

大肠杆菌对铂(IV)的吸附特性及行为表征

何佳¹, 董海刚², 刘新星¹, 谭玲¹, 赵文雅¹, 郭子文³, 谢建平^{1*}

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 教育部生物冶金重点实验室, 长沙 410083; 2. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106; 3. 内蒙古农业大学 生命科学学院, 呼和浩特 010010)

摘要: 比较了10种菌株对纯溶液中铂(IV)的吸附效果, 优选出大肠杆菌作为吸附剂, 并对其吸附行为进行了表征和研究。吸附动力学及颗粒内扩散模型表明, 大肠杆菌对铂(IV)的吸附过程经历了快速的表面吸附和缓慢吸收2个阶段, 并可在60 min内达到吸附平衡; 吸附后的SEM、TEM形貌表征显示, 大肠杆菌菌体细胞发生形变, 皱缩并团聚; XPS结果显示, 部分铂(IV)转化为铂(II), 表明吸附过程中发生了还原。在25℃、pH=7.0、6 h的条件下, 大肠杆菌对初始浓度为100 mg/L的Pt(IV)溶液的吸附率为96.66%。

关键词: 微生物冶金; 大肠杆菌; 铂; 吸附; 机理; 表征

中图分类号: TF833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)04-0039-09

Adsorption and Behavior Characteristics of *Escherichia coli* toward Pt(IV)

HE Jia¹, DONG Haigang², LIU Xinxing¹, TAN Ling¹, ZHAO Wenya¹, GUO Ziwen³, XIE Jianping^{1*}

(1. Key Laboratory of Biohydrometallurgy, Ministry of Education, School of Mineral Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China;

3. College of Life Sciences, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010010, China)

Abstract: Ten known strains were screened for the adsorption performance towards Pt(IV) in pure aqueous solutions, and *E. coli* was selected as the adsorbent. The adsorption behavior of *E. coli* was characterized and studied. Kinetic studies and intraparticle diffusion models showed Pt(IV) biosorption proceeded rapidly in the first 10 min, with an almost complete equilibrium being achieved within 60 min. Moreover, scanning electron microscopic (SEM) analysis revealed the changes in the surface morphology of *E. coli* cells after adsorption, which was further confirmed by transmission electron microscope (TEM) analyses. X-ray photo electron spectroscopy (XPS) results showed that the platinum existed in two valency states: tetravalent platinum Pt(IV) and divalent platinum Pt(II), indicating the occurrence of reduction reaction. The adsorption rate of *E. coli* on Pt(IV) solution at initial concentration of 100 mg/L was 96.66% at 25℃ and pH 7.0 within 6 h.

Key words: microbial metallurgy; *Escherichia coli*; platinum; adsorption; mechanism; characterization

铂族金属具有诸多优良的物化特性, 因此应用于众多领域, 如制药行业、催化领域、微电子材料、饰品投资^[1-6]等。此外, 随着高新技术产业的发展, 铂族金属的需求量逐年增大, 但我国铂族金属储量

收稿日期: 2016-01-23

基金项目: 国家自然科学基金(51104189)、中国博士后科学基金(2015T80880)、中国博士后科学基金面上项目(2013M531814)、中南大学博士后基金、稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室开放课题(SKI-SPM-201508)、粉末冶金国家重点实验室开放课题。

第一作者: 何佳, 男, 硕士研究生, 研究方向: 微生物吸附贵金属。E-mail: 1522921765@qq.com

*通讯作者: 谢建平, 男, 在站博士后, 副教授, 研究方向: 环境微生物。E-mail: whitewolf1101@qq.com

为 324 t, 仅占全球储量的 0.48%, 并且存在矿床质量差、品位低的难题^[7]。这些现状使得从二次资源中回收铂族金属极具吸引力且势在必行。传统的回收方法有化学沉淀法、电解法、离子交换法和溶剂萃取法等^[8], 但这些方法存在试剂消耗量大及能耗大^[9-10]、易造成二次污染^[9]、反应不彻底、运行费用较高^[11-12]、无法回收低浓度铂族金属等缺点。

