

水环境里纳米二氧化钛的表征 及其零电位点的研究^{*}

牟晓英, 崔福义, 杨晓楠

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院 城市水资源与水环境国家重点实验室,
黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 对纳米二氧化钛水溶液进行表征,通过 DLS、AFM、ICP-OES 手段,研究了纳米二氧化钛的粒度分布、形貌特征,并借助微波消解测得纳米二氧化钛的质量浓度,还研究了不同 pH 条件下纳米二氧化钛的 Zeta 电位,得到纳米二氧化钛的零电位点。

关键词: 纳米二氧化钛;表征;水环境;零电位点

Characterization of Aqueous Nano-sized Titanium Dioxide and Research on their Isoelectric Points

MU Xiao-ying, CUI Fu-yi, YANG Xiao-nan

(State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Nano-TiO₂ was characterized by DLS, AFM, and ICP-OES, the diameter and feature of Nano-TiO₂ were studied, results showed the mass concentration of Nano-TiO₂, as well, the influence of pH on the isoelectric points of titanium dioxide powders was studied.

Keywords: nano-sized titanium dioxide; characterization; aqueous; isoelectric points

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1812-1918 (2011) 01-0043-03

0 引言

纳米二氧化钛因其性能卓越而广泛用于制造氧敏元件、电子陶瓷材料、防晒剂、防紫外线透明塑料薄膜、农用塑料薄膜、防紫外纤维和抗菌纤维、抗菌涂料、抗菌釉面砖、效应颜料、光催化剂和催化剂载体、超双亲性玻璃等^[1]。纳米二氧化钛材料还可以通过多种途径进入水环境中,因此,对水环境中纳米二氧化钛的表征也就越发重要。本文通过多种检测手段对水环境中的纳米二氧化钛进行表征。

收稿日期: 2010-10-12

^{*} 基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 51078102)

1 实验

1.1 主要试剂和仪器

主要试剂: 纳米 TiO₂ 粉末 (AEROXIDE, TiO₂, P25)

主要仪器: Bioscope 型原子力显微镜 (AFM); PALS/90P 粒度分析与电位仪; 5300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES); Nano-Z 电位测定仪 (ZETASIZE)。

1.2 样品制备

称取 2 g P25 纳米二氧化钛粉末, 将纳米二

氧化钛粉末溶于超纯水 (电导率 <5 ms/cm, pH= 5.6 ± 0.2) 中并超声分散 15 min (200 W/L, 50 kHz)^[2], 再用超纯水将纳米二氧化钛水溶液稀释成 10 mg/L, 用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 将其 pH 调至 7.0 ± 0.2 。

1.3 样品表征

1.3.1 DLS 表征

纳米二氧化钛颗粒粒径用激光光散射 (dynamic light scattering, DLS) 方法^[3]进行分析。将 10 mg/L 纳米二氧化钛水溶液装入比色皿中, 再将比色皿放入 PALS/90P 粒度分析与电位仪中进行检测, 室温 ($23\pm 2^\circ\text{C}$) 下检测 3 min, 得到纳米二氧化钛颗粒的粒径分布。

1.3.2 AFM 表征

将云母片浸入纳米二氧化钛水溶液中震荡 24 h 后取出, 固定在载玻片上, 再将载玻片置于原子力显微镜下观察纳米二氧化钛颗粒的形貌特征。

1.3.3 ICP-OES 表征

取 10 mL 纳米二氧化钛水溶液于微波消解罐中, 加 2 mL 浓硝酸、2 mL 浓盐酸和 1 mL 氢氟酸。设定升温程序: 用 5 min 由室温升到 120°C , 于 120°C 保持 2 min; 用 5 min 由 120°C 升到 150°C , 于 150°C 保持 5 min; 用 5 min 由 150°C 升到 190°C , 于 190°C 保持 15 min 不变, 进行消解。消解结束后, 消解罐自然冷却至室温。将消解液转移至 50 mL 容量瓶, 用水少量多次洗涤消解罐, 洗液合并于容量瓶中, 用水定容至刻度, 混匀。再用电感耦合等离子体发射光谱仪测定二氧化钛的质量浓度。

