙烷^[1],可在水、乙醇或乳液等介质中交联制得^[2-6]。为了增加壳聚糖季铵盐的有效吸附表面积,可采用沸石、硅藻土和膨润土负载交联壳聚糖季铵盐制备复合吸附剂^[7-9],但这类吸附剂不易回收利用。为了便于回收利用,也有文献报道以 Fe_3O_4 作为载体负载壳聚糖季铵盐制备吸附剂的研究^[10-11],所制备的磁性微粒易于利用磁场回收,但这些微粒小,不适于用在吸附柱或吸附塔

中,且交联的壳聚糖季铵盐主要靠物理作用吸附在 Fe_3O_4 磁性微粒表面,在使用过程中易脱落与流失。

本研究采用一种新方法(浸没沉淀相转化法)制备了含壳聚糖季铵盐的磁性吸附微球,吸附剂被牢固地固定在磁性微球中不易脱落,微球机械强度高、颗粒大、固液分离容易,可用于各种场合,且再生方便。

1 实验部分

1.1 原料

壳聚糖季铵盐(取代度大于 90%,HACC-102); Fe_3O_4 (AR),天津市福晨化工试剂厂;戊二醛(25%,AR),中国医药集团上海化学试剂有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(CP),国药集团化学试剂有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF,FR904),上海三爱富兴材料股份有限公司。

1.2 交联壳聚糖的制备

在 250mL 锥形瓶中加入细小粉末状、干燥的壳聚糖季铵盐 5.0g,再加入 250mL 无水乙醇作为分散剂,调节磁力恒温水浴温度为 50℃,进行搅拌。30min 后取 30mL 25%(wt,质量分数,下同)戊二醛到分液漏斗中,向锥形瓶中滴加戊二醛(滴加速度为 5mL/h),使戊二醛与壳聚糖季铵盐交联 24h。24h 后再将交联的壳聚糖季铵盐过滤,用无水乙醇洗涤,放入恒温真空干燥箱中干燥 12h 以备用。

1.3 含壳聚糖季铵盐磁性微球的制备

取 14.0mL 聚乙二醇(PEG-400)溶解于 110mL *N,N*-二甲基乙酰胺,加入 10.0g Fe₃O₄ 与不同质量交联的壳聚糖季铵盐(QCS),搅拌 15min 后,再将 20.0g PVDF 加入到溶液中,在 60℃下振荡 24h,得到溶液的组成如表 1 所示。以水为凝胶浴,通过相转化法制成不同含量季铵盐的吸附微球,浸泡 12h 后干燥备用。

表 1 溶液的组成与微球中季铵盐的含量

PVDF/g	Fe ₃ O ₄ /g	QCS/g	季铵盐含量/%
20	10	0	0
20	10	1	3.22
20	10	2	6.25
20	10	4	11.76

注:季铵盐含量= $\frac{QCS}{QCS+PVDF+Fe_3O_4}$,质量分数,下同。

1.4 甲基橙的吸附实验

实验用水为反渗透水(pH=6.7,电导率 22μs/cm)。配制浓度分别为 1、2、5、10、15 和 20mg/L 的甲基橙水溶液,在 460nm 下测定溶液的吸光度,吸光度分别为 0.074、0.139、0.362、0.714、1.055 和 1.366。以甲基橙的浓度(质量分数)为横坐标,吸光度为纵坐标得到标准曲线: $Y=0.0086+0.0688X$, $R^2=0.999$ 。

取一定质量的吸附微球和 100mL 一定浓度的甲基橙溶液,加入到碘量瓶,25℃下搅拌,在 464nm 下测定一段时间后溶液的吸光度,并按式(1)和式(2)计算吸附容量和吸附率。