微生物吸附法由于资金投入少、操作成本低、吸附率以及选择性高、对稀溶液的处理效果好等优点^[13], 已经成为了一种经济有效的回收方法。微生物与金属离子间的作用研究也日益增多, 主要包括生物矿化^[14-15]、生物修复^[16]、生物浸出^[17-18]、微生物腐蚀^[19]等领域。自 20 世纪末人们利用生物吸附法来处理废水中的重金属离子^[20]以来, 微生物吸附越来越多的应用于铂族金属的富集回收, 其中 Brierley 等人^[21]用微生物菌体, 制成颗粒状金属去除剂(MRA)并装柱, 从 7 mg/L 的铂(IV)水溶液中回收铂, 吸附量为 53 mg 铂(IV)/g MRA, 从 10 mg/L 钼(II)水溶液中回收钼, 吸附率达 99%, 吸附量可达 436 mg 钼(II)/g MRA; Mack 等人^[22]通过固定化酵母菌对铂进行吸附, 5 min 内可从 50 mg/L 铂溶液中吸附约 70%的金属离子; Song 等人^[23]用聚乙烯亚胺修饰(PEIB)对微生物菌体表面进行改性后来吸附 Ru, 吸附量由 34.4 mg/g 增加到 47.1 mg/g。微生物吸附法在处理重金属污染和回收铂族金属方面也被认为是一项具有广阔的发展前景的技术^[24]。

本研究以纯溶液中的铂(IV)为研究对象, 对多种浸矿自氧菌和异氧菌进行筛选, 选择吸附效果较好的大肠杆菌做为吸附剂, 对其吸附特性进行研究, 采用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)等方法, 对吸附过程进行表征分析, 为回收工业废水中的低含量铂族金属提供支持。

1 实验部分

1.1 供筛选的菌株

6 种浸矿菌: 氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*, 简称 A.f)、氧化硫硫杆(*Acidithiobacillus thiooxidans*, 简称 A.t)、嗜酸硫杆菌(*Acidithiobacillus caldus*, 简称 A.c)等; 4 种异养菌: 大肠杆菌(*Escherichia coli*, 以下简称 E. coli)、枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)、硅酸盐细菌(*Silicate bacteria*)。上述菌株均由中南大学教育部重点实验室菌种保藏中心提供。

1.2 细菌培养条件及铂(IV)储备液配制

9K 培养基: (NH₄)₂SO₄ 3.0 g, MgSO₄·7H₂O 0.5 g, KCl 0.1 g, Ca(NO₃)₂·4H₂O 0.01 g, K₂HPO₄·3H₂O 0.5 g, 用去离子水定容至 1 L。

LB 培养基: 蛋白胨 10 g, 酵母提取物 5 g, NaCl 10 g, 用去离子水定容至 1 L。

扩大培养及条件: 在菌株最适 pH、温度条件下, 放置在 180 r/min 振荡速率下的空气振荡器中培养 24~72 h。细菌扩大培养后, 用离心分离后称量细菌的湿重进行计量。

铂(IV)储备液配制: 将 0.864 g PtCl₄ 分析纯粉末溶于 200 mL 去离子水中, 加热直至溶解。冷却后用去离子水定容至 1 L 的容量瓶中, 即配成铂(IV)含量为 500 mg/L 的母液。使用时稀释至所需浓度。

1.3 吸附实验

本课题组前期实验表明, pH 对大肠杆菌的吸附率影响甚微, 故此次研究在中性条件下(pH≈7)进行。吸附实验按文献^[25]报道的方法进行。准确称取一定量湿菌体, 在 2 L 的搅拌罐中加入 1 L 一定浓度的铂(IV)溶液, 按不同实验的要求设置不同的条件进行振荡(180 r/min)吸附, 吸附完成后离心取上清液, 上清液中铂含量用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)进行检测。并按下式计算大肠杆菌对铂(IV)的吸附率 R 和平衡吸附量 q_e :

$$R = (\rho_0 - \rho) / \rho_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = (\rho_0 - \rho)V/m \quad (2)$$

式中, ρ_0 为初始溶液中的铂(IV)浓度, mg/L; ρ 为样品溶液中铂(IV)的浓度, mg/L; V 表示溶液体积, L; m 为大肠杆菌初始湿重, g。

