

# 功能化壳聚糖磁性微球的制备 及其对 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附

韩小茜\*, 刘文华, 李 臻, 蔺云云, 石宁宁, 李文玲  
(兰州交通大学化学与生物工程学院, 甘肃 兰州 730070)

**摘要:**以经  $\text{SiO}_2$  包覆的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和4-氯苯基异氰酸酯修饰的壳聚糖为原料,六亚甲基双异氰酸酯(HDI)为连接剂,制得功能化  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -壳聚糖磁性微球(磁性微球 C),并利用 SEM、FTIR 对其进行表征,考察了所得磁性微球 C 对  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附性能。结果表明:磁性微球 C 的平均粒径为 520 nm 左右且分散性好。对  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的吸附在 60 min 内达到平衡,在吸附剂质量为 0.2 g,  $\text{Cr}^{3+}$  浓度为 2.5 mmol/L, pH = 3.0 时,  $\text{Cr}^{3+}$  的单位吸附量为 191.1 mg/g; 在  $\text{Ni}^{2+}$  浓度为 0.1 mmol/L, pH = 5.0 时,  $\text{Ni}^{2+}$  的单位吸附量为 4.725 mg/g。所测等温吸附数据既符合 Langmuir 模型,也符合 Freundlich 模型。

**关键词:**改性壳聚糖;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -壳聚糖磁性微球; 吸附;  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$

中图分类号: O648.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)04-0063-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.04.015

## Preparation of functional chitosan magnetic microspheres and its adsorption for $\text{Cr}^{3+}$ and $\text{Ni}^{2+}$

HAN Xiao-qian\*, LIU Wen-hua, LI Zhen, LIN Yun-yun, SHI Ning-ning, LI Wen-ling  
(The College of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** With tetraethyl orthosilicate modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and the 4-chlorophenyl isocyanate modified chitosan as raw materials, hexamethylene diisocyanate as connection agent, the functional chitosan magnetic microspheres are prepared. The obtained magnetic microspheres are characterized by means of SEM and FTIR. Its adsorption for  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  is investigated. The results show that the obtained magnetic microspheres have good dispersion performance and possess the average particle size about 520 nm. Its adsorption for  $\text{Cr}^{3+}$  or  $\text{Ni}^{2+}$  can reach equilibrium within 60 min, when the adsorbent dosage is 0.2 g, the initial concentration of  $\text{Cr}^{3+}$  is 2.5 mmol/L, pH = 3.0 and the adsorption capacity is 191.1 mg/g. At the same time, when the initial concentration of  $\text{Ni}^{2+}$  is 0.1 mmol/L, pH = 5.0, the adsorption capacity is 4.725 mg/g, the obtained adsorption isothermal data are accorded with Langmuir and Freundlich models.

**Key words:** modified chitosan;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -chitosan magnetic microspheres; adsorption;  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$

随着工业的迅猛发展,水污染问题日益突出,随着人们生活水平的提高,对水质也提出了更高的要求,所以污水的处理受到广泛关注。目前,许多材料被用于污水的处理,然而有些材料出现与水体分离困难的问题,有些甚至会对环境产生二次污染<sup>[1-4]</sup>。

壳聚糖是甲壳素脱乙酰基的产物,分子链中含有大量的反应性基团—NH、—OH,能够很好地吸附水中的染料、金属离子、腐殖酸类物质等,可实现对水中可溶性污染物的脱除。此外,壳聚糖在酸性溶液中会形成聚阳离子电解质,显示出良好的絮凝性能,可以脱除水中的有机污染物。壳聚糖本身无毒,对环境非常友好,因此,壳聚糖已成为水处理研究的热点。但壳聚糖吸附后难以快速有效地与水体进行

分离,使其在应用上受到了限制<sup>[5-8]</sup>。而以壳聚糖和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为原料制备的功能化壳聚糖磁性微球,利用简单的磁场分离方法就可将吸附后的改性壳聚糖与基质分离,引起了人们广泛的关注及研究<sup>[9-10]</sup>。

笔者以经  $\text{SiO}_2$  包覆的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和4-氯苯基异氰酸酯修饰的壳聚糖为原料,六亚甲基双异氰酸酯(HDI)为连接剂,制得功能化  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -壳聚糖磁性微球(磁性微球 C),并考察了所制备的磁性微球 C 对  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附能力。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

