

·环境矿物学·

# 海泡石改性及吸附 $Zn^{2+}$ 研究

刘菁, 邓苗, 胡子文, 史佳伟

(成都理工大学 材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

**摘要:** 金属离子型无机抗菌剂具有安全性好、抗菌广谱、时效长和耐热等许多优良性能,在许多领域有广泛的应用价值。金属离子型无机抗菌剂由金属抗菌离子和无机载体材料组成,其抗菌性能与载体材料对抗菌金属离子的吸附量有关。本文初步研究了对海泡石进行酸改性及用海泡石载抗菌锌离子( $Zn^{2+}$ )的两种工艺方式对海泡石结构及载  $Zn^{2+}$  量的影响。通过原子吸收发射光谱、X射线衍射、扫描能谱电子显微镜及傅立叶变换红外光谱等技术的分析表明,用体积浓度为5%的HCL在70℃温度下对海泡石进行酸处理,在提高海泡石纯度,分散海泡石纤维束,使海泡石结构中孔隙扩大,进而达到更多载入  $Zn^{2+}$  目的等方面都是十分必要和有效的方法;采用干湿循环方式将  $Zn^{2+}$  载于海泡石能提高海泡石的载  $Zn^{2+}$  量,但干湿循环方式操作更复杂,能耗更大,应视具体情况酌情选择使用。

**关键词:** 海泡石 酸活化 抗菌  $Zn^{2+}$  吸附方式 抗菌剂

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)04-0716-05

## The adsorption of $Zn^{2+}$ on modified sepiolite

LIU Jing, DENG Miao, HU Zi-wen and SHI Jia-wei

(School of Materials and Chemistry, Chengdu University of Technology, Chengdu 610069, China)

**Abstract:** The inorganic anti-bacterial material of metal ions type is characterized by high security, great anti-bacterial capability, wide working temperature range and heat-enduring properties, and hence it is used in many fields with extensive application value. It consists of two parts, i. e., anti-bacterial metal ions and inorganic carrier materials, and its anti-bacterial properties bear a relationship with the adsorption capacity of metal ions on the carrier material. This paper made a tentative study of two different processes, i. e., the acid modification of sepiolite and sepiolite loading anti-bacterial  $Zn^{2+}$ , observing the influences of these two means on the structure of sepiolite and the amount of  $Zn^{2+}$ . AAS, XRD, SEM/EDX, FT-IR were used to characterize the  $Zn^{2+}$ -loading sepiolite. The results show that the utilization of 5% HCl at the temperature of 70℃ to treat sepiolite is a very necessary and effective means for improving the purity, scattering fiber bundles and expanding the pore space of sepiolite so as to increase the capacity of  $Zn^{2+}$ -loading. Dry wet cycle way could be employed to enhance the capacity of loading  $Zn^{2+}$ , but its complex operation and greater energy consumption hinder it from further use. Therefore, an appropriate choice is necessary.

**Key words:** sepiolite; acid activation; anti-bacterial  $Zn^{2+}$ ; adsorption method; anti-bacterial material

无机抗菌剂具有安全性好、化学性稳定、抗菌广谱和时效长等优点,特别是其突出的耐热性,可通过加入至纤维、塑料及各种建材等制品中得以广泛应

用(王芬等,2001;汤戈等,2002;陆春华等,2003;曹德光等,2004),并对保持环境卫生,避免流行病发生和传播有重要的作用。

收稿日期: 2010-11-15; 修订日期: 2011-04-14

基金项目: 四川省教委重点基金资助项目(09ZA012)

作者简介: 刘菁(1960-),女,汉族,硕士,副教授,主要从事矿物材料及复合材料的研究, E-mail: cdu\_t\_liujing@163.com

银离子型抗菌剂是目前国内外应用最广,抗菌性较强的无机抗菌剂,但由于银离子( $Ag^+$ )的活性和使用成本高,使这类抗菌剂存在抗菌性不稳定、易变色和价格过高等问题,所以国际上始终将解决变色和降低成本视为无机抗菌剂制备技术的核心和两大难点(金宗哲,2004)。