1.4 颗粒内扩散模型

为了研究大肠杆菌对铂的吸附过程, 初始铂(IV)的浓度范围设置在 5~250 mg/L。在不同初始离子浓度条件下进行吸附实验, 对其吸附平衡进行研究。并对吸附结果进行颗粒内扩散模型分析:

$$q_t = k_t t^{0.5} + C \quad (3)$$

其中 k_t 为颗粒内扩散速率常数(g/mg·min^{0.5}), 截距 C 反映了边界层效应。

1.5 表征

3 个用于表征的大肠杆菌菌体干粉样品为: ①空白样品; ②初始菌体浓度为 2 g/L, 吸附 Pt(IV) 6 h 的样品; ③ 初始菌体浓度为 10 g/L, 吸附 Pt(IV) 6 h 的样品。

用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM, 日本电子)观察吸附前后大肠杆菌表面形貌特征, 并用附

带的能量色散谱仪(EDS)分析样品中的元素含量；用 JEM-3010 型透射电子显微镜(TEM, 日本电子)进一步分析吸附铂(IV)后大肠杆菌菌体的微观结构及样品内部衍衬图像；用 AXIS-NOVA 型 X 射线光电子能谱分析仪(XPS, 英国 Kratos 公司)分析样品中 Pt 的存在状态。

2 结果与讨论

2.1 菌株的筛选

为了测定不同菌株对铂(IV)的吸附能力，对培养的 10 种菌株进行了吸附效果的比较研究，结果如图 1 所示。由图 1 可见，在初始铂(IV)浓度为 100 mg/L、pH=7.0 的条件下，经 6 h 的吸附，大肠杆菌的吸附率最高，为 36.65%。

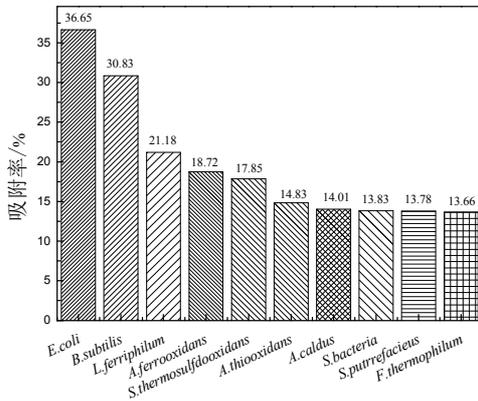


图 1 不同菌株对 100 mg/L 铂(IV)吸附效率(pH=7.0, 6 h)

Fig.1 The adsorption efficiency of different strains for 100 mg/L Pt(IV) solution at pH=7 for 6 h

根据菌种的吸附率及获得的难易程度，选取 *E. coli*、*B. subtilis*、*L. ferriphilum*，在更低浓度(铂(IV)=5 mg/mL)的条件下，对菌种进行进一步筛选，结果如图 2 所示。

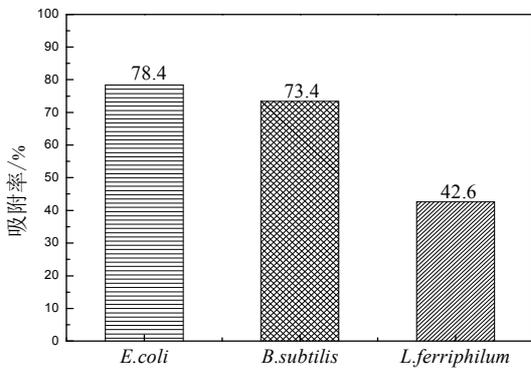


图 2 不同菌株对 5 mg/L 铂(IV)的吸附效率(pH=7.0, 6 h)

Fig.2 The adsorption efficiency of different strains for 5mg/L Pt(IV) solution at pH 7 for 6 h

从图 2 可以看出，经过 6 h 吸附，大肠杆菌的吸附效果仍然较其它 2 种菌株好，吸附率达到 78.4%。

综上所述，在铂(IV)浓度为 5mg/L 和 100 mg/L 的条件下，大肠杆菌的吸附效果比其他菌株好，因此，以下均采用大肠杆菌进行吸附研究。

2.2 初始菌体浓度对大肠杆菌吸附率的影响

微生物吸附过程中，初始菌体浓度是影响吸附率和单位吸附量的一个重要因素。采用不同的菌体浓度(2~10 g/L)进行吸附实验，吸附时间为 6 h，结果如图 3 所示。

