

新型巯基功能化二氧化硅微球的 制备及其对银离子的吸附^{*}

刘 岩¹, 白 晓¹, 李婷婷¹, 孙 杨¹, 沈启慧¹, 于东冬², 周建光³

(1. 吉林化工学院化学与制药工程学院, 吉林 吉林 132022;

2. 浙江大学医院, 浙江 杭州 310027;

3. 浙江大学控制科学与工程学院智能系统和控制研究所分析仪器研究中心//
工业控制技术国家重点实验室, 浙江 杭州 310058)

摘 要: 表面具有大量巯基的二氧化硅微球与介孔二氧化硅一样, 具有吸附重金属离子的功能。通过溶胶凝胶一步法制备巯基功能化的二氧化硅微球, 该微球粒度分布均匀、成球率高, 直径在 1 μm 左右。红外和拉曼光谱证明, 微球表面富含大量的巯基, 超短的吸附平衡时间说明巯基与 Ag^+ 迅速整合, 而不同于介孔的扩散吸附。溶液的 pH 对 Ag^+ 吸附量的影响不明显, 巯基功能化的微球对 Ag^+ 的吸附遵守 Slips 等温模型, 最大吸附量能够达到 102 mg/g, 并且拟合度达到 99.6%。

关键词: 巯基; 二氧化硅; 微球; 吸附; 银离子

中图分类号: O611.4 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579 (2016) 06-0136-04

Facile preparation of thiol-functionalized SiO_2 microspheres and their adsorption to silver ions

LIU Yan¹, BAI Xiao¹, LI Tingting¹, SUN Yang¹, SHEN Qihui¹, YU Dongdong², ZHOU Jianguang³

(1. Department of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Jilin Institute of
Chemical Technology, Jilin 132022, China;

2. Hospital of Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

3. State Key Laboratory of Industrial Control Technology // Institute of Cyber-Systems and Control,
Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: The SiO_2 microspheres with abundant thiol on the surface have the same property of adsorption to heavy metal ions as that of the mesoporous silica. In one-pot, the thiol-functionalized SiO_2 microspheres were prepared by a sol-gel method, and SiO_2 microspheres had a narrow particle size distribution and well sphere with diameter around 1 μm . FTIR and Raman spectroscopy confirmed there were a great amount of thiols on the surface of microspheres. Meanwhile, the adsorption process of silver ions by the microspheres finished within ultra-short time, which was in accord with the chelation of silver ions and thiols. And that was different from the diffusion adsorption of mesoporous silica. Furthermore, the pH value of solution had little effect on the adsorption capacity of silver ions and the adsorption maximum is 102 mg/g in Slips isotherm with $R^2 = 99.6\%$.

Key words: thiol; SiO_2 ; microspheres; adsorption; silver ions

* 收稿日期: 2016-05-26

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目 (2012BAB19B07); 吉林省自然科学基金资助项目 (20130101132JC); 吉林省教育厅“十二五”科研计划资助项目 (2013-317); 吉林市科技计划资助项目 (201464057)

作者简介: 刘岩 (1978 年生), 女; 研究方向: 微分析与计量技术; 通讯作者: 沈启慧, 于东冬; E-mail: liuyanjl@126.com, qihuishen@126.com; ddyu@zju.edu.cn

随着工业化进程的飞速发展, 纳米材料已经走进人们的生活^[1], 例如: 纳米银, 具有广谱的抗菌、抗病毒等特性, 作为纺织品、食品包装等产品的掺杂物质^[2-3], 不可避免地进入自然界的土壤、水源、植物中^[4], 随着使用量的逐年增加, 更多纳米银在自然界中转化、富集于土壤和植物中, 其分解的银离子进入水源和植物中, 对环境和人类健康造成不容忽视的危害^[5]。

二氧化硅材料无毒、无味、无污染, 微结构可为球形、网状准颗粒结构, 具有良好的热稳定性和机械稳定性, 因此广泛地应用于分离纯化、生物医药、催化吸收、环境、能源、传感等领域^[6-7]。尤其是介孔二氧化硅材料, 具有大的比表面积, 通过吸附作用进行过程分离与纯化, 但孔结构并不能从根本上提高其吸附效率, 对其进行功能化修饰, 才是最有效的途径^[8]。目前对二氧化硅材料进行功能化修饰的方法很多, 例如: 化学修饰、改性等^[8-9], 但过程通常比较繁杂, 并且效率不高, 本文采用原位合成的方法通过溶胶-凝胶技术, 在水溶液中一步法得到表面具有大量巯基的二氧化硅微球, 而巯基能够与溶液中的银离子形成稳定的配合物, 从而达到吸附、富集银离子的作用, 该方法简单、易控制、成本低、无毒、对环境无影响, 有望成为银离子等重金属的吸附剂。

