

pH 值响应的壳聚糖纳米微球的合成及吸附镍离子研究

林 英^{1*}, 徐冬梅², 宋庆平¹, 高建纲¹

(1. 安徽工程大学 生物与化学工程学院, 芜湖 241000; 2. 淮河流域水资源保护局, 蚌埠 233001)

摘要:本工作于水中简单地合成了生物相容且可生物降解的壳聚糖/聚丙烯酸钠纳米微球,产物具有优异的水稳定性和单分散性。通过傅里叶变换红外光谱、动态光散射、透射电子显微镜、扫描电子显微镜和 zeta 电位对所得纳米微球的理化性质进行表征,结果显示壳聚糖纳米微球的表面结构和 zeta 电位对 pH 值改变具有响应性。携带丰富官能团的产物微球为装填其它活性材料提供了功能位点,因此,可将该纳米微球用作水中去除镍离子的吸附剂。本文从吸附时间、pH 值、温度及起始离子浓度等方面研究了纳米微球的吸附行为,发现壳聚糖微球对镍离子的吸附量可以高达 44.41mg/g。此外,吸附等温线遵循 Freundlich 等式,而其动力学符合拟二级模型。

关键词:壳聚糖纳米微球; 纳米结构; 吸附; 镍离子

引言

高分子纳米微球是指尺寸在 10nm 到 1 μ m,形状为球形的高分子材料或者高分子复合材料。该类微球由于结构疏松而具有密度小、比表面积大及负载能力高等特性,从而在遮光剂、涂料、催化剂及生物活性物质载体、药物控释、环境净化及微型反应器等领域有广泛的应用前景^[1~4]。相较于无机纳米微球,反应性单体的多样性和可调节性,尤其是大分子聚电解质还可携带丰富功能基团,种类繁多的高分子基微球应用领域也更为广泛。

近年来,随着水污染问题的日益严重,动植物及人类生存所受威胁也越来越大。尤其是重金属离子对人体器官的毒害,如镍离子会引起鼻、肺及皮肤疾病,甚至恶性肿瘤^[5]。因此,发展了诸如化学沉积、离子交换、膜分离、反向渗透、溶剂萃取和吸附等方法降低水中重金属离子浓度^[6,7]。由技术及经济角度考虑,吸附分离显得尤为可行,其中,携带大量官能团的天然高分子因来源丰富、可生物降解、环境友好、无二次污染,已经成为被广泛研究的一类高效吸附剂。壳聚糖就是一种很有潜力的高分子吸附剂,其丰富的氨基和羟基有利于螯合重金属离子^[8],然而低浓度和酸性环境下的水溶性限制了它在吸附中的应用。为了改善壳聚糖吸附能力并提高其环境稳定性,仍然需要对它进行设计改性。相比于传统形态的高分子吸附材料,具有特殊密度、比表面及扩散阻力的高分子纳米微球将是一个相当好的吸附分离平台。

目前,壳聚糖微球合成方法很多,如逐层沉积法、溶剂挥发法、喷雾干燥、直接混合法及乳化法等^[9~11]。大部分合成方法不能有效控制微球尺寸而导致其分布很宽,进而表现出较不统一的物理化学性质。本工作中,以壳聚糖和丙烯酸为原料采用无核模板一步聚合法在水中合成了尺寸较均一的纳米级高分子微球,之后用微量戊二醛交联稳定。合成环境友好,方法简单。结构和性质研究表明,携带大量羧基的聚丙烯酸的引入为纳米微球提供了 pH 值结构响应性,造就了产物微球的宽环境 pH 稳定性,如图 1 所示。此外,聚丙烯酸的羧酸根与重金属离子有静电作用,增加了用作吸附剂时壳聚糖纳米微球的吸附位点。另一方面,微球产品的纳米级尺寸以较大的比表面提高了壳聚糖的吸附能力。因此,进一步探索了壳聚糖/聚丙烯酸钠纳米微球对镍离子的吸附行为。从吸附时间、pH 值、温度等方面考察了纳米微球吸附离子的影响因素,并进一步讨论了壳聚糖纳米微球吸附镍离子的等温平衡和动力学。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.03.006

收稿:2014-07-02;修回:2014-10-15;

基金项目:安徽省自然科学基金青年项目(1408085QE76);国家自然科学基金项目(51303003, 51303002);

作者简介:林英(1982—),男,安徽芜湖人,博士,主要研究方向为高分子自组装及其应用;