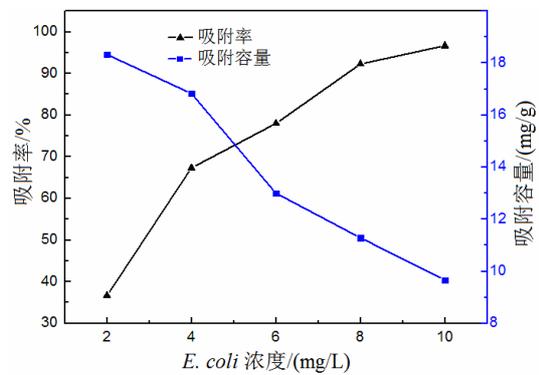


图 3 初始菌体浓度对铂(IV)吸附效率的影响

Fig.3 The influence of initial cell concentration on Pt(IV) adsorption efficiency

由图 3 可见，随着大肠杆菌初始菌体浓度从 2 g/L 增加到 10 g/L，总吸附量由 36.1%增加到 96.6%。但单位菌体吸附量呈下降趋势，由 9.48 mg/g 下降到 4.02 mg/g 湿菌体。这种现象可能是由于溶液中金属离子数量有限所导致的，此结果与武振华等人的研究结果一致^[26]。

2.3 吸附动力学曲线

图 4 为吸附时间对大肠杆菌吸附率的影响结果。由图 4 可见，大肠杆菌菌体对铂的吸附率随著吸附时间的延长呈增加的趋势。对吸附动力学曲线进行分析发现，大肠杆菌对铂(IV)的吸附过程是快速吸附的过程，对于初始离子浓度 100 mg/L 的铂(IV)溶液，在 3 min 时，吸附率就达到 84.7%，为总体吸附量的 87.6%，随着吸附时间的延长，菌体吸附的离子量也逐渐增加，但吸附速率在 60 min 后变化不大，可以认为该过程的平衡时间为 60 min。出现这种现象，主要是因为吸附过程进行一段时间后，大肠杆菌表面的吸附位

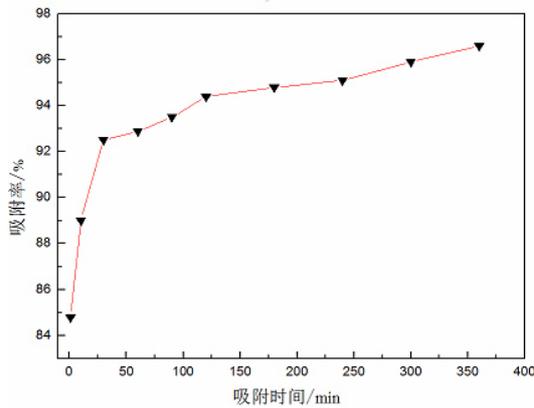


图 4 吸附时间对铂(IV)吸附率的影响

Fig.4 Influence of adsorption time on Pt(IV) adsorption efficiency

点渐趋于饱和, 溶液中离子接近解离平衡的缘故。这种快速的生物吸附结果也表明, 铂(IV)在吸附过程中并没有经过细胞壁的渗透和扩散作用, 而是直接与细胞壁表面的官能团进行作用的结果, 是一个快速的表面吸附过程^[27]。Park 等人利用聚乙烯亚胺修饰的纤维状细菌吸附剂回收 Au 时的动力学曲线也具有相同的趋势^[28], 此结果还符合 IIP-PEI-g-SiO₂ 对 AuCl₄⁻ 的吸附特性^[29]。

2.4 反应温度的影响

反应温度对大肠杆菌吸附率的影响结果如图 5 所示。由图 5 可见, 在 15~45℃ 范围内, 吸附 6 h 后, 大肠杆菌吸附率变化很小, 说明大肠杆菌吸附铂(IV)所需的活化能较低, 此结果与地衣芽孢杆菌对钼(II)的吸附相似(图 5)^[30]。

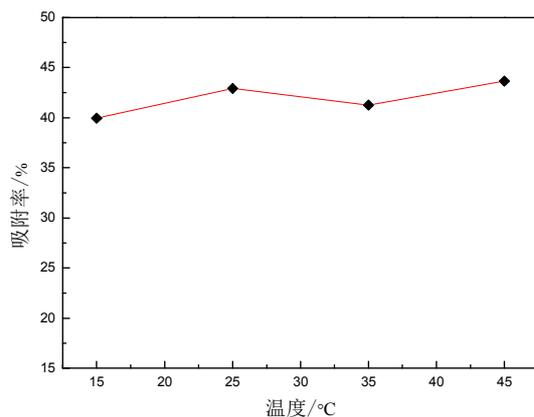


图 5 反应温度对铂(IV)吸附率的影响

Fig.5 Influence of temperature on Pt(IV) adsorption efficiency

根据吸附化学平衡方程式(4)和 Van't Hoff 方程式(5):

