

功能化四氧化三铁的合成和表征及其对钙离子的吸附

周 红,朱 明,潘志权,黄齐茂

(武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:结合磁性纳米颗粒及功能基团各自的特性,设计了具有可以螯合金属离子的功能型磁性纳米颗粒,以获得选择性高、操作简易且回收后可重复利用的钙离子吸附剂。以三氯化铁和硫酸亚铁为铁源,采用化学共沉淀法在氩气保护下制备磁性纳米颗粒四氧化三铁;通过硅烷化反应在磁性纳米颗粒上依次包覆二氧化硅及 γ -氨丙基三乙氧基硅烷,以甲基丙烯酸及乙二胺为原料通过迈克尔加成及酰胺化反应合成了含酰胺键、酯基、氨基功能基团的磁性纳米颗粒。X-射线粉末衍射线、傅立叶红外、扫描电镜、热重分析、X-射线光电子能谱等技术的分析结果表明已合成各中间体及功能化的纳米颗粒。原子吸收光谱研究表明该纳米颗粒可通过其配位基团按理论配比螯合钙离子。随着功能基含量的增加,吸附钙离子的能力也会随之增强,因此,含较多功能基的该类磁性纳米颗粒有望用作水中钙离子的吸附剂。

关键词:磁性纳米颗粒;合成;表征;钙离子;螯合能力

中图分类号: TQ110.3

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.04.004

0 引 言

磁性纳米颗粒因其优异的性能在生物、医药、催化剂等方面具有广泛用途^[1-2],但由于磁性纳米颗粒在制备、分离、后处理中存在颗粒团聚、颗粒尺寸分布不均,且易被氧化等问题^[3-4],必须对磁性颗粒表面进行改性^[5]。常用的改性方法有:直接应用引发剂进行自由基聚合反应,使其包覆于聚合物内部^[6-8],或采用 Stöber 包覆二氧化硅再利用硅胶偶联剂如 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)对其表面进行修饰^[9],该类型颗粒因引入了功能团—NH₂使其易于进行表面修饰^[10-12],得到的纳米材料已用于 Cu(II) 吸附、抗菌、催化性能的研究^[13]。在上述 SiO₂ 改性的纳米颗粒中引入磁性 Fe₃O₄ 核,可借助外加磁性分离使之更易分离、纯化及循环利用。另外,以丙烯酸甲酯(MA)及乙二胺(EDA)进行迈克尔加成和酰胺化反应,可合成出不同代数的树形分子^[14],该树形分子中因含伯氨基、叔氨基及酰胺基,而具有螯合金属离子的功能^[15]。尽管人们对树形分子接枝的 SiO₂ 的颗粒及 APTES 改性的磁性纳米颗粒的合成、表征已作了相关研究,但以该类型树形分子修饰的磁性纳米颗粒尚未见报道^[16]。

水中钙离子的去除对其综合利用起着重要作

用。常用的除钙方法可分为沉淀法、吸附法、溶剂萃取法、阳离子交换树脂法等。其中吸附法因具有操作简单、选择性高、净化度高等而受到关注。本研究结合磁性颗粒易分离及含功能基的树形分子的螯合性能,合成了树形分子修饰 SiO₂ 包覆的磁性纳米颗粒(合成路线见图 1),并考察了该核壳磁性纳米颗粒对钙离子的吸附作用,讨论了钙与该功能基包覆的磁性纳米颗粒之间的配位关系。

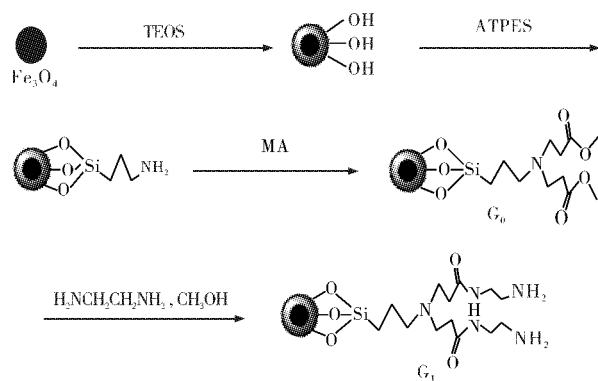


图 1 酯化及酰胺化核壳磁性纳米 Fe₃O₄ 的合成路线

Fig. 1 Synthesis of esterification and amidation modified core shell magnetic nanoparticles Fe₃O₄