* 通讯联系人, E-mail:liny@ahpu.edu.cn; ly2005501@163.com.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

壳聚糖(CS),购于山东奥康生物科技有限公司,在稀醋酸溶液中通过溶解、过滤和碱液沉淀纯化两次,最终于室温下真空干燥。脱乙酰度约为 90%,乌氏黏度法测得其平均分子量是 200kDa。丙烯酸(AA),分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。过硫酸钾,分析纯,用前重结晶,购自国药集团化学试剂有限公司。四水合醋酸镍,分析纯;戊二醛(25%);过硫酸铵,分析纯;均购于国药集团化学试剂有限公司。丁二酮肟,分析纯;酒石酸钾钠,分析纯;都购于阿拉丁公司。实验中所用其它试剂均是不需提纯的分析纯。

1.2 壳聚糖/聚丙烯酸(CS/PAA)纳米微球的制备

将 0.5g 壳聚糖加入到含 0.22g 丙烯酸水溶液中,搅拌溶解。在氮气保护下,以过硫酸钾在 75℃引发聚合。2h 后,停止加热并冷却至室温。产品溶液被过滤,再加入 200 μ L 戊二醛,搅拌 2h,最后,存储在去离子水中待用。

1.3 吸附实验

为了研究 CS/PAA 纳米微球对镍离子(Ni^{2+})的吸附等温线和吸附动力学,选择一系列不同的 pH 值、吸附时间、起始 Ni^{2+} 浓度和温度进行吸附实验。在 pH 值方面,以 0.1mol/L 的盐酸与 0.1mol/L 的氢氧化钠将待吸附溶液调节至要求酸碱值,起始液中 Ni^{2+} 浓度为 400mg/L。50mg CS/PAA 纳米微球浸入 25mL 不同 pH 值的镍离子液中,25℃恒温下搅拌 2h,混合液通过离心 10min 分离。所得溶液含镍离子浓度用丁二酮肟分光光度法测定。为评估微球的最大吸附能量,在 25℃且 pH=7 时,将 25mL 待吸附镍离子液浓度由 50mg/L 逐渐增加至 800mg/L,分别恒温吸附 2h;至于等温吸附,50mg 吸附剂浸入 25mL 初始浓度为 400mg/L 的镍离子液中,实验分别在 20℃、30℃、40℃、50℃下进行(pH=7),所有最后溶液的 Ni^{2+} 浓度均采用上述分光光度法检测确定。吸附量 q_e (mg/g)按照下式计算:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: C_0 (mg/L)和 C_e (mg/L)分别是吸附前后溶液的 Ni^{2+} 浓度, V (L)为 Ni^{2+} 溶液的体积, m (g)是所耗 CS/PAA 纳米微球的质量。

吸附动力学实验在 25℃和 pH=7 时进行,初始溶液 Ni^{2+} 浓度为 200mg/L。吸附用的纳米微球置于镍溶液中搅拌,在各种设定的时间段分别取 2mL 溶液离心分离,并测定其 Ni^{2+} 浓度。采用上述公式计算吸附量。

1.4 表征

用 KBr 压片,由 Nicolet iS10 FT-IR 光谱仪原料和吸附前后的 CS/PAA 纳米微球进行红外分析。用 JEM-1011 型透射电子显微镜和 S-4800 型扫描电子显微镜(Hitachi)观察纳米微球的形貌。溶液的 pH 值由 Delta 320 pH 计(Mettler Toledo Instruments Co., 瑞士)测定。纳米微球的 Zeta 电位由 Brookhaven Zetaplus 得到;微球的平均粒径通过 Brookhaven BI9000AT 动态光散射仪(DLS, Brookhaven Instruments Co., USA)测得;所有测试进行三次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 CS/PAA 纳米微球的制备与表征

结合前人报道^[12],以丙烯酸单体在壳聚糖存在下聚合制备 CS/PAA 纳米微球,随后用戊二醛选择性交联壳聚糖得到稳定微球。壳聚糖作为模板引导丙烯酸的溶液聚合,进而逐渐自组装成带相反电荷的聚电解质。疏水的聚电解质收缩成核,表面由亲水壳聚糖包裹成壳层,即为纳米微球。作者使用电子显微镜对合成的纳米级颗粒初步研究,由透射电镜图(TEM)可以看到大量分布较均一球形纳米粒子,结合图