$$K=[\text{Pt(IV)}_a]/[\text{Pt(IV)}] \quad (4)$$

$$\ln(K_2/K_1)=[\Delta H_0(T_2-T_1)]/(RT_2T_1) \quad (5)$$

式中, $[\text{Pt(IV)}_a]$ 和 $[\text{Pt(IV)}]$ 分别为吸附平衡时溶液中吸附和游离的铂(IV)浓度; $R=8.314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$; K_1 和 K_2 为不同温度下的吸附平衡常数。

设定吸附平衡时间为 60 min, 吸附温度范围为 25~45℃, 根据实验结果计算大肠杆菌对铂(IV)的热力学吸附平衡常数(K)和表面焓(ΔH_0), 结果如表 1 所列。

表 1 不同温度下大肠杆菌吸附铂(IV)的平衡常数(K)和表面焓(ΔH_0)

Tab.1 Equilibrium constants (K) and apparent enthalpies(ΔH_0) of Pt(IV) binding to *E. coli* biomass

$T/^\circ\text{C}$	K^*	$\Delta H_0/(\text{kJ}/\text{mol})$
15	0.689	—
25	0.709	1.07 (15℃~25℃)
35	0.745	2.19 (25℃~35℃)
45	0.758	2.65 (35℃~45℃)

*注: pH=7.0, 6 h.

由表 1 可见, 大肠杆菌吸附铂(IV)的表面焓(ΔH_0)都是正值, 而且变化很小, 表明大肠杆菌对铂(IV)的吸附只需要很少的能量, 而且没有温度依赖性, 不同温度下吸附平衡常数的变化也证明了此点。小的正焓值是金属离子和含氧功能基团结合的特性, 如若是与氨基或者硫氢基结合则表现出大的负值^[31]。这个焓值表明, 铂(IV)可能与大肠杆菌细胞壁中的含氧基团发生了结合。

2.5 颗粒内扩散模型分析

实际应用中, 热力学实验对于吸附实验的设计十分重要。在不同初始离子浓度条件下(5~250 mg/L), 建立颗粒内扩散模型并进行分析, 结果如图 6 所示, 模型参数列于表 2。

图 6 结果表明, 大肠杆菌对铂(IV)的吸附过程可分为 2 个阶段: 起始阶段是在铂(IV)菌体外表面的快速吸附过程, 8 min 即达到最大吸附量的 97% 左右; 而第二阶段是缓慢吸附过程, 该过程中内扩散速率是主要的限速因素, 最后达到吸附平衡^[32]。