注: TEOS 为 $\text{Si}(\text{OEt})_4$; APTES 为 $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{NH}_2$; Ma 为 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$ 。

收稿日期:2012-12-04

基金项目:国家磷资源开发利用工程中心项目(K004);湖北省科技厅国际合作项目(2011BFA020)

作者简介:周 红(1962-),女,湖南溆浦人,教授,博士,博士研究生导师,研究方向:无机纳米材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水 FeCl_3 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 氢氧化钠, γ -氨丙基三乙氧基硅烷(APTES), 丙烯酸甲酯(MA)、氯化钙、乙二胺(EDA)、乙二胺四乙酸(EDTA), 乙醇、氨水质量分数(25%), 硝酸均为分析纯, 四乙氧基硅烷(TEOS)为化学纯, 使用前均未经处理。

X-射线衍射仪(XRD): XD-5A, 日本岛津公司生产. FT-IR(用 KBr 压片法): Impact 420 型, 美国尼高力公司生产. 热重分析仪(TGA): Q50 型, 美国生产. 扫描电镜(SEM): JSM-5510LV 型, 日本电子生产. X-射线光电子能谱(XPS): 美国 PHI-5702/ ESCA/SAM 电子能谱仪. 原子吸收光谱(AAS): SOLAAR. M6, 美国热电公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 四氧化三铁的制备 Fe_3O_4 采用共沉淀法制备, 依据的原理为: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, 采用 $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 2 : 1$ 的摩尔比制备. 具体步骤如下: 在氩气保护下, 分别将 3.88 g 无水 FeCl_3 及 3.34 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于约 280 mL 去离子水中, 机械搅拌 1 h 后, 滴加含 4.32 g NaOH 的 68 mL 水溶液, 直到 pH 为 9, 此时溶液中出现大量黑色沉淀, 再继续搅拌 3 h. 以磁铁分离, 依次用去离子水及乙醇洗至溶液为中性, 70 °C 真空干燥得 Fe_3O_4 颗粒。

1.2.2 氨基修饰四氧化三铁的制备 ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{—NH}_2$) 氨基功能基的修饰: 将上述方法制得的 Fe_3O_4 纳米粒子 3.25 g 研磨后分散于 150 mL 乙醇/水(体积比 4 : 1) 溶液中, 超声 30 min 后, 转入 250 mL 三颈烧瓶中, 在氩气保护机械搅拌下, 滴加 2 mL 氨水质量分数(25%~28%), 1 h 后, 缓慢滴加含 4 mL TEOS 的 20 mL 乙醇溶液, 并升温至 45 °C 反应 16 h. 然后再缓慢滴加含 8 mL APTES 的 10 mL 乙醇溶液, 反应 24 h, 继而在 60 °C 下反应 3 h. 反应结束后, 产物通过磁铁分离, 去离子水洗涤后 60 °C 真空干燥。

1.2.3 丙烯酸甲酯及乙二胺修饰四氧化三铁的制备 丙烯酸甲酯及乙二胺修饰四氧化三铁的制备按两步反应获得: 一是 Michael 加成反应, 二是羧基与乙二胺(EDA)的酰胺化反应^[17]. 功能基团氨基修饰的磁性纳米颗粒与过量的丙烯酸甲酯在 25 °C 下、甲醇溶剂中反应 24 h 后磁铁分离, 乙醇洗涤后, 真空干燥得产物 $G_0 (\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{—NH}_2 @ \text{MA})$. 将 G_0 与过量的乙二胺在 25 °C 下、甲醇溶剂中反应 24 h, 得到悬浊液用磁铁分离, 乙

醇洗涤多次, 真空干燥得产物 $G_1 (\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{—NH}_2 @ \text{MA—EDA})$.

