

陆筑凤,李加友. 扫描电镜-能谱法分析水稻秸秆改性材料对铬的吸附性能[J]. 江苏农业科学,2016,44(3):332-334.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.03.094

扫描电镜-能谱法分析水稻秸秆改性材料对铬的吸附性能

陆筑凤,李加友

(嘉兴学院生物与化学工程学院,浙江嘉兴 314001)

摘要:采用场发射扫描电镜-能谱分析法(SEM/EDS)测定天然水稻秸秆及秸秆生物改性吸附剂材料对重金属离子的吸附性能。结果显示,该方法可以快速观察材料形貌结构并获得元素组成及含量和分布的信息,是研究材料结构与性能关系的高效方法。与传统方法相比,该联用技术具有快捷高效、操作方便和良好的准确度,为吸附材料的制备表征及性能研究提供了参考。

关键词:扫描电镜-能谱分析法;水稻秸秆;吸附;重金属

中图分类号: X703.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)03-0332-03

S-4800 场发射扫描电镜(field emission scanning electron microscope, FESEM)是日立公司 2002 年推出的产品,其电子发射源为冷场,通过场致发射的电子枪结构获得束斑直径更小的电子束,从而进一步提高了扫描电镜的分辨率,已成为分析纳米材料形貌及结构最有效的仪器,同时,在研究材料结构与性能关系中的作用也逐渐显著^[1-2]。FESEM 与 X 射线能谱仪(EDS)组合,能实现对材料表面微观区域进行全面分析,获得元素及其含量和分布的信息。例如,材料吸附研究包括 2 个方面:一是吸附材料的制备及表征;二是材料应用及吸附性能研究^[3]。通常采用扫描电镜表征材料形貌,用电感耦合

等离子发射光谱仪(ICP)测定溶液中金属离子的浓度,计算去除率,研究吸附性能,而通过扫描电镜-能谱联用法可以快速分析材料结构及吸附性能,成为研究材料结构与性能关系的重要方法^[4]。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

场发射扫描电子显微镜(日立 4800);能谱仪(HORIBA EX-250);离子溅射仪(E1010);电子天平 AL204[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司];电热恒温培养箱 HG303-5(南京实验仪器厂);ML-902 定时恒温磁力搅拌器(绍兴市卫星医疗设备制造有限公司)。氢氧化钠、磷酸氢二铵、六水合氯化铬、四水合硝酸镉均为分析纯(嘉信医疗器械公司)。

1.2 试验原理

扫描电镜中一束高能的人射电子轰击物质表面时,被激

收稿日期:2015-11-09

基金项目:浙江省分析测试科技计划(编号:2015C37010);浙江省嘉兴市科技计划(编号:2014AY21007)。

作者简介:陆筑凤(1984—),女,浙江嘉兴人,硕士,实验师,主要从事电镜分析测试技术工作。E-mail: luzhufeng@mail.zjxu.edu.cn。

为优势物种。

3 种鱼类中罗非鱼对 TN、NO₃⁻-N、COD 的去除效果较好,去除率分别为 47.30%、39.70%、32.03%,去除能力为 811.11、69.72、1 073.33 μg/(d·g)。鲢鱼对 TP 去除效果较好,去除率为 89.77%,去除能力为 119.16 μg/(d·g)。鳙鱼对 NH₃-N 的去除效果较好,去除率为 59.78%,去除能力为 752.22 μg/(d·g)。

参考文献:

- [1] 刘晓丹,李军,龚一富,等. 5 种水培植物对富营养化水体的净化能力[J]. 环境工程学报,2013,7(7):2607-2612.
- [2] 刘利华,郭雪艳,达良俊,等. 不同富营养化水平对挺水植物生长及氮磷吸收能力的影响[J]. 华东师范大学学报:自然科学版,2012(6):39-45,72.
- [3] Collins B S, Sharitz R R, Coughlin D P. Elemental composition of native wetland plants in constructed mesocosm treatment wetlands[J]. Bioresource Technology,2005,96(8):937-948.