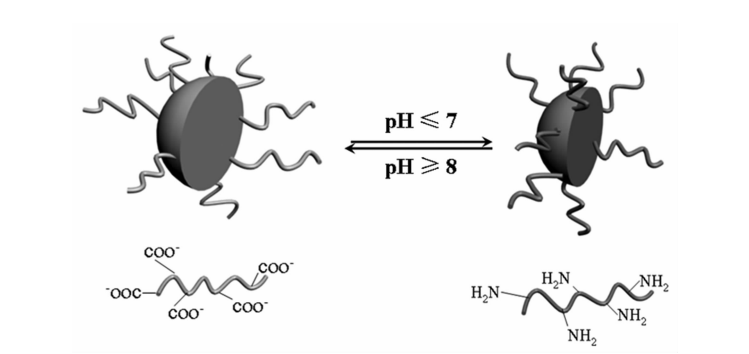


图 1 pH 值诱导的壳聚糖纳米微球表面结构转变

Figure 1 The surface structure switch of the chitosan nanospheres is triggered by pH changes

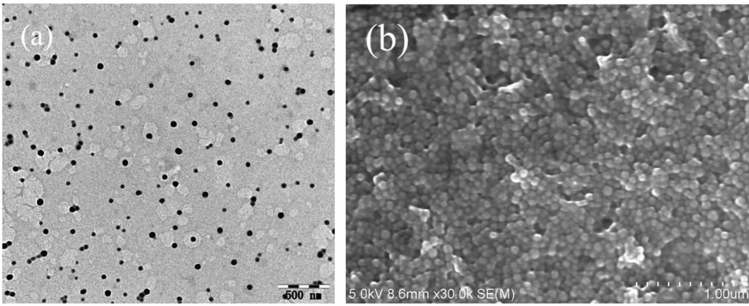


图 2 制备所得 CS/PAA 纳米微球的 TEM (a)和 SEM (b)照片

Figure 2 TEM image (a) and SEM image (b) of CS/PAA nanospheres

2(b)中扫描电镜(SEM)照片,充分说明所制得的纳米微球形状规则、表面光滑。从电子显微镜图片上可以初步确定纳米微球在干粉态的粒径约为 $70 \pm 5 \text{ nm}$ 。

图 3 显示了壳聚糖和 CS/PAA 纳米微球的傅里叶变换红外特征图谱,有助于所得纳米微球结构研究。原料及微球均在 1090 cm^{-1} 处体现出 $\text{C}-\text{OH}$ 的伸缩振动峰,壳聚糖氨基在 1653 cm^{-1} 、 1602 cm^{-1} 处的强烈弯曲振动峰,在复合进入微球后迅速降低至 1558 cm^{-1} 。此外,聚丙烯酸羧基特征吸收峰出现在图 3(b)中 1715 cm^{-1} 处,低于该特征峰由纯聚丙烯酸体现的位置(1740 cm^{-1})。说明丙烯酸聚合后,两种聚合物间形成了脱质子化的羧基与质子化氨基间的强烈静电作用。图 3(b)中 1637 cm^{-1} 和 1423 cm^{-1} 两处的红外吸收分别隶属于 COO^- 的对称伸缩振动和不对称伸缩振动,进一步表明了聚合期间聚丙烯酸羧基的脱质子化,并由静电作用驱使之与壳聚糖复合组装成聚电解质纳米微球。

为进一步探索合成的纳米微球构造及表面性质,采用动态光散射(DLS)对其粒径及表面电势(即 ζ 电势)进行表征。图 4(a)显示 CS/PAA 微球在 $\text{pH}=7$ 时水合粒径为 159.3 nm ,且多分散性较小。根据纳米微球可能的合成机理,丙烯酸聚合后与壳聚糖通过正负电荷间静电作用组装成微球,溶液的 pH 值小于 5,壳聚糖的离子化程度高于聚丙烯酸(质子化壳聚糖的 pK_a 值为 6.5,而聚丙烯酸的 pK_a 值等于 4.75),带正电荷的壳聚糖成为微球壳层并由静电斥力保证其稳定性^[12]。因此,产物粒子在 $\text{pH} < 7$ 时, ζ 电势均大于 0。由图 4(b)可知:随着溶液 pH 值的增大,微球表面 ζ 电势逐渐降低,而越过 7.5 左右的等电点后,产物表面呈现出负电势并进一步负增长。主要是由于 pH 值诱导了微球复合体系中两种聚电解质离子化程度的变化,在 pH 值由 3 升至 7 的偏酸性环境下,聚丙烯酸逐渐脱质子化成 COO^- 的同时壳聚糖离子化趋低,但壳聚糖离子化程度仍高于聚丙烯酸,所以微球表面正电势逐渐减小。越过等电点后,两种聚电解质离子化程度随 pH 值改变的趋势不变,聚丙烯酸离子化程度超过壳聚糖而被作为带负电荷的微球壳层释放出来,令粒子 ζ 电势小于 0。因此,环境 pH 在 8 到 9 的偏碱性时,纳米微球表面电势的负值呈增加态势。纳米微球的水合粒径随 pH 值增大而逐渐增加,并在越过等电点后增长显著。纳米微

