

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2013.02.004

APTES 改性介孔二氧化硅的制备及其 对重金属离子的吸附

孙静静, 许利剑, 李文, 汤建新

(湖南工业大学 绿色包装与生物纳米技术应用湖南省重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: 以介孔二氧化硅为载体, 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 为改性剂, 成功制备了氨基硅烷改性介孔硅球。并利用透射电子显微镜、能量色散 X 射线光谱仪和傅里叶变换红外光谱仪等对制备的介孔硅球进行了表征, 同时考察了改性后的介孔硅对重金属铅的吸附效应。结果表明: 通过改性处理, 3-氨基丙基三乙氧基硅烷被成功接枝到介孔硅表面; 氨基功能化介孔硅溶胶吸附剂对重金属 Pb^{2+} 具有选择吸附特性, 且吸附量随反应原料中 APTES 含量的提高呈现出相应的增加趋势。

关键词: 介孔硅; 3-氨基丙基三乙氧基硅烷; 改性硅球; 重金属吸附

中图分类号: TQ424.26

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2013)02-0016-05

APTES-Modified Mesoporous Silica Preparation and Its Adsorption on Heavy Metal Ions

Sun Jingjing, Xu Lijian, Li Wen, Tang Jianxin

(Key Laboratory of Green Packaging and Application of Biological Nanotechnology of Hunan Province,
Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: With mesoporous silicon as carrier material and APTES as modifier, the modified mesoporous silica sphere was successfully prepared. Its microstructures were characterized by transmission electron microscope(TEM), energy dispersive x-ray Detector(EDX) and Fourier transform infrared spectrum(FI-TR), and its adsorption on the heavy metal Pb was investigated. The results indicated that the APTES was grafted onto the surface of the mesoporous silica successfully, the modified mesoporous silicon had a selective adsorption characteristics on heavy metal Pb^{2+} , and the adsorption capacity showed improving as the increase of the APTES in reactant.

Keywords: mesoporous silicon; APTES; modified silicone ball; heavy metal adsorption

0 引言

随着近代工农业的发展, 重金属已成为当今世界倍受关注的一类公害, 常见重金属有 Pb, Cd, Cr, Hg

和 As 等。这些重金属离子进入人体后会存留、累积, 达一定量时会引发一系列毒副作用^[1-2]。重金属去除的方法众多, 有沉淀法、电化学法、生物化学法、物理吸附法等^[3], 这些方法能解决高浓度的重金属污

收稿日期: 2013-01-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31100082), 株洲市重大科技专项基金资助项目(11ZZKJ-03), 湖南工业大学自然科学基金资助项目(2011HZX02), 湖南工业大学研究生创新基金资助项目(CX1205), 湖南省科技厅科技计划基金资助项目(2011NK2006, 2012SK4028), 长沙市科技计划基金资助重点项目(K1205106-21)

作者简介: 孙静静(1987-), 女, 山东济宁人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为纳米功能材料,

E-mail: sunjing0217@126.com

通信作者: 汤建新(1965-), 男, 湖南宁乡人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事纳米材料与生物传感器方面的研究,

E-mail: jxtang0733@163.com

染, 但采用这些方法耗时、耗量且浪费资源^[4]。

近年来, 采用纳米级具吸附功能粒子去除微量重金属离子的方法受到研究者的青睐。其中, 纳米有机-无机复合粒子吸附剂吸引了众多研究者的关注^[5-10], 以纳米 SiO₂ 为无机材料制备复合粒子更是其研究热点^[11]。以纳米 SiO₂ 为无机材料制备复合粒子的具体方法是具有螯合重金属功能的基团(氨基、巯基等), 接枝到纳米 SiO₂ 表面, 使得纳米 SiO₂ 具有吸附重金属的功能。例如: 李红玉等^[12]采用巯基硅烷改性纳米 SiO₂, 并探讨其在重金属上的吸附效果。孙贵生等^[13]采用接枝方法将氨基接枝到纳米 SiO₂ 表面, 并考察了该聚合物的吸附效果。

以上方法虽然使得改性 SiO₂ 对重金属的吸附值较高, 但接枝过程繁琐, 影响因素众多。因此, 本文拟直接将 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(3-aminopropyl)triethoxysilane, APTES) 改性接枝到介孔硅表面。由于介孔硅强大的比表面积和 APTES 中具吸附重金属功能的氨基, 使得改性介孔硅具有较强吸附重金属离子的功能。该试验为一步改性, 过程简单, 因而影响因素较少。为了验证其改性效果, 采用透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)、能量色散 X 射线光谱仪(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 和傅里叶变换红外光谱仪等设备对制备的介孔硅球进行表征; 同时, 对改性后的介孔硅对重金属铅离子的吸附效应进行了研究。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