- [4] 黄亮,黎道丰,蔡庆华,等. 不同水生植物对滇池入湖河道污水净化效能的比较[J]. 生态环境,2008,17(4):1385-1389.
- [5] 黄亮,吴乃成,唐涛,等. 水生植物对富营养化水系统中氮、磷的富集与转移[J]. 中国环境科学,2010,30(增刊1):1-6.
- [6] Brix H. Do macrophytes play a role in constructed treatment wetlands? [J]. Water Science and Technology,1997,35(5):11-17.
- [7] 王华,逢勇,刘申宝,等. 沉水植物生长影响因子研究进展[J]. 生态学报,2008,28(8):3958-3968.
- [8] 宋玉芝,杨美玖,秦伯强. 苦草对富营养化水体中氮磷营养盐的生理响应[J]. 环境科学,2011,32(9):2569-2575.
- [9] 王嵩,王启山,张丽彬,等. 水库大型围隔放养鲢鱼、鳙鱼控藻的研究[J]. 中国环境科学,2009,29(11):1190-1195.
- [10] 罗固源,郑剑锋,许晓毅,等. 4 种浮床栽培植物生长特性及吸收氮磷能力的比较[J]. 环境科学学报,2009,29(2):285-290.
- [11] 种云霄. 利用沉水植物治理水体富营养化[J]. 广州环境科学,2005,20(3):41-43.
- [12] 王丽卿,李燕,张瑞雷. 6 种沉水植物系统对淀山湖水质净化效果的研究[J]. 农业环境科学学报,2008,27(3):1134-1139.

发的区域将产生二次电子、俄歇电子、特征 X 射线、背散射电子以及荧光等信号。二次电子是扫描电镜所利用的最重要的信号,因试样表面性质差异,二次电子向空间散射的角度和方向也会不同,将样品的不同性质变成不同强度的二次电子信息,二次电子被收集成像即可以反映样品表面的立体形貌。

样品在电镜电子束激发下所放射出的特征 X-射线信号进入低温下的反偏置的锂漂移硅 Si(Li) 探测器后,X 射线光子的能量在硅晶体中形成电子-空穴对。偏压收集电子-空穴对形成 1 个电荷脉冲,经转变形成电压脉冲信号,探测器输出的电压脉冲高度对应 X 射线的能量。经计算机对谱图进行处理、谱峰识别和定量分析,形成样品表面的组成元素及其含量的分析结果。

1.3 试验方法

1.3.1 材料制备 将粉碎的水稻秸秆经过发酵后,80 ℃ 烘干制得改性吸附剂(BSA_1),对照为未经发酵的秸秆(RSA_1)。

1.3.2 铬吸附试验 在含 Cr^{3+} 的溶液中加入吸附剂,并调节 pH 值至 5.0,使溶液中 Cr^{3+} 终浓度为 20 mg/L,吸附剂用量 0.5 g/L。然后将混合好的试液置于恒温磁力搅拌器上搅拌反应 24 h,反应体系温度为 30 ℃。反应结束后收集固形物于 50 ℃ 下真空干燥,得待检样品。

1.3.3 扫描电镜-能谱法试样处理 取适量待检样品均匀平铺在碳导电胶上,用洗耳球吹去残余样品,在试样表面用导电胶搭电桥,经离子溅射仪喷金 40 s。能谱分析时工作距离为 15 mm,加速电压 20 kV。

1.3.4 数据处理 采用 Execl 2007 和 Originpro 9.0 软件对

结果进行汇总分析,图像输出分辨率 300 dpi。

2 结果与分析

2.1 秸秆改性前后材料的 SEM 表征

扫描电镜图像的质量取决于很多因素:分辨率、信噪比、景深、感兴趣的表面细节或内部信息、成分差异等,通常需要调整仪器参数来获得理想的图片。对于导电性较差、荷电影响较大的秸秆吸附剂材料,SEM 表征的较优条件为加速电压 1.0 kV,工作距离 8.0 mm,照射电流 10.0 μ A,二次电子信号(SE)模式采用上下混合探头(M),以慢扫(CS)模式拍摄的图片清晰,立体效果较好。