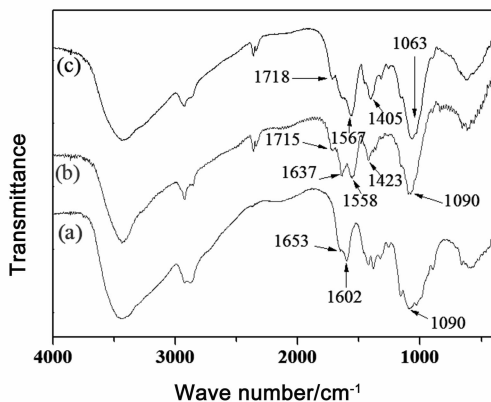


图 3 原料壳聚糖(a)、CS/PAA 微球(b)和吸附镍后 CS/PAA 微球(c)的红外光谱图(FT-IR)

Figure 3 FT-IR spectra of free chitosan (a), CS/PAA nanospheres (b) and after adsorption of nickel(II) by CS/PAA nanospheres

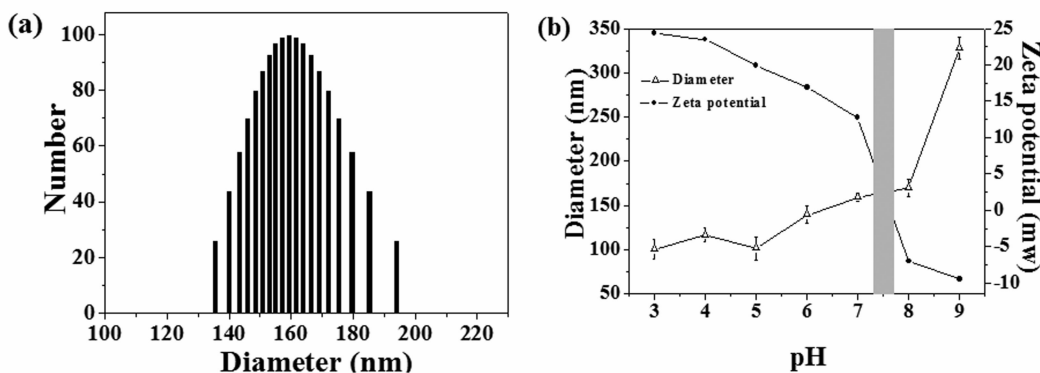


图 4 CS/PAA 微球在 pH=7 的水中水合粒径分布(a), 纳米微球于不同 pH 值时的粒径及 Zeta 电势(b)

Figure 4 (a) Hydrodynamic diameter distribution of CS/PAA nanospheres in an aqueous medium with pH=7, (b) size and ζ potential of nanospheres at different pH values

球干燥后会发生直径收缩导致 DLS 测定的水合粒径明显高于电镜中所看到的结果。此外, 广阔 pH 值范围内稳定的纳米级微球携带了丰富的基团(羧基和氨基), 在污水净化方面具有巨大的应用潜能。

