科学通报 2009 年 第 54 卷 第 23 期: 3619 ~ 3622
专题：纳米材料的环境应用及效应 论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

浊点萃取法去除废水中的纳米氧化铜

刘景富，孙佳，江桂斌

中国科学院生态环境研究中心，环境化学与生态毒理学国家重点实验室，北京 100085
E-mail: jfliu@rcees.ac.cn

2009-04-03 收稿, 2009-08-20 接受
国家自然科学基金(批准号: 20621703)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2010CB933500)资助项目

摘要 研究了用非离子表面活性剂 Triton X-114 进行水相中纳米氧化铜(NCO)的浊点萃取，发现该方法能有效回收水中 NCO. NCO 的去除效率受 Triton X-114 浓度、盐度、温度、萃取时间以及溶液 pH 的影响. 在水相中加入 0.3% (质量体积比)的 Triton X-114，于 35℃下静置萃取 2 h 后离心，可以去除废水中 88%以上的 NCO；而在相同 Triton X-114 浓度下于 28℃静置萃取 20 h，可使 85%以上的 NCO 通过重力自动分相作用而去除. 前者可在较短的时间内完成萃取分离操作，而后者比前者经济节能. 研究表明，浊点萃取技术在去除废水中的纳米材料中有较大的潜在应用价值.

关键词
浊点萃取
氧化铜
纳米材料
Triton X-114
废水

纳米尺度(<200 nm)的污染物广泛存在于水环境中. 当使用传统空气污染控制装置如湿式气体洗涤器处理空气时，纳米污染物被转移富集到废水中[1]；而一些传统工业废渣实际上是吸附了重金属或有机污染物的纳米废弃物[2]. 例如，半导体制造工业中的CMP(chemical mechanical planarization)废水中含有氧化铜纳米颗粒(68~120 nm)[3]，而我国的氯碱和氯酸工厂每年产生超过 80 万吨的含有$Mg(OH)_2$的纳米废弃物[2]. 随着纳米技术的发展和纳米材料的广泛应用，人工纳米材料也不可避免地被排放到水环境中. 近年的研究表明，纳米材料的毒性不仅来自于其本身的毒性，还在于他们会影响其他有毒物质的生成、迁移转化和暴露[4,5]. 人工纳米材料的安全性问题正越来越引起人们的关注. 因此，我们不得不面对去除环境中具有潜在毒性的纳米废弃物这一严峻的课题.

目前已有少量回收去除水相中的纳米材料的报道，C_{60}富勒烯可以用甲苯通过液液萃取或通过C_{18}填料固相萃取分离[6,7]，纳米银可以用离子交换树脂回收[8]，而水相中的纳米金[9]、CdTe量子点[10]和纳米铜[11]可用离子液体萃取. 上述方法是基于不同的机理进行萃取分离的，目前急需一种适合用于分离去除各种纳米材料的通用、高效、经济和节能的方法. 最近，我们研究组发现基于Triton X-114 的浊点萃取(CPE)技术是一种能够可逆地富集/分离和分散水相中各种纳米材料的通用、简便和经济有效的方法[11].

本研究的目的在于以纳米氧化铜(NCO)为模型纳米材料，评价用CPE回收废水中纳米材料的可行性. 有报道指出NCO广泛存在于半导体工业废水中，并且浓度相当可观[1].

1 实验

(ⅰ) 材料. Triton X-114 (TX-114)购于 Acros Organics (Geel, Belgium)，其他化学试剂购自北京化学试剂厂，均为分析纯或优级纯. 实验用水由 EASY-pure LF 纯水器(Barnstead International, Dubuque, IA, USA)制备.

