

# 氨基功能化 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 磁性复合材料的制备以及对蒽的吸附性能探究

柳 枫 李军生 阎柳娟 黄国霞 马 纪  
广西科技大学广西糖资源绿色加工重点实验室 广西柳州 545006

**摘 要:** 利用 50nm 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子, 依次用正硅酸乙酯 (TEOS) 和 3 - 氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 进行表面修饰, 将制备得到的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> 磁性纳米粒子用于吸附去除 CHR。采用 FT-IR、XRD 和 SEM 对其形貌和晶体结构进行了表征。探究了 pH、接触时间、温度和吸附剂用量等因素对去除率的影响。结果表明, 在 pH=5 条件下, 温度为 35℃, 反应 30min, 吸附剂用量为 100mg·L<sup>-1</sup> 时, 氨基化的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合粒子对 CHR 吸附率达到 80.4%。

**关键词:** 蒽; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>; 吸附; 氨基化

## Amino functional in preparation of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - SiO<sub>2</sub> composite materials and adsorption performance of chrysene explored

Feng Liu, Junsheng Li, Liujuan Yan, Guoxia Huang, Ji Ma

Guangxi Key Laboratory for Green Processing of Sugar Resources, Guangxi University of Science and Technology Liuzhou 545006, Guangxi

**Abstract:** In this study, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles with a size of 50 nm were surface modified using tetraethyl orthosilicate (TEOS) and 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES). The prepared Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> magnetic nanoparticles were used for the adsorption and removal of CHR. The morphology and crystal structure of the particles were characterized using FT-IR, XRD, and SEM. The effects of factors such as pH, contact time, temperature, and adsorbent dosage on the removal efficiency were investigated. The results showed that at pH 5, a temperature of 35 ° C, a reaction time of 30 minutes, and an adsorbent dosage of 100 mg/L, the aminated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> composite particles achieved an adsorption rate of 80.4% for CHR.

**Keywords:** chrysene; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>; adsorption; amination

### 引言

蒽 (chrysene, CHR, 见图1) 是可导致癌症、出生缺陷和突变的有机污染物, 对人类生存和健康构成危险, 被世界卫生组织列为2B类致癌物<sup>[1]</sup>。目前, 去除CHR方法主要有化学氧化法<sup>[2]</sup>, 膜过滤法<sup>[3]</sup>和吸附法<sup>[4]</sup>, 但化学氧化和膜过滤的运营成本高及易带来二次污染。吸附法更有利于CHR的去除。活性炭是最常用的吸附剂之一, 已被广泛用作废水的多功能吸附剂<sup>[4]</sup>。然而, 高再生温度和降低的吸附能力限制其吸附性能<sup>[5]</sup>。多年来, 磁性纳米吸附剂因其独特的性能而引起了广泛关注, 磁性Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子也被证明是去除PAHs的良好吸附剂<sup>[6]</sup>。本实验制备Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>复合粒子。以期得到一种对溶液中CHR 有良好吸附性能且可以通过外部磁场轻松地进行富集和回收的磁性纳米复合材料。

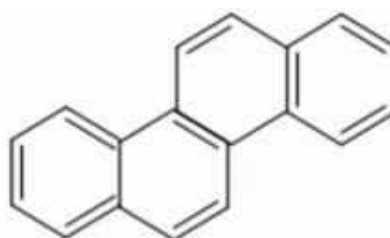


图1 多环芳烃 CHR 的结构式

### 一、实验部分

#### 1.1 材料与仪器

CHR (标准品, 坛墨质检-标准物质中心)、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒 (50nm Aldrich)、正硅酸乙酯 (TEOS Aladdin)、3 - 氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES Macklin) 均为分析纯; RF-5301PC 荧光分光光度计 (日本岛津); 傅里叶红外光谱仪 (德国 Bruker); Y-2000 型 X - 射线衍射仪 (德国 Bruker); S-570 型扫描电子显微镜 (日本日立公司)。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 SiO<sub>2</sub> 包覆 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