1.4 零电位点测定

用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节纳米二氧化钛水溶液的 pH 值, 测定不同 pH 值的纳米二氧化钛水溶液的 Zeta 电位, 得到纳米二氧化钛水溶液的零电位点。

2 实验结果与讨论

2.1 粒径分布分析

图 1 是纳米二氧化钛水溶液的粒径分布图。

从图中可以看出, 对样品检测六次得到纳米二氧化钛的平均粒径是 373.7 nm。六次的检测结果相差不大, 最小平均粒径是 323.8 nm, 最大平均粒径是 347.4 nm。

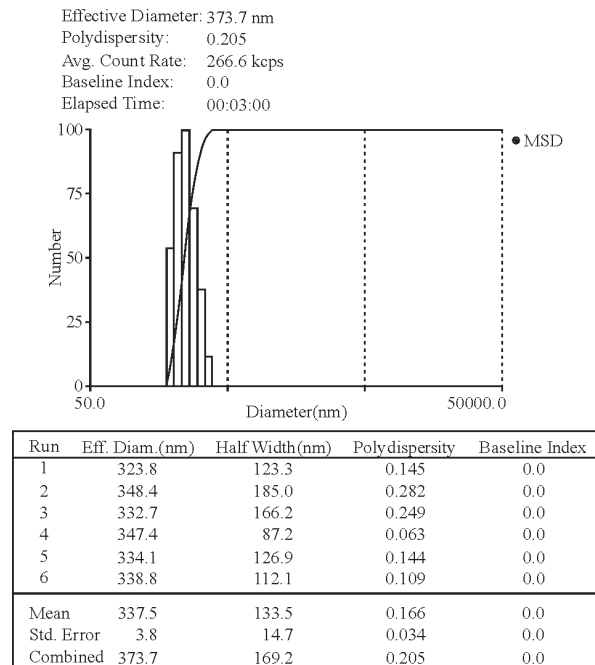


图 1 纳米二氧化钛颗粒的粒径分布图

2.2 AFM 形貌特征分析

利用 AFM 观测了纳米二氧化钛颗粒的形貌。图 2 是在纳米二氧化钛水溶液中浸泡 24 h 后的云母片在 AFM 下的形貌图。扫描范围是 $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ ^[4]。从图中可以看出, 纳米二氧化钛颗粒分布较均匀, 粒径大小差别不是很大, 纳米二氧化钛颗粒在水中分散较好, 这也说明超声波对纳米二氧化钛的分散效果明显。

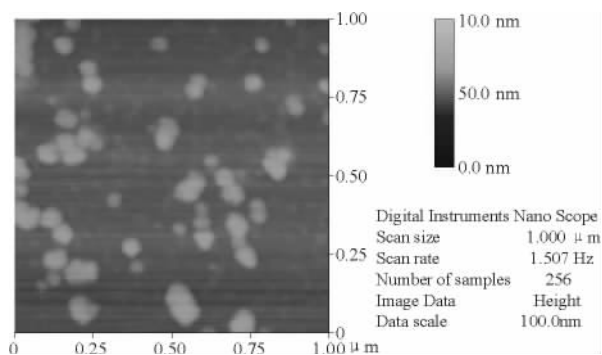


图 2 纳米 TiO_2 颗粒的 AFM 形貌图

2.3 质量浓度表征分析

表 1 列出了所配纳米二氧化钛溶液中纳米二

氧化钛的质量浓度。ICP-OES测得的是溶液中钛的含量,根据二氧化钛中钛的含量得出水溶液中二氧化钛的含量。测得的二氧化钛质量浓度是10.39 mg/L。

表1 纳米二氧化钛质量浓度测定结果

样品	TiO ₂ 质量浓度
纳米二氧化钛水溶液	10.39

2.4 零电位点测定结果分析

如图3所示,纳米二氧化钛的零电位点为6.50。纯净的氧化物,其零电位点主要由该物质本身的性质决定^[5]。不同pH条件下纳米二氧化钛颗粒的表面电性质不同。纳米二氧化钛在pH值低的溶液中,因对粒子表面的羟基吸附质子H⁺而带正电荷,在pH值高的溶液中,因从粒子表面失去质子H⁺而带负电荷^[6],通过调节pH得到纳米二氧化钛的零电位点。