(ⅱ) NCO的合成. NCO的制备参照文献[12]并作了适当改进，其原理为在加热回流条件下使乙醇相中的氢氧化铜脱水. 具体步骤如下：在磁力搅拌下向含有 50 mL 乙醇的 250 mL烧瓶中分别加入 20 mL

引用格式: 刘景富，孙佳，江桂斌. 浊点萃取法去除废水中的纳米氧化铜. 科学通报, 2009, 54: 3619~3622
Liu J F, Sun J, Jiang G B. Use of cloud point extraction for removal of nanosized copper oxide from wastewater. Chinese Sci Bull, doi: 10.1007/s11434-009-0695-0

的0.04 mol/L $Cu(NO_3)_2$乙醇溶液和40 mL的 0.04 mol/L NaOH乙醇溶液, 溶液颜色因氢氧化铜的生成而立即变为浅绿色. 加热烧瓶至沸腾并回流 1 h, 溶液颜色逐渐由浅绿色变为深褐色, 表明氢氧化铜脱水并生成了氧化铜. 再继续加热 1 h后, 将烧瓶中的乙醇用旋转蒸发器蒸干, 将得到的NCO固体溶于水中, 经超声(Crest Model 275HT, 38.5 kHz, USA)处理 1 h后NCO在水相中得到很好的分散, 呈透明的棕色, 静置待用.

(ⅲ) NCO 的表征. 使用 H-7500 (Hitachi, Japan) 在 80 kV 下拍摄透射电子显微镜(TEM)照片, 电子显微镜样品通过向碳膜覆盖的铜网上滴加 NCO 溶液并在室温下干燥制备. 纳米颗粒的粒径分布通过 Image-Pro plus 软件估算和高斯化处理而得, 至少统计了来自多张照片中的 300 个颗粒.

NCO 颗粒在不同 pH 下的 Zeta 电势用仪器 Malvern Zetasizer 2000 (Malvern Instruments, UK)测定.

(ⅳ) 水相中 NCO 的浊点萃取. 在 NCO 稀溶液 (~2 mg/L Cu)中加入 0.3%(质量体积比)的 TX-114 和 0.1% (质量体积比)的 NaCl 并加热到浊点温度(~23℃)以上, 溶液变浑浊并发生明显的分相, 在底部形成富含表面活性剂相. 在 2000 r/min 下离心 6 min, NCO 即从 10 mL 的水相被富集到约 0.1 mL 具有较大黏度的富含表面活性剂相中, 上层水相变为透明无色, 而下层浊点相呈浅黄色.

(ⅴ) NCO 的萃取效率通过测定离心分相后上层水相和下层浊点相中 Cu 元素含量进行计算, 同时还测定了萃取前 NCO 溶液中 Cu 的原始含量以确保结果的可靠性. 样品溶液中的 Cu 元素含量用 ICP-MS (Agilent 7500ce, USA)测定, 测定前样品用 5%(体积比) HNO_3 完全溶解 NCO.

2 结果与讨论

2.1 NCO 的表征

如图 1 所示, 所拍摄的 TEM 照片显示制备的 NCO 样品的粒径为 60 nm, 粒径分布呈近似高斯分布 (62.0 ± 15.5 nm). 如图 1(c)所示的 Zeta 电势测定结果表明, 所制备的 NCO 样品零电点 pH (pH_{PZC})约为 6.0, 说明在 pH 大于 6.0 时 NCO 表面带负电.

