

纳米 Fe_3O_4 的制备及其辅助吸附重金属离子的特性*

关晓辉^{1**} 赵洁¹ 秦玉春^{1,2}

(1 东北电力学院应用化学系, 吉林, 132012; 2 东北大学资源与土木工程学院, 沈阳, 110004)

摘要 采用自制半透膜水解法, 以自制生物聚合铁为原料, 以 NaOH 为沉淀剂, 制备 Fe_3O_4 纳米粒子, 并用 XRD 和 TEM 等方法对产物进行了表征, 研究它对 Pb^{2+} , Cu^{2+} 及 Cr(VI) 的辅助吸附及分离特性. 结果表明: Fe_3O_4 纯度较高, 平均粒度在 15nm 左右; 利用 Fe_3O_4 的大比表面和表面原子配位不足及顺磁性的特点, 将其与浮游球衣菌复合, 提高了对重金属离子的吸附效果, 该复合吸附剂经再生可重复使用; 纳米 Fe_3O_4 粒子可成为浮游球衣菌的絮凝核心而有助于体系的澄清.

关键词 Fe_3O_4 , 浮游球衣菌, 吸附, 重金属.

纳米 Fe_3O_4 粒子作为一种性能优良的磁性材料, 在磁记录材料、生物技术、磁分离技术等领域都有着广泛的应用. 所以, 有关纳米 Fe_3O_4 粒子的制备方法及应用研究尤其受到重视.

浮游球衣菌 (*Sphaerotilus natans*) 是由单细胞连成的呈丝状结构的一类细菌, 即许多细胞处在一个共同的、由有机物或无机物组成的鞘内, 并作直线排列. 该菌具有吸附水中重金属离子的能力, 因而受到国外研究者的重视^[1-4].

本文针对 Fe_3O_4 纳米粒子的制备进行了研究, 并且基于纳米 Fe_3O_4 微粒具有大的比表面和表面原子配位不足及顺磁性的特点, 尝试将其与浮游球衣菌联合吸附重金属离子 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr(VI) , 对其辅助吸附特性和分离性能进行考察.

1 实验部分

1.1 生物聚合铁的制备

国内外用来制备 Fe_3O_4 纳米粒子的原料中 Fe^{3+} 都是由 FeCl_3 来提供, 而不使用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. 这是因为只有在 pH 值小于 1 的强酸性条件下才能将 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 配制成溶液. 为解决此问题, 用 FeSO_4 作原料以微生物为催化剂, 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 制得液态生物聚合铁 (BPFS)^[5,6], 其 pH 值在 2 左右. 控制 FeSO_4 的生物催化氧化进程, 从而获得 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 为 1:1 的 BPFS 溶液.

1.2 Fe_3O_4 纳米粒子的合成

取 100ml $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 NaOH 溶液置于 1L 烧杯中, 作为制备 Fe_3O_4 的外体系, 再取 100ml 除盐水置于用火棉胶自制的杯状半透膜中作为内体系, 将盛有水的半透膜放入 NaOH 溶液中, 则半透膜将内外反应体系隔开. 在高速搅拌下向内体系中逐滴滴加 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 为 1:1 的 BPFS, 滴加速度以维持内反应体系 pH 值在 10.40 左右为准 (pH 计监测). 随着 BPFS 的加入, 内体系中生成大量的黑色 Fe_3O_4 粒子. 反应结束后, 将制得的 Fe_3O_4 在 50°C ^[7] 下水浴晶化 40min^[8], 然后用磁座分离, 用去离子水洗涤数次, 至洗出液 pH = 7, 超声 (KQ3200B 型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司) 震荡 20min, 40°C 下真空干燥, 备用.

2 结果与讨论

2.1 Fe_3O_4 的表征

2004 年 10 月 9 日收稿.

* 吉林省教育厅科技基金资助项目 (吉科教合字 [2002] 第 36 号). ** 通讯联系人, E-mail: guanxh62@yahoo.com.cn

用 XRD(RD/MAX-RC 转靶 X-射线粉末衍射仪, 日本理学公司)和 TEM(JEOL-JEM-2010 透射电子显微镜, JEOL 日本)分别对合成的 Fe_3O_4 粒子进行表征. 图 1 为合成的 Fe_3O_4 纳米粒子的 XRD 谱图. 将其与 Fe_3O_4 的标准 XRD 谱图比较, 其主要衍射峰的位置与 Fe_3O_4 特征衍射峰完全吻合, 且图中未见杂质峰, 表明粒子为 Fe_3O_4 , 并较纯.