试剂与材料: 铅 Pb, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 3-氨基丙基三乙氧基硅烷, 分析纯, 美国西格玛公司; 无水乙醇, 分析纯, 天津大茂试剂厂; 介孔硅, 自制, 比表面积为 2 000 m²/g; 去离子水, 自制。

仪器: 磁力加热搅拌器, T8-1 型, 江苏金坛市医疗仪器厂; 台式回旋摇床, BA-1 型, 江苏省金坛市大地自动化仪器厂; 超声波清洗器, KQ-500DB 型, 昆山超声仪器有限公司; 超速离心机, 3K30 型, 德国 SIGMA 公司; 真空干燥箱, DZP 型, 北京市永光明医疗仪器厂; 傅里叶变换红外光谱仪, Nicolet-380 型, 美国尼力高公司; 透射电子显微镜, JEM-2010 型, 日本电子株式会社; S-3000N 型扫描电镜、Z-5000 型原子吸收分光光度计, 株式会社日立制作所。

1.2 APTES 改性介孔硅的制备

由于高温灼烧会导致介孔硅表面羟基失活, 影响改性效果, 因此, 制备前应对介孔硅进行表面活

化。具体操作如下: 称取介孔硅 1.003 2 g, 置于 500 mL 烧杯中, 加入 300 mL 去离子水, 并加热至沸腾, 然后恒温 2 h。最后, 将活化好的介孔硅离心沉淀, 并于 40 °C 真空箱中干燥 24 h。

APTES 改性纳米介孔硅的原理是其硅氧基团与介孔硅表面羟基反应, 生成 Si—O—Si 键。其具体实验步骤参照文献^[14]: 取 0.500 6 g 介孔硅、5 mL APTES(相当于介孔硅质量分数的 7%), 加入到 50 mL 甲苯中, 于 80 °C 条件下冷凝回流 12 h。反应结束后采用无水乙醇离心沉淀, 并超声洗涤 5 次。最后, 将改性好的介孔硅于 40 °C 真空箱中干燥 24 h。

1.3 APTES 改性介孔硅的表征

采用傅里叶变换红外光谱仪测定 APTES 改性介孔硅的结构组成; 采用低真空模式下扫描电子显微镜配 X 射线能量色散谱仪分析 APTES 改性介孔硅的化学成分; 采用透射电子显微镜观察 APTES 改性介孔硅的超微结构变化。

1.4 APTES 改性介孔硅对铅离子的吸附

称取一定量 APTES 改性介孔硅, 置于一定浓度铅离子溶液中, 以保鲜膜封口, 然后将混合溶液放入恒温振荡器中震荡。待溶液达到吸附平衡后, 将其高速离心分离(转速为 10 000 r/min); 吸取上清液, 在原子吸收分光光度计上测量吸附后溶液的铅离子浓度, 计算其吸附量。吸附量 Q_e 可用下式表示:

$$Q_e = (c_0 - c_e) V / m \quad (1)$$

式中: Q_e 为吸附量; c_0 为初始铅离子的浓度; c_e 为吸附平衡时的铅离子浓度; V 为溶液的体积; m 为吸附剂复合粒子的质量。

2 结果与讨论

2.1 改性介孔硅的表征

图 1 是红外光谱仪测定的介孔硅和 APTES 改性介孔硅的红外吸收光谱。

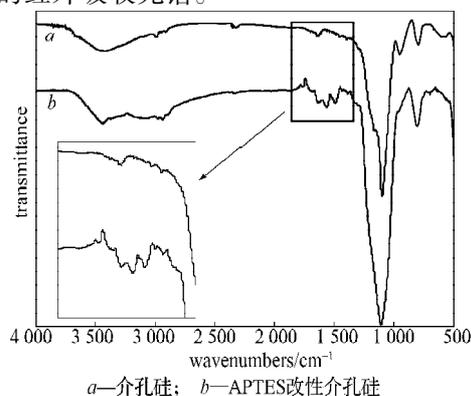


图 1 介孔硅及 APTES 改性介孔硅红外光谱图
Fig. 1 FI-IR spectra of mesoporous silica and modified mesoporous silicon