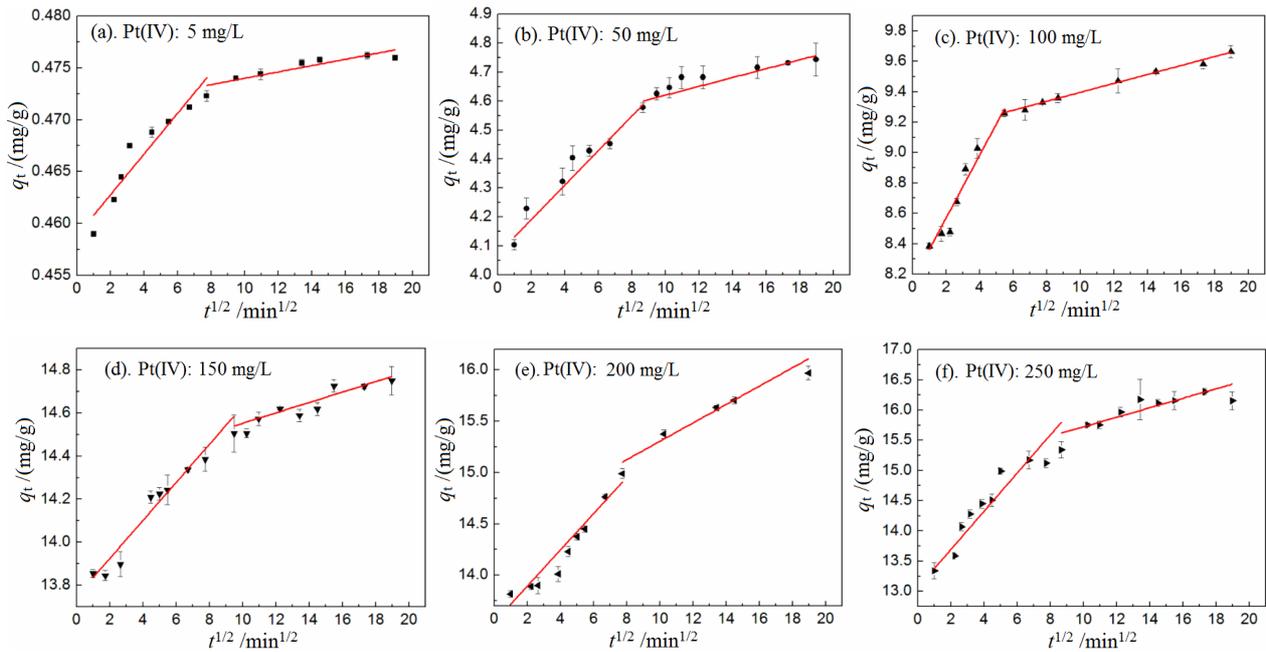


图 6 不同初始铂(IV)离子浓度条件下的颗粒内扩散模型

Fig.6 Modified intra-particle diffusion model at different concentrations of Pt(IV)

表 2 不同初始铂(IV)离子浓度条件下的颗粒内扩散模型参数

Tab.2 Modified intra-particle diffusion model parameters at different concentrations of Pt(IV)

铂(IV)浓度/(mg/L)	c_1	$k_{i1}/(g/mg \cdot min^{-0.5})$	R_1^2	c_2	$k_{i2}/(g/mg \cdot min^{-0.5})$	R_2^2
5	0.45883	0.00196	0.88598	0.47095	$3.05391 \cdot 10^{-4}$	0.7698
50	4.07112	0.05958	0.96858	4.46811	0.01523	0.94283
100	8.15602	0.2065	0.93795	9.1021	0.02942	0.99666
150	13.74722	0.08841	0.97461	14.3111	0.02414	0.85729
200	13.53906	0.1766	0.96215	14.40885	0.08959	0.92667
250	13.06024	0.31588	0.83362	14.9358	0.07872	0.91599

根据表 2，对比吸附拟合参数 R^2 发现，在初始浓度为 100 mg/L 时， R^2 分别为 0.93795 和 0.99666，对颗粒内扩散模型 2 个阶段的拟合度均较高，而初始浓度为 5 和 250 mg/L 时，拟合度较低。从整体来看，该吸附过程中吸附速率常数 $k_{i1} > k_{i2}$ ，说明前期大肠杆菌菌体表面的胞外吸附速率大于第二阶段的胞内聚集速率^[16]，动力学实验也证明了这种结果。

为研究大肠杆菌对铂(IV)的吸附等温线特征，分别用 Langmuir 模型(式(6))和 Freundlich 模型(式(7))对不同初始铂浓度条件下的吸附过程进行拟合：

$$q_t = q_m b c_e / (1 + b c_e) \quad (6)$$

$$q_t = K_f c_e^{1/n} \quad (7)$$

式中， q 为吸附达到平衡时的吸附量，mg/g； c_e 为吸附平衡时溶液中铂的浓度，mg/L； q_m 为单分子层饱和和吸附量，mg/L，常被用来评估吸附剂的性能^[28]； b 为 Langmuir 常数 K_L ，L/mg，与吸附能力有关； $1/n$

是与吸附强度相关的经验常数，受吸附材料不均匀程度的影响。采用两模型拟合的曲线如图 7 所示；用非线性回归法计算 Langmuir 模型和 Freundlich 模型中的各个参数，结果列于表 3。

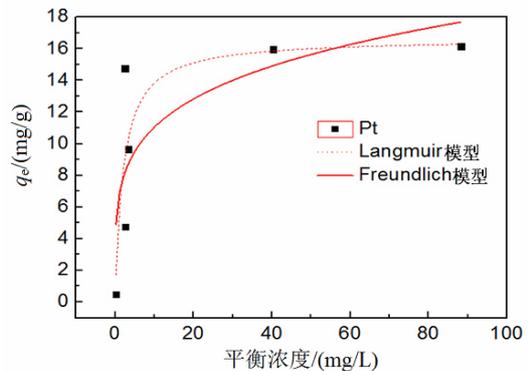


图 7 大肠杆菌对铂(IV)的吸附平衡

Fig.7 Adsorption equilibrium of *E. coli* on Pt(IV)

