

文章编号: 1000-5013(2012)05-0547-05

磁性灭藻剂的制备及性能分析

魏燕芳, 刘鸿辉

(华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 以壳聚糖为原料,用反相悬浮聚合法合成磁性壳聚糖微球(MCS),经进一步改性,制备出磁性灭藻剂——载铜磁性壳聚糖微球.采用傅里叶变换红外光谱对样品进行表征,并研究 MCS 的载铜能力和载铜 MCS 的释铜性能.研究表明:硫酸铜初始质量浓度为 $750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,MCS 用量为 15 mg,pH 值为 5,吸附平衡时间为 15 min,温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,是 MCS 对 Cu^{2+} 的最佳载铜条件.载铜 MCS 的释铜量随着时间和用量的增加而增加,且载铜 MCS 的用量在比较低的情况下,理论上能保证有效而持续地灭藻;当 pH 值在 6~8 的范围内变化时,对释铜量影响不大.

关键词: 磁性灭藻剂;磁性壳聚糖微球;反相悬浮聚合法;硫酸铜;吸附;缓释

中图分类号: O 636.1

文献标志码: A

目前,湖泊水作为供给水已占全国城市供水量的 26%,而水体中藻类的大量繁殖给饮用水生产带来诸多危害,因此,去除水中藻类是给水工程中亟待解决的问题.硫酸铜作为一种广谱而高效的灭藻剂在国内外被广泛使用^[1-3],它能与微生物蛋白质的半胱氨酸的巯基反应,使其钝化,并可破坏某些藻类的细胞壁、细胞膜及内含物,使其灭活甚至解体,从而杀死活体藻细胞.此法应用灵活,成本较低,但若直接投放到水体中会导致水中局部铜离子浓度上升,危害水生生物及人体健康.因此有必要研究一种缓释载铜灭藻剂,使其既可持续灭藻,又不会对环境造成危害.壳聚糖作为天然高分子化合物容易生物降解,含有羟基、氨基等功能团,具有较好的吸附性能.将其改性后制备的磁性壳聚糖微球具有磁响应性,可在外加磁场的作用下方便地分离,在细胞分离、固定化微生物、水处理等领域都有着广泛的应用^[4-6].因此,磁性壳聚糖微球是载铜灭藻剂的理想载体.本文以壳聚糖为原料,制备磁性壳聚糖微球(MCS),研究其对铜离子的吸附性能;然后,在此基础上合成载铜磁性壳聚糖灭藻剂,研究其缓释铜的能力.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1) 试剂.壳聚糖(CTS,脱乙酰度为 91%~92%);体积分数为 25%戊二醛(BR 级);磁流体(自制);液体石蜡(CP 级);石油醚、无水硫酸铜、二乙氨基二硫代甲酸钠、酒石酸钾钠等均为分析纯.

2) 仪器.NEXVS-470 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),UV-3100 型分光光度计(上海美谱达仪器有限公司),JJ-3 型控温电动搅拌器(江苏金坛县佳美仪器有限公司),DHG-9031 型电热恒温鼓风干燥箱(上海荣丰科学仪器有限公司).

1.2 磁性壳聚糖微球的制备^[7]

在烧杯中依次加入 20 mL,质量分数 2%的壳聚糖醋酸溶液,2.0 mL 的磁流体,4.0 mL 的 Span-80 及 80 mL 的液体石蜡,常温下充分搅拌 30 min;然后,加入 4.0 mL,体积分数为 25%的戊二醛,在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 60 min,升高温度到 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 4 h,产物依次用石油醚、丙酮、无水乙醇洗涤,过滤;最后,将样品于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥,通过 100 目的筛子,备用.

收稿日期: 2011-12-29

通信作者: 魏燕芳(1979-),女,讲师,主要从事水环境污染治理的研究. E-mail: weiyangfang@hqu.edu.cn.