从图1中的曲线a可知,其中在 $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰可以归属于Si—O—Si的反对称伸缩振动特征吸收峰, $798\ \text{cm}^{-1}$ 和 $464\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰可以分别归属于Si—O—Si摇摆振动和弯曲振动特征吸收峰,这3个吸收峰都归属于二氧化硅的特征峰。而在 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰可归属于—OH的伸缩振动特征吸收峰; $1\ 633\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰则可归属于H—O—H的弯曲振动特征吸收峰。

从图1中曲线b可知,在 $2\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了较宽的吸收峰,可归属于氨基硅烷的N—H伸缩振动特征吸收峰,而在 $1\ 500\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 范围内出现的几个小吸收峰则可分别归属于C—H弯曲振动、C—N伸缩振动、N—H变形振动、H—O弯曲振动特征吸收峰。上述红外光谱结构表明:经过改性处理后,氨基硅烷被成功接枝到了介孔硅表面。

采用低真空模式下扫描电子显微镜配装X射线能量色散谱仪分析,所得介孔硅和改性介孔硅的化学成分能谱图见图2。

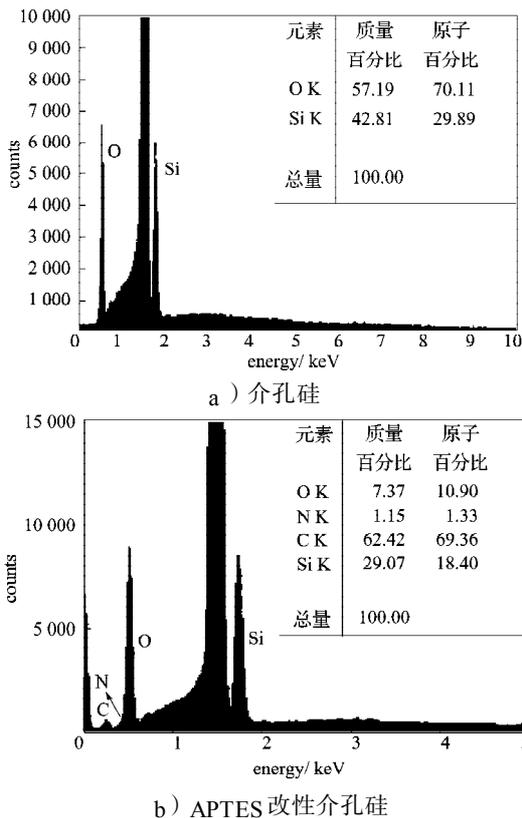


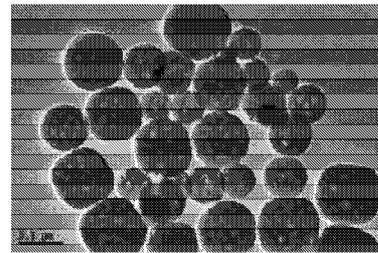
图2 介孔硅及 APTES 改性介孔硅 EDX

Fig. 2 EDX spectrum of mesoporous silica and modified mesoporous silicon

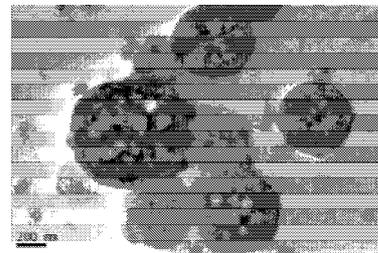
从图2中的图a可以看出,介孔硅的O和Si元素能量峰较强,分别位于 $0.52, 1.74\ \text{keV}$,其质量分数分别是 57.19% 和 42.81% 。从图2中的图b可以看出,除在 $0.52, 1.74\ \text{keV}$ 有较强的O和Si元素峰之外,在 $0.02,$

$0.44\ \text{keV}$ 出现了相对较弱的C, N元素峰,质量分数分别是 7.37% 和 1.15% 。显然,这2个元素峰来自于改性剂 APTES。EDX 图谱结果表明, APTES 被成功接枝到了介孔硅表面。