表 3 两种吸附等温线模型的拟合参数(25±2℃)

Tab.3 Model parameters for the sorption of Pt binding to *E. coli* at 25±2℃

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
q_m (mg/g)	K_L	R_1^2	$K_{F(1/g)^{1/n}}$	n	R_2^2
16.66015	0.48682	0.86577	6.71214	4.62499	0.53745

由表 3 可见, 25℃时该吸附过程与 Langmuir 等温模型方程的拟合度较高($R_1^2=0.86577$), 湿菌体

最大吸附量为 16.66 mg/g。Langmuir 常数 $K_L=0.48682$, $0 < K_L < 1$, 说明大肠杆菌对铂(IV)的吸附在本实验的条件范围内是可自发进行的^[32]。Freundlich 模型的回归系数 $R^2=0.53745$, 说明该吸附过程与 Freundlich 等温模型方程的拟合度较低。

2.6 SEM 及 EDS 表征

图 8 为不同初始菌体浓度条件下, 吸附铂(IV) 6 h 后沉淀物的 SEM 图。

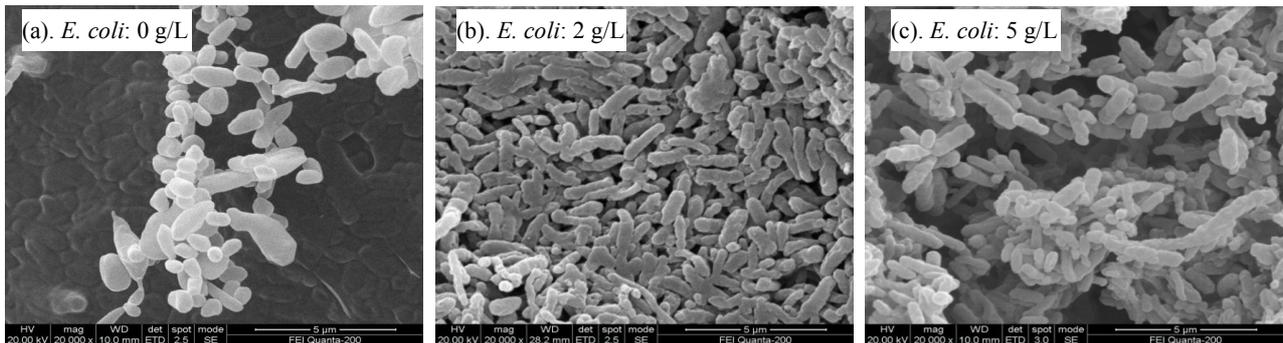


图 8 不同初始大肠杆菌浓度所得沉淀物 SEM 图(放大倍数 20000 倍)

Fig.8 SEM maps of the sediments at different initial concentrations of *E. coli* (20000 times magnification)

由图 8 可见, 不加入铂(IV)的空白样品菌体形态完整且菌体饱满(图 8(a)); 而吸附铂(IV)后的 2 个实验组中的大肠杆菌细胞发生不同程度形变, 且初始菌体浓度为 10 g/L 的样品细胞(图 8(c))团聚较 2 g/L 样品细胞(图 8(b))团聚程度更加明显。这种现象