1.2.4 G_0 及 G_1 对 Ca^{2+} 吸附性能测定 配置一定浓度的氯化钙溶液, 定容至 250 mL 容量瓶; 用 EDTA 法测得溶液的 $\text{Ca}^{2+} = 0.0039 \text{ mol/L}$.

将 G_0 (50 mg) 加入到 40 mL 0.0039 mol/L Ca^{2+} 溶液中, 搅拌半小时, 借助磁铁分离, 用去离子水洗三次, 烘干后加入 2 mL 浓度为 1 : 1 (v : v) 的硝酸酸化使其释放出 Ca^{2+} , 搅拌半小时, 静置, 磁铁分离, 去离子水洗涤, 合并洗涤液, 并定容至 250 mL, 用原子吸收光谱(SOLAAR. M6)测定 Ca^{2+} 含量。

G_1 中 Ca^{2+} 含量和 G_0 中 Ca^{2+} 质量含量测定方法相同。

$$\text{吸附量 } q = \frac{C_s - C_b}{m} \times V$$

其中, q 为吸附容量(mg/g); C_s 为样品中钙离子含量(mg/L), C_b 为空白样品中钙离子含量(mg/L), V 为溶液体积, m 为样品(吸附剂)质量(g)。

2 结果

2.1 纳米颗粒表征及性能

2.1.1 X 射线衍射 图 2 是 Fe_3O_4 纳米粒子的 X 射线粉末衍射图. Fe_3O_4 XRD 谱图中, 出现了

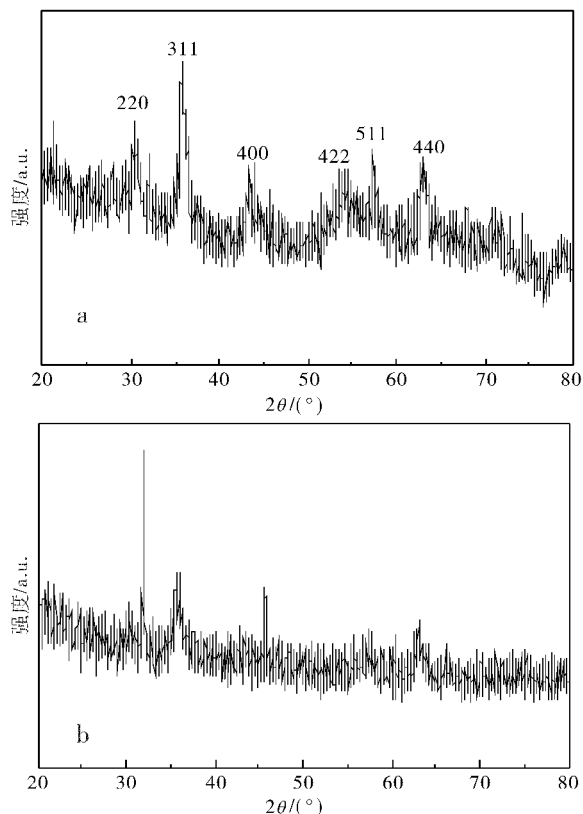


图2 纳米粒子 Fe_3O_4 (a) 及 G_1 (b) 的 X-射线衍射图谱
Fig. 2 XRD patterns of nano- Fe_3O_4 particles(a) and G_1 (b)

六个衍射峰,分布在 $2\theta=30.3(220), 35.5(311), 42.9(400), 53.3(422), 56.6(511), 62.2(440)$ 与文献对照,其峰形、相对强度基本吻合^[18],对照图 a 发现, G_1 的 XRD 谱图 b 中,衍射峰强度变弱、变宽,说明有机物的存在^[19],按照 Scherrer 方程^[20-21]

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

计算得到 Fe_3O_4 颗粒的平均粒径约为 17 nm. 式中 K 为 Scherrer 常数(0.89), λ 为 X 射线波长(0.154 06), θ 为布拉格衍射角, β 为衍射峰的半高峰宽.