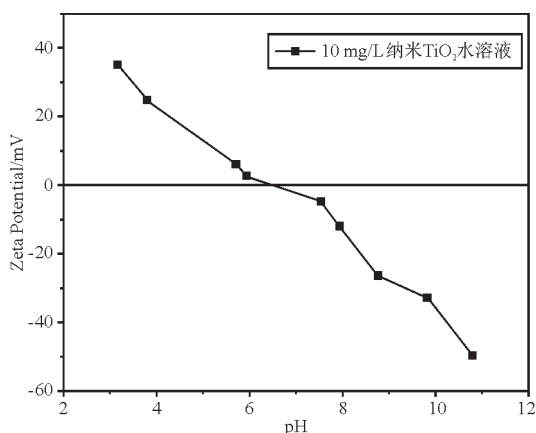


图3 不同pH下纳米TiO₂的Zeta电位

3 结论

1) 经过超声后的纳米二氧化钛颗粒分散性良好,粒度分布均匀。在纳米二氧化钛的应用和研究中要注意对其进行分散,但经过分散后的纳

米二氧化钛存放时间较长时其分散效果会受影响。

2) 利用电感耦合等离子体发射光谱仪测定纳米二氧化钛的质量浓度时一定要对纳米二氧化钛溶液进行消解。

3) 用酸碱调节溶液的pH值得到纳米二氧化钛的零电位点是6.50。当pH值小于6.50时,纳米二氧化钛带正电荷。当pH值大于6.50时,纳米二氧化钛带负电荷。纳米二氧化钛的零电位点与其自身性质有关。不同晶型的二氧化钛其零电位点也会不同。

参考文献

- [1] 李大成,周大利,刘恒,等. 纳米TiO₂的应用[J]. 四川有色金属. 2002(04).
- [2] Zhang Y, Chen Y S, Westerhoff P, et al. Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles[J]. WATER RESEARCH. 2009, 43(17): 4249-4257.
- [3] Zhang Y, Chen Y S, Westerhoff P, et al. Stability of commercial metal oxide nanoparticles in water[J]. WATER RESEARCH. 2008, 42(8-9): 2204-2212.
- [4] 袁博,夏惠,王晓雄,等. ZnO纳米薄膜的电化学制备及其AFM形貌表征[J]. 大学物理实验. 2010, v.23; No.82(03): 1-3.
- [5] 丘永樑,陈洪龄,汪效祖,等. 水热法制备纳米TiO₂及其等电点的研究[J]. 高校化学工程学报. 2005(01): 129-133.
- [6] 傅富国. 纤维级二氧化钛分散性能分析[J]. 合成技术及应用. 2001, 16(2): 26-28, 56.

作者简介

牟晓英 (1987-), 女, 汉族, 硕士研究生, 主要研究纳米颗粒与水中天然有机物的相互作用机制。

崔福义, 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 给水处理理论与工艺、水回用工艺与技术、水处理系统监测与控制技术。

~~~~~  
(上接第33页)

## 作者简介

陈晶晶 (1983-), 东华大学化学化工与生物工程学院08级生物化学与分子生物学硕士。

史向阳 (1970-), 博士生导师, 东华大学化学化工与生物工程学院生物科学与技术研究所教授, 校特聘教授, 上海市高校特聘教授(东方学者), 美国化学会和

Sigma Xi学会会员, Nat. Nanotechnol.和J. Am. Chem. Soc.等32个国际杂志审稿人。在2006年, 被邀请作为第14届复合材料和纳米工程国际会议生物复合材料分会主席, 曾应邀评审葡萄牙马德拉大学化学系马德拉化学中心2006年的年度报告。2007年6月应邀作为该中心的科学咨询委员会成员之一。是国家自然科学基金评审人, 新加坡国立大学校基金项目评审人。