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目,华侨大学科研基金资助项目(10HZR11)

1.3 磁性壳聚糖微球对 Cu^{2+} 的吸附

称取一定量的 MCS 于三角锥瓶中,加入一定质量浓度的硫酸铜溶液中,恒温振荡一定时间后,取上层清液,用分光光度计测定溶液中剩余的 Cu^{2+} 质量浓度,根据下式计算吸附量 Q ,即

$$Q = (\rho_0 - \rho)V/m.$$

其中: ρ_0, ρ 分别表示吸附前、后溶液中 Cu^{2+} 的质量浓度; V 为溶液体积; m 为吸附剂质量.

1.4 磁性灭藻剂的制备

在最优吸附条件下合成载铜磁性壳聚糖微球,离心过滤后烘干,即为载铜磁性灭藻剂.

1.5 载铜 MCS 的释铜能力

取一定量的载铜 MCS 于三角锥形瓶中,加入 250 mL 去离子水,室温下静置,每隔一段时间取上清液,测定溶液中 Cu^{2+} 质量浓度,研究载铜 MCTS 的释铜情况.

2 结果与讨论

2.1 MCS 对 Cu^{2+} 的吸附作用

2.1.1 吸附时间对吸附的影响 准确称取 15 mg 的 MCS,加入质量浓度为 $750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸铜溶液,于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下振荡吸附,分别在 2, 5, 10, 15, 18, 20 min 时取样测定,结果如图 1 所示.由图 1 可知:刚开始一段时间内, MCS 对 Cu^{2+} 的吸附很快很快;15 min 左右,吸附达到平衡,此后吸附变化不大,基本达到平衡.这表示开始时, Cu^{2+} 主要被吸附在 MCS 的外表面,吸附容易发生,速率极快.随着吸附过程的进行, MCS 表面达到饱和,导致吸附速率变慢.吸附后期,吸附反应主要在 MCS 内表面进行,且质量浓度推力越来越小,吸附基本达到平衡.

2.2.2 硫酸铜初始质量浓度对吸附的影响 准确称取 15 mg 的 MCS 于锥瓶中,在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下振荡,平衡吸附 15 min,分别测量 Cu^{2+} 质量浓度为 100, 200, 300, 400, 500, 600, 750, 800 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的平衡吸附量,结果如图 2 所示.由图 2 可以看出:当硫酸铜质量浓度达到 $750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之前,吸附量基本是呈线性增加的;当硫酸铜质量浓度达到 $750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附量达到最大值 $296 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而后趋于平衡且略有下降趋势,这可能是因为少量的 Cu^{2+} 释出所致.

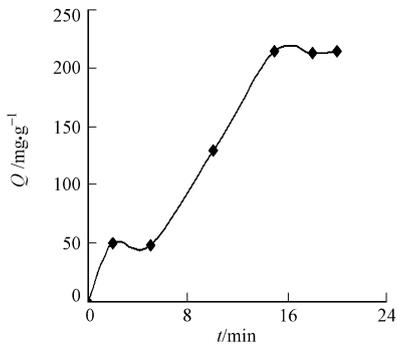


图 1 吸附时间对吸附的影响

Fig. 1 Effect of adsorption time on adsorption

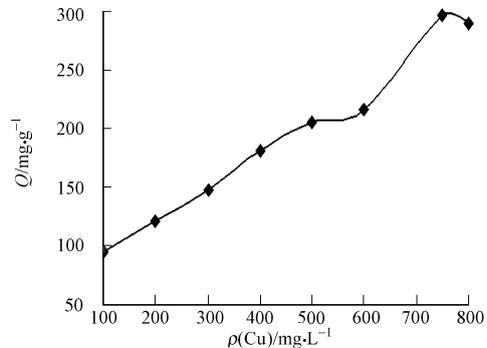


图 2 硫酸铜初始质量浓度对吸附的影响

Fig. 2 Effect of CuSO_4 initial concentration on adsorption

2.2.3 MCS 初始用量对吸附的影响 在 Cu^{2+} 初始质量浓度为 $750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下,于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 振荡吸附 15 min,分别测定 MCS 初始用量为 5, 10, 15, 20, 25, 30 mg 对 Cu^{2+} 的吸附量的影响,结果如图 3 所示.