$$Q=(C_0-C)V/m \tag{1}$$

$$R=(C_0-C)/C_0\times 100\% \tag{2}$$

式中, Q 为微球的吸附容量,mg/g; C_0 和 C 为

水体中甲基橙的初始浓度和一段时间后的浓度,mg/L; V 为溶液的体积,L; m 为加入溶液中微球的质量,g; R 为吸附率,%。

2 结果与讨论

2.1 微球中季铵盐含量及微球投加量对甲基橙吸附效果的影响

不同季铵盐含量的微球对甲基橙吸附效果的影响如图 1 所示。由图可知,随着吸附剂用量的增加,甲基橙的去除率也相应增加,这是因为吸附能力相同时吸附剂用量增大,其吸附的总量会增大,去除率必然增大。不含季铵盐的微球,基材为 PVDF,与甲基橙分子之间存在范德华力作用,其作用力较弱,吸附量较小;当微球中含有壳聚糖季铵盐时,季铵盐与甲基橙分子之间存在化学键作用力,作用力强,故含季铵盐的微球吸附量远大于空白样。理论上,在吸附剂用量相同的情况下,微球中季铵盐含量越高,其去除率应越大;实际上,去除率与季铵盐含量正好相反,季铵盐含量为 3.22% 的微球去除率最高,其次为 6.25% 的微球。这可能是因为:在溶液中添加季铵盐时,溶液的黏度会随季铵盐含量的增加而增大;在凝胶时,黏度越大,微粒表面形成的孔径越小,季铵盐可能包覆在微粒中,其有效吸附中心反而减少,从而导致吸附量变小,去除率降低。

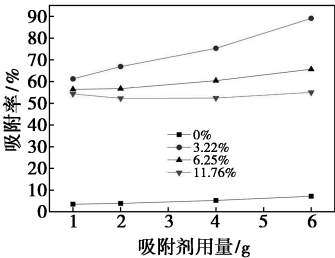


图 1 不同季铵盐含量的微球对甲基橙吸附效果的影响
(100mL,20mg/L 的甲基橙溶液,360min)

季铵盐含量为 3.22% 的微球对甲基橙吸附效果的影响如图 2 所示。由图可知,在 200min 内吸

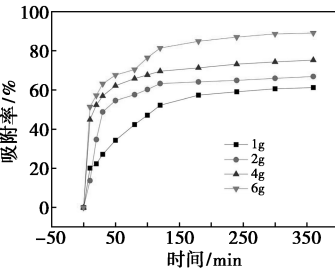


图 2 季铵盐含量为 3.22% 的微球对甲基橙吸附效果的影响

附率快速增加,随后缓慢增大。因为开始时,吸附质扩散进入吸附活性点附近的阻力小,吸附容易发生;随着吸附的进行,吸附活性点数目减小,加上空间位阻的增加,发生吸附的难度也加大,吸附速率变慢。

2.2 吸附剂再生后的吸附效果分析

为了考察吸附剂的再生效果,将初次吸附后的微球用 1% 氯化钠溶液再生后重新实验:在 1L 20mg/L 甲基橙溶液中分别添加 60g 的 3.22%、6.25% 和 11.76% 微球,再生后的吸附效果如图 3 所示。

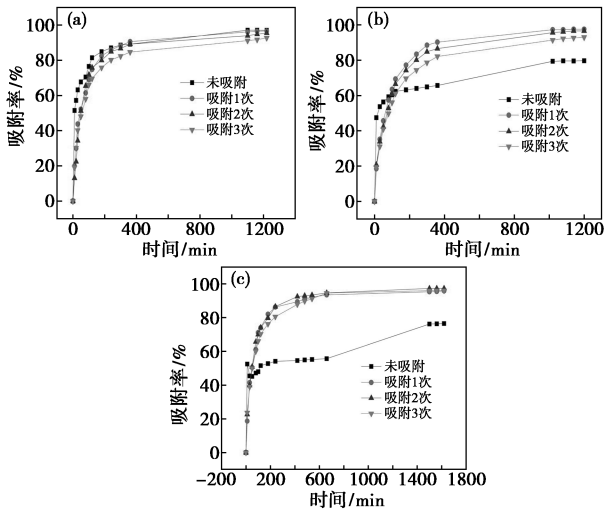


图 3 不同含量季铵盐再生微球对甲基橙吸附效果的影响
[(a)3.22%;(b)6.25%;(c)11.76%]

由图 3(b) 和图 3(c) 可知:再生前 6.25% 和 11.76% 的吸附微球的吸附效果不理想,而再生后它们的吸附效果明显提高。在 6.25%、11.76% 的吸附微球中,交联的壳聚糖季铵盐被 PVDF 包裹在里面,没有发挥有效的作用。在氯化钠溶液中浸泡时,亲水性的交联壳聚糖季铵盐向外扩散,使壳聚糖季铵盐的吸附活性中心暴露 in 孔道或微粒的表面,进而增加了再生后微球的吸附性能。