图 2 为 Fe_3O_4 纳米粒子的 TEM 图. 从图 2 可以看出, Fe_3O_4 纳米粒子的外形规则, 以球形结构为主, 粒径在 8—20nm 之间, 平均约为 15nm. 由于反应内外体系之间有半透膜隔开, OH^- 能持续地透过半透膜扩散到内体系, 而且可通过控制铁盐的滴加速度控制内体系的 pH 值, 从而避免了反应体系中碱度不均匀的情况. 与其它沉淀法相比, 本法制备的 Fe_3O_4 颗粒具有粒径小、粒度分布窄的特点.

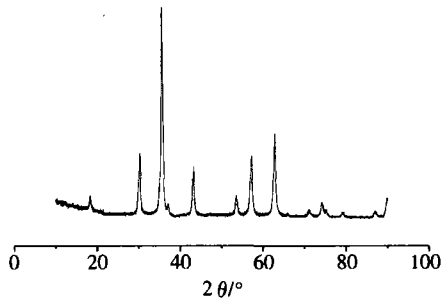


图 1 Fe_3O_4 的 X-衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of Fe_3O_4 samples

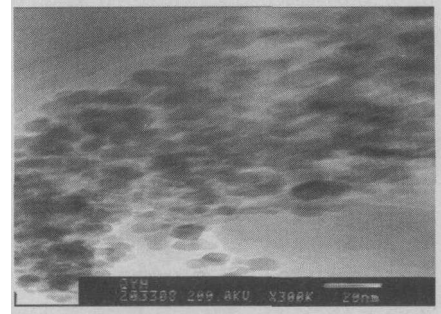


图 2 Fe_3O_4 的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of Fe_3O_4 samples

2.2 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附

在 200ml 容量瓶中, 加入 100ml 含量为 $0.6\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的菌液和 4ml 浓度为 $1\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的 Pb^{2+} (或 Cu^{2+}) 溶液, 定容后均匀分成 5 份, 分别调节 pH 值为 4, 5, 6, 7 和 8, 搅拌 35min, 将溶液离心, 取上清液抽滤, 用 AA-7000A 型原子吸收光谱仪(北京三雄科技公司)测定滤液中 Pb^{2+} (或 Cu^{2+}) 含量.

在 2 个 200ml 容量瓶中, 加入 10ml 含量为 $4\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的纳米 Fe_3O_4 悬浮液和 4ml 浓度为 $1\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的 Pb^{2+} (或 Cu^{2+}) 溶液, 在其中加入 100ml 含量为 $0.6\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的菌液, 分别定容并均匀分成 4 份, 调节 pH 值, 搅拌 35min, 用磁座进行分离后, 测定上清液中 Pb^{2+} (或 Cu^{2+}) 含量(见表 1).

表 1 Pb^{2+} , Cu^{2+} 的吸附实验结果

Table 1 Adsorption results of $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$

吸附剂	pH	$\text{Pb}^{2+}/\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	Pb^{2+} 去除率/%	$\text{Cu}^{2+}/\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	Cu^{2+} 去除率/%
浮游球衣菌	4	12.87	35.65	13.16	34.23
	5	9.24	53.80	9.22	53.90
	6	4.10	79.50	0.88	95.60
	7	0.34	98.30	0.89	95.55
	8	1.36	93.20	1.49	92.55
纳米 Fe_3O_4	5	20.0	0.00	18.98	5.10
	6	0.08	99.92	0.64	96.80
	7	0.01	99.95	0.26	98.70
	8	0.01	88.95	0.18	99.10
浮游球衣菌 + 纳米 Fe_3O_4	5	5.95	70.25	8.78	56.10
	6	0	100	0.74	96.30
	7	0	100	0.57	97.15
	8	0	100	0.70	96.50

* Cu^{2+} , Pb^{2+} 初始浓度为 $20\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 纳米 Fe_3O_4 投加量为 $200\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 浮游球衣菌含量为 $0.3\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$