壳聚糖(脱乙酰度 > 95%)、六水合氯化铁

( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、四水合氯化亚铁( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、氨水、乙醇( $\text{EtOH}$ )、正硅酸四乙酯( $\text{TEOS}$ )、吡啶、甲苯、硝酸铬和氯化镍均为国产试剂(分析纯);六亚甲基双异氰酸酯、三苯基氯甲烷、4-氯苯基异氰酸酯,Fluka 公司生产。

721 型分光光度计,上海精密科学仪器有限公司生产;FTS3000-傅里叶变换红外光谱仪,美国 BIO-RAD 公司生产;MIRN3-扫描电子显微镜,TESCAN 泰思肯公司生产。

## 1.2 功能化 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -壳聚糖磁性微球的制备

功能化  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -壳聚糖磁性微球(磁性微球 C)的制备参照文献[11],略有修改,以壳聚糖替代文献[11]中的纤维素,合成路线如图 1 和图 2 所示。

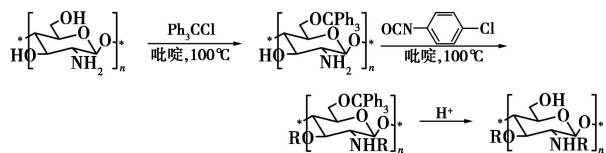


图 1 壳聚糖 6-羟基-4-氯苯基氨基甲酸酯-脲基衍生物(B)合成路线

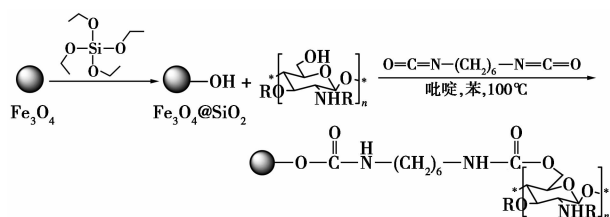


图 2 壳聚糖磁性微球(磁性微球 C)的合成路线

## 1.3 样品的表征

壳聚糖、壳聚糖 6-三苯基氯甲烷-氯苯基氨基甲酸酯-脲基衍生物(产物 A)、壳聚糖 6-羟基-4-氯苯基氨基甲酸酯-脲基衍生物(产物 B)以及功能化  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -壳聚糖磁性微球(磁性微球 C)的红外数据如表 1 所示。

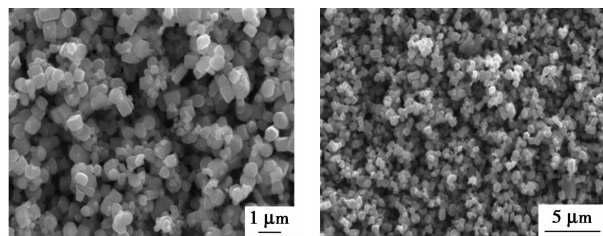
表 1 壳聚糖及产物 A、B、C 的红外数据  $\text{cm}^{-1}$

化合物	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ 苯环骨架	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{Si}-\text{O})$	$\nu(\text{Fe}-\text{O})$
壳聚糖	3431	—	—	—	—	—	—
A	—	3298	1718	1529, 1492	1221	—	—
B	3431	—	1718	1529, 1492	1221	—	—
C	—	—	1720	1631, 1551	—	1087	588

从表 1 中可以看到,壳聚糖在  $3431 \text{ cm}^{-1}$  处出现羟基的吸收峰,而产物 A 在  $3431 \text{ cm}^{-1}$  处的羟基吸收峰几乎全部消失,同时在  $3298 \text{ cm}^{-1}$  处出现归

属于酯的 N—H 吸收峰,在  $1718 \text{ cm}^{-1}$  处出现归属酯  $\text{C}=\text{O}$  的吸收峰,在  $1221 \text{ cm}^{-1}$  处出现归属酯  $\text{C}-\text{O}$  的吸收峰,说明壳聚糖酯化较完全。产物 A 经盐酸处理后,所得产物 B 在  $3431 \text{ cm}^{-1}$  处出现较弱的羟基吸收峰,说明 6-位羟基被还原。磁性微球 C 在  $1720 \text{ cm}^{-1}$  处出现归属为酯的  $\text{C}=\text{O}$  特征峰,在  $1631$ 、 $1551 \text{ cm}^{-1}$  处出现归属苯环  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动的吸收峰,说明壳聚糖衍生物成功地包裹到  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  表面。

改性壳聚糖磁性微球 C 的 SEM 谱图如图 3 所示。从图 3 可以看出,磁性微球 C 分散性良好,形貌近似圆形,平均粒径为  $520 \text{ nm}$  左右。