由图 3 可知,再生后的 3 种季铵盐微球的吸附效果相近,吸附在 400min 左右接近达到平衡,这与文献报道^[10] 结果一致。且再生 3 次后,微球的吸附效果并没有多大变化,依然能够保持吸附率 95% 以上,而且微球的外观与机械强度也看不出任何变化。

2.3 吸附动力学分析

将第 3 次再生后的实验数据作图得吸附动力学曲线,如图 4 所示。

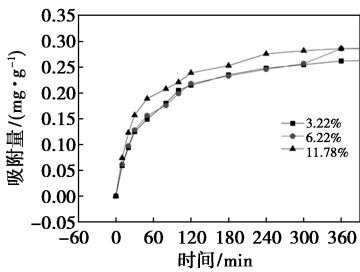


图 4 微球吸附量随时间的变化曲线图

由图可知,随着时间的增加,吸附微球的吸附量逐渐增加,在 3h 后吸附基本达到平衡。为了研究吸附动力学,采用拟一级动力学模型(式 3)与拟二级动力学模型(式 4)进行分析。

log(Q_e - Q_t) = logQ_e - $\frac{K_f}{2.303}t$ (3)

$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_s Q_e^2} + \frac{1}{Q_e}t$ (4)

式中,Q_e 为吸附剂的平衡吸附量,mg/g;Q_t 为吸附剂 t 时刻的吸附量,mg/g;K_f 为一级动力学的吸附常数;K_s 为二级动力学吸附常数。

分别以 log(Q_e - Q_t) 对 t, t/Q_t 对 t 作图,通过对实验数据的拟合,获得一级吸附速率方程与二级速率方程吸附参数与线性相关系数 R²,见表 2。

表 2 准一级与准二级动力学模型参数

季铵盐 含量/%	准一级动力模型			Q _{e,exp}	准二级动力模型		
	K _f	Q _{e,cal}	R ²		K _s	Q _{e,cal}	R ²
3.22	0.007	0.200	0.947	0.262	0.102	0.283	0.989
6.25	0.006	0.224	0.973	0.287	0.078	0.280	0.976
11.76	0.009	0.225	0.980	0.286	0.095	0.297	0.992

由表可知,准一级动力学模型实际测定的吸附容量 Q_{e,exp} 与计算所得的吸附容量 Q_{e,cal} 相差较大,而准二级动力模型计算的吸附容量 Q_{e,cal} 与实测值 Q_{e,exp} 相差较小,并且线性相关系数比准一级动力学模型的相关系数要高。这表明吸附剂对甲基橙的吸附符合准二级动力吸附,与文献结果一致^[10]。

2.4 吸附等温线

化学吸附通常是单层吸附,通常符合 Langmuir 吸附理论与 Freundlich 方程,如式(5)和式(6)所示:

$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q} + \frac{1}{Qk}$ (5)

lgq_e = lgK_f + 1/nlgC_e (6)

式中,C_e 为吸附平衡时甲基橙的浓度,mg/L;q_e 为吸附剂的平衡吸附量,mg/g;Q 为吸附剂的最大吸附量,mg/g;K 为 Langmuir 等温吸附常数,

L/g ; K_f 为 Freundlich 等温吸附常数, mg/g ; $1/n$ 为 Freundlich 组分因数。

选含量为 3.22% 吸附微球的实验数据, 分别对 C_e/q_e 与 C_e , lgq_e 与 lgC_e 作图并进行数据拟合, 结果如图 5 和图 6 所示。

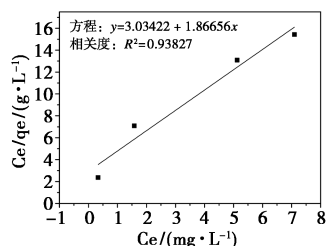


图 5 Langmuir 方程拟合图

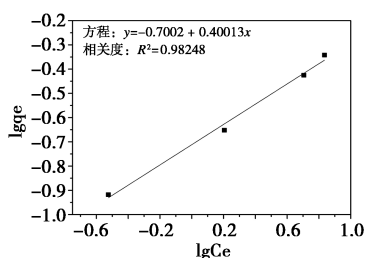


图 6 Freundlich 方程拟合图

由两图可知, 按 Freundlich 方程拟合的相关度为 0.982, 远高于 Langmuir 方程拟合的相关度 (0.938), 其吸附等温式更符合 Freundlich 方程, 这也与文献结果一致^[10]。