天然秸秆中硅酸沉积于叶表皮形成的硅化细胞包被着组织(图 1-A),表面有蜡质层(图 1-B),微孔较少(图 1-C),秸秆内部结构裸露较少^[5-6]。经微生物发酵,秸秆表面变得凹凸不平(图 1-D),微生物的降解作用使活性基团和内部组织暴露^[7-8],秸秆在发酵后出现大量的空隙和微孔道(图 1-E、图 1-F),使得吸附剂的比表面积增加,给金属离子提供较多的吸附位点(图 1-E)。同时,微生物的菌丝能增加吸附剂的疏松程度和丝状结构(图 1-D),更加有利于吸附剂对金属离子的吸附。

从图 1-F 中可以明显看到秸秆发酵改性吸附剂 BSA_1 表面有大量的小孔隙分布,是微生物降解秸秆后打通的孔道,是金属离子的吸附位点。孔隙结构的存在具有毛细管作用,对于金属结合物的稳定性有重要的作用,而对照 RSA_1 表面较光滑、微孔较少(图 1-C)。

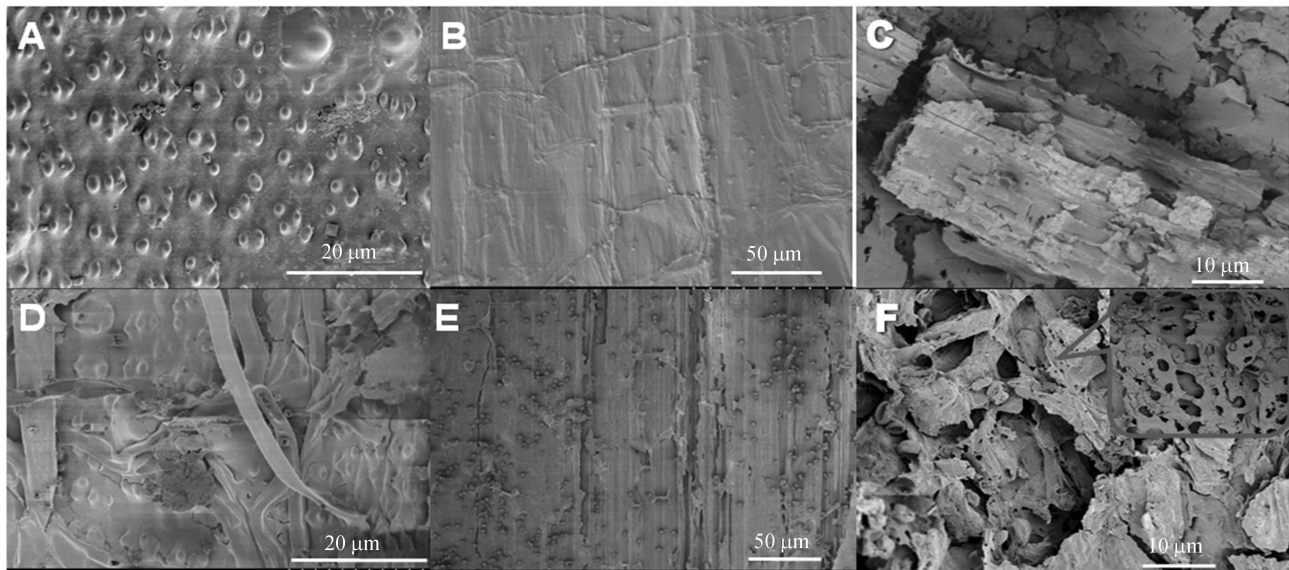


图1 改性前后材料电镜表征(A、B、C为天然秸秆;D、E、F为发酵秸秆)