(a)  $\times 10\,000$ ,  $1 \mu\text{m}$

(b)  $\times 5\,000$ ,  $5 \mu\text{m}$

图 3 改性壳聚糖磁性微球 C 的 SEM 谱图

## 1.4 吸附试验方法

在  $100 \text{ mL}$  锥形瓶中分别加入一定量的壳聚糖磁性微球和  $50 \text{ mL}$  一定浓度、pH 的待吸附溶液(硝酸铬或氯化镍溶液),振荡一定时间后,磁铁分离取样。用 721 型分光光度计测定吸附前后溶液的吸光度,分别计算去除率( $\eta$ )和吸附量( $Q$ ):

$$\eta = [(C_0 - C_e) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = [V(C - C_e)] / W \quad (2)$$

式中: $C_0$  和  $C_e$  分别为吸附前后溶液浓度; $W$  为吸附剂质量; $V$  为溶液体积。

## 2 结果与分析

考察了吸附剂质量、吸附时间、初始浓度及 pH 对去除率和吸附量的影响。

### 2.1 吸附剂质量的影响

分别称取  $0.05$ 、 $0.1$ 、 $0.15$ 、 $0.20$ 、 $0.25$ 、 $0.30 \text{ g}$  磁性微球 C 于锥形瓶中,加入  $0.25 \text{ mmol/L}$  的硝酸铬溶液  $50 \text{ mL}$ ,在  $\text{pH} = 3$  条件下恒温振荡  $60 \text{ min}$ ,考察吸附剂质量对  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  吸附的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可以看到,随着壳聚糖磁性微球质量的增加,其对  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的去除率都呈增加趋势;对  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附量都呈下降趋势。当吸附剂质量分别大于  $0.2 \text{ g}$  或  $0.25 \text{ g}$  时,其对  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的去

除率不再增加,而吸附量也基本达到平衡。因此,本实验中选择磁性微球的质量为 0.2 g。

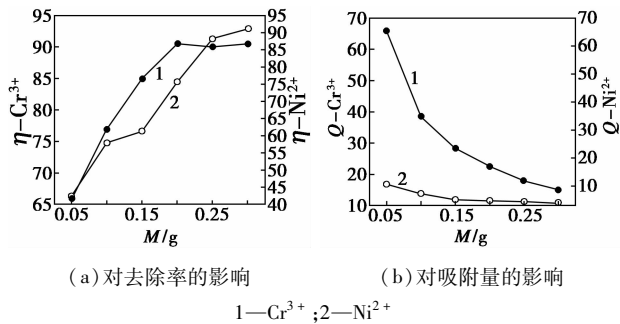


图4 吸附剂质量对去除率和吸附量的影响

## 2.2 吸附时间的影响

在硝酸铬溶液浓度为 0.25 mmol/L, pH = 3; 氯化镍溶液的浓度为 0.1 mmol/L, pH = 5 的条件下,考察吸附时间分别对  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  吸附的影响,结果如图 5 所示。从 5 图中可以看到,随着吸附时间的增加,磁性微球 C 对  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的去除率和吸附量都在逐渐增加。吸附主要发生在最初的 60 min 内,之后,吸附剂对  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附基本达到饱和峰值。

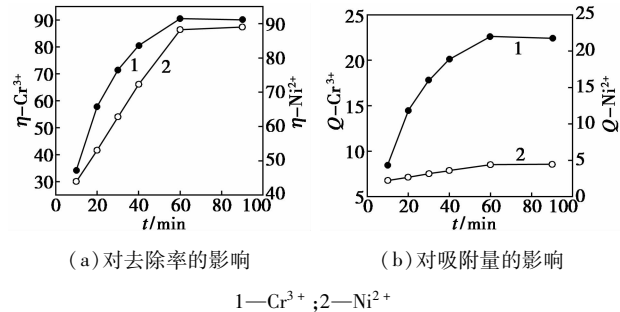


图5 吸附时间对去除率和吸附量的影响

## 2.3 初始浓度的影响

初始浓度分别对  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  吸附的影响如图 6 所示。由图 6 可以看到,在吸附剂质量一定的情况下, $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的去除率均随着吸附质初始浓度的增加明显减小;而  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附量都随着吸附

