

天然辉沸石的离子交换性能与抗菌沸石的研究*

何丽新

(广东药学院药科学院, 广州, 510006)

摘要:探讨了广西资源县辉沸石的离子交换性能的基本特征, 并通过改型, 将天然辉沸石改成 Na 型沸石, 其离子交换性能大有提高。在此基础上研制了铜锌双组分抗菌沸石, 并测定其抗菌性能, 以期对天然辉沸石的开发利用提供依据。

关键词:辉沸石; 离子交换性能; 改型; 抗菌沸石

中图分类号: P578.974 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2008)06-0019-04

A Study on Properties of Ions' Exchange of Natural Stilbite and Antibacterial Zeolite

HE Li-xin

(School of Pharmacy, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: This paper discussed the basic characteristics of properties of ions' exchange of stilbite in Ziyuan county in Guangxi. By modification the obtained Na - exchanged zeolite from natural stilbite has the greater properties of ions' exchange. Then, two - component antimicrobial zeolites mixed with copper and zinc were prepared and their antibacterial properties were tested for exploitation and utilization of natural stilbite.

Key words: stilbite; properties of ions' exchange; modification; antibacterial zeolite

1 前言

沸石是具有架状结构的多孔性含水铝硅酸盐晶体的总称, 包括天然沸石和人工合成沸石, 其内部结构有许多大小均一的孔道和孔穴, 具有吸附和离子交换等特性。天然沸石与合成沸石相比, 矿藏丰富, 价格低廉, 其开发利用备受关注。天然沸石作为离子交换剂的应用很广: 硬水软化、海水提钾、工业和城市污水处理等等。天然沸石由于其格架结构、种类、纯度等多种因素的影响, 呈现出不同的离子交换特性。

广西资源县的辉沸石矿是目前国内外唯一具有工业意义的辉沸石矿^[1], 因此探讨其离子交换特性

对其实际应用具有指导意义。

2 试验部分

2.1 试验样品

样品来自广西资源县的辉沸石矿, 粉碎后取不同粒径的沸石粉备用。

2.2 辉沸石耐酸碱性的测定

称取 2 g 200 ~ 325 目的沸石, 按一定的固液比分别用 0.1 ~ 4 mol/L HCl, 0.1 ~ 1 mol/L NaOH 室温浸泡 24 h, 过滤、洗涤至洗液 pH 值与蒸馏水 pH 值相近。沸石样品缓慢加热至 200℃ 恒温 1 h, 放在干燥器中冷却至室温, 测定其吸水容量^[2]。

* 收稿日期: 2008-07-20; 修回日期: 2008-08-11

作者简介: 何丽新(1972-), 女, 湖南省双牌县人, 讲师, 硕士, 从事应用化学的研究。

2.3 辉沸石离子交换特性的测定

200~325 目的沸石与 0.2 mol/L NH_4Cl 按 1 g/10ml 的固液比, 100℃ 下反应 2 h, 倾去上层清液, 重复操作 3 次, 制得 NH_4 型沸石。称取 NH_4 型沸石按一定的固液比分别与 0.2 mol/L Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的氯化物溶液在 70℃ 下反应 2 h, 过滤、洗涤至滤液无 Cl^- , 测定处理后各沸石的铵离子交换容量, 根据对铵交换容量的影响判断离子的交换序列^[3]。

2.4 辉沸石的改型

取沸石与改型剂在不同的条件下反应, 测定铵交换容量或反应后溶液中钙离子的溶出量, 来判断改型效果。

2.5 抗菌沸石的研制和抗菌性能的测定

取 2 g Na 型沸石与铜锌混合溶液在一定温度下反应 2 h, 蒸馏水洗涤至无 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} , 样品于 100℃ 烘干 1 h^[4] 制得铜锌抗菌沸石。

挑取血平板上单个乙型溶血性链球菌落接种于 10% 兔血清汤中; 分别从普通琼脂平板上的金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、绿脓杆菌单个菌落接种于普通肉汤中, 于 37℃ 恒温箱中培养 6 h。取出后与麦氏比浊管比浊并用无菌生理盐水调整至每 ml 含菌量为 6×10^8 cfu。用无菌棉棒蘸取 6×10^8 cfu/ml 的乙型溶血性链球菌均匀涂布于 10% 兔血清平板。再用无菌棉棒分别蘸取金黄色葡萄球菌、大肠杆菌和绿脓杆菌各均匀涂布于一只普通琼脂平板, 稍加放置, 待干。用无菌生理盐水将制备的抗菌沸石样品作 1:2 稀释。用无菌圆滤纸片 (直径 6 mm) 分别沾取上述涂布有四种细菌的平板表面。将上述平板于 37℃ 恒温箱中培养 18 h 左右, 取出, 仔细量取抑菌环的半径并记录。