由表 1 可以看出, 在 pH5—7 下浮游球衣菌对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 有很好的吸附效果; 而在偏碱性条件下 Cu^{2+} 的吸附有所减弱. 这主要和产生氢氧化物并附着在菌体表面而影响 Cu^{2+} 的吸附有关^[9]. 在

pH5—8 时, 用纳米 Fe_3O_4 和浮游球衣菌联合吸附 Pb^{2+} (Cu^{2+}) 优于相同条件下单独使用浮游球衣菌的吸附, 这与复合吸附剂表面有更多的吸附位点有关. 另外, 纳米 Fe_3O_4 和浮游球衣菌联合吸附 Pb^{2+} 比吸附 Cu^{2+} 更显著. 由于在体系中加入的纳米 Fe_3O_4 可成为浮游球衣菌的絮凝核心, 从而可使体系经自由沉降来实现固液分离进而达到澄清的目的.

2.3 铬(VI)的吸附

在 200ml 容量瓶中, 加入 10ml 含量为 $0.6\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的菌液和 2ml 浓度为 $1\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的铬(VI)溶液, 定容后摇匀, 均匀分成八份, 调节 pH 值, 搅拌 40min 离心, 取上清液抽滤, 用 MPT 原子发射光谱仪(吉林小天鹅公司)测定滤液中铬(VI)含量; 在 2 个 200ml 容量瓶中分别加入 10ml 含量为 $4\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的纳米 Fe_3O_4 悬浮液, 2ml 浓度为 $1\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 铬(VI)的溶液, 在其中加入 100ml 含量为 $0.6\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的菌液, 分别定容并均匀分成 4 份, 调节 pH 值, 搅拌 40 min, 用磁座进行分离后, 测定上清液中剩余铬(VI)含量. 实验结果如表 2 所示.

由表 2 可知, 在 pH 2—3 时浮游球衣菌对 Cr(VI)的吸附效果最好, 随着 pH 值的增加, 吸附效果变差. 这和菌体表面的形态有关^[10], 即在较低 pH 值下, 菌体表面呈正电性, 有利于对 Cr(VI)的吸附. 在 pH2—4 时, 纳米 Fe_3O_4 和浮游球衣菌联合吸附 Cr(VI)的效果要比单独用浮游球衣菌吸附效果更好, 这是因为复合吸附剂表面有更多的吸附位点所致.

表 2 铬(VI)的吸附实验结果
Table 2 Adsorption results of Cr(VI)

吸附剂	pH	Cr(VI)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Cr(VI)去除率/%	吸附剂	pH	Cr(VI)/ $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	Cr(VI)去除率/%
浮游球衣菌	1	5.32	46.81	纳米 Fe_3O_4	1	5.12	24.39
	2	5.20	48.00		2	2.94	70.63
	3	5.21	47.94		3	3.48	65.21
	4	7.07	29.30		4	5.32	46.80
	5	6.83	31.66	浮游球衣菌 + 纳米 Fe_3O_4	1	5.09	49.08
	6	7.56	24.38		2	3.49	65.12
	7	8.19	18.12		3	3.18	68.25
	8	8.50	15.04		4	4.31	56.89

* Cr(VI)离子的初始浓度为 $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 纳米 Fe_3O_4 投加量为 $200\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 浮游球衣菌含量为 $0.3\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$.

2.4 复合吸附剂重复使用的可能性

由于低 pH 值下浮游球衣菌和纳米 Fe_3O_4 对重金属离子的吸附效果较差, 所以用酸对复合吸附剂进行再生. 将吸附后的复合吸附剂用除盐水清洗两次, 加入 10ml $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl, 定容至 50ml 后浸泡 1h, 用磁座分离出浮游球衣菌和纳米 Fe_3O_4 , 用除盐水清洗两次, 再用于重金属离子的吸附, 结果表明, 用 $0.02\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 HCl 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 进行解吸后, 一次和二次的再生率均在 65% 以上, 其中对用于 Cu^{2+} 吸附的再生效果更好些, 这与浮游球衣菌和纳米 Fe_3O_4 对 Pb^{2+} 吸附能力强相一致; 再生后的浮游球衣菌和纳米 Fe_3O_4 能有效地对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 进行吸附, 这表明复合吸附剂能重复使用.