通过透射电镜 TEM,对本实验所选取的介孔硅及制备的 APTES 改性介孔硅的超微结构变化进行表征,所得结果如图3所示。



a) 介孔硅



b) APTES 改性介孔硅

图3 介孔硅和 APTES 改性介孔硅 TEM 图

Fig. 3 TEM images of mesoporous silica and modified mesoporous silicon

从图3中的图a可以看出,所选用的介孔硅的孔径结构清晰可见、孔径大小为 $20\sim 50\ \text{nm}$ 。从图3中的图b可以看出,由于 APTES 在介孔硅表面的改性作用,使得 APTES 改性介孔硅球相互粘连,因而硅球孔径结构模糊。

2.2 改性介孔硅对铅离子的吸附效应

2.2.1 铅离子吸附量与吸附时间的关系

称取 $25\ \text{mg}$ 的 APTES 改性介孔硅,置于 $25\ \text{mL}$ 锥形瓶中,加入 $10\ \text{mL}$ 质量浓度为 $0.4\ \text{mg/L}$ 的铅离子溶液,震荡。每隔一段时间后取样,将样液离心后取上清液,测量其中的铅离子浓度,计算其吸附量,所得结果如图4所示。

从图4中可看出,当吸附时间为 $8\ \text{h}$ 时, APTES 改性介孔硅的吸附值达最大,吸附量为 $0.12\ \text{mg/g}$ 。再增加吸附时间时,吸附量增加甚微。吸附反应在较短时间内达到平衡,可能与改性介孔硅的结构有关,因该吸附剂具有很多孔状结构,有利于重金属铅离子的穿梭与螯合。由此得出, APTES 改性介孔硅对铅的吸附平衡时间为 $8\ \text{h}$,后续实验中均选取 $8\ \text{h}$ 为震荡平衡时间。

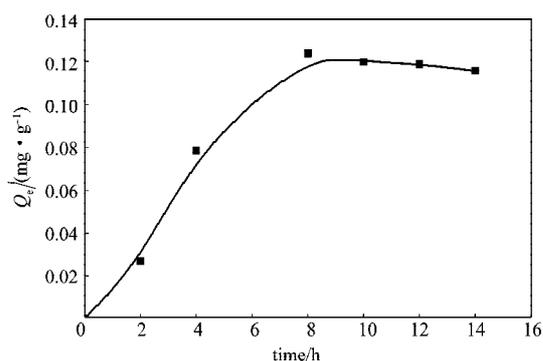


图4 APTES改性介孔硅对铅离子吸附与时间关系

Fig. 4 The relationship of modified mesoporous silicon adsorption on lead ions with times

2.2.2 溶液 pH 值对铅离子吸附的影响

铅离子溶液的 pH 值对其吸附量影响较大, 因此, 通过添加 HCl 和 HNO₃ 调节铅离子溶液的 pH 值, 考察 pH 值对 APTES 改性介孔硅吸附铅离子的影响。实验步骤如下: 称取 25 mg 的 APTES 改性介孔硅, 加入到 25 mL 锥形瓶中, 继续加入 0.4 mg/L 铅离子溶液 10 mL, 震荡 8 h 后, 离心, 取上清液, 测量铅离子浓度, 计算改性介孔硅对铅离子的吸附量, 所得结果如图 5 所示。

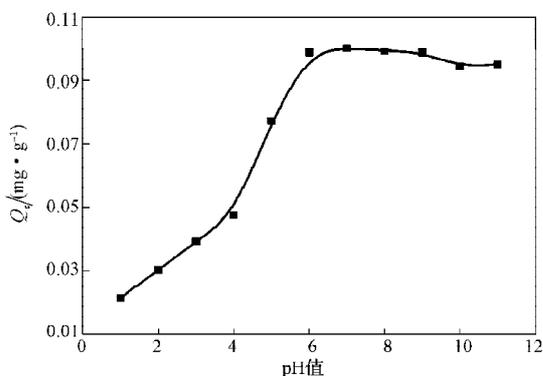


图5 APTES改性介孔硅对铅离子吸附的 pH 曲线

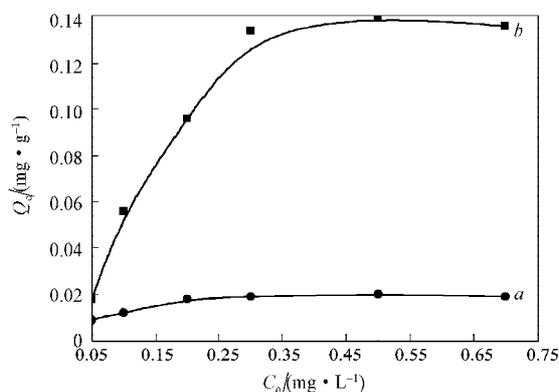
Fig. 5 The pH curve of modified mesoporous silicon adsorption on lead ions