锌离子( $Zn^{2+}$ )的抗菌强度虽不如  $Ag^+$ ,但  $Zn^{2+}$  与许多载体材料(如粘土矿物)的吸附作用比  $Ag^+$  强(吴平霄,2004)。随着  $Zn^{2+}$  含量的增加,其抗菌性能可以得到有效提高,而且  $Zn^{2+}$  没有变色问题,应用领域会更广。另外目前银离子型抗菌剂载体材料多为人工合成的沸石、磷酸盐和吸附性硅胶等,这也是造成这类抗菌剂成本过高的因素之一。天然海泡石矿物有特殊的链层状结构,比表面积和孔体积较大,具有良好的吸附性、流变性、热稳定性和分散性能,因此具有载体材料所需的优质性能(王继忠等,2002;苏小丽,2006;许小荣等,2009)。基于上述情况,本文选用海泡石为载体, $Zn^{2+}$  为抗菌离子制备抗菌剂,初步探讨了制备工艺方法对海泡石载  $Zn^{2+}$  量及产物基本结构的影响,以期为开发成本适中、耐变色、抗菌性能好、应用广泛的新型抗菌材料提供科学依据。

## 1 实验

### 1.1 实验材料与主要设备

实验用海泡石来自河南南阳市磊宝海泡石有限公司,分析纯氯化锌和盐酸等来自成都金城化工试剂厂。

实验设备主要有:北京中兴伟业仪器有限公司 ZDHW 型控温电热套,日立 18080 型原子吸收光谱仪,日立 S530 型扫描电子显微镜,日本理学 DMX/III C 型 X 衍射仪和德国布鲁克光学公司 Tensor 27 型红外光谱仪等。

### 1.2 载锌海泡石抗菌剂的制备

#### 1.2.1 海泡石的酸改性

为提高海泡石的吸附和离子交换能力,先对海泡石进行了酸改性。称取经物理提纯后的海泡石 15 g,加入体积浓度为 5% 的 HCl,固液比为 1:15,在 70℃ 温度下搅拌 1 h 后抽滤、洗涤并烘干,烘干温度为 110℃,时间为 12 h。

#### 1.2.2 海泡石载锌离子

采用液相离子交换吸附和干湿循环离子交换吸

附两种方式进行海泡石载  $Zn^{2+}$  实验。

**液相离子交换吸附:**将改性海泡石样品 10 g 与 200 mL 浓度为 2 mol/L 的  $ZnCl_2$  溶液混合,在常温条件搅拌 4 h 后,抽滤洗涤至滤液中无  $Cl^-$ ,将所得固体样品放入烘箱中在温度为 95℃ 下干燥 3 h,磨细制得载锌海泡石样品进行相关测试。

**干湿循环离子交换吸附:**与上述液相离子交换法不同的是将同样浓度的  $ZnCl_2$  溶液 200 mL 分多次加入 10 g 海泡石中,每次加入溶液后在 200℃ 下搅拌至溶液蒸干。最后将样品洗涤至洗液中无  $Cl^-$ ,放入烘箱中在 95℃ 条件下干燥 3 h,磨细制得载锌海泡石样品进行相关测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 扫描电子显微镜/能谱仪(SEM/EDX)分析

在成都理工大学材料工程实验中心扫描电镜室对海泡石原矿(图 1a)和经热酸改性(图 1b)的海泡石样品进行了扫描电镜/能谱分析,对比两图像可明显看到,热酸处理的海泡石样品纯度提高,主要由呈交错松散分布的细小海泡石纤维组成,基本不含片状、粒状的杂质物质,且海泡石纤维束很少。另外能谱分析显示,酸处理后海泡石的  $Mg^{2+}$  含量略有降低,结合 XRD 分析结果判断可能有部分  $Mg^{2+}$  从海泡石镁氧八面体中脱出,使海泡石结构中的 Si—O—Mg—O—Si 键变成了两个 Si—O—H 键,即出现了“撇开”状态的结构,使内部通道连通,上述过程可用图 2 表示(李松军等,2001)。热酸改性后的海泡石发生的上述变化,对提高其对  $Zn^{2+}$  的负载量有利。

### 2.2 红外吸收光谱(IR)分析

在成都理工大学材料工程实验中心红外光谱实验室,采用 KBr 粉压片法制样,对海泡石原矿、经酸处理的海泡石以及用两种方式载  $Zn^{2+}$  的海泡石样品进行了红外光谱分析(图 3、图 4)。