1 实验部分

1.1 试剂与检测仪器

四乙氧基硅烷 (TEOS, $\varphi = 98\%$, Sigma), 巯基丙基三甲氧基硅烷 (MPTMS, $\varphi = 97\%$, J&K Chemical LTD), 氨水 (AR, 天津大茂化学试剂), 乙醇 (AR, 天津大茂化学试剂), 硝酸银 (天津可密欧化学试剂), 本实验用水为 Milli-Q 制备的超纯水。

德国 Heidolph MR Hei-END 磁力搅拌器; 湘仪 H1650 高转速离心机; 德国 Bruker AXS 公司 D8 Advance 型 X-射线粉末衍射仪 (操作管压 40 kV; 管流 30 mA; Cu K α L, $\lambda = 0.518\ 416\ \text{nm}$); 日本 JEOL JSM-6490LV 扫描电子显微镜; 科创海光 GGX-610 原子吸收光谱仪 (灯电流 5 mA, 光谱带宽 0.2, 空气流量 5 L/min, 乙炔流量 1 L/min); 英国 Renishaw 公司 INVIA 激光共聚焦拉曼光谱仪 (激光波长 675 nm)。

1.2 实验步骤

取 MPTMS 加入水中, 恒速搅拌至 MPTMS 液滴完全消失, 得到澄清透明溶液。MPTMS 与水的

质量比为 1:50。调节溶液的 pH = 10, 在室温下反应 24 h。分别用乙醇和水清洗两次, 得到的微球分散在乙醇溶剂中, 并在室温条件下保存。如测试需要固体样品可在室温条件下真空干燥得到。同时用改进 Stöber 法制备出未修饰的二氧化硅微球^[10]。

取干燥后的样品 0.1 g, 分散在 Ag⁺ 的水溶液中, 密封搅拌。达到吸附平衡后, 离心分离 (转速为 3 000 r/min), 吸取上清液, 在原子吸收分光光度计上测定吸附后溶液中的 Ag⁺ 的浓度, 计算吸附率 Q_e (mg/g), 如下式:

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}$$

$$\text{Adsrtivity} = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100\%$$

其中, c_0 和 c_e 分别为 Ag⁺ 起始和平衡溶液的浓度, V 为溶液的体积, m 为吸收物的质量。

2 结果与讨论

2.1 巯基功能化二氧化硅微球的表征

含有巯基的二氧化硅微球的 XRD 图谱中只在 20° 左右有一宽化衍射峰 (图 1), 说明得到的二氧化硅微球本身没有达到较高的晶化程度, 这是因为形成微球的 MPTMS 上巯基的缺位, 因此该微球为无定形的二氧化硅。

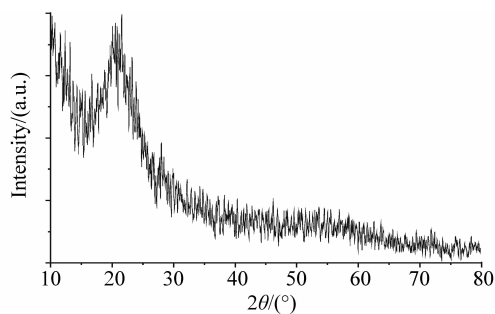


图 1 微球的 XRD 衍射谱图

Fig. 1 XRD spectrum of functional SiO₂ microspheres

为进一步确认微球上的巯基, 对其进行了 FT-IR 测试 (图 2a), 其中 1 079 cm⁻¹ 处的强吸收峰为 Si-O-Si 的振动吸收峰, 这是二氧化硅骨架的典型特征峰, 2 553 cm⁻¹ 处为巯基吸收峰, 由于巯基在红外区的吸收很弱, 所以巯基特征峰的强度较低。拉曼光谱 (图 2b) 图中 2 566 cm⁻¹ 附近的位移峰也证实产品中含有较多的巯基。微球吸附 Ag⁺ 以后, 红外光谱中的巯基特征峰消失, 可见微球可能是通过巯基与 Ag⁺ 之间的反应来吸附 Ag⁺。

图 2c 为微球的 SEM 成像图片。从图像中，能够清楚地看出二氧化硅微球的成球率较高，通过对反应时间、搅拌速度、氨水用量、电解质浓度的控制，得到粒度均一、成球率高的二氧化硅微球，微球直径可以在 0.7 ~ 1.9 μm 内调节。室温条件下，反应时间越长，微球的表面越不容易出现粘连现象，搅拌速度的增加（400 ~ 700 r/min），会导致粒度分布的收窄，而后增大的结果，氨水的用量与粒径大小成负相关，氨水的量越大、粒径越小，同时随强电解质浓度的增加，微球的粒径逐渐减小后增大。

