

反应性离子交换法制备硫酸钙晶须及其抗菌性研究

王莹, 李彦生, 李刚

(大连交通大学环境与化学工程学院, 大连 116028)

摘要 以离子交换树脂为沉淀剂, 通过与硫酸锌发生反应性离子交换, 制备了硫酸钙晶须。利用扫描电镜(SEM)及能谱分析对产物进行了表征。生成的硫酸钙晶须长径为 10~30 μm , 直径为 1~4 μm , 纯度较高。对其进行抗菌性研究, 表明该方法制备的硫酸钙晶须具有一定的抗菌性。

关键词 离子交换树脂 硫酸钙晶须 表征 抗菌

中图分类号: O614.23+1

Preparation of Calcium Sulfate Whiskers by Reactive Ion-exchange Method and Investigation of Antibacterial Property

WANG Ying, LI Yansheng, LI Gang

(School of Environmental and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028)

Abstract Calcium sulfate whiskers are prepared by reactive ion-exchange of zinc sulfate and ion-exchange resins. The product is characterized through SEM and EDX, it shows that calcium sulfate whiskers are with the length of 10~30 μm and the average diameter of 1~4 μm , and have high purity relatively. Antibacterial property of calcium sulfate whiskers is investigated, which shows calcium sulfate whiskers that are prepared by ion-exchange method have definite antibacterial property.

Keywords ion exchange resin, calcium sulfate whiskers, characterize, antibacterial

硫酸钙晶须又称为石膏晶须, 是无水硫酸钙的纤维状单晶体, 具有均一的横截面、完整的外形、完整的内部结构。由于其特殊的结构特征, 应用范围很广, 可用作填充剂、增强组件、增粘材料、阻燃材料、抗静电添加剂, 同时由于硫酸钙晶须的松散密度极小, 具有巨大的比表面积, 且无毒, 特别适合饮料、药品的过滤。

目前, 硫酸钙晶须的制备方法有水热法^[1]、微乳法^[2]、有序分子模板诱导-溶剂热法^[3]等。本文首次以钙型阳离子交换树脂为沉淀剂, 与硫酸锌溶液发生反应性离子交换, 制备了硫酸钙晶须。该法具有实验设备简单、操作方便、反应周期短等优点, 通过调整合成条件, 使产物中掺杂一定量的纳米氧化锌, 从而制备具有一定的抗菌性的硫酸钙晶须。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

D-8401 电动搅拌机, JSM-6360LV 型扫描电镜, LRH-250 生化培养箱。

所用试剂均为分析纯, D113 弱酸性阳离子交换树脂。

1.2 硫酸钙晶须的制备

将一定体积的钙型阳离子交换树脂充分洗涤, 再将一定浓度的硫酸锌溶液加入树脂中, 室温、搅拌条件下反应 3h, 分离树脂和沉淀物, 将沉淀于 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘干, 即得合成产物。

1.3 合成产物的表征

用 JSM-6360LV 型扫描电镜对合成产物进行表征, 观察形貌及进行能谱分析。

1.4 合成产物的抗菌测定

在无菌室内, 将所制粉体分别平铺在涂有大肠杆菌和枯

草芽孢的 2 个培养基上, 粉体呈直径 7mm 的圆形, 同时以分析纯硫酸钙进行对比实验。再将培养皿置于 35 $^{\circ}\text{C}$ 的培养箱中, 培养 24h 后取出观测。

2 结果与讨论

2.1 硫酸钙晶须的 SEM 分析

生成的硫酸钙晶须外观呈纯白色, 疏松状。图 1 是硫酸钙晶须的扫描电镜图片, 从图中可以观察到生成的硫酸钙晶须长径为 10~30 μm , 直径为 1~4 μm 。

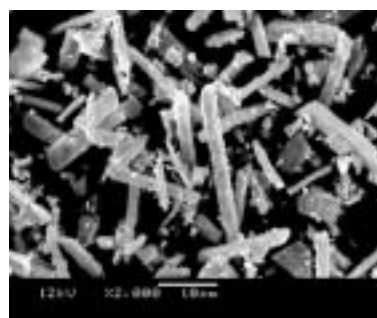


图 1 硫酸钙晶须的扫描电镜图

Fig.1 SEM image of calcium sulfate whiskers

D113 弱酸性阳离子交换树脂是一种大孔型离子交换树脂, 其内部的网状结构中有无数四通八达的孔道, 孔道里面充满了水分子, 在孔道的一定部位上分布着可提供交换离子的交换基团。当硫酸锌溶液中的 Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} 扩散到树脂孔道中时, 由于该树脂对 Zn^{2+} 选择性强于对 Ca^{2+} 的选择性^[4], 所以 Zn^{2+} 与树脂孔道中的交换基团 Ca^{2+} 发生快速的交换反应, 被交换出的 Ca^{2+} 遇到扩散进入孔道的 SO_4^{2-} 发生沉淀反应, 生成硫酸钙沉淀。由于离子交换以及沉淀反应的速度很