3 结论

(1) 采用自制半透膜水解法, 以自制 BPSF 为原料, 用 NaOH 作为沉淀剂, 控制体系 pH 值在 10.40 左右, 合成了 Fe_3O_4 纳米粒子. XRD 和 TEM 表征结果表明, Fe_3O_4 粒子以规则的球形结构为主, 粒径分布窄, 平均粒度为 15nm.

(2) 用纳米 Fe_3O_4 和浮游球衣菌联合吸附 Pb^{2+} , Cu^{2+} 和 Cr(VI)的效果优于相应条件下单独使用浮游球衣菌的吸附效果, 表明纳米 Fe_3O_4 粒子具有良好的辅助吸附作用, 其中 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的最佳吸附 pH 值为 5—7, Cr(VI)的 pH 值为 2—3; Fe_3O_4 粒子和浮游球衣菌组成的复合吸附剂可重复使用.

参 考 文 献

- [1] Esposito A, Pagnanelli F, Lodi A et al. , Biosorption of Heavy Metals by *Sphaerotilus Natans* ; an Equilibrium Study at Different pH and Biomass Concentrations. *Hydrometallurgy*, 2001, **60**: 129—41
- [2] Beolchini F, Pagnanelli F, Toro L et al. , Biosorption of Copper by *Sphaerotilus Natans* Immobilized in Polysulfone Matrix; Equilibrium and Kinetic Analysis. *Hydrometallurgy*, 2003, **70**: 101—112
- [3] Pagnanelli F, Esposito A, Toro L, Metal Speciation and pH Effect on Pb, Cu, Zn and Cd Biosorption onto *Sphaerotilus Natans*; Langmuir - Type Empirical Model. *Water Research*, 2003, **37**: 627—633
- [4] Solisio C, Lodi A, Converti A et al, The Effect of Acid Pre - Treatment on the Biosorption of Chromium (III) by *Sphaerotilus Natans* from Industrial Wastewater. *Water Research*. 2003, **34** (12) : 3171—8
- [5] 关晓辉, 唐正霞, 赵以恒等, 基于 SBR 法的生物聚合铁的制备 [J]. 华北电力技术 2001, (11) : 25—27
- [6] 关晓辉, 刘海宁, 马志义等, 新型高效絮凝剂生物聚合铁的制备及性能研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, **5** (1) : 69—71
- [7] 邹涛, 郭灿雄, 段雪等, 强磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备及其性能表征 [J]. 精细化工, 2002, **19** (12) : 707—710
- [8] 姜继森, 徐鸿志, 陈龙武等, 均匀 Fe_3O_4 胶体粒子的形成机理 [J]. 化学学报, 1994, **52**: 47—52
- [9] 吴海锁, 张洪玲, 张爱茜等, 小球藻吸附重金属离子的试验研究 [J]. 环境化学, 2004, **23** (2) : 173—177
- [10] 尹华, 叶锦韶, 彭辉等, 掷孢酵母吸附去除铬的性能研究 [J]. 环境化学, 2003, **22** (5) : 469—473

PREPARATION OF Fe_3O_4 NANO-PARTICLES AND ITS CHARACTER OF AUXILIARY ADSORPTION TO HEAVY METAL IONS

GUAN Xiao-hui¹ ZHAO Jie¹ QIN Yu-chun^{1,2}

(1 Department of Applied Chemistry, Northeast China Institute of Electric Power Engineering, Jilin, 132012;

2 School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, 110004)

ABSTRACT

By hydrolyzation method with half permeable membrane, Fe_3O_4 nano-particles were prepared, using self made bio-polymeric ferric sulphate as raw materials and NaOH as sediment agent. The product was characterised by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy(TEM). Their characters of auxiliary adsorption and separation to heavy metal ions lead(II), copper(II) and chromium(IV) were studied. The results indicated that the purity of Fe_3O_4 was high and their average size was about 15nm. Based on the characters of huge surface area and lack of surface coordinate and paramagnetism of Fe_3O_4 nano-particles, composite *Sphaerotilus natans* with Fe_3O_4 to improve their adsorption effect. The composite adsorbent can be reused by regeneration. Fe_3O_4 nano particles could become the coagulation cores of *Sphaerotilus natans* and help the system turn into clarification.

Keywords: Fe_3O_4 , *Sphaerotilus natans*, adsorption, heavy metal.