2.2 影响萃取效率的因素

实验研究了 TX-114 在 0.06%~0.72% 浓度范围内对NCO萃取效率的影响. 图2所示的结果表明, 只

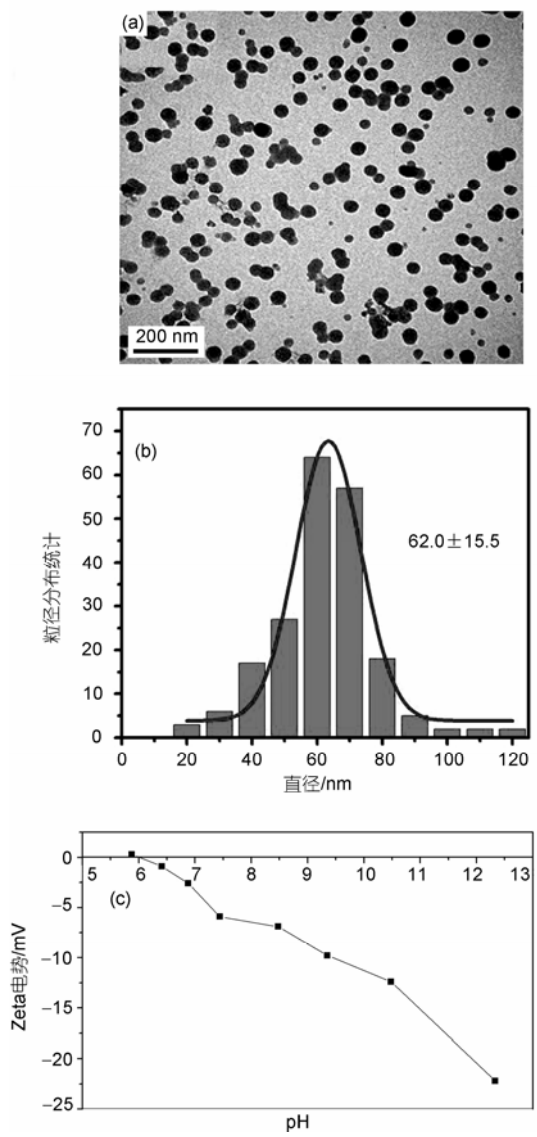


图 1 纳米氧化铜的 TEM 照片(a)、粒径分布(b)和 Zeta 电势(c)

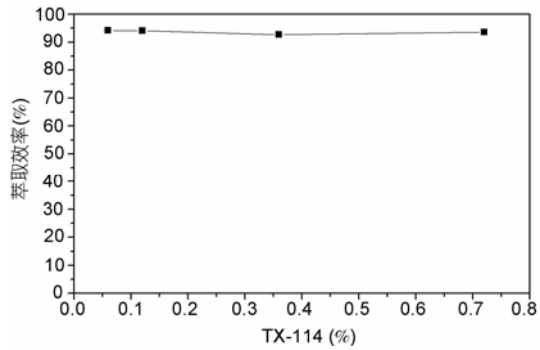


图 2 TX-114 浓度对纳米氧化铜萃取效率的影响
萃取条件: 45℃恒温, pH 10.3, 0.1% NaCl, 萃取时间 2 h

要TX-114 的浓度高于其临界胶束浓度(~0.02%)[13],则TX-114 对萃取效率没有显著的影响. 对比实验表明,无TX-114 时, 无论是长时间静置(1 周)还是离心分离(2000 r/min, 30 min), 都无法将NCO有效分离.

在 0~1.0% NaCl 范围内考察了盐度对 NCO 萃取效率的影响. 如图 3 所示, 在 NaCl 浓度为 0.05%左右获得了较高的萃取效率. 这可能是由于 NaCl 的存在减少了在 TX-114 胶束中带负电荷的 NCO 之间的库仑斥力从而促进了相分离. NaCl 浓度高于 0.5%时, NCO 的萃取效率显著减小, 其原因还不清楚.