由图 3 可知:随着 MCS 用量的增加,吸附量不断增加;当用量增加到 15 mg 时,吸附量达到最大值 $220 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;而后 MCS 用量继续增加,吸附量反而减少.出现这一现象的原因有可能是用量在 15 mg 之前,随着载体的氨基数目的增加,吸附量随之增大;当用量大于 15 mg 时,部分螯合基团利用不充分.另外,为了维持吸附解吸的动态平衡,部分 Cu^{2+} 释放,导致吸附量下降.

2.2.4 pH 值对吸附的影响 pH 值是影响吸附作用最主要的因素,较多的研究者认为 pH 值能影响 MCS 上的活性位点的功能^[8].在 Cu^{2+} 初始质量浓度为 $750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, MCS 用量 15 mg 时,于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 振荡吸附 15 min,考察 pH 值为 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5 对吸附量的影响,如图 4 所示.由图 4 可知:随着 pH 值

的增加, 吸附量上升, 在 pH=5 附近, 吸附量最高; 当 pH 值大于 5.5 时, Cu^{2+} 会形成氢氧化铜沉淀, 吸附量下降^[9]. 在较低 pH 值时, MCS 对 Cu^{2+} 的吸附量较低, 是由于载体上 $-\text{NH}_2$ 的质子化反应使能够螯合 Cu^{2+} 的 $-\text{NH}_2$ 数目减少; 同时吸附剂表面带正电荷与同种电荷的金属离子斥力增强, 吸附减弱^[10]. 随着 pH 值升高, MCS 中的游离 $-\text{NH}_2$ 增多, 有利于增加其对金属离子的吸附.

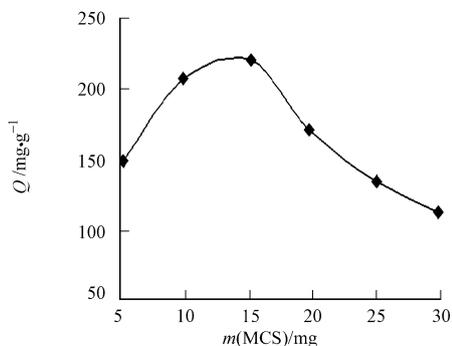


图 3 MCS 初始用量对吸附的影响

Fig. 3 Effect of MCS initial dosage on adsorption

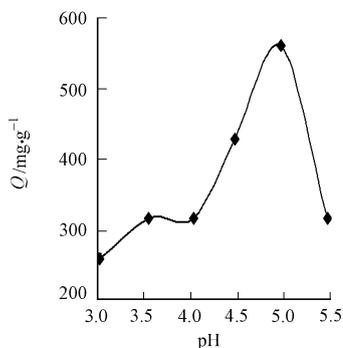


图 4 pH 值对吸附的影响

Fig. 4 Effect of pH on adsorption

2.2.5 温度对吸附的影响 其他条件不变, 分别在 20, 25, 30, 35, 40, 45 °C 时测定 MCS 对 Cu^{2+} 吸附量的影响, 如图 5 所示. 由图 5 可知: 在温度为 25 °C 时, Cu^{2+} 的吸附量最大; 继续升高温度, 吸附量降低. 说明 MCS 对 Cu^{2+} 的吸附可能为放热过程, 温度太高不利于反应进行.

2.3 产物红外光谱表征

采用红外光谱仪, 测定 CTS, MCS 及载铜 MCS 的红外吸收光谱, 如图 6 所示. 从图 6(a) 可知: 在 1710 cm^{-1} 处的小峰是悬挂醛基的吸收峰, 出现的原因, 一方面是由于这个交联过程中, 戊二醛过量; 另一方面可能是当戊二醛的一个醛基与壳聚糖分子中的 $-\text{NH}_2$ 反应后, 由于壳聚糖大分子的刚性和缠绕, 会造成某些氨基由于空间原因, 无法与戊二醛分子的另一个醛基交联, 而出现“悬垂”醛基. 在 1630 cm^{-1} 处, 出现新的 Schiff 键 $\text{C}=\text{N}$ 特征吸收峰, 表明戊二醛与壳聚糖的交联反应确已发生; 在 610 cm^{-1} 处的强吸收峰为对应为 Fe_3O_4 键的特征峰, 表明 Fe_3O_4 被壳聚糖包覆在内^[11].