2.1.2 扫描电子显微镜 图 3 是 Fe_3O_4 表面修饰功能基团后的扫描电镜图. 由图 3a 可知 $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ 的微观形貌呈球形, 粒径约 45 nm, 存在团聚现象. $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@MA$ 及 $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@MA-EDA$ 的微观形貌也呈球形, 粒径分别约为 64 和 70 nm. 它们的粒子之间团聚现象较 $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ 小. 这可能是因为是在粒子的制备分离过程中采用磁场分离, 使得粒子产生一定程度的磁化, 造成粒子团聚^[22-23]. 由于后面两个产物的 Fe_3O_4 核的含量相对减少, 故由于磁化作用而产生的团聚现象较 $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ 弱, 团聚现象减小. 另外, 相对于 $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$, $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@MA$ 及 $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@MA-EDA$ 的颗粒尺寸依次增加了 19 nm 和 25 nm 说明已按合成路线图成功接枝.

2.1.3 傅立叶红外表征 采用傅立叶红外表征图谱 (FTIR) 对产物进行了表征, 结果见图 4. 图中四个样品均含有中两个较强的吸收峰 $589, 632\text{ cm}^{-1}$, 它们可归属于 Fe_3O_4 中 $Fe-O$ 在 570 cm^{-1} 处的分裂所产生的特征伸缩振动峰^[24]. 800 cm^{-1} 吸收峰是 Fe_3O_4 表面 $-OH$ 伸缩振动峰, 说明四个样品中均含有 Fe_3O_4 . 除样品 Fe_3O_4 外, 其余三个样品中 $1\ 069\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $Si-O-Si$ 的伸缩振动吸收峰, 表明四氧化三铁颗粒表面成功包裹上一层改性硅胶, $2\ 930\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 849\text{ cm}^{-1}$ 处为 $C-H$ 的伸缩振动峰, $1\ 625\text{ cm}^{-1}$ 处为 $N-H$ 的伸缩峰, NH_2 的弯曲振动峰, $3\ 424\text{ cm}^{-1}$ 处有 $N-H$ 的伸缩振动峰, $1\ 732\text{ cm}^{-1}$ 处为 $C=O$ 的特征峰, 其中样品 $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@MA$ 在 $1\ 732\text{ cm}^{-1}$ 处的峰较 $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@MA-EDA$ 强很多, 这是由于 $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@MA$ 酰胺化后 $C=O$ 键含量相对减少造成的, 这一现象与文献报道的结果类似^[25].

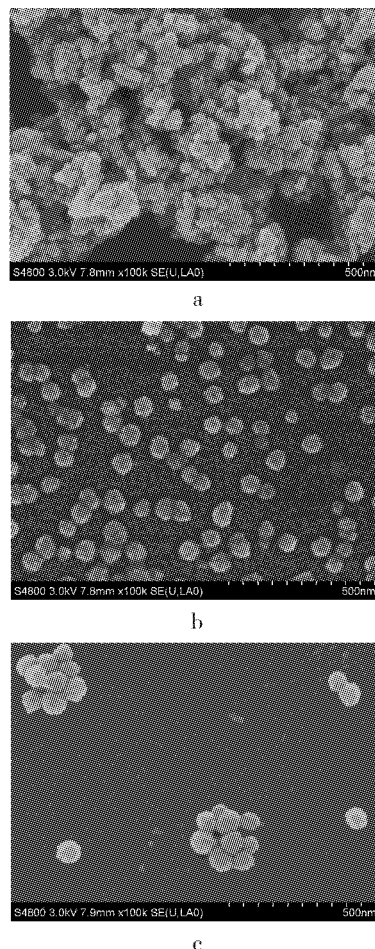


图 3 $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ (a), $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@MA$ (b) 及 $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@MA-EDA$ (c) 各产物的扫描电镜图

Fig. 3 The SEM image of several products $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ (a), $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@MA$ (b) and $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@MA-EDA$ (c)