2.2 吸附性质

利用合成的 CS/PAA 纳米微球去除水溶液中镍离子, 研究该材料的净化水能力。微球携带有大量氨基、羟基和羧基, 前两类基团可以通过孤对电子与 Ni^{2+} 配位起作用^[8], 同时羧基以静电配位吸附 Ni^{2+} , 所以该新型吸附材料富有吸附能力不同的吸附位点。为了阐明微球对镍离子的吸附机制, 研究了其吸附后的红外光谱, 并与吸附前微球的红外进行了比较, 如图 3(b) 及 3(c) 所示。微球上氨基和羟基分别于 1558cm^{-1} 和 1090cm^{-1} 处的特征吸收峰, 在吸附镍后均发生了低波数移动, 表明这两种基团与 Ni^{2+} 发生了化学作用。图 3(c) 中 1567cm^{-1} 和 1405cm^{-1} 左右的吸收带归属于 COO^- 对称伸缩振动和不对称伸缩振动, 相较于吸附离子前有红移且均有所增强, 说明羧基是吸附位点。此外, COO^- 对称伸缩振动和不对称伸缩振动的特征峰间差值为 162cm^{-1} , 小于游离羧酸根钠盐的该值(241cm^{-1}), 据前人研究证明形成了双齿羧酸盐^[4, 13]。因此, 聚丙烯酸酸根的双齿结构更有利于 Ni^{2+} 的吸附, 如图 5 所示。综上所述, CS/PAA 纳米微球是一种羧酸根主导、氨基和羟基辅助的多位点吸附剂。

2.2.1 溶液初始 pH 值和温度对吸附 Ni^{2+} 的影响 重金属离子液的 pH 值是吸附过程中的重要影响因素, 图 6(a) 显示了不同 pH 值时纳米微球吸附 Ni^{2+} 的能力。高于 8.0 的 pH 值将导致 Ni^{2+} 产生 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉

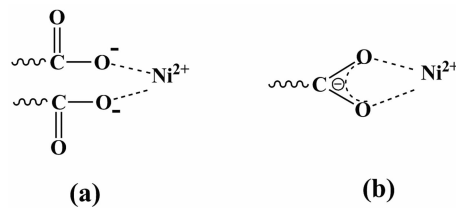


图 5 聚丙烯酸的羧酸盐可能形成的单齿结构(a)及双齿结构(b)

Figure 5 The available structures of monodentate (a) and bidentate (b) carboxylates for poly(acrylic acid) complexes

淀,影响吸附研究的精确性^[14, 15]。随着溶液 pH 值的逐渐升高,微球吸附剂吸附能力渐增。低 pH 值下,微球上的氨基和羧基均被大量质子化,质子同金属离子对吸附位点的竞争弱化了吸附能力^[14]。此外,吸附能力较强的聚丙烯酸此时主要处于微球内,也引起了对镍离子吸附的下降。当 pH 值逐渐上升时,壳聚糖和聚丙烯酸的氨基及羧基进入脱质子化的过程,特别是一COO⁻的增加为 Ni²⁺ 提供了越来越多的静电作用位点,导致微球对镍离子吸附量的迅速上升。值得注意的是,当微球越过等电点后表面壳层富集了优势的羧酸根,更有利于吸附金属离子。因此,初始 pH 达到 8 时,CS/PAA 纳米微球对 Ni²⁺ 的最大吸附高达 44.41mg/g。纳米微球具有的宽 pH 值范围稳定性,使其作为吸附剂适用于多样的环境,在水处理领域应用潜力巨大。

图 6(b)阐明了温度对吸附的影响,微球在不同温度下吸附金属离子量变化不明显,说明该吸附对温度没有依赖性。所以,微球在相对低温下对 Ni²⁺ 的吸附量就可以达到较高值,表明该吸附剂使用成本很低。

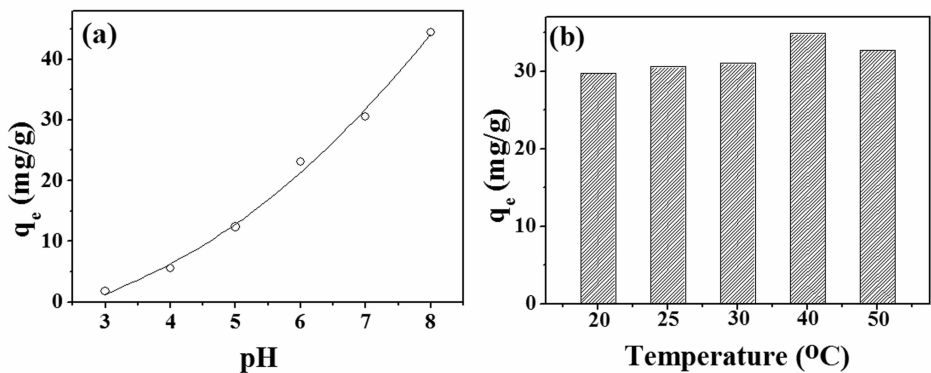


图 6 (a)溶液起始 pH 值对微球吸附 Ni²⁺ 的影响(Ni²⁺ 溶液起始浓度为 400mg/L、25℃),
(b)温度在微球吸附 Ni²⁺ 中的影响(Ni²⁺ 溶液起始浓度为 400mg/L、pH=7)