从图 5 中可以看出, 当铅离子溶液的 pH 值较小时, APTES 改性介孔硅对铅离子的吸附量也较小, 且随着 pH 值的增加, 其吸附量也随之增加。当铅离子溶液的 pH 值等于 7 时, 其吸附量达最大值, 为 0.09 mg/g。当 pH 值大于 7 以后, 其吸附量基本保持不变。pH 值影响改性介孔硅对铅离子的吸附量的主要原因, 是当 pH 值较低时, 铅离子溶液中 H⁺ 含量较多, 从而与铅离子共同竞争介孔硅的螯合吸附部位; 随着 pH 值的不断增大, 溶液中 H⁺ 含量逐渐降低, 与铅离子间竞争较少, 因而吸附量增加。当 pH 值大于 7 时, 溶液中 OH⁻ 增加, 铅离子与 OH⁻ 发生反应, 生

成沉淀, 影响其吸附效果。可见, 当溶液为中性时, APTES 改性介孔硅对铅离子的吸附效果最好。

2.2.3 铅离子的等温吸附曲线

APTES 改性介孔硅加入量不变, 改变铅离子溶液的初始质量浓度, 得到介孔硅和 APTES 改性介孔硅对铅离子的吸附等温曲线, 如图 6 所示。



a—介孔硅; b—APTES 改性介孔硅

图6 介孔硅及 APTES 改性介孔硅吸附等温线

Fig. 6 The adsorption isotherm of mesoporous silica and modified mesoporous silicon

从图 6 中的曲线 b 可以看出, 当溶液中铅离子浓度较低时, APTES 改性介孔硅对铅离子的吸附量较少; 随着铅离子浓度的不断增加, APTES 改性介孔硅对其吸附量逐渐增加; 当铅离子的初始质量浓度为 0.4 mg/L 时, 吸附量达到平衡 (最大吸附量为 0.13 mg/g)。造成这一结果的主要原因, 是当铅离子浓度较小时, APTES 改性介孔硅由于过量而未能完全与铅离子发生反应, 吸附量较低; 随着铅离子浓度的不断增加, APTES 改性介孔硅表面的氨基吸附饱和, 从而吸附量达到平衡。从曲线 a 所示介孔硅的等温吸附曲线中可以看出, 介孔硅对铅离子的吸附量极低, 最大仅为 0.02 mg/g, 这是因其吸附原理为物理吸附, 因而吸附能力有限。

为了进一步研究本实验所制备的 APTES 改性介孔硅对重金属离子的吸附机理, 假设该吸附过程符合 Langmuir 等温吸附方程。根据等温吸附方程式

$$C_e/q_e = 1/q^*C_e + 1/(q^*b),$$

式中: C_e 为吸附平衡时的铅离子浓度; q^* 为最大吸附量; b 为朗伯米尔常数。

将上述数据进行处理, 可以得到如图 7 所示的等温吸附曲线。

从图 7 中可以看出, 改性介孔硅对铅离子吸附的 Langmuir 等温吸附曲线的线性度非常高。由此可得出如下结论: 本实验符合 Langmuir 等温吸附方程, 重金属离子单层吸附在改性介孔硅表面。

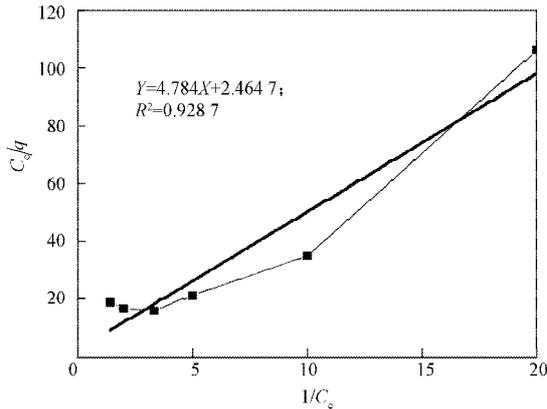


图7 改性介孔硅对铅离子吸附的Langmuir等温吸附曲线
Fig.7 Langmuir adsorption isotherm of modified mesoporous silicon on lead ions

3 结论

1) 采用甲苯作为溶剂, APTES 作为改性剂能成功制备 APTES 改性介孔硅;