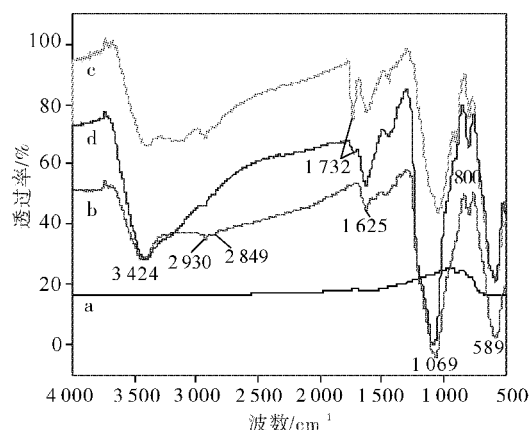


图 4 傅立叶红外表征谱图

Fig. 4 Fe_3O_4 (a), $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ (b), $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@MA$ (c) and $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@MA-EDA$ (d) the FTIR spectra of Fe_3O_4 (a), $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ (b), $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@MA$ (c) and $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@MA-EDA$ (d)

2.1.4 热重分析 由图5知,所有样品均随温度升高而呈现失重现象.可将失重划分为三个部分.25~150℃的失重可归属于物理水分子的逸

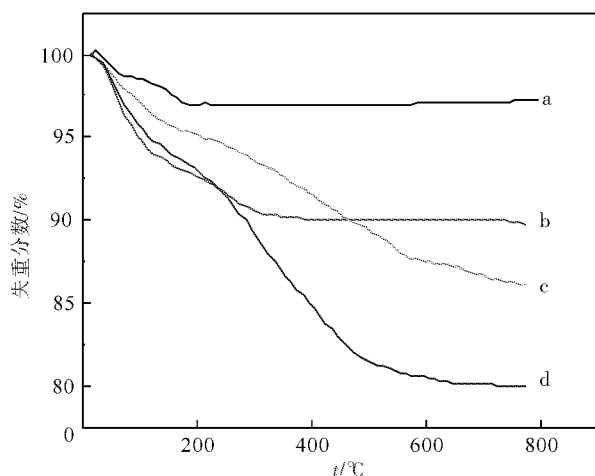


图5 样品的热重分析图谱

Fig. 5 Thermogravimetric analysis curves of Sample

注: Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2 @ \text{MA}$ (c) and $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2 @ \text{MA} - \text{EDA}$ (d)

出;150~800℃的质量损失与有机物的分解逸出及硅醇键的缩合脱水有关.质量损失随着包覆的有机物的增加而增大,这表明 Fe_3O_4 颗粒已按合成路线所示的结构逐次包覆了 SiO_2 及相应的有机物.按照图示的质量损失,样品b、c及d中均含有 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$,在温度升到800℃时,所剩余的物质均由 Fe_3O_4 及 SiO_2 产生,由于c、d两样品均由b样品依次包覆有机物得到,故除去物理水的失重外(150℃以下),由 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 在150℃至800℃产生的质量损失(Q_1)与剩余的物质质量(m_1)之比可近似看作恒定,该值可由b样品算出.由图可知样品c和d在150℃至800℃, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 所损失的质量(Q_n),进而从最后剩余的物质总质量扣除因组成 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 而损失的质量,可得外层包覆的有机物的质量含量(Org%).计算公式如下:

$$\text{Org}\% = O_n - \frac{m_n \times Q_1}{m_1}$$

上式中,Org%表示 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 外包覆的有机物的质量分数; Q_n 为样品在150~800℃范围内所损失的质量, m_n 为剩余的物质质量.按此式计算可得c及d样品中MA及MA-EDA的质量分数分别为6.23%和11.19%.因此TGA也得到了与合成路线吻合的结果.