3 试验研究

3.1 辉沸石的耐酸碱性

在沸石的应用过程中, 有时沸石需经酸或碱的处理。沸石的耐酸碱性, 目前还没有一个明确的测定标准。测定方法主要是在一定条件下将沸石样品处理一定时间, 然后通过其它鉴定方法看其结构或性能有否变化。沸石的吸水容量是沸石吸附性能的一个重要体现, 因此我们将经酸碱处理后的沸石测

定其吸水容量, 根据吸水容量的变化判断沸石的吸附性能是否遭破坏, 进而判断沸石的稳定性。

表 1 酸碱对沸石吸附性能的影响 (%)

处理溶液	吸水容量	处理溶液	吸水容量
0.1mol/L HCl	13.4	原型	12.4
0.2mol/L HCl	12.1	浓氨水	12.4
0.5mol/L HCl	12.8	0.1mol/L NaOH	12.2
1mol/L HCl	9.2	0.2mol/L NaOH	12.2
2mol/L HCl	5.5	0.3mol/L NaOH	12.6
3mol/L HCl	3.6	0.5mol/L NaOH	8.4
4mol/L HCl	0	1mol/L NaOH	0

处理条件: 室温下沸石经不同浓度的酸碱溶液浸泡 24 h。

从表 1 可以发现: 经 0.1~0.5 mol/L HCl 处理后, 沸石的吸附性能有不同程度的提高; 盐酸浓度超过 1 mol/L 时, 沸石的吸附性能显著下降; 4 mol/L 的盐酸处理后, 沸石丧失了吸附能力。以上数据表明辉沸石的耐酸性较差, 只能耐 1 mol/L 以下的盐酸的侵蚀, 4 mol/L 的盐酸可使辉沸石完全破坏。类似数据表明辉沸石的耐碱性更差, 结构完全破坏浓度为 1 mol/L NaOH 左右。

3.2 辉沸石的离子交换特性

根据竞争阳离子对辉沸石铵交换容量的影响, 测定阳离子交换序列, 以探讨辉沸石的离子交换特点 (见表 2)。

表 2 竞争阳离子对辉沸石铵交换容量的影响 (mmol/100g)

阳离子	铵交换容量	阳离子	铵交换容量
NH_4^+	115.3	Mg^{2+}	91.88
Li^+	85.12	Zn^{2+}	81.54
Na^+	53.69	Ca^{2+}	79.97
Ag^+	29.58	Sr^{2+}	67.28
K^+	28.27	Cu^{2+}	48.35
		Ba^{2+}	31.76

阳离子的选择交换能力越强, 对辉沸石铵交换容量的影响越大, 铵交换容量减少得越多。从表 2 可以看出, 辉沸石的一价、二价阳离子交换序列分别为 $\text{K}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 、 $\text{Ba}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。斜发沸石上一价、二价阳离子的交换选择序列分别为 $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 、 $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, 这些离子交换能力的大小, 主要取决于离子水合能的大小。对

于碱金属离子、碱土金属离子而言辉沸石的阳离子交换序列与斜发沸石的类似^[5]。从数据可以看出辉沸石对 K^+ 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 NH_4^+ 呈现出较高的选择性。根据这些离子交换规律,辉沸石可以用于从海水中富集钾、废液中分离银、工业废水中去除氨、铜等,利用银离子、铜离子的抗菌性能还可以制备抗菌沸石。

3.3 辉沸石的离子交换性能的改进

未经处理的天然沸石,往往它的离子交换能力难以发挥出来,通常先将其改型使其具备更为优良的离子交换性能。通常天然沸石改型成 Na 型和 NH_4 型,这里选择改成 Na 型。