2.2 改性前后吸附性能比较

EDS 可选择感兴趣区域并同时获得所有元素的特征谱线,所有经过分析的元素已归一化,重复次数 5 次。文献报道天然秸秆是含有氨基、酰胺基、醛基、羟基、硫醇等功能团的材料^[10-11],但从能谱检测可以看出天然秸秆表层蜡质包裹,结构致密,未检测到主要活性功能团的元素成分,内部基团没能暴露,这是天然秸秆对重金属吸附性能较差的主要原因(图 2-A)。经过微生物改性制备的吸附剂 BSA_1 的能谱分

析(图 2-B),可以明确 BSA_1 结构疏松,经微生物改造和修饰,表层蜡质被破坏,使硅细胞裸露,硅酸盐矿物、二氧化硅中 Si 元素含量增加^[12]。能谱检测到 S、P、Cl 等元素含量增加,可能是微生物作用产生的多糖、蛋白质等高分子化合物,成分中大多含有羧基、巯基、羟基等亲水活性基团,可提高材料对金属离子的吸附性能^[13-14]。

2.3 材料对铬的吸附机理

从不同发酵周期的秸秆改性吸附剂的吸附性能比较结果

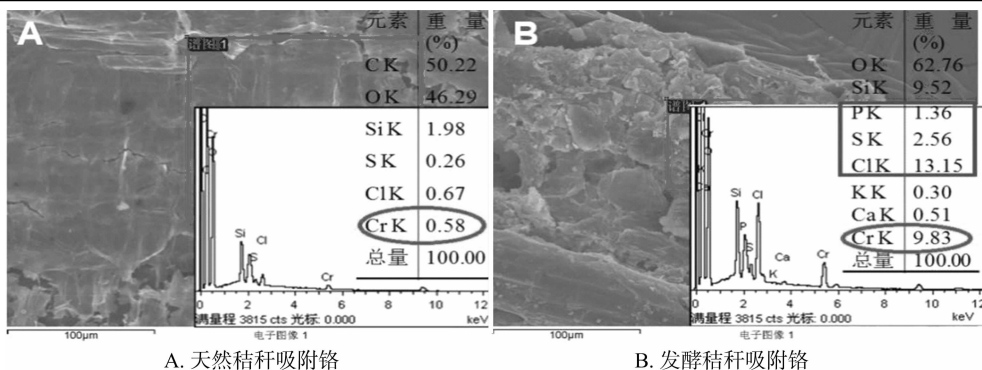


图2 秸秆改性前后吸附性能对比

(图3-A、图3-B)看出秸秆发酵降解程度越高,吸附剂结构越疏松,对 Cr^{3+} 离子的吸附量更高。说明,微生物对秸秆的降解程度影响秸秆内部功能基团的释放,决定了材料的吸附性能;比较单一金属离子吸附能谱图2-B和2种金属离子吸附后的能谱图2-C发现,BSA₁对 Cr^{3+} 离子的吸附基本不受

Cd^{2+} 离子的影响,对铬离子的吸附量变化不大,推测 BSA₁ 材料对铬离子的吸附以化学吸附为主,物理吸附为辅。微生物发酵产生的活性成分多糖、蛋白质或者核酸类物质对吸附有重要作用,其分子中的糖环结构可以使分子链不易弯曲,从而更有利于吸附架桥的形成^[9]。