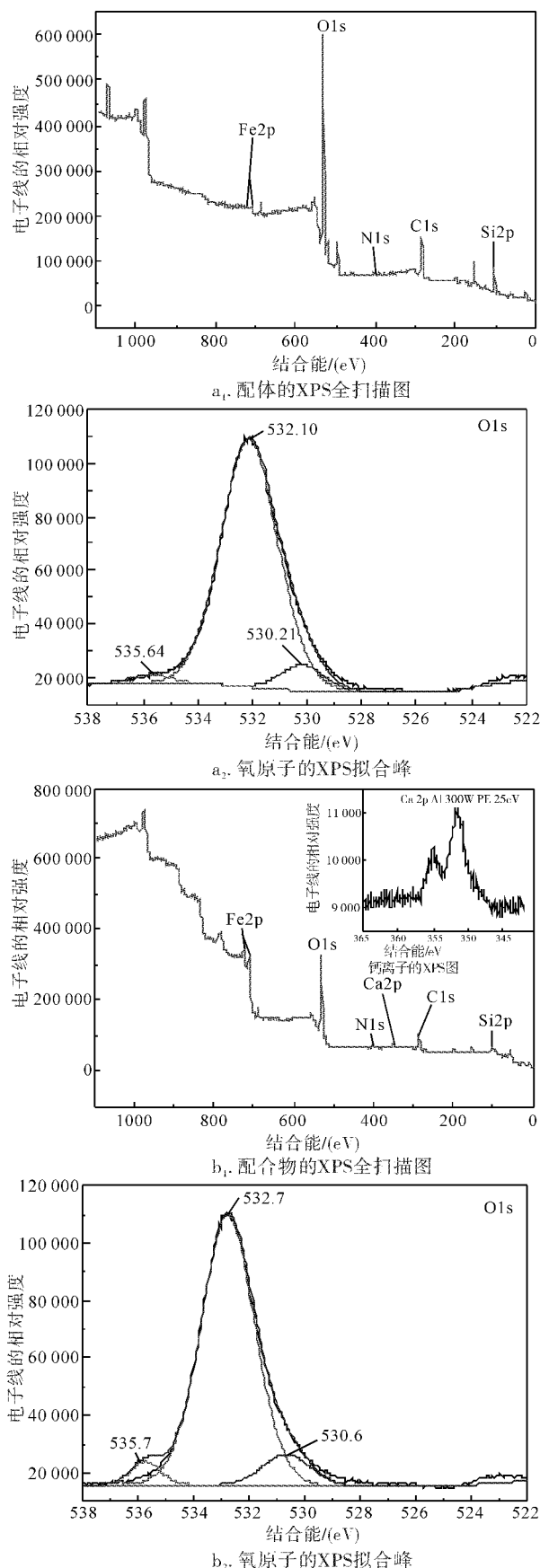
2.1.5 X射线光电子能谱分析 样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2 @ \text{MA} - \text{EDA}$ 与钙离子作用前后的XPS全扫描图谱及氧、钙原子的XPS图谱见图6,相应的XPS数据见表1.由 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2 @ \text{MA} - \text{EDA}$ 的XPS图中各峰对应原子可知,各元素质量分数(%):C 32.02, O 44.06, Fe 0.69, Si 18.18, N 0.83,这与该样品的设计结构相符,表面所含元素的比例大小依次为 $\text{O} > \text{C} > \text{Si} > \text{N} > \text{Fe}$,这是由于XPS检测到的是颗粒表面约10 nm的结构信息, Fe_3O_4 被包覆在样品颗粒的中心,所以被检测到的铁元素含量最低,这种极少数的铁的检出是由于处于内层的极少数的 Fe_{2p} 电子非弹性散射产生的.这也说明 Fe_3O_4 被硅胶及有机物所包覆,这一现象与文献报道一致^[26]. $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2 @ \text{MA} - \text{EDA} - \text{Ca}$ 的图谱中发现,除含有与 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2 @ \text{MA} - \text{EDA}$ 相同的原子外,在结合能为346.9 eV处出现了一个吸收峰,它可归属于 Ca_{2p} ,其检测到的含量为1.25%,这与原子吸收光谱结果相符.在 CaCl_2 中 Ca_{2p} 的电子结合能为347.9 eV,而样品中的 Ca_{2p} 的结合能为346.9 eV,降低了1.0 eV,表明其电子密度增加,这是由于钙离子与样品中的原子发生了配位作用而形成的^[27].