对比酸改性前后的样品红外光谱图(图 3、图 4a)可明显看到:酸改性后的样品中方解石特征峰(位于  $1430\text{ cm}^{-1}$  和  $874\text{ cm}^{-1}$  位置)基本消失,为较纯的海泡石红外谱图,表明用盐酸处理海泡石后有效地除去了混杂于其中的大量碳酸盐矿物,但并没有破坏海泡石的基本结构。比较载  $Zn^{2+}$  前后的海泡石样品红外谱图(图 4a 与 b,及 a 与 c)和两种不同方式载  $Zn^{2+}$  的海泡石样品红外谱图(图 4b 与 c),没有发现明显变化,表明海泡石载  $Zn^{2+}$  过程没有改变

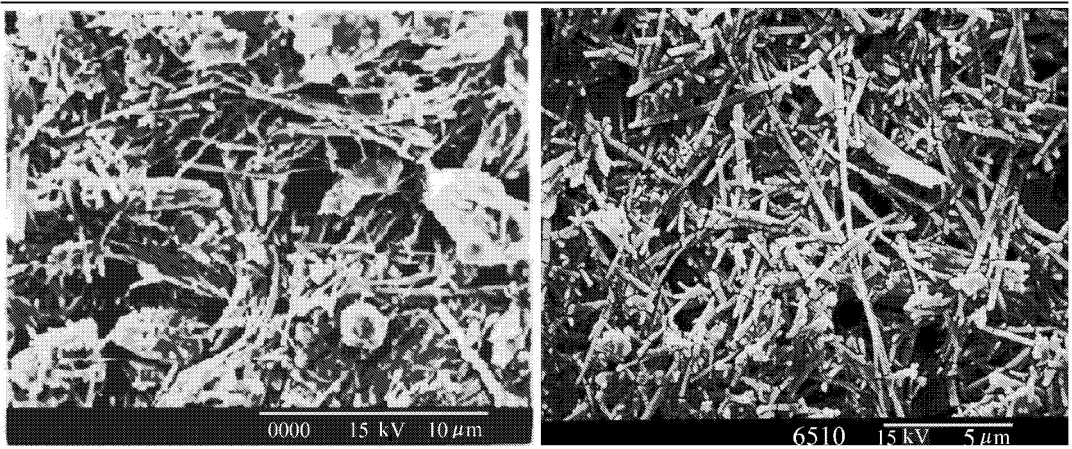


图1 海泡石原矿(a)和经酸改性后的(b)扫描电镜图像

Fig. 1 SEM micrographs of raw sepiolite(a) and acid-modified sepiolite(b)