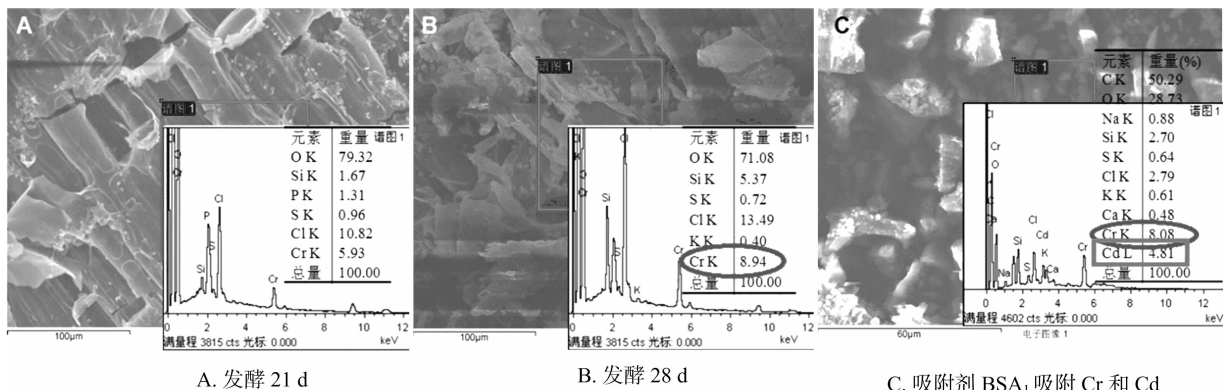


图3 材料的 EDS 结果汇总

3 结论

应用扫描电镜-能谱联用技术研究水稻秸秆改性材料对重金属铬的吸附性能,从形貌和化学组成2个方面入手,相比较其他方法具有独特优势。扫描电镜的优势在于形貌观察,材料形貌特点一目了然,可以区分特殊形貌;能谱分析元素组成的优势在于高效,可对特定组织部位进行分析测量,仪器联用可充分发挥各自的优势,为实际应用提供方法依据。

参考文献:

- [1] 周莹,王虎,吴伟,等. 加速电压的选择对 FESEM 图像的影响[J]. 实验室研究与探索,2012,31(10):227-230,262.
- [2] 曹惠. 导电性较差样品的扫描电镜优化观测条件[J]. 中国测试,2014,40(3):19-22.
- [3] 曹刚. 大型仪器在水处理吸附方面的应用[J]. 化学工程与装备,2011(10):178-179.
- [4] Ang X W, Sethu V S, Andresen J M, et al. Copper(II) ion removal from aqueous solutions using biosorption technology: thermodynamic and SEM-EDX studies[J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2013, 15: 401-407.
- [5] Liu R X, Tang H X, Lo W H. Advances in biosorption mechanism and equilibrium modeling for heavy metals on biomaterials[J]. Progress in Chemistry, 2002, 14(2): 87-92.

- [6] Li H D, Peng Z H, Kang J, et al. The research of the mechanism of biosorption heavy metal of Cr(VI) with trichoderma[J]. Acta Laser Biology Sinica, 2010, 19(3): 353-356.
- [7] 孙勇, 张金平, 杨刚, 等. 玉米秸秆木质素氧化与改性的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(10): 1997-2000.
- [8] 陈广银, 郑正, 罗艳, 等. 碱处理对秸秆厌氧消化的影响[J]. 环境科学, 2010, 31(9): 2208-2213.
- [9] 杨晓霞, 周启星, 华涛, 等. 改性秸秆-铝盐复合絮凝剂的制作与应用[J]. 环境工程学报, 2008, 2(10): 1317-1321.
- [10] Binod P, Sindhu R, Singhanian R R, et al. Bioethanol production from rice straw: an overview[J]. Bioresource Technology, 2010, 101: 4767-4774.
- [11] Sindhu R, Binod P, Janu K U, et al. Organosolvent pretreatment and enzymatic hydrolysis of rice straw for the production of bioethanol[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2012, 28: 473-483.
- [12] 沈其荣, 徐勇. 化学处理水稻秸秆水溶性有机物的光谱特征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(5): 211-215.
- [13] Wu W Q, Huang S B, Zhang R F, et al. Adsorptive characteristics of trace phosphorus in water on a new adsorption[J]. China Environmental Science, 2012, 32(11): 1991-1998.
- [14] 杨莹, 闫鹤, 李芬, 等. 复合型生物絮凝剂的培育及其活性组分分析[J]. 功能材料, 2012, 43(9): 1189-1192.