2) 元素分析及其红外光谱分析结果均确定了 APTES 对介孔硅改性的成功;

3) 通过从吸附时间、pH 值、吸附等温线等几个方面考察 APTES 改性介孔硅对铅离子吸附的影响, 发现在铅离子的初始质量浓度为 0.4 mg/L, 溶液 pH 值 7, 吸附时间为 8 h 的条件下, APTES 改性介孔硅对铅离子的吸附效果最佳, 吸附最大值达 0.12 mg/g。这一结果表明, 经 APTES 改性后的介孔硅对重金属有着显著的吸附效果。

参考文献:

- [1] Mohan S, Sreelakshmi G. Fixed Bed Column Study for Heavy Metal Removal Using Phosphate Treated Rice Husk [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(1/2): 75-82.
- [2] Nriagu J O. Toxic Metal Pollution in Africa[J]. Science of the Total Environment, 1992, 121: 1-37.
- [3] Donia A M, Atia A A, Elwakeel K Z. Gold(III) Recovery Using Synthetic Chelating Resins with Amine, Thio and Amine/Mercaptan Functionalities[J]. Separation and Purification Technology, 2005, 42(2): 111-116.
- [4] Han R, Zhang J, Zou W, et al. Biosorption of Copper (II) and Lead(II) from Aqueous solution by Chaff in a Fixed-Bed Column[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 133(1): 262-268.
- [5] Sasaki Y, Yamada M, Terashima T, et al. Construction of Intermolecular Communication System on "Cerasome" as an Organic-Inorganic Nanohybrid[J]. Japanese Journal of Polymer Science and Technology, 2004, 61(10): 541-546.
- [6] Katagiri K, Hamasaki R, Ariga K, et al. Preparation and Surface Modification of Novel Vesicular Nano-Particle "Cerasome" with Liposomal Bilayer and Silicate Surface [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003, 26(1/2/3): 393-396.
- [7] Hashizume M, Kawanami S, Iwamoto S, et al. Stable Vesicular Nanoparticle "Cerasome" as an Organic-Inorganic Hybrid Formed with Organoalkoxysilane Lipids Having a Hydrogen-Bonding Unit[J]. Thin Solid Films, 2003 (438/439): 20-26.
- [8] Imamoglu M, Tekir O. Removal of Copper (II) and Lead (II) Ions from Aqueous Solutions by Adsorption on Activated Carbon from a New Precursor Hazelnut Husks[J]. Desalination, 2008, 228(1/2/3): 108-113.
- [9] Bai F, Huang B, Yang X L. Synthesis of Monodisperse Poly(Methacrylic Acid) Microspheres by Distillation Precipitation Polymerization[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(9): 3923-3932.
- [10] Zhang Shengwen, Zhou Shuxue, Weng Yuming, et al. Synthesis of Silanol-Functionalized Latex Nanoparticles Through Miniemulsion Copolymerization of Styrene and γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane[J]. Langmuir, 2006, 22(10): 4674-4679.
- [11] Gao Baojiao, Jiang Guiming, An Fuqiang. Preparation of Iminodiacetic Acid-Type Composite Chelating Material IDAA-PGMA/SiO₂[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(4): 2529-2538.
- [12] 李红玉, 邓景衡, 廖菊芳, 等. 巯基功能化 3DOM TiO₂-SiO₂ 吸附剂制备及吸附性能研究[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2008, 47(2): 69-73.
Li Hongyu, Deng Jingheng, Liao Jufang, et al. Preparation and Adsorption Properties of Thiol Functionalized 3DOM TiO₂-SiO₂ Adsorbents[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2008, 47(2): 69-73.
- [13] 孙贵生, 俎建华, 刘新文, 等. 纳米二氧化硅表面改性及辐射引发接枝 GMA 的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2007, 25(5): 275-278.
Sun Guisheng, Zu Jianhua, Liu Xinwen, et al. The Study of Grafting with GMA on the Modified Surface of SiO₂ Nano Particles[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2007, 25(5): 275-278.
- [14] 肖文香. 基于巯基化介孔硅的 Pb²⁺ 选择性吸附剂[J]. 桂林电子科技大学学报, 2009, 29(3): 264-267.
Xiao Wenxiang. Pb²⁺ Selective Adsorbent Based on Thiol-Functionalized Mesoporous Silica[J]. Journal of Guilin University of Electronic Technology, 2009, 29(3): 264-267.

(责任编辑: 廖友媛)