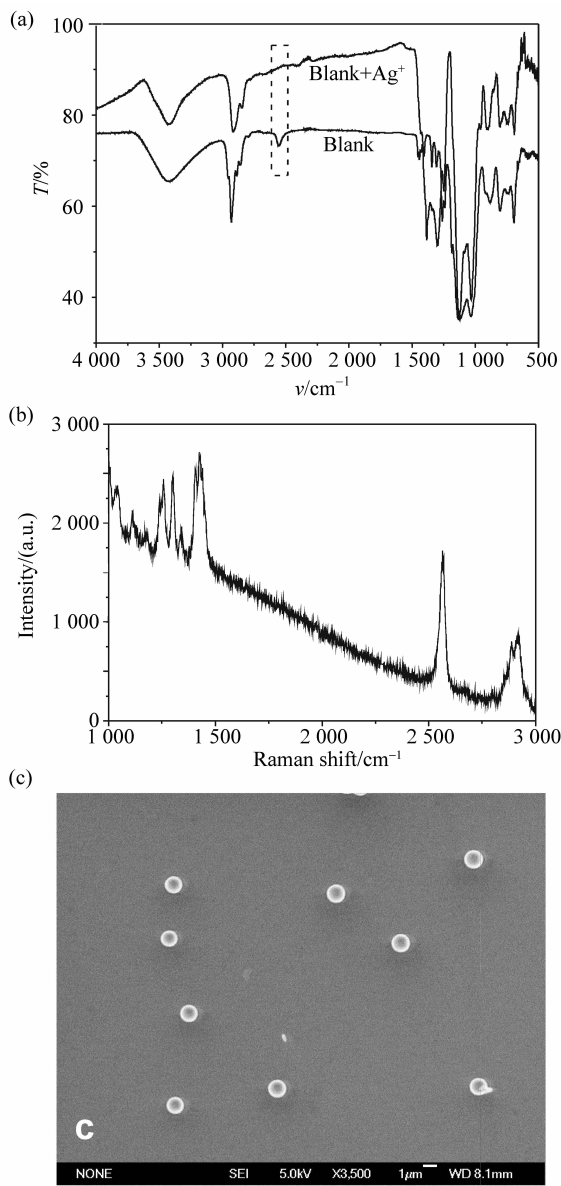


图 2 微球的红外 (a)、拉曼光谱图 (b) 和 SEM 照片 (c)

Fig. 2 FTIR (a), Raman spectra (b) and SEM image (c) of functional microsphere

2.2 微球对 Ag⁺ 的吸附

银作为重金属，与巯基具有非常好的络合效果，该性质广泛地应用于生物医学等领域^[11]，这是由于几乎所有的蛋白质都含有巯基，巯基是所有含硫氨基酸的一个基团，免疫金银双标记法、表面等离子体共振耦合等检测技术都是利用金银与巯基之间的牢固键合，以至于植物能够通过自身生长，根系吸收土壤及水分中的 Ag⁺，在植物的不同部位得到不同形貌的纳米银^[12]，因此，具有大量巯基的微球完全具备吸附 Ag⁺ 的功能。

吸附剂表面的吸附作用通常可以用 Langmuirhe、Freundlich、Slips 吸附等温公式进行拟合，微球吸附结果（图 3）比较吻合 Slip 非线性关系，具体表达式如下：

$$q_e = \frac{Q_s K_s c_e^{1/n}}{1 + K_s c_e^{1/n}}$$

其中：Q_s 为 Slips 最大吸收能力，K_s 为 Slips 平衡常数，1/n 为 Slips 指数。利用该公式对吸附等温曲线进行拟合计算，结果表明微球对 Ag⁺ 的最大吸收能力为 115.6 mg/g，拟合方程式为：

$$q_e = \frac{115.6 \times 8.03 \times 10^{-5} c_e^{1/0.585}}{1 + 8.03 \times 10^{-5} c_e^{1/0.585}}$$