Figure 6 (a) Effect of initial solution pH values on the Ni(II) uptake of nanospheres (initial concentration of Ni(II) in the solution was 400 mg/L, 25℃), (b) effect of temperatures on the Ni(II) uptake of nanospheres (initial concentration of Ni(II) in the solution was 400 mg/L, pH=7)

2.2.2 吸附等温线 平衡等温线是了解吸附剂与溶液间互动行为和说明吸附剂性质与亲和能力的基础。图 7 展示了在 25℃ 且 pH 为 7 时测定所得纳米微球对 Ni²⁺ 的吸附等温线。微球吸附量最初随镍离子起始浓度的增加而呈线性上升,而在 Ni²⁺ 浓度高达 400mg/L 后增量减缓。由此可见,Ni²⁺ 起始浓度较低时吸附剂表面吸附位点充足,离子吸附能力依赖于供应吸附的主体溶液浓度;而在高的 Ni²⁺ 起始浓度下,吸附剂表面吸附位点达到饱和,离子吸附接近平衡;继续增大金属离子液浓度所得吸附量增值将由 Ni²⁺ 扩散进微球内部并被吸附位点捕捉控制,所以呈现出缓慢增长。采用 Langmuir 及 Freundlich 等等温模型分析平衡吸附数据,以进一步探索吸附机制。

基于均相结构的假定,Langmuir 等温模型认为吸附剂所有吸附位点都相同且能量相当,吸附过程仅

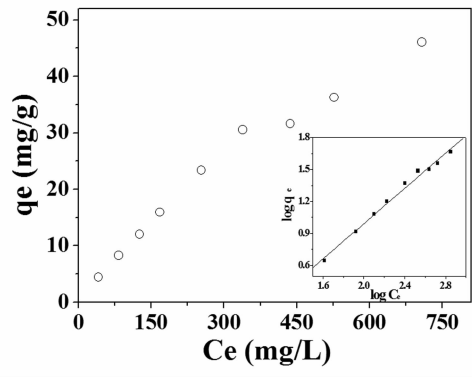


图 7 CS/PAA 微球对镍离子的吸附等温线(25℃和 pH=7 时), q_e (mg/g)和 C_e (mg/L) 分别是镍离子的平衡吸附量、平衡水相中的镍离子浓度;插图是 Freundlich 等温模型的拟合结果

Figure 7 Adsorption isotherm of Ni(II) on CS/PAA nanospheres at 25℃ and pH=7, q_e (mg/g) and C_e (mg/L) are the amount of Ni(II) adsorbed and liquid-phase Ni(II) concentration at equilibrium, respectively. The inset showed the fitting result by the Freundlich isothermal model

在单分子层发生。Langmuir 模型表示如下：

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}b} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

(2)

式中, q_e 是 Ni^{2+} 的平衡吸附量(mg/g), C_e 为平衡水相中的 Ni^{2+} 浓度(mg/L), $q_{\max}$ 为吸附剂的饱和吸附能力(mg/g), b 是 Langmuir 吸附常数(L)。

假设吸附位点能量按指数规律衰减,Freundlich 等温模型可用于非均质系统研究。该模型有利于可逆吸附研究,并不局限于单分子层吸附。Freundlich 模型方程表达如下：

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K$$

(3)

式中 q_e 和 C_e 的物理意义同上, K 为 Freundlich 等温常数,无量纲的 $1/n$ 是异质因子。

以上述等温模型对不同起始浓度离子的吸附实验结果进行拟合,所得全部参数列于表 1 内。由表 1 可见,Freundlich 模型拟合的线性相关系数(R^2)高于 Langmuir 模型而更接近于 1.0。此外,图 7 显示出 Freundlich 方程对实验数据模拟曲线是一条非常精细的直线,说明 Freundlich 模型更适合于阐述微球对镍离子的吸附。这也证明 CS/PAA 吸附剂具有非均质表面,微球内扩散也影响着吸附过程,符合微球自身的结构特征。