称取 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁纳米粒子, 分散于 50mL 乙醇/水液 (u/v 3 : 1)。加入 2.8mL 正硅酸乙酯搅拌 30 min, 加入 2.5mL 氨水作为催化剂, 室温下搅拌 12h, 用无水乙醇洗涤, 干燥。

### 1.2.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> 磁纳米粒子的制备

称取 0.5g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, 分散在 50mL 乙醇/水液 (u/v 4 : 1), 40℃水浴, 边搅拌边缓慢加入 1mLAPTES, 搅拌 12 h, 用无水乙醇和超纯水洗涤, 4℃储存。

### 1.2.3 吸附实验

保持吸附体系中 CHR 浓度为 0.1mg/L, 氨基磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 粒子浓度为 0.1g/L, 恒温振荡 30min, 置于磁性分离器分离上层清液, 取上清液稀释, 在波长 265nm 处测定吸附剩余 CHR 荧光强度, 用荧光标曲法间接求 CHR 的去除率。

## 二、结果与讨论

### 2.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> 磁性纳米粒子的表征

#### 2.1.1 扫描电镜分析

氨基化 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 磁性纳米粒的扫描电镜见图 2。由图 2 可知, 所得磁性纳米颗粒分散性较好。这是由于 SiO<sub>2</sub> 在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒表面的包覆, 抑制了颗粒团聚。

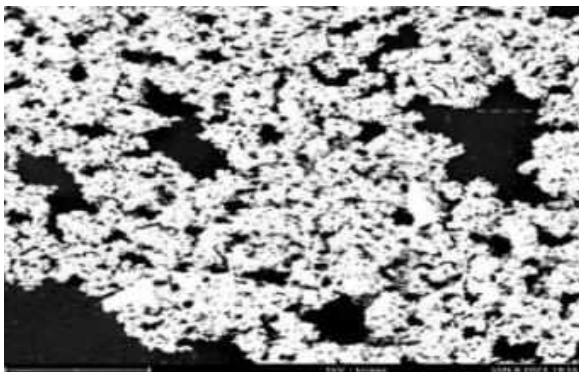


图 2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> 磁性纳米粒子的 SEM 图

#### 2.1.2 红外光谱分析

氨基改性前后 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> 两种磁性纳米粒子的红外光谱见图 3。由图 3 可知, a 和 b 在 794.67 cm<sup>-1</sup> 处均有 Si—O—Si 的弯曲振动峰, 在 586.36 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是 Fe—O 伸缩振动峰; b 中, 在 950.9 cm<sup>-1</sup> 处和 3441cm<sup>-1</sup> 处可以看到氨基伸缩振动峰和弯曲振动峰的吸收, 表明氨基官能团连接到 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 表面。

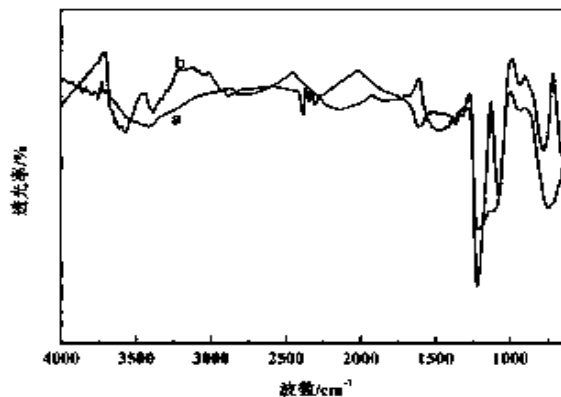


图 3 a, b 的红外谱图 a. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; b. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>;  
2.1.3 X 射线粉末衍射分析

由图 4 可知, 两者衍射峰峰形基本一致, 而与氨基化 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 磁性纳米粒子图中不同的是, 20~30° 的范围内出现了一定的波形变化, 说明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子的氨基改性使其性能发生了较大的改变。