从图 6(b) 可以发现, MCS 和载铜 MCS 谱线的 3480 cm^{-1} , 3511 cm^{-1} 处是羟基伸缩振动吸收峰, 在与 Cu^{2+} 配合之后, 载铜 MCS 谱线的羟基伸缩振动吸收峰红移, 且大大减弱. 说明 MCS 的羟基与 Cu^{2+} 发生了配位作用^[12].

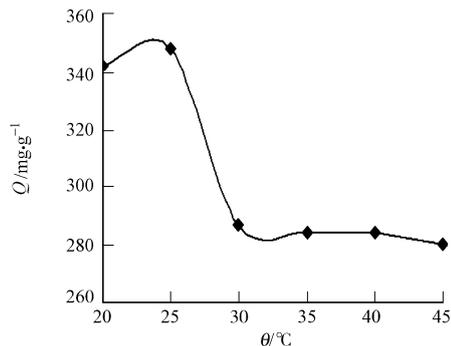
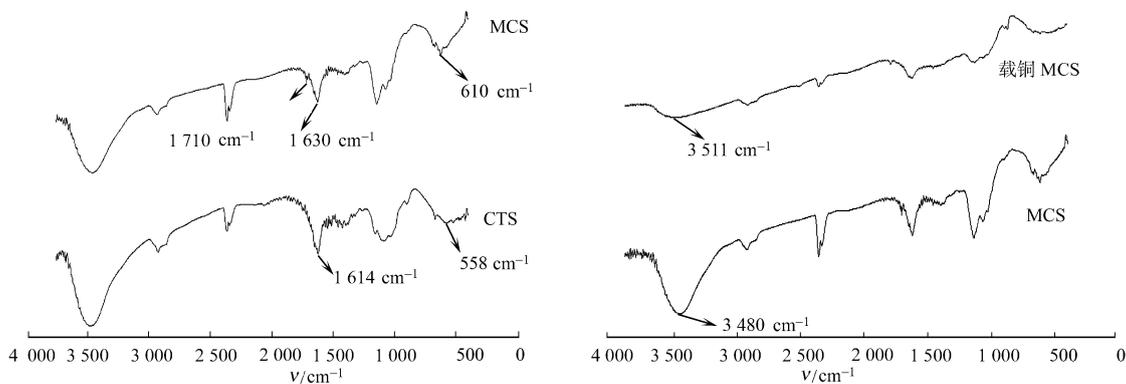


图 5 温度对吸附的影响

Fig. 5 Effect of temperature on adsorption



(a) 壳聚糖与磁性壳聚糖

(b) 磁性壳聚糖与载铜磁性壳聚糖

图 6 产物的红外吸收光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of MCS and MCS-Cu

2.4 磁性壳聚糖微球对 Cu^{2+} 的解吸作用

2.4.1 时间对 Cu^{2+} 释放的影响 称取 15 mg 的载铜 MCS, 加入到 250 mL 的去离子水中, 静置观察随着时间的变化其释铜情况, 结果如图 7 所示. 由图 7 可以看出: 刚开始时, Cu^{2+} 的释放速率较快; 约 10 h 后, 释放速率明显减缓且趋于平衡. 实验结果显示: 载铜 MCS 能持续释放 Cu^{2+} 且持续时间长, 24 h 后释放量可达 $2.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 这表明, 当将载铜 MCS 投到富营养化水体中, 能够持续缓慢地释放出 Cu^{2+} , 保持其杀灭能力, 达到除藻效果.

2.4.2 载铜 MCS 用量对 Cu^{2+} 释放的影响 称取 15, 30, 40, 50, 60, 70 mg 的载铜 MCS, 加入到 250 mL 的去离子水中, 静置观察不同载铜 MCS 用量对释铜量的影响, 结果如图 8 所示. 由图 8 可知: 随着载铜 MCS 用量的增加, 释铜量也逐渐增加, 且增长趋势一致, 都是先呈线性增长, 而后释放速率明显减慢, 释铜量也趋于平衡. 常用灭藻剂 CuSO_4 有效用量一般为 $0.3 \sim 0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而载铜 MCS 的用量为 15 mg (即 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 释放 24 h 后, 释铜量可达 $0.618 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 因此, 载铜 MCS 在较低用量时就能保证有效灭藻, 且持续较长的时间.