通常作为 Freundlich 参数的 n 可以揭示吸附的有利趋势。若 n 小于 1,则整个实验浓度范围内均有很好的吸附强度,但若 n 值大于 1,将意味着高溶液浓度有利于吸附而低浓度时吸附强度较差^[16]。CS/PAA 微球的 n 值为 1.21,说明高溶液浓度时吸附是有利的。

表 1 在 25℃ 且 pH=7 时 CS/PAA 微球对镍离子的吸附等温参数

吸附剂	$q_{m,exp}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Langmuir 常数			Freundlich 常数		
		$q_{m,cal}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	b	R^2	K_f	n	R^2
CS/PAA	15.92	106.49	0.001	0.933	0.218	1.21	0.99

2.2.3 吸附动力学研究 吸附动力学用以评估 CS/PAA 纳米微球摄入 Ni^{2+} 的实验数据,有利于考察吸附进程中的控制机制。拟一级、拟二级吸附动力学模型和内扩散模型被用来拟合实验结果,以确定吸附机制。拟一级和拟二级方程通常分别以等式(4)及(5)进行表述,如下：

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

(4)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

(5)

式中, q_e 和 q_t 分别是平衡及 t (h)时刻吸附剂对 Ni^{2+} 的吸附量(mg/g), k_1 (h^{-1})和 k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)分别为拟一级、拟二级吸附速率常数。

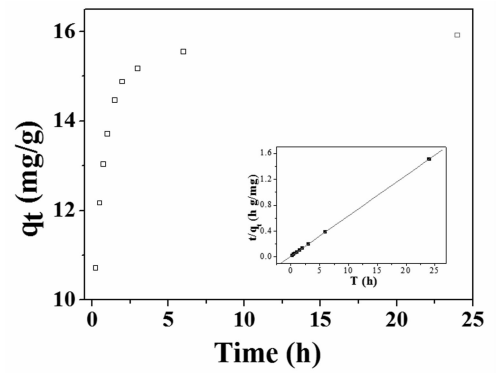


图 8 起始浓度为 200 mg/L 时微球对镍离子的吸附动力学(25℃和 pH=7), q_t (mg/g)表示 t 时刻吸附剂对镍离子的吸附量;插图是拟二级动力学模型拟合曲线

Figure 8 Adsorption kinetic of Ni(II) on CS/PAA nanospheres at 25℃ and pH=7, q_t (mg/g) is the amount of Ni(II) adsorbed onto adsorbents at time t. The inset showed the fitted result by the pseudo-second order model

内扩散方程可以核实颗粒内扩散在吸附中是否为控速步。内扩散方程表示如下：

$$q_t = k_p t^{0.5} + C$$

(6)

式中, q_t 为 t (h)时刻吸附剂对 Ni^{2+} 的吸附量(mg/g), k_p 是内扩散速率常数($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。

采用上述所有动力学模型拟合实验数据,获得的参数列于表 2 中。由表 2 可以看出,拟二级模型的线性拟合相关系数($R^2>0.99$)是所有动力学模型中最高的,而且由其计算得到的 q_e 值更接近于实验值,说明 CS/PAA 纳米微球对 Ni^{2+} 的吸附速率符合拟二级动力学。此外,图 8 中插图显示拟二级模型对实验结果线性拟合的相当完美,也证实了该吸附的拟二级动力学过程。内扩散模型拟合结果较差,表明吸附并非由内扩散控制。因此,即使扩散对吸附有影响,纳米微球对 Ni^{2+} 的吸附也是由化学反应控制,而非扩散控制。

表 2 25℃和 pH=7 时微球吸附镍离子的动力学参数									
Table 2 Kinetics parameters for Ni(II) adsorption onto CS/PAA nanospheres at 25℃ and pH=7									
吸附剂	$q_{m,exp}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	拟一级模型			拟二级模型			内扩散模型	
		$q_{e1,cal}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1 (1/h)	R^2	$q_{e2,cal}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_2 (g/mg·h)	R^2	$C/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
CS/PAA	15.92	16.15	0.438	0.875	16.02	0.388	0.999	10.832	0.776

3 结论

本文采用简单的无核模板聚合法合成了 159.3nm 具有生物降解性的壳聚糖/聚丙烯酸复合纳米微球,壳层交联后的微球表现出广阔的 pH 值稳定性。另外,环境 pH 值的变化将激发微球的粒径和表面结构的改变、进而引起表面电势的变化。纳米微球中两种水溶性高分子携带了丰富的基团(如氨基、羟基和羧基),能由各物理化学作用同重金属离子结合而将其从水中去除,达到净化水的目的。微球的纳米尺寸增加了其去除重金属离子的能力,pH 值响应性扩大了其污水处理的环境范围。