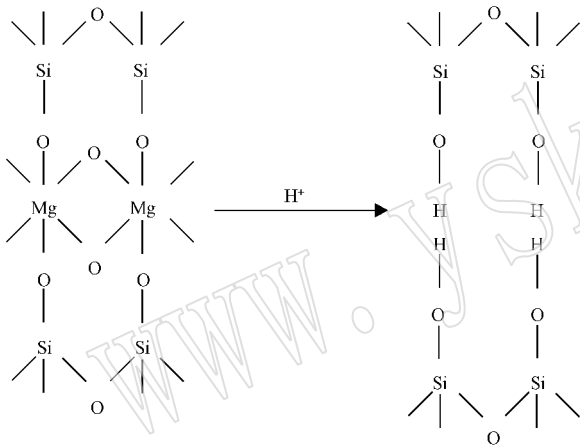


图2 酸对海泡石结构的影响

Fig. 2 Influence of acid on the structure of sepiolite

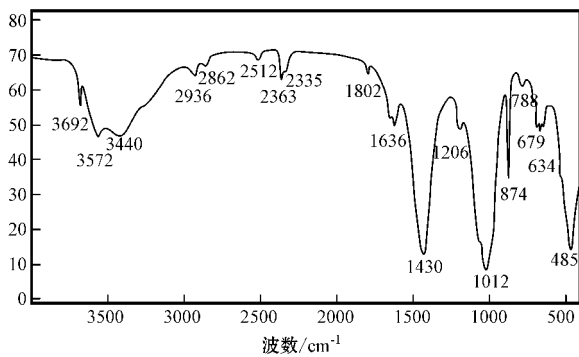


图3 海泡石原矿红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of raw sepiolite

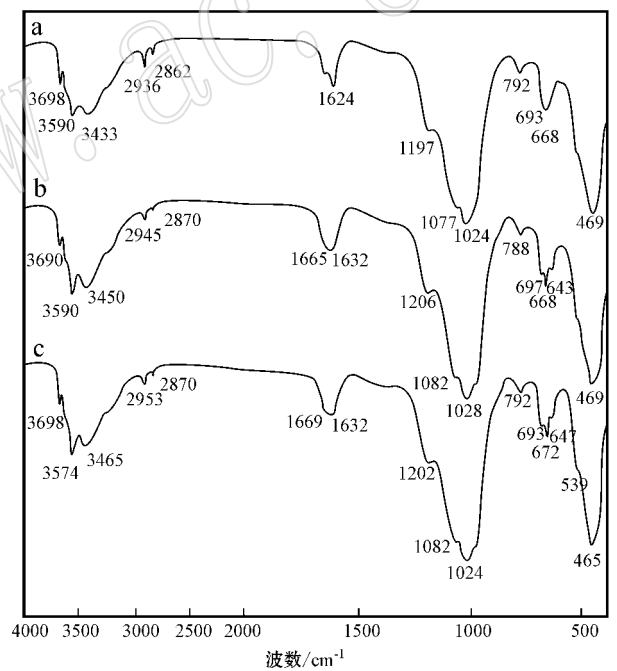


图4 酸改性海泡石及载 Zn<sup>2+</sup> 海泡石的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of acid-modified sepiolite and

Zn<sup>2+</sup>-adsorbed sepiolite

a—盐酸处理后的海泡石样品；b—液相吸附 Zn<sup>2+</sup> 的海泡石样品；c—干湿循环吸附 Zn<sup>2+</sup> 的海泡石样品

a—acid-modified sepiolite；b—sepiolite loading Zn<sup>2+</sup> through liquid adsorption；c—sepiolite loading Zn<sup>2+</sup> through dry wet cycle adsorption