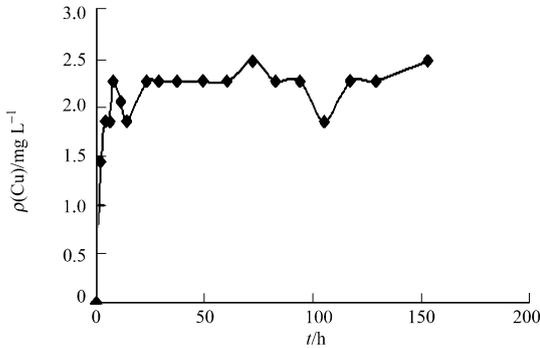


图 7 时间对解吸的影响

Fig. 7 Effect of time on desorption

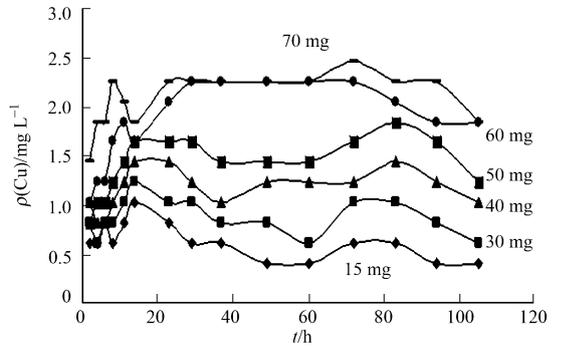


图 8 载铜 MCS 用量对释铜量的影响

Fig. 8 Effect of dosage of MCS-Cu on desorption

2.4.3 pH 值对 Cu^{2+} 释放的影响 称取 15 mg 的载铜 MCS 于 pH 值分别为 3, 4, 5, 6, 7, 8 的去离子水中, 静置观察不同 pH 值对载铜 MCS 释铜量的影响, 结果如图 9 所示. 由图 9 可知: 当 pH 值较低时, 体系中的 H^+ 与 MCS 结构上的 $-\text{NH}_2$ 形成了 $-\text{NH}_3^+$, 结果影响到 MCS 对 Cu^{2+} 的螯合, 显示出较大的释铜能力; 随着 pH 值的提高, 载铜 MCS 释铜的速率减小; 在为 pH 值为 6~8 的范围内, 对释铜能力影响不大, 表现为一条平稳的曲线. 富营养化水体一般呈弱碱性, 正好处于曲线平稳阶段, 说明载铜 MCS 在富营养化水体中能够缓慢释放 Cu^{2+} , 又不会导致局部 Cu^{2+} 质量浓度过高^[13].

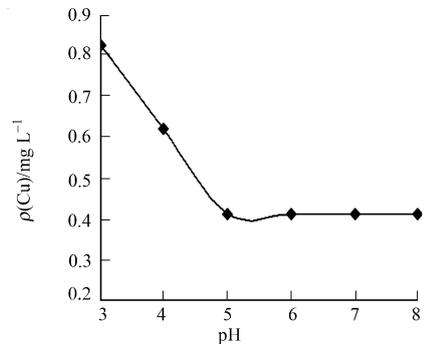


图 9 pH 值对解吸的影响

Fig. 9 Effect of pH on desorption

3 结论

- 1) 采用反相悬浮聚合法制备磁性 MCS, 进一步合成了载铜磁性 MCS, 对 CTS, MCS 和载铜 MCS 进行红外表征, 说明制备反应成功.
- 2) MCS 对铜离子的吸附实验结果表明: MCS 对 Cu^{2+} 的吸附最佳条件为铜离子初始质量浓度为 $750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, MCS 用量为 15 mg, pH=5, 吸附平衡时间为 15 min, 温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 3) 载铜 MCS 释铜实验结果表明: 释铜量随着时间的增加而增加, pH 值在 6~8 范围内波动时, 对释铜能力影响不大; 释铜量随载铜 MCS 用量的增加而增加, 载铜 MCS 在较低用量时就能保证有效灭藻, 且持续时间长.