快,硫酸钙沉淀基本在树脂的孔道里生成,因此树脂的孔道就限制了沉淀的生长及形貌,对其具有一定的规整作用。通过调整搅拌速度、反应温度等外界条件,可以使树脂颗粒及其内部孔道发生相应的变化,这样当沉淀在树脂孔道中生成后,就得到了不同尺寸和形貌的硫酸钙沉淀。

2.2 硫酸钙晶须的能谱分析

图2是硫酸钙晶须的能谱图,结果显示仅有Ca、S、O和Zn的峰存在,Ca、S和O的原子含量分别为18.06%、16.20%、63.85%,基本符合硫酸钙的构晶比例(1:1:4)。证实产物以无水硫酸钙为主,并吸附少量的锌化合物。

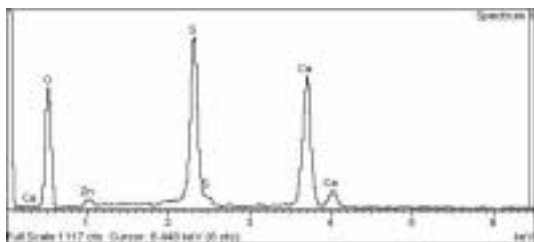


图2 硫酸钙晶须的EDX能谱图

Fig.2 EDX pattern of calcium sulfate whiskers

2.3 合成产物的抗菌性能

图3是合成产物和分析纯硫酸钙的抗菌图片(其中,(a)、(c)为合成产物对大肠杆菌和枯草芽孢的抗菌图片,(b)、(d)为分析纯CaSO₄对大肠杆菌和枯草芽孢的抗菌图片)。从图中观察到分析纯硫酸钙对大肠杆菌和枯草芽孢都没有抑菌圈,而所合成的产物对大肠杆菌的抑菌圈直径达20mm,对枯草芽孢的抑菌圈直径达30mm。这说明制备产物具有一定的抗菌性能,且对枯草芽孢的抗菌性强于对大肠杆菌的抗菌性。这是由于硫酸钙晶须比表面积大,使一部分硫酸锌吸附在硫酸钙晶须表面,在干燥过程中转化为高分散的氧化锌,从而使该方法合成的产物具有抗菌性能。

所合成产物对枯草芽孢的抗菌性要强于对大肠杆菌的抗菌性,原因在于:枯草芽孢属于革兰氏阳性菌,大肠杆菌属于革兰氏阴性菌,在近中性或弱碱性环境中,细菌均带负电荷,尤以革兰氏阳性菌所带负电荷更多。纳米氧化锌表面是带正电荷的,它容易将带负电荷较多的革兰氏阳性菌—枯草芽孢吸附到其表面,从而将其杀死。

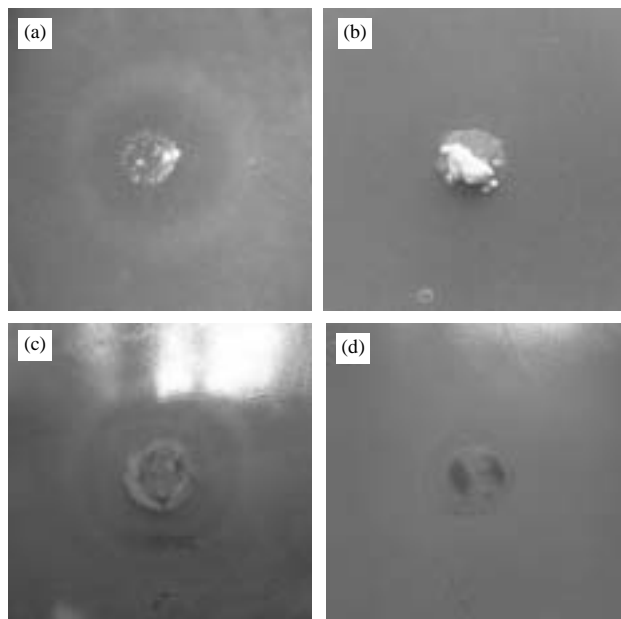


图3 合成产物和分析纯CaSO₄的抗菌图片

Fig.3 Antibacterial images of prepared product and analysis purity calcium sulfate

3 结论

(1) 利用离子交换树脂独特的结构和反应性离子交换的特点,制备了硫酸钙晶须,长径为10~30 μm,直径为1~4 μm,能谱图分析表明产物组成接近于无水硫酸钙。

(2) 本方法制备的硫酸钙晶须中均匀掺杂了少量的氧化锌,使其具有一定的抗菌性。

参考文献

- 1 王泽红,袁志涛,乔景慧,等.硫酸钙晶须制备及其应用.有色矿冶,2004,20(11):53
- 2 周海成,徐建,等.CaSO₄纳米棒(线)的微乳法制备与表征.无机化学学报,2002,18(8):815
- 3 高远浩,刘锦,牛和林.单晶CaSO₄纳米管的制备非片状结构化合物形成纳米管的新途径.高等学校化学学报,2005,26(9):1594
- 4 王方.国际通用离子交换技术手册.北京:科学技术文献出版社,2000.203