### 2.3 X 射线衍射 (XRD) 分析

用 X 射线衍射方法对酸改性前后及两种方法载 Zn<sup>2+</sup> 的海泡石样品进行了测试(图5、图6)。测试

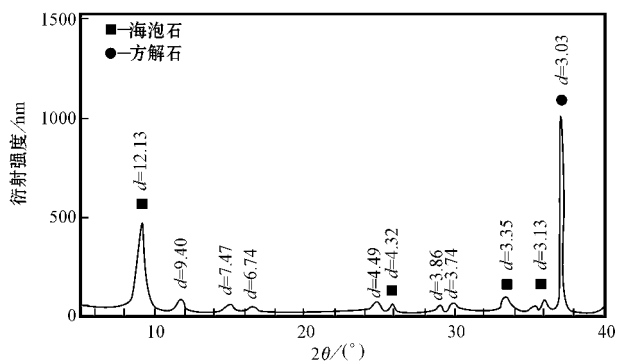


图 5 海泡石原样 X 衍射图

Fig. 5 X-diffractograms of raw sepiolite

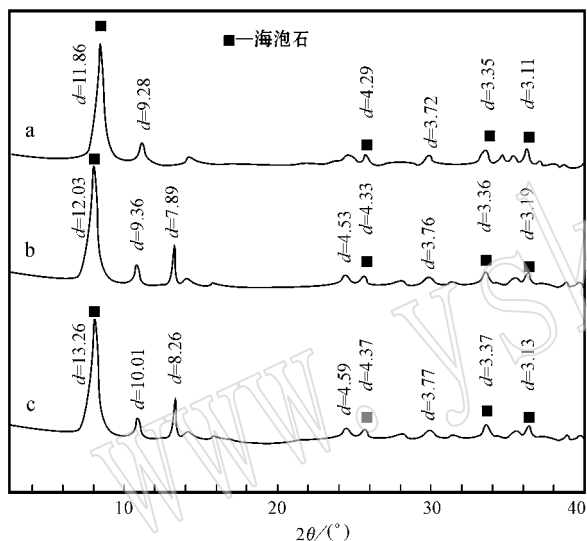
图 6 酸改性海泡石及载  $Zn^{2+}$  海泡石的 X 衍射图谱

Fig. 6 X-diffractograms of acid-modified sepiolite and

 $Zn^{2+}$ -adsorbed sepiolitea—盐酸处理后的海泡石样品 ; b—液相吸附  $Zn^{2+}$  的海泡石样品 ;c—干湿循环吸附  $Zn^{2+}$  的海泡石样品a—acid-modified sepiolite ; b—sepiolite loading  $Zn^{2+}$  throughliquid adsorption ; c—sepiolite loading  $Zn^{2+}$  through dry

wet cycle adsorption

单位 : 成都理工大学材料与工程实验中心 , 测试仪器 : D/MAX-III C 型衍射仪 , 测试条件 : Cu 靶  $K\alpha_0$  射线、Ni 片滤光、工作电压 35 kV、电流 25 mA、扫描速度  $1^\circ/\text{min}$ 。

对比酸改性前、后的海泡石样品的 XRD 图谱 (图 5 与图 6a) 有两个变化 : 一是海泡石经酸改性后纯度提高 , 夹杂在海泡石中的方解石 ( $d = 3.039$ ) 基本去除 ; 二是海泡石的最强特征峰  $d(110)$  值发生明

显变化 , 从  $d(110) = 12.13$  减小为  $d(110) = 11.86$  , 结合能谱分析结果认为这与酸改性后  $H^+$  进入海泡石晶格 , 部分取代了  $Mg^{2+}$  有关。对比载  $Zn^{2+}$  前、后的海泡石样品的 XRD 图谱 (图 6a 与 b、c) 同样发现海泡石的最强特征峰  $d(110)$  值有明显的变化 , 但与之不同的是  $d(110)$  不是减小而是增大 , 从  $d(110) = 11.86$  分别增大到  $d(110) = 12.03$  (液相离子交换载  $Zn^{2+}$  样品) 和  $d(110) = 13.26$  (干湿循环载  $Zn^{2+}$  样品) , 分析认为是  $Zn^{2+}$  进入海泡石晶格取代了部分  $Mg^{2+}$  和  $H^+$  所致。另外两种载  $Zn^{2+}$  方式不同 , 海泡石  $d(110)$  值增幅不同 (图 6b 与 c 曲线) , 干湿循环方式载  $Zn^{2+}$  样品比液相离子方式载  $Zn^{2+}$  样品的  $d$  值更大。结合原子吸收光谱分析认为 , 这与  $Zn^{2+}$  进入海泡石晶格的数量有关 , 干湿循环方式载  $Zn^{2+}$  比液相离子吸附载  $Zn^{2+}$  量多 , 造成  $d(110)$  值也更大。 $Zn^{2+}$  进入海泡石晶格内部 , 对  $Zn^{2+}$  的缓释和保持抗菌性持久有重要的作用。

## 2.4 原子吸收光谱 (AAS) 分析

用原子吸收光谱对两种方式制备的载  $Zn^{2+}$  海泡石样品进行了分析 , 首先采用酸消解法对样品进行了预处理 , 再用原子吸收光谱仪测试 , 对 3 组数据取平均值 (表 1) 。分析结果表明 : 采用干湿循环方式比液相离子交换吸附方式载  $Zn^{2+}$  量更多 , 而抗菌  $Zn^{2+}$  的含量增多将使所制材料的抗菌性能增强 , 因此 , 从这一方面考虑采用干湿循环方式制备抗菌海泡石更好 , 但从  $Zn^{2+}$  含量的增加幅度、操作的简便程度以及能耗方面考虑 , 干湿循环方式优势有限 , 故两种方式的选择应视具体情况确定。

表 1 载  $Zn^{2+}$  海泡石中  $Zn^{2+}$  含量的检测结果Table 1 Analytical result of  $Zn^{2+}$  content in sepiolite loading  $Zn^{2+}$ 

样品种类	吸附 $Zn^{2+}$ 量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
液相离子交换吸附样品	0.38
干湿循环离子交换吸附样品	0.44