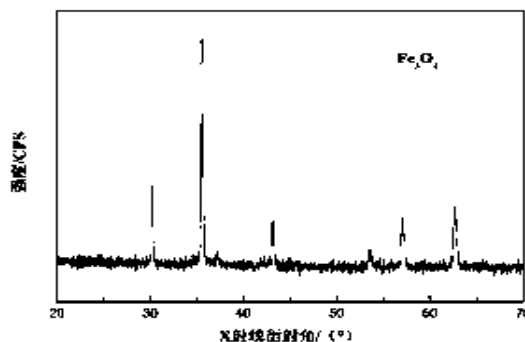


图 4 中分别为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> 磁性纳米粒子的 X 射线衍射图

### 2.2 氨基磁性纳米颗粒对 CHR 的吸附性能研究

#### 2.2.1 pH 对吸附性能的影响

用 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 和 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 缓冲溶液调节溶液 pH 值, 考察不同 pH (4.5、5、6、7、8、9) 对氨基磁性纳米粒子吸附性能的影响 (图 5)。由图 5 可知, 在反应 pH 为 4.5~5 时, 吸附率呈上升趋势, pH=5 时达到最大; 在反应 pH 为 5~9 时, 对 CHR 的去除率呈下降趋势。表明弱酸性条件有利于提高对 CHR 的去除。因为在弱酸性环境下不易生成 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀, 高 pH 条件下会生成 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀覆盖在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面。

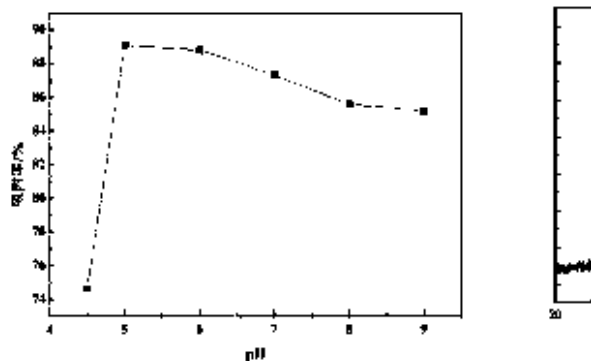


图 5 pH 值对  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-NH}_2$  磁性纳米粒子吸附 CHR 性能的影响

### 2.2.2 吸附时间对吸附性能的影响

在初始浓度为  $0.1\text{mg/L}$  的 CHR 溶液中, 依次按不同接触时间:  $t_1=10\text{min}$ 、 $t_2=30\text{min}$ 、 $t_3=50\text{min}$ 、 $t_4=70\text{min}$ 、 $t_5=90\text{min}$ , 考察吸附时间对氨基化改性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  磁性纳米颗粒吸附 CHR 的影响, 结果见图 6。

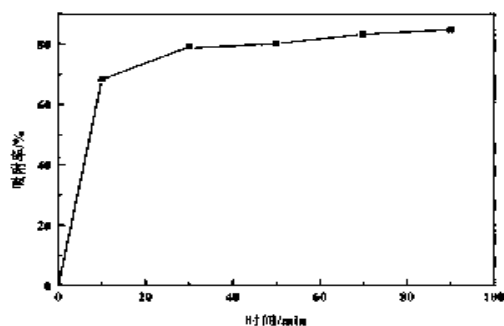


图 6 吸附时间对  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-NH}_2$  磁性纳米粒子吸附 CHR 性能的影响

由图 6 可知, 氨基化改性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  磁性纳米粒子在吸附时间达到  $30\text{min}$  时对 CHR 的吸附率达到最大值, 吸附效果最好, 随着时间增加吸附量变化不大。

### 2.2.3 反应温度对吸附效果的影响

探究温度对氨基化  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  磁性纳米粒子吸附 CHR 的影响, 结果见图 7。由图 7 可知, 吸附率随着温度升高逐渐增大, 但当温度超过  $35^\circ\text{C}$  时, 吸附率下降。因此吸附最佳温度为  $35^\circ\text{C}$ 。