3.3.1 改型剂的选择

分别选用 20% 的 NaCl、10% 的 $Na_5P_3O_{10}$ 和饱和食盐水 + 4% $Na_5P_3O_{10}$ 三种作为改型剂,处理过程均采用:沸水浴,搅拌反应 2 h,重复操作 3 次。三种改型剂的铵交换容量分别为 182.7、124.1 和 107.6 mmol/100g。

从结果可以看出,用 20% NaCl 溶液处理后,其铵交换容量最高。 $Na_5P_3O_{10}$ 改型时 $P_3O_{10}^{5-}$ 对 Ca^{2+} 有很好的配位能力,可以促进钙的溶出,但 $Na_5P_3O_{10}$ 对晶体结构略有破坏,交换液中有 Al^{3+} 溶出。NaCl 价廉易得,用于硬水软化等方面,NaCl 不仅可以改型,还可以用于沸石的再生。因此选用 NaCl 作为改型剂更为合适。

3.3.2 改型方式

将辉沸石原矿改成钠型,有利于离子交换能力的提高。离子交换能力的提高有赖于改型程度,改型程度是指利用氯化钠溶液处理后,沸石中可交换阳离子转化为钠离子的完全程度,一般以沸石中的钙离子不再溶出时为改型完全,因此可根据沸石中钙的溶出百分比来判断改型程度。考虑到硬水软化,海水提钾都是采取动态交换,选用 40~60 目沸石,根据参考文献^[6] 选用了不同方式改型,测定钙的溶出量。

改型方式主要有以下四种:(1)采用饱和 NaCl 溶液作为改型剂,室温浸泡 1 d 后,倾出上层清液,重复操作 2 次,结果沸石中 Ca^{2+} 溶出量为 0.54%;(2)采用饱和 NaCl 溶液 + 0.2 mol/L NaOH 作为改型剂,处理条件同(1),结果沸石中 Ca^{2+} 溶出量为 0.05%;(3)采用饱和 NaCl 溶液作为改型剂,100℃

下动态交换,结果沸石中 Ca^{2+} 溶出量为 0.66%;(4)采用 20% 的 NaCl 溶液作为改型剂,沸水浴加热静态交换 2 h,结果沸石中 Ca^{2+} 溶出量为 1.04%。

与斜发沸石相比,辉沸石的室温浸泡改型效果不佳。辉沸石孔道是二维的,一套平行 a 轴,窗口为 0.41×0.67 nm 的 10 元环组成;另一套平行 c 轴,窗口为 0.27×0.57 nm 的 8 元环组成^[7]。有关辉沸石晶格中可交换阳离子的数量和位置没有文献报道,估计可被交换的 Ca^{2+} 处于孔径狭窄的 8 元环内。 Na^+ 水合半径是 0.358 nm,要进行交换,必须先脱去部分水分子进入孔道中。100℃时,水合阳离子易于脱水,从而提高阳离子交换度,再者升高温度,加快交换速度,可交换阳离子可能移至易于交换的位置,因此,100℃时钙离子的溶出量比室温时要高。100℃下动态交换由于接触时间短,反应不如静态交换充分,故而效果要差一些,以下均采用 20% 的 NaCl 溶液沸水浴加热静态交换。

3.3.3 各因素对改型程度的影响

时间、交换次数、粒度等因素都会对钙的溶出产生影响。从反应时间上看,辉沸石具有较为优越的交换动力学特点,反应 0.5 h 以前,钙溶出较快,反应 2 h 后钙的溶出量基本不增加。交换次数越多,钙的溶出量呈缓慢增加的趋势,交换次数产生效果不明显。从试验数据可以发现,沸石的粒度越小,越易于快速、有效发生交换反应,-1 000 目的沸石反应 2 h 后钙的溶出量达 3.9%,折合 CaO 的含量为 5.45%,钙的交换度达到 62%。

3.3.4 改型效果

将辉沸石改型后,它的吸附性能和离子交换性能大有改观,我们以吸水率和 C. E. C 来说明(见表 3)。

表 3 改型对吸附性能、离子交换性能的影响

粒度	类型	吸水率(%)	C. E. C (mmol/100g)
-325 目	原型	9.9	115.3
	Na 型	11.3	202.6

Na 型处理过程:325 目沸石与 20% 的 NaCl 溶液沸水浴搅拌 2 h。

从表 3 可以看出。325 目辉沸石的吸水率从 9.9% 提高到 11.3%, C. E. C 从 115.3 mmol/100g 提高到 202.6 mmol/100g。