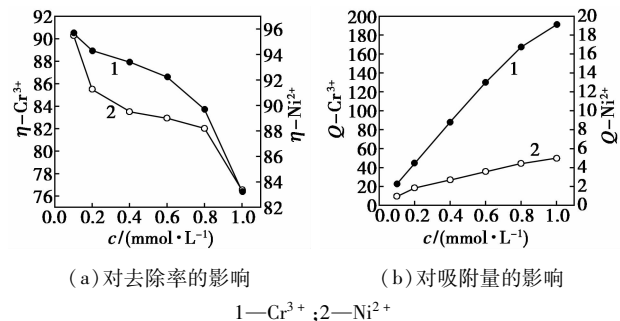


图6 初始浓度对去除率和吸附量的影响

质初始浓度的增加而增加。这是由于当初始浓度增大时,金属离子与壳聚糖表面活性基团的碰撞几率增大,故单位吸附量增大。而当吸附剂的活性位点被  $\text{Cr}^{3+}$  或  $\text{Ni}^{2+}$  占满时,吸附达到饱和,由去除率公式可知,去除率减小。但在低浓度范围内,其对去除率的影响很小。

## 2.4 pH 的影响

pH 对  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  吸附的影响如图 7 所示。由图 7(a) 可以看出,随着 pH 的增加,吸附剂对  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附量和去除率都呈减小趋势,说明磁性微球在酸性条件下对铬离子的吸附较好;由图 7(b) 可以看出,壳聚糖磁性微球对  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附量和去除率在 pH 范围内是随着 pH 的增加而增加的。当 pH = 8 时,吸附剂对  $\text{Ni}^{2+}$  的去除率达到 88.4%;当 pH > 8 时,吸附量和去除率不再随 pH 的增加而改变。

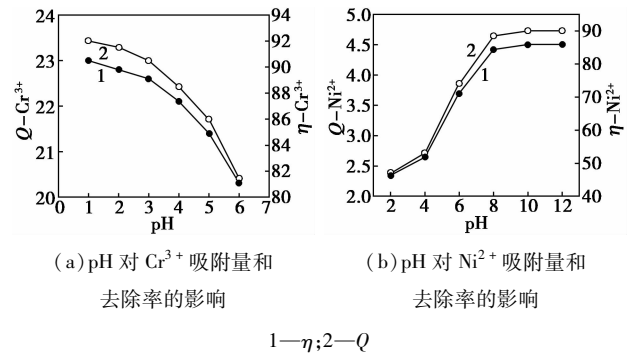


图7 pH 对  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  吸附量和去除率的影响

## 2.5 磁性微球 C 对 $\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ 的等温吸附线

磁性微球 C 吸附  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的实验数据经 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附线模型拟合后得到等温吸附线常数和相关系数,如表 2 所示。由表 2 可以看出,拟合后 Langmuir 模型和 Freundlich 模型吸附等温线相关系数都较高 ( $R^2 > 0.97$ ),这表明吸附过程的数据同时符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线,由 Langmuir 模型计算得到了理论上吸附剂对  $\text{Cr}^{3+}$  的最大吸附量为 289 mg/g,对  $\text{Ni}^{2+}$  的最大吸附量为 7.314 mg/g。由此可见,磁性微球对硝酸铬的吸附性能大于对氯化镍的吸附性能,这是由于中心原子的电荷越高,生成的配合物越稳定;且由软-硬酸碱原则可知,软酸与软碱、硬酸与硬碱形成的配合物最稳定, $\text{Cr}^{3+}$  属于硬酸, $\text{Ni}^{2+}$  属于交界酸,而改性壳聚糖中的 R-OH 和 R-NH<sub>2</sub> 都属于硬碱,因此磁性微球与  $\text{Cr}^{3+}$  形成的配合物更稳定。

表 2 磁性微球 C 对  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附热力学参数

	Langmuir 模型			Frundlich 模型		
	$C/Q = 1/K_L Q_{\max} + C/Q_{\max}$			$\lg Q = \lg K_f + (1/n) \lg C$		
	$K_L$	$Q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$\lg K_f$	$n$	$R^2$
$\text{Cr}^{3+}$	9.161	289	0.9832	-0.189	1.434	0.9718
$\text{Ni}^{2+}$	4.916	7.314	0.9924	-0.867	1.777	0.9875