表1 配体($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2 @ \text{MA} - \text{EDA}$)及配合物($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2 @ \text{MA} - \text{EDA} - \text{Ca}$)的XPS数据

Table 1 The data of ligand ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2 @ \text{MA} - \text{EDA}$) and complex ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2 @ \text{MA} - \text{EDA} - \text{Ca}$)

光电子能谱	结合能/(eV)			ΔE_b /(eV)
	CaCl_2	配体	复合物	
$\text{Ca}_{2p3/2}$	347.9	—	346.9	-1
N_{1s}	—	400.2	401.3	+1.1
	—	399.7	400.8	+1.1
	—	399.2	400.1	+0.3
O_{1s}	—	535.6	535.7	+0.1
	—	532.1	532.7	+0.6
	—	530.2	530.6	+0.4

$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2 @ \text{MA} - \text{EDA}$ 的 O_{1s} 峰可分为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 CONH_2 和 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$,螯合钙离子后,结合能分别升高0.1、0.6、0.4,配体及配合物中的 N_{1s} 峰可划分为氨基、酰胺基及叔胺,配合物的 N_{1s} 结合能较配体分别增加了1.1、1.1、0.3 eV,这表明配位原子的电子进入了钙离子的轨道而形成了配位键.



- [3] 张书第,张振芳,文松林. 化学共沉淀法制备纳米四氧化三铁粉体[J]. 辽宁化工,2011,40(4):325-327.
- [4] Shao Dan Dan, Xu Ke Ke, Song Xiao Jie. Effective adsorption and separation of lysozyme with PAA-modified Fe_3O_4 @silica core/shell microspheres[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 336: 526-532.
- [5] 刘春丽,魏旭. 磁性四氧化三铁纳米粒子的合成及改性[J]. 研发前沿,2009,17(20):20-21.
- [6] 蒋婷婷,刘喜军,樊珊. 磁性高分子微球 Fe_3O_4 /PMMA 的制备与表征[J]. 齐齐哈尔大学学报,2012,28(2):53-56.
- [7] 饶通德. 原位聚合法合成 Fe_3O_4 /聚丙烯酸纳米粒子及其吸附性能研究[J]. 西南民族大学学报:自然科学版,2011,37(5):791-794.
- [8] 王胜碧. 含羧基的磁性生高分子微球的制备和表征[J]. 安顺学院学报,2009,11(6):82-85.
- [9] Chih K, Chia H, Chii C. Magnetic $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ colloidal crystals[J]. Nanotechnology, 2008, 19:1-5.
- [10] 王卫伟,姚佳良. 柠檬酸盐改性 Fe_3O_4 水溶液分散性研究[J]. 化学研究与应用, 2012, 24(10): 1565-1570.
- [11] Yamaura M, Camilo R L, Sampaio L C. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 279: 210-217.
- [12] 冯斌,任志强,魏东光. 3-氨丙基三乙氧基硅烷表面修饰的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子合成与表征[J]. 化工新型材料, 2008, 36(12):26-29.
- [13] 郑群雄,刘煌,徐小强,等. 羧基化核壳磁性纳米 Fe_3O_4 吸附剂的制备及对 Cu^{2+} 吸附性能[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(1):107-113.
- [14] Li Cui Lin, Wang Jia qing, Yang Zhi Wang. Baeyer-Villiger oxidation of ketones with hydrogen peroxide catalyzed by cellulose-supported dendritic Sn complexes[J]. Catalysis communications, 2007(8): 1202-1208.
- [15] 卢康利,陈枫,杨晋涛,等. 聚酰胺胺接枝改性纳米二氧化硅及性能研究[J]. 科技通报, 2010, 26(5): 753-757.
- [16] 谢英惠,张平,袁俊生. 新型分子筛对海水中钙离子的脱除研究[J]. 非金属矿, 2012, 35(3):68-70.
- [17] Norio T, Hajime I, Toshiya S. Grafting of dendrimer-like highly branched polymer onto ultrafine silica surface[J]. Reactive and Functional Polym, 1998, 37:75-82.
- [18] Yamaura M, Camilo R, Sampaio L. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 279: 210-217.
- [19] Liu Bin, Zhang Wei, Yang Feng Kai. Facile Method for Synthesis of Fe_3O_4 @ Polymer Microspheres and Their Application As Magnetic Support for Loading Metal Nanoparticles [J]. Journal of Physical Chemistry, 2011, 115:15875-15884.
- [20] Zhao Shen Qiang, Zheng Xin, Li Jie, et al. Synthesis and Graft Polymerization Modification of Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticle[J]. Materials review, 2012, 26(2):5-8.
- [21] 马晓利,尚宏周,赵艳琴,等. 纳米四氧化三铁的制备及表面修饰研究[J]. 精细与专用化学品, 2012, 20(2):26-31.
- [22] Deng Yong Hui, Wang Chang Chun, Shen Xi Zhong. Preparation, Characterization and Application of Multistimuli-Responsive Microspheres with Fluorescence -Labeled Magnetic Cores and Thermoresponsive Shells[J]. Chemistry A European Journal, 2005, 11:6006-6013.
- [23] 张全丽,吴占超,匡少平. 羧氨基修饰磁性壳聚糖纳米微球的制备与表征[J]. 青岛科技大学学报:自然科学版, 2011, 32(6):573-575.
- [24] 冯斌,任志强,魏东光. 3-氨丙基三乙氧基硅烷表面修饰的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子合成与表征[J]. 化工新型材料, 2008, 36(12):26-29.
- [25] 肖夏,吴江渝. 以二乙醇胺为核聚酰胺胺树形分子的合成及表征[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(11):43-46.
- [26] Claire M, Meriem F, Smain B. Magnetic Fe_2O_3 -Polyrene/PPy Core/Shell Particles: Bioreactivity and Self-Assembly [J]. Langmuir, 2007, 23: 10940-10949.
- [27] 苏英草,程贤甦,关怀民. 氯化钙-聚乙二醇配位聚合物的配位数研究[J]. 化学物理学报, 1999, 12(5):625-632.
- [28] 吴豫鄂,吴开宇. 高磷高钙液体复混肥中钙含量的测定[J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31(5):17-20.
- [29] 王轩翊,冉祥兰,刘少文,等. 磷石膏中硫酸钙含量测定的方法[J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32(5): 41-44.