## 3 结论

(1) 用盐酸对海泡石进行改性 , 在对去除海泡石中碳酸盐杂质、分散海泡石纤维束、使海泡石结构中部分  $Mg^{2+}$  脱离后扩大孔隙、增大海泡石比表面积 , 进而达到更多载入  $Zn^{2+}$  目的等方面都是十分必

要和有效的方法。

(2) 海泡石通过离子交换吸附方法载  $Zn^{2+}$  制备抗菌剂时,有部分抗菌  $Zn^{2+}$  进入海泡石的晶格内部,这对保持抗菌剂的抗菌持久性有利。

(3) 用原子吸收光谱分析得出干湿循环方式载  $Zn^{2+}$  制备海泡石抗菌材料比液相离子交换吸附方式载  $Zn^{2+}$  的数量大(前者载  $Zn^{2+}$  为 0.44 mg/L,后者载  $Zn^{2+}$  为 0.38 mg/L),但干湿循环方式操作更复杂,能耗更大,应视具体情况酌情选择使用。

## References

- Cao Deguang, Su Dagen and Yang Zhanyin. 2004. Technologies of inorganic antimicrobial materials and a new way for their preparation [J]. China Non-metallic Mining Industry Herald, (20): 6~10 (in Chinese with English abstract).
- Jin Zongzhe. 2004. Inorganic Antibacterial Materials and Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 38~39 (in Chinese with English abstract).
- Li Songjun and Luo Laitao. 2001. Studies on the modification of sepiolite [J]. Jiangxi Science, 19(1): 63 (in Chinese with English abstract).
- Lu Chunhua and Ni Yaru. 2003. Mechanisms and applications of inorganic antibacterial material [J]. Journal of Nanjing University, 25(1): 107~110 (in Chinese with English abstract).
- Su Xiaoli. 2006. Study on abio-antimicrobial by using sepiolite as carrier [J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 21(1): 32~34 (in Chinese with English abstract).
- Tang Ge and Wang Zhenjia. 2002. Development and application of inorganic antibacterial material [J]. Materials Science and Engineering, 20(2): 298~301 (in Chinese with English abstract).
- Wang Fen and Zhu Jianfeng. 2001. The preparation of Inorganic antibacterial material and the prospect of the research [J]. Ceramics

Engineering, 39~43 (in Chinese with English abstract).

- Wang Jizhong, Li Jinshan and Liang Bo. 2002. Study on the basic properties of sepiolite [J]. Journal of Nankai University, 35(3): 118~122 (in Chinese with English abstract).
- Wu Pingxiao. 2004. Altered Content Materials and Environmental Restoration [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 19~20 (in Chinese with English abstract).
- Xu Xiaorong, Li Jianfen and Cheng Yue. 2009. The study on the preparation of bio-antimicrobial using sepiolite as carrier and their sterilization capability [J]. Journal of Wuhan Polytechnic University, 28(8): 17~19 (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 曹德光, 苏达根, 杨占印. 2004. 无机抗菌材料的制备技术及其新途径 [J]. 中国非金属矿工业导刊 (20): 6~10.
- 金宗哲. 2004. 无机抗菌材料及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 38~39.
- 李松军, 罗来涛. 2001. 海泡石的改性研究 [J]. 江西科学, 19(1): 63.
- 陆春华, 倪亚茹. 2003. 无机抗菌材料及其抗菌机理 [J]. 南京工业大学学报, 25(1): 107~110.
- 苏小丽. 2006. 海泡石为载体的无机抗菌剂的研究 [J]. 地质找矿论丛, 21(1): 32~34.
- 汤戈, 王振家. 2002. 无机抗菌材料的发展和应 [J]. 材料科学与工程, 20(2): 298~301.
- 王芬, 朱建峰. 2001. 无机抗菌材料的应用与研究展望 [J]. 陶瓷工程, 39~43.
- 王继忠, 李金山, 梁波. 2002. 海泡石的基础性能研究 [J]. 南开大学学报(自然科学版), 35(3): 118~122.
- 吴平霄. 2004. 黏土矿物材料与环境修复 [M]. 北京: 化学工业出版社, 19~20.
- 许小荣, 李建芬, 成岳. 2009. 负载型海泡石无机抗菌剂的制备及其抗菌性能研究 [J]. 武汉工业学院学报, 28(8): 17~19.