### 3 结论

采用改性的壳聚糖包裹  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  制得壳聚糖磁性微球平均粒径在 520 nm 左右。所得磁性微球对硝酸铬和氯化镍的吸附均在 60 min 内达到平衡。在吸附剂质量为 0.2 g, 硝酸铬浓度为 2.5 mmol/L, pH = 3.0 时, 单位吸附量为 191.1 mg/g; 在氯化镍浓度为 0.1 mmol/L, pH = 5.0 时, 单位吸附量为 4.725 mg/g。磁性微球对硝酸铬的吸附性能大于对氯化镍的吸附性能。这是由于中心原子的电荷越高, 生成的配合物越稳定; 且由软-硬酸碱原则可知, 磁性微球与  $\text{Cr}^{3+}$  形成的配合物更稳定。吸附过程用 Langmuir 模型或 Freundlich 模型都可以进行很好的描述。

### 参考文献

[1] Shahram Moradi Dehaghi, Bahar Rahmanifar, Ali Mashinchian Moradi, *et al.* Removal of permethrin pesticide from water by chitosan-zinc oxide nanoparticles composite as an adsorbent [J]. Journal of

Saudi Chemical Society, 2014, 18: 348 - 355.

- [2] Roya Mohammadzadeh Kakhki. Application of magnetic nanoparticles modified with cyclodextrins as efficient adsorbents in separation systems [J]. Incl Phenom Macrocyel Chem, 2015, 82: 301 - 310.
- [3] 王丽娟, 刘峥, 王莉. 改性磁性壳聚糖微球的制备、表征及性能研究 [J]. 应用化工, 2007, 36(2): 105 - 108.
- [4] 张万友, 米天朋, 庞香蕊, 等. 磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /壳聚糖复合微球处理造纸废水实验研究 [J]. 工业废水处理, 2014, 34(6): 36 - 38.
- [5] Sudipa Ghosh, Badruddoza A Z M, Uddin M S, *et al.* Adsorption of chiral aromatic amino acids onto carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin bonded  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  core-shell nanoparticles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 354: 483 - 492.
- [6] Yan Fu, Tiantian Huang, Bin Chen, *et al.* Enantioselective resolution of chiral drugs using BSA functionalized magnetic nanoparticles [J]. Separation & Purification Technology, 2013, 107: 11 - 18.
- [7] Tian Ailin, Qi Jing, Liu Yating, *et al.* Chiral magnetic microspheres purified by centrifugal field flow fractionation and microspheres magnetic chiral chromatography for benzoin racemate separation [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1305: 333 - 337.
- [8] 陈建, 左武松. 壳聚糖的应用研究综述 [J]. 淮北煤炭师范学院学报, 2004, 25(2): 42 - 46.
- [9] Yong Ren, Hayder A Abbood, Fengbo He, *et al.* Magnetic EDTA-modified chitosan/ $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  adsorbent: Preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 226: 300 - 311.
- [10] 魏燕芳. 磁性壳聚糖微球的制备及对 Cr(VI) 的吸附性能研究 [J]. 广州化学, 2010, 35(4): 29 - 35.
- [11] 韩小茜, 马长鹏, 仵佩佩, 等. 功能化纤维素磁性微球的制备及其对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附行为 [J]. 现代化工, 2016, 36(1): 123 - 126. ■

### 2016 年朗盛公司财务状况显著改善

2017 年 3 月 23 日, 朗盛在上海公布了其 2016 年全年财报。财报数据显示, 2016 财年该公司息税折旧及摊销前利润达 9.95 亿欧元, 同比去年的 8.85 亿欧元增长了 12.4%; 息税折旧及摊销前利润率 12.9%, 较上年的 11.2% 增长 1.7 个百分点; 净收入 1.92 亿欧元, 较上年 1.65 亿欧元增长 16.4%; 销售额 77 亿欧元, 较上年 79 亿欧元略有下降。总体而言, 2016 年朗盛公司财务状况显著改善, 成功地推进了其转型计划。

2016 年朗盛作出了一系列重大战略决策并重新调整了其产品组合: 4 月 1 日, 与沙特阿美石油公司成立的

合成橡胶合资公司阿朗新科开始运营; 8 月末, 朗盛完成了对美国化学品制造商科慕公司的清洁与消毒业务的收购; 9 月, 朗盛宣布了对阻燃剂与润滑油添加剂主要供应商美国特殊化学品公司科聚亚的收购。朗盛对科慕公司和科聚亚的收购将提高其在高利润特殊化学品市场中的地位。

朗盛集团管理董事会主席常牧天表示: 我们在重组时实现了关键的里程碑, 使朗盛回到了成功的轨道, 并成为一家更稳定、利润率更高的企业; 我们的目标是继续保持这种增长步伐, 并进一步增强我们的经营实力。(赖怡蓉)