Synthesis and adsorption of calcium ions of functionalized core-shell Fe_3O_4 nanoparticles

ZHOU Hong, ZHU Ming, PAN Zhi-quan, HUANG Qi-mao

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Combining the characters of magnetic nanoparticles and function groups, the functionalized magnetic nanoparticles having chelating ability were designed in order to obtain calcium(II) adsorbent having higher selectivity, easy operation and recovery. Fe_3O_4 magnetic nanoparticles were synthesized by chemical co-precipitation in argon atmosphere using FeCl_3 and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ as iron sources. Magnetic nanoparticles orderly coated with silica ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$) and (3-aminopropyl) triethoxysilane ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{—NH}_2$) were prepared by silanization reaction. Amide/ester and amino groups-containing magnetic nanoparticles were obtained through Michael addition and amidation reaction using methyl acrylate (MA) and ethylenediamine (EDA) as materials. The intermediates and the functionalized nanoparticles have been obtained, which have been confirmed by X-Ray diffraction, Fourier infrared spectroscopy, Scanning electron microscope (SEM), Thermogravimetric analysis, X-ray photoelectron spectroscopy spectra. The study of atomic absorption spectrum shows that the nanoparticles chelate calcium ions in accordance with the theoretical proportionality. The ability to absorb calcium(II) increases with the increase of the content of the functional groups, so this kind of magnetic nanoparticles with higher content of functional groups has potential to be used as a adsorbent of calcium(II) in water.

Key words: magnetic nanoparticles; synthesis; characterization; calcium ion; chelating property

本文编辑:张 瑞