选择镍离子溶液为模型的吸附研究显示,CS/PAA 纳米微球的吸附容量可高达 44.41mg/g,且有

pH 值依赖性而无温度相关性。吸附平衡和动力学分析阐明了其吸附行为主要是非均质表面的化学吸附。分析表明,用于污水净化时,CS/PAA 纳米微球是一种羧酸根主导、氨基和羟基辅助的多位点高效吸附剂。

参考文献:

- [1] Lou X W, Archer L A, Yang Z C. *Adv Mater*, 2008, 20(21):3987~4019.
- [2] Zhao Y, Jiang L. *Adv Mater*, 2009, 21(36):3621~3638.
- [3] Chen Y, Zheng X C, Qian H Q, Jiang X Q. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2(12):3532~3538.
- [4] Dai J, Yan H, Yang H, Cheng R C. *Chem Eng J*, 2010, 165(1):240~249.
- [5] Kristiansen J, Christensen J M, Henriksen T, Nielsen N H, Menné T. *Anal Chim Acta*, 2000, 430:265~272.
- [6] Monier M, Ayad D M, Wei Y, Sarhan A A. *J Hazard Mater*, 2010, 177(1/3):962~970.
- [7] Mu B, Liu P, Li X, Du P, Dong Y, Wang Y. *Mol Pharm*, 2012, 9(1):91~101.
- [8] Zhang S, Zhou Y F, Nie W Y, Song L Y, Zhang T. *Ind Eng Chem Res* 2012, 51(43):14099~14106.
- [9] Tan W B, Huang N, Zhang Y. *J Colloid Interface Sci*, 2007, 310(2):464~470.
- [10] Song J B, Zhou J J, Duan H W. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(32):13458~13469.
- [11] Chen Q, Hu Y, Chen Y, Jiang X Q, Yang Y H. *Macromol Biosci*, 2005, 5(10):993~1000.
- [12] Hu Y, Jiang X Q, Ding Y, Ge H X, Yang C Z. *Biomaterials*, 2002, 23(15):3193~3201.
- [13] Deacon G B, Philips R J. *Coord. Chem Rev*, 1980, 33:227~250.
- [14] Heidari A, Younesi H, Mehraban Z, Heikkinen H. *Int J Biol Macromol*, 2013, 61:251~263.
- [15] Gupta S S, Bhattacharyya K G. *J Environ Manage*, 2008, 87(1):46~58.
- [16] Al-Degs Y S, Ei-Barghouthi M I, Issa A A, Khraisheh M A. *Water Res*, 2006, 40(14):2645~2658.

Synthesis of pH-Responsive Chitosan Nanospheres and Adsorption of Nickel(II) from Aqueous Solution

LIN Ying¹, XU Dong-mei², SONG Qing-ping¹, Gao Jian-gang¹

(1. *School of Biology and Chemical Engineering, AnHui Polytechnic University, Wuhu 241000, China;*

2. *Huaihe River Water Resources Protection Bureau, Bengbu 233001, China)*

Abstract: In this work, biocompatible and biodegradable chitosan nanospheres were successfully prepared by a simple method in water. The nanospheres were well monodispersed and stable in aqueous solution. The physicochemical properties of nanospheres were investigated by using Fourier transform infrared spectroscopy, dynamic light scattering, transmission electron microscope, scanning electron microscopy and zeta potential. It was found that the surface structure and zeta potential of nanospheres can be manipulated by changing pH. The obtained chitosan nanospheres provide the functional sites with abundant functional groups for embedding of other active materials. Thus, the chitosan nanospheres were employed as absorbents for removal of nickel(II) ions from aqueous solutions. The adsorption behaviors of nanospheres were investigated including the effects of adsorption time, pH value, temperature and initial concentration by the batch method. The adsorption capacity of the chitosan nanospheres for nickel(II) ions was observed to be as high as 44.41 mg/g. Moreover, the adsorption isotherms obeyed the Freundlich equation, and kinetics followed a pseudo-second order model.

Key words: Chitosan nanospheres; Nanostructures; Adsorption; Nickel(II) ions