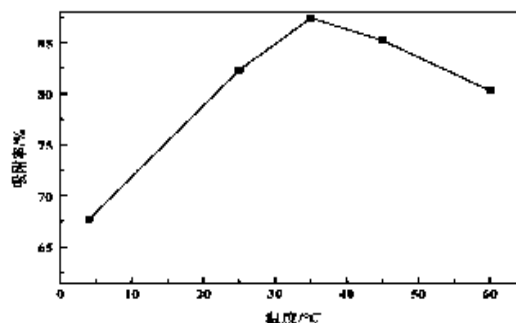


图 7 反应温度对吸附率的影响

### 2.2.4 吸附剂浓度对吸附效果的影响

控制 pH 和吸附时间条件不变, 用不同用量浓度的氨基化  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  磁性纳米粒子对 CHR 溶液进行吸附去除实验 (图 8)。由图 8 可知, 随着氨基化磁性纳米粒子剂量浓度的增加, 体系对 CHR 的吸附率逐渐增大, 当吸附剂用量达  $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 平衡吸附率  $80.4\%$ ; 继续增加吸附剂用量, 对 CHR 吸附率无太大影响。

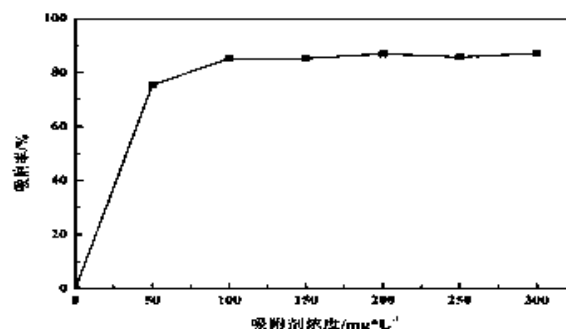


图 8  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-NH}_2$  磁性粒子加入量对 CHR 吸附性能的影响

## 三、结论

(1) FT-IR、XRD 及 SEM 表征结果表明, 本研究成功制备了氨基改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  磁性颗粒, 粒径分散性较好。

(2) 氨基改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  纳米颗粒在弱酸环境下表现出较高的吸附量以及快速的吸附速率。因为在低 pH 条件下抑制了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的氧化及团聚现象。在最优条件下对 CHR 的平衡吸附率为  $80.4\%$ 。综上, 氨基化  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  纳米颗粒可作为一种潜力的吸附剂去除水中 CHR。

### 参考文献:

- [1] Biswas S, Ghosh B. Chrysene[M/OL]. Wexler P, ed.//Encyclopedia of Toxicology (Third Edition). Oxford: Academic Press, 2014: 959-962.
- [2] Ntainjua N. E, Taylor S H. The Catalytic Total

Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons[J]. Topics in Catalysis, 2009, 52(5): 528-541.

[3]Dudziak M, Luks-Betlej K, Bodzek M. Removal of PAHs from water using membrane processes[J]. Eng. Prot. Environ., 2003, 3: 299-311.

[4]Eeshwarasinghe D, Loganathan P, Kalaruban M, et al. Removing polycyclic aromatic hydrocarbons from water using granular activated carbon: kinetic and equilibrium adsorption studies[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(14): 13511-13524.

[5]Wang P, Shi Q, Shi Y, et al. Magnetic Permanently Confined Micelle Arrays for Treating Hydrophobic Organic

Compound Contamination[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(1): 182-188.

[6]Torabian A, Panahi H A, Nabi Bid Hendi G R, et al. Synthesis, modification and graft polymerization of magnetic nano particles for PAH removal in contaminated water[J].Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2014, 12(1): 105-115.

基金项目: 国家自然科学基金项目(22265003, 21966008)

作者简介: 柳枫 (1996-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为生物分子修饰, E-mail: [1728968284@qq.com](mailto:1728968284@qq.com)

通讯作者: 李军生 (1963-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向生物分子修饰, E-mail: [junshenglee63@aliyun.com](mailto:junshenglee63@aliyun.com)