3 结论

以戊二醛交联的壳聚糖季铵盐作为吸附剂材料、PVDF 为基材、PEG-400 为致孔剂、 Fe_3O_4 为填

料、 N,N -二甲基乙酰胺为溶剂配制溶液, 用相转化法制备的磁性微球, 对甲基橙吸附的平衡吸附率能达到 95% 以上, 再生 3 次吸附性能与机械强度基本没有变化, 该磁性微球具有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] 谢燕华, 李适宇, 刘广立. 改性壳聚糖季铵盐的研制及其对高氯酸盐的吸附研究[J]. 环境科学, 2011, 32(9): 2537-2542.
- [2] 魏晓, 程诚, 吕龙, 等. 交联壳聚糖季铵盐对水体中硝酸盐的吸附去除研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(9): 21-24.
- [3] 沈俊菊, 张小辉. 季铵化壳聚糖微球的制备及其对酸性媒介黑 PV 的吸附性能研究[J]. 山西师范大学学报(自然科学版), 2009, 23(3): 43-48.
- [4] 周耀珍, 姚春才, 方年. 交联壳聚糖季铵盐吸附剂的制备及其对重金属离子的吸附[J]. 化工环保, 2014, 34(2): 170-175.
- [5] 池伟林, 李伟, 胡荣, 等. 壳聚糖/壳聚糖季铵盐共混微球吸附五氯酚钠[J]. 孝感学院学报, 2008, 28(3): 38-41.
- [6] 黄晓东, 徐国钦, 娄本勇. 季铵盐壳聚糖膜对水体中十二烷基苯磺酸钠吸附的研究[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(11): 65-69.
- [7] 李小芳, 冯小强, 杨声, 硅藻土负载壳聚糖季铵盐处理甲基橙染料废水[J]. 非金属矿, 2012, 35(6): 74-76.
- [8] 李小芳, 冯小强, 杨声. 膨润土负载壳聚糖季铵盐处理含铬废水[J]. 天水师范学院学报, 2016, 36(2): 29-32.
- [9] 邵红, 肖宏康, 程慧, 等. 壳聚糖季铵盐改性膨润土的制备及其对印染废水处理[J]. 科技导报, 2010, 28(16): 92-96.
- [10] 张聪璐, 胡筱敏, 英诗颖, 等. 壳聚糖季铵盐磁性颗粒的制备及其对甲基橙的吸附效果[J]. 环境科学, 2013, 34(5): 1815-1820.
- [11] 张聪璐, 胡筱敏, 赵研, 等. 磁性壳聚糖衍生物对阴离子染料的吸附行为[J]. 环境科学, 2015, 36(1): 221-226.

收稿日期: 2016-10-16

修稿日期: 2016-11-29

理化所 pH 响应型可设计蛋白质基三维微结构研究取得新进展

微纳尺度的可控刺激响应生物基材料微结构对生物医药领域具有重要意义。尤其是具有精确定义的几何形貌和可重复性好的智能响应型微尺度结构与器件一直是科研人员研究的热点。双光子聚合微纳加工作为一门新兴的微纳加工技术, 为高精度三维微尺度结构的制备提供了有力工具, 并可保证微尺度结构的几何形貌和制备可重复性。

中科院理化所仿生智能界面科学中心有机纳米光子学实验室郑美玲项目研究员与天津大学化工学院邢金峰副教授合作, 研究团队利用双光子聚合微加工技术制备了牛血清白蛋白(BSA)基三维微尺度结构, 研究发现这类结构具有可控的表面形貌和 pH 响应性能。

表面形貌对微尺度结构与器件的性能及应用极为重要, 研究人员探究了微尺度结构形貌与聚合体系中 BSA 浓度之间的关系, 实验表明随着 BSA 浓度的增加, 结构表面形貌从明显粗糙且多孔状渐变为细腻光滑状, 实现了从粗糙到光滑的可控转变。

研究人员利用高浓度的蛋白设计和制备了具有可逆 pH 响应性能和“表情多变”的熊猫脸微浮雕来进一步考察 BSA 微尺度结构的刺激响应性能。发现这种微尺度结构在酸性和碱性环境的循环中都表现出了可逆溶胀性能。微尺度结构的可逆变形所导致的有趣的“表情多变”熊猫脸在图像识别和智能传感上具有潜在的应用价值。

(新型)