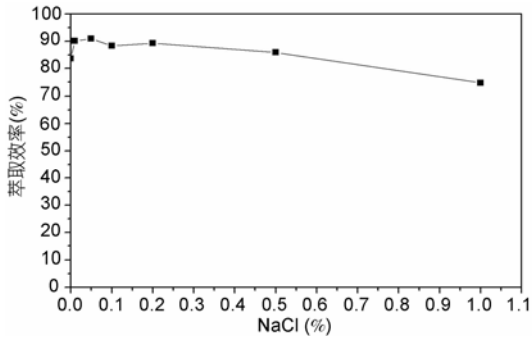


图 3 NaCl 浓度对纳米氧化铜萃取效率的影响

萃取条件为: 45℃恒温, pH 9.36, 0.3% TX-114, 萃取时间 2 h

由于 pH 值决定了金属氧化物纳米颗粒表面的电荷, NCO 的萃取效率强烈依赖于溶液的 pH. 因为制备的 NCO 的 pH_{PZC} 大约为 6.0(图 1(c)), 理论上 NCO 在 pH 7~12 的范围内的萃取效率应该变化不大, 但实验结果显示其萃取效率在 pH 7~10 范围内随 pH 减小而减小, 在 pH 10~12 范围内获得最高萃取效率(图 4). 在 pH 7~10 范围内, 萃取效率随 pH 降低而轻微的减小可能是 NCO 的部分溶解所至. 由于 NCO 在 pH < 7 时会被显著溶解生成 Cu^{2+}, 本研究未考察 NCO 在 pH< 7 时的萃取效率.

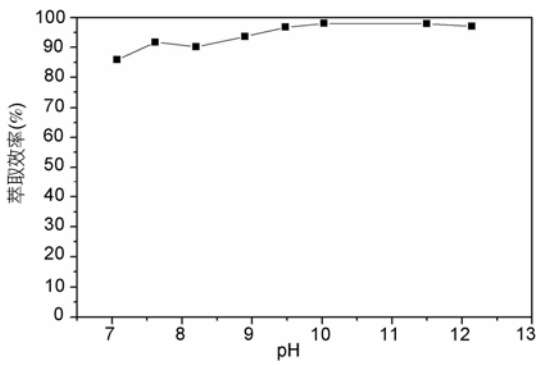


图 4 pH 对纳米氧化铜萃取效率的影响

萃取条件: 45℃恒温, 0.1% NaCl, 0.3% TX-114, 萃取时间 2 h

由于浊点萃取的温度和时间通常对萃取效率有显著影响, 本研究还考察了孵育温度和时间对萃取效率的影响. 先考察了 35~65℃范围内温度对萃取效率的影响, 由于TX-114 具有较低的临界浊点温度(~23℃)[13,14], 在室温下就能发生相分离, 因此没有观察到萃取效率随温度的显著变化. 图 5 所示为孵育时间对NCO萃取效率的影响. 在温度高于浊点温度时萃取可在 20 min内达到平衡, 这与大多数文献报道的 20~30 min的萃取平衡时间一致 [14]. 从经济和节约能源的角度考虑, 在较低温度下萃取并且不需要离心分相步骤的萃取方法会更具有实用价值. 因此, 我们进一步实验研究了分别在 38℃和 28℃下萃取并依靠重力沉降进行相分离的情况. 如图 5 所示, 对于依赖重力沉降的相分离, 萃取效率随萃取时间的延长而增加, 并且孵育温度越低, 达到平衡所需的时间越长, 这与文献 [15]的报道相一致. 值得注意的是, 在 28℃下孵育 20 h 能够回收 85%以上的NCO, 整个过程不仅节能而且有较高的萃取回收率.

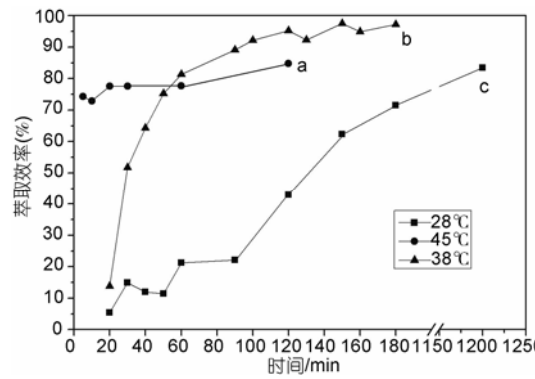


图 5 不同温度下萃取时间对纳米氧化铜萃取效率的影响

曲线 a: 离心; 曲线 b 和 c: 不离心

2.3 实际废水中 NCO 的去除

为检验应用本方法去除实际废水中 NCO 可行性, 在城市污水处理厂的入口水中加入 2.28 mg/L 的 NCO, 再加入 0.3% TX-114 并在 35℃下静置 2 h, 经离心分相后废水中 88%的 NCO 被富集到浊点相. 加入 NaCl (0~0.2%) 对于去除废水中的 NCO 没有影响, 这可能要归因于废水本身含有一定浓度的盐.