参考文献:

- [1] WILDE K L, STAUBER J L, MARKICH S J, et al. The effect of pH on the uptake and toxicity of copper and zinc in a tropical freshwater algae (*Chlorella* sp.)[J]. Archives of Environmental Contamination Toxicology, 2006, 51(2):

174-185.

- [2] BOSSUYT B T, JANSSEN C R. Copper toxicity to different field-collected cladoceran species: Intra- and inter-species sensitivity[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 136(1): 145-154.
- [3] 赵小丽, 宋立荣, 张小明. 硫酸铜控藻对浮游植物群落的影响[J]. *水生生物学报*, 2009, 33(4): 596-601.
- [4] LIU Xiao-wang, HU Qi-yan, FANG Zhen, et al. Magnetic chitosan nanocomposites: A useful recyclable tool for heavy metal ion removal[J]. *Langmuir*, 2009, 25(1): 3-8.
- [5] ELWAKEEL K Z. Removal of reactive black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3): 383-392.
- [6] FANG Hua, HUANG Jun, DING Li-yun, et al. Preparation of magnetic chitosan nanoparticles and immobilization of laccase[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 2009, 24(1): 42-47.
- [7] 洪爱真, 魏燕芳, 陈盛. 磁性壳聚糖微球对酸性偶氮染料废水的脱色研究[J]. *福建轻纺*, 2003(2): 1-5.
- [8] 李琼, 余燕平, 王振东. 壳聚糖对废水中 Cu^{2+} 的吸附研究[J]. *工业水处理*, 2003, 23(4): 30-32.
- [9] 魏永锋, 张苏敏, 杭超伦, 等. 壳聚糖 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物的合成及吸附性能[J]. *西北大学学报: 自然科学版*, 2005, 35(4): 413-415.
- [10] 刘娟. 壳聚糖改性及其吸附性能研究[D]. 太原: 山西大学, 2003: 28-29.
- [11] 余艺华, 薛博, 孙彦, 等. 壳聚糖亲和磁性毫微粒的制备及其对蛋白质的吸附性能研究[J]. *高分子学报*, 2000(3): 340-344.
- [12] 毕双玉, 张全启, 徐甲坤, 等. 壳聚糖铜抑菌剂的制备及其应用研究[J]. *中国海洋大学学报: 自然科学版*, 2007, 37(增刊1): 200-202.
- [13] 刘斌, 孙向英, 徐金瑞. 改性壳聚糖絮凝整合及释放 Cu^{2+} 的性能研究[J]. *华侨大学学报: 自然科学版*, 2003, 24(4): 364~368.

Preparation and Characterization of Magnetic Algicide

WEI Yan-fang, LIU Hong-hui

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: With chitosan as raw material, magnetic chitosan microspheres (MCS) were prepared through inverse suspension cross-linking, then a new magnetic algicide—magnetic chitosan microspheres carrying copper (i. e. MCS-Cu) was prepared by further modification, and its structure was characterized by infrared spectrum. The adsorption ability of MCS toward Cu^{2+} and desorption performance of MCS-Cu toward Cu^{2+} were studied. Results showed that the optimum adsorption as follows: initial concentration of Cu^{2+} was $750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the dosage of MCS was 15 mg, pH was 5, adsorption equilibrium time was 15 min, temperature was $25 \text{ }^\circ\text{C}$. The quantity of Cu^{2+} released from MCS-Cu increased with time extending and raise of MCS-Cu dosage, and theoretically, it could guarantee removal efficiency of algae efficiently and continually. But the quantity of Cu^{2+} released from MCS-Cu didn't change obviously when pH varied from 6 to 8.

Keywords: magnetic algicide; magnetic chitosan microspheres; inverse suspension cross-linking; copper sulfate; adsorption; desorption

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 刘源岗)