相关系数为 R² = 99.6%。由拟合结果可知，微球表面巯基对 Ag⁺ 吸附比较容易进行，理论模型与实验结果相吻合。

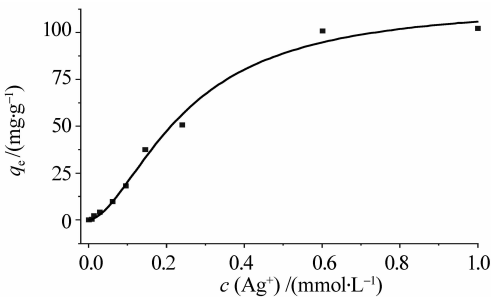


图 3 吸附等温线

Fig. 3 Absorption isotherms of Ag⁺ on functional microspheres

微球主要是利用表面巯基与 Ag⁺ 之间较强的化学作用来吸附溶液中的 Ag⁺，因此其吸附速率主要受限于溶液中 Ag⁺ 离子的扩散速率，在搅拌条件下，巯基与 Ag⁺ 之间的吸附反应很快即能达到平衡，从吸附时间曲线（图 4）上可以得到验证，这也说明了巯基与 Ag⁺ 之间的络合效率很高。

巯基由于纯二氧化硅微球与巯基功能化的微球

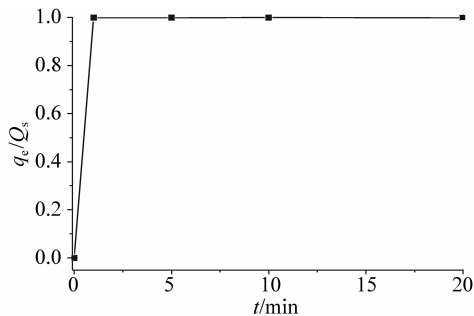


图 4 吸附时间曲线

Fig. 4 Adsorption time curve of functional microspheres

进行 Ag^+ 吸附量的对照, 结果发现, 纯二氧化硅微球对 Ag^+ 几乎没有吸收, 而巯基功能化的微球吸附 Ag^+ 的能力约为 102 mg/g 。这说明, 巯基对 Ag^+ 络合增强了微球的化学吸附能力。

由于巯基与 Ag^+ 之间的结合力比较牢固, 因此 H^+ 离子浓度对微球的吸附能力影响较小, 但巯基容易被氧化而降低吸附能力。用硝酸调节 Ag^+ 溶液的 pH 在 3 ~ 6 之间进行吸附能力测试, 微球的最大吸附量在 $98 \sim 102 \text{ mg/g}$ 之间, 但 pH 低于 2 以后由于氧化能力的增强导致巯基氧化, 其吸附能力急剧下降, pH 过高则导致 Ag^+ 沉淀影响实际吸附容量的测定。

3 结 论

采用溶胶 - 凝胶一步法制备出的巯基功能化二氧化硅微球表面具有大量的巯基可用于吸附重金属离子, 例如 Ag^+ , 并且具有良好的吸附作用, 最大吸附量能够达到 102 mg/g 。相对于具有较大比表面积的介孔二氧化硅而言, 吸附 Ag^+ 的能力可以与之相媲美, 但该微球无毒、无味、成本低、合成方法简单, 适合作为重金属吸附材料, 具有较好的应用价值。

参考文献:

- [1] 张中太, 林元华, 唐子龙, 等. 纳米材料及其技术的应用前景[J]. 材料工程, 2000(3):42 - 48.
- [2] 张文钰, 王广文. 纳米银抗菌材料研发现状[J]. 化工新型材料, 2003, 31(2):42 - 44.
- [3] 曾琦斐, 李绍国, 谭荣喜, 等. 纳米银的制备及其应用研究进展[J]. 应用化工, 2014, 43(5):919 - 922.
- [4] 吴丽娟, 郑雄, 陈银广. 纳米银的来源及其影响污水和污泥处理的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 43(2):542 - 548.
- [5] 唐诗璟, 郑雄, 陈银广. 水体环境中纳米银的来源、迁移转化及毒性效应的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(11):2727 - 2733.
- [6] SANTOS E M, RADIN S, DUCHEYNE P. Sol - gel derived carrier for the controlled release of proteins[J]. Biomaterials, 1999, 20(18):1695 - 1700.
- [7] 兴茂, 李亚情, 张涛. 纳米二氧化硅的制备及在生物医学领域的应用[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2015, 27(2):39 - 44.
- [8] 张萌. 胺基改性介孔二氧化硅的制备及其对水体中重金属离子的吸附[D]. 咸阳:西北农林科技大学, 2013.
- [9] 田章. 新型吸附功能材料的设计、制备以及对 Cr(VI) 的吸附研究[D]. 兰州:兰州大学, 2015.
- [10] ZHANG T, ZHANG Q, GE J, et al. A self - templated route to hollow silica microspheres[J]. J Phys Chem C, 2009, 113:3168 - 3175.
- [11] 张燕, 王强斌. 银纳米粒子的生物医学应用研究进展[J]. 生物物理学报, 2010, 26(8):673 - 679.
- [12] RATUL K D, SATINDER K B. Plant mediated green synthesis: modified approaches[J]. Nanoscale, 2013, 5: 10155 - 10162.