3 结论

利用基于 TX-114 的浊点萃取技术, 可有效地将 NCO 从水相中萃取出来. NCO 的萃取效率受溶液中

TX-114 浓度、盐度、pH、萃取温度和时间等因素的影响. 在优化的条件下, 废水中 88%以上的 NCO 可被去除; 而在更经济节能的条件下(在 28℃下依靠重力沉降萃取 20 h), 可回收 85%以上的 NCO. 本研究表明, 基于 TX-114 的浊点萃取技术可望在废水处理、纳米材料的回收等实际应用中发挥重要作用.

参考文献

1 Huang H L, Wang H P, Wei G T, et al. Extraction of nanosize copper pollutants with an ionic liquid. Environ Sci Technol, 2006, 40: 4761—4764[DOI]

2 Liu W, Huang F, Liao Y, et al. Treatment of Cr(Ⅵ)-containing $Mg(OH)_2$ nanowaste. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 1—5[DOI]

3 Huang Y J, Wang H P, Hsiao M C, et al. Speciation of copper in micropores. Water Air Soil Pollut, 2004, 153: 187—194[DOI]

4 Colvin V L. The potential environmental impact of engineered nanomaterials. Nat Biotechnol, 2003, 21: 1166—1170[DOI]

5 Hu X L, Liu J F, Mayer P, et al. Impacts of some environmentally relevant parameters on the sorption of PAHs in aqueous suspensions of C60 fullerene. Environ Toxicol Chem, 2008, 27: 1868—1874[DOI]

6 Isaacson C W, Usenko C Y, Tanguay R L, et al. Quantification of fullerenes by LC/ESI-MS and its application to *in vivo* toxicity assays. Anal Chem, 2007, 79: 9091—9097[DOI]

7 Chen Z, Westerhoff P, Herckes P. Quantification of C-60 fullerene concentrations in water. Environ Toxicol Chem, 2008, 27: 1852—1859[DOI]

8 Manikandan S, Majumdar G, Chowdhury D, et al. Solid-state storage of Ag nanoparticles in anion exchange resin beads. J Colloid Interface Sci, 2006, 295: 148—154[DOI]

9 Wei G T, Yang Z S, Lee C Y, et al. Aqueous-organic phase transfer of gold nanoparticles and gold nanorods using an ionic liquid. J Am Chem Soc, 2004, 126: 5036—5037[DOI]

10 Nakashima T, Kawai T. Quantum dots-ionic liquid hybrids: efficient extraction of cationic CdTe nanocrystals into an ionic liquid. Chem Commun, 2005, 12: 1643—1645[DOI]

11 Liu J F, Liu R, Yin Y G, et al. Triton X-114 based cloud point extraction: a thermoresversible approach for separation/concentration and dispersion of nanomaterials in aqueous phase. Chem Commun, 2009, 11: 1514—1516

12 Hong Z S, Cao Y, Deng J F. A convenient alcohothermal approach for low temperature synthesis of CuO nanoparticles. Mater Lett, 2002, 52: 34—38[DOI]

13 Quina F H, Hinze W L. Surfactant-Mediated cloud point extractions: An environmentally benign alternative separation approach. Ind Eng Chem Res, 1999, 38: 4150—4168[DOI]

14 Rubio S, Perez-Bendito D. Supra-molecular assemblies for extracting organic compounds. Trends Anal Chem, 2003, 22: 470—485[DOI]

15 Akita S, Takeuchi H. Cloud-point extraction of organic compounds from aqueous solutions with nonionic surfactant. Sep Sci Technol, 1995, 30: 833—846[DOI]