3.4 抗菌沸石的研制

3.4.1 双组分抗菌沸石的制备

利用沸石的离子交换性能,使其载上具抗菌活性的金属离子如 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} ,通过缓慢释放离子来阻止微生物的繁殖,可以起杀菌作用。由于不同金属离子对细菌存在一定的选择性,就单组分抗菌沸石来说,其抑菌效果范围相对较窄,为达到抗菌沸石的广谱性,本文利用天然沸石和铜锌混合溶液进行双离子液相交换,制备出铜锌双组分抗菌沸石。双组分抗菌沸石制备主要受沸石粒度、反应温度、反应物用量与反应时间等因素的影响。粒度越小,反应温度越高,抗菌沸石的抗菌离子含量也越高。

3.4.2 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的交换方式

从表2中可以看出对于辉沸石来说, Cu^{2+} 的交换能力比 Zn^{2+} 的强。 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 共存时由于竞争交换,它们的交换容量比单个金属离子的交换容量要小。因此,同时交换上两种金属离子比交换上单个金属离子困难一些,但与经两次交换依次载上铜锌的制备过程相比,同时进行双离子交换更为简易可行。

3.4.3 双组分抗菌沸石的抗菌性能

单、双组分的抗菌沸石中抗菌离子的含量及抗菌性能(见表4)。

名称	抑菌环直径(mm)		
	Cu-Z	Zn-Z	Cu-Zn-Z
Cu^{2+} 含量(%)	7.9	-	2.9
Zn^{2+} 含量(%)	-	9.8	2.9
乙型溶血型链球菌	10	9	16
金黄色葡萄杆菌	14	20	19
大肠杆菌	13	12	15
绿脓杆菌	11	13	-

测试单位:桂林医学院微生物实验室测定。

从表4中可以发现,Cu-Zn-Z对细菌有协同效应,Cu-Zn-Z中铜锌总含量并没有超过Cu-Z或Zn-Z中单金属离子的含量,但它对细菌的抑菌

效果比单组分抗菌沸石的效果要好或者相当。由于抗菌沸石中含有两种金属离子,其抗菌效果比单组分的抗菌沸石更具广谱性。尽管试验中细菌浓度高达 6×10^8 cfu/ml,作为无机抗菌剂的抗菌沸石其抑菌效果仍较为明显。抗菌沸石主要作为填料用于纤维、塑料、涂料和卫生陶瓷等生活制品。其所处环境细菌浓度低,估计由此制得的抗菌材料,仍能有效地清洁生活和工作环境,减少各类细菌的危害。据文献报道,类似的无机抗菌材料用于果树土壤长效抗菌剂,预期铜锌双金属抗菌沸石也可用于土壤杀菌。

4 结束语

天然辉沸石的耐酸碱性较差,无法像丝光沸石用于酸性气体干燥,使用时避免浓度较大的强酸和强碱的侵蚀。天然辉沸石的阳离子交换特性表现为对 K^+ 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 NH_4^+ 呈现出较高的选择性,其一价、二价阳离子交换序列分别为 $\text{K}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 、 $\text{Ba}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。经过改型后,天然辉沸石的离子交换能力显著增强,在此基础上制备的铜锌双组分抗菌沸石对细菌具有协同效果,且有较好的广谱性。

参考文献:

- [1] 赵临远,崔天顺,杨燕. 桂北沸石矿开发与应用方向探讨[J]. 矿产与地质,2001,1(81):40-43.
- [2] 通用化工产品分析方法手册编写组. 通用化工产品分析方法手册[M]. 北京:化学工业出版社,1999,444.
- [3] 中国科学院地质研究所. 沸石矿物与应用研究[M]. 北京:科学出版社,1979,131-139.
- [4] 章莉娟,肖士民,邢俊,等. 液相离子交换法制备抗菌性沸石[J]. 硅酸盐学报,1999,27(3):380-383.
- [5] 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组编著. 沸石分子筛[M]. 北京:科学出版社,1978,185-188.
- [6] 蔡惠兰,樊培仁,郑小明,等. 浙江缙云沸石的开发与应用[M]. 北京:地质出版社,1992,97,143-148.
- [7] 张铨昌,杨华蕊,韩成. 天然沸石离子交换性能及应用[M]. 北京:科学出版社,1986,39.