可能是由于细胞吸附过程中会分泌更多的胞外多聚物或者细胞表面的官能团的作用所导致。

图 9 为初始菌体浓度 2 g/L 和 10 g/L 条件下, 吸附铂(IV)后沉淀物的 EDS 图谱, 对应的元素含量分析结果如表 4 所示。

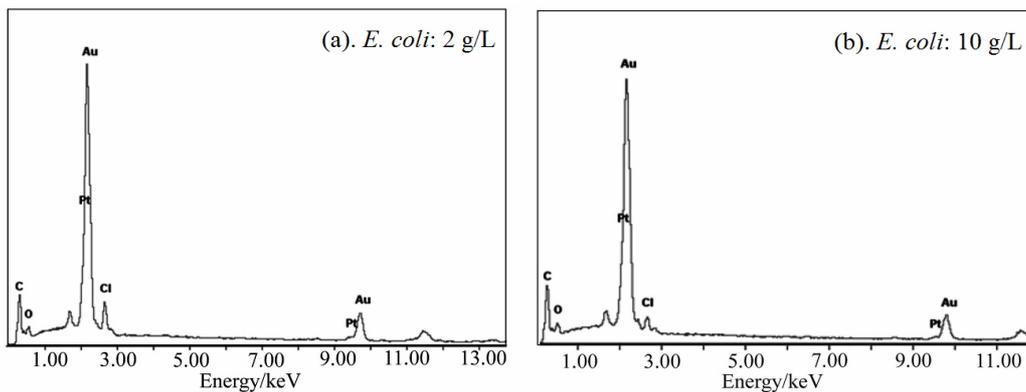


图 9 不同初始大肠杆菌浓度所得沉淀物 EDS 分析图谱

Fig.9 EDS analysis of the sediments at different initial concentrations of *E. coli*

由图 9 可见, 2 个实验组的样品中都检测到了 Pt 的特征峰。对比表 4 沉淀物中不同元素含量发现, 初始菌体浓度为 2 g/L 实验组中的 Pt/C 比远大于 10 g/L 的实验组。说明随着初始菌体浓度的增加, 大

肠杆菌对铂(IV)的单位吸附量随初始菌体浓度的增加而减小, 进一步验证了 2.2 中初始大肠杆菌浓度对吸附率影响的实验结果。

表 4 沉淀物元素含量能谱分析

Tab.4 Element content analysis of the sediments by EDS /%

元素	<i>E. coli</i> -2 g/L	<i>E. coli</i> -10 g/L
C	64.0	75.62
O	8.84	10.5
Cl	2.68	3.9
Pt	19.1	9.96

2.7 TEM 及 XPS 表征

为研究吸附反应后铂的形貌和存在形态，对大肠杆菌 1 个空白样品、初始浓度分别为 2 和 5 g/L 的 2 个沉淀物样品同批进行 TEM 观察和 XPS 表征，结果如图 10、11 所示。

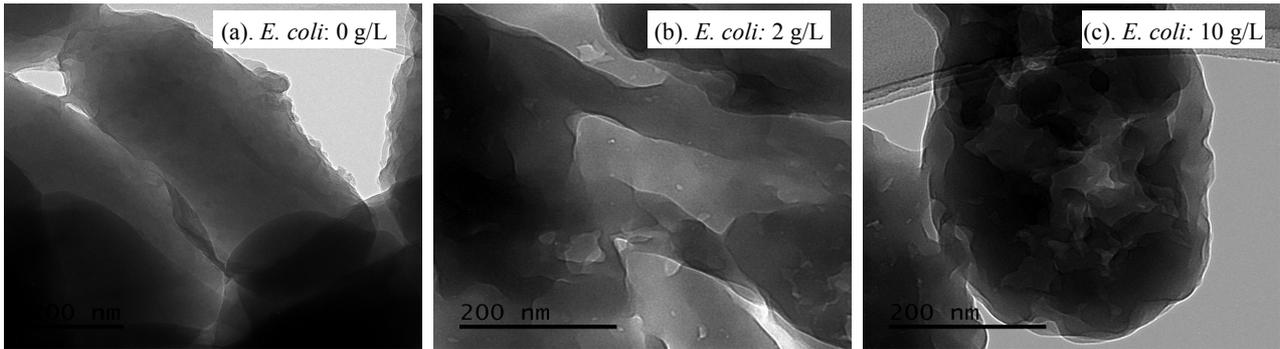


图 10 不同初始菌体浓度下沉淀物的 TEM 图像

Fig.10 TEM images of the precipitates at different initial concentrations of *E. coli*

由图 10 可以看出，空白对照组(a)的大肠杆菌细胞饱满且完整，而 2 个实验组(b、c)细胞发生明显团聚，菌体内部并未有类似纳米颗粒的晶体生成。

XPS 图谱中(图 11)，72.7 和 75.9 eV 处的特征峰意味着样品中 Pt(IV)的存在，两者分别是 Pt 4f_{7/2}

和 Pt 4f_{5/2} 自旋反转轨道的结合能；而 73.1 和 75.5 eV 处的特征峰证明了铂(II)的存在，其对应的轨道分别是 Pt 4f_{7/2} 和 Pt 4f_{5/2} [33-34]。结果说明大肠杆菌吸附铂(IV)的过程中，不仅存在铂(IV)的吸附作用，还存在铂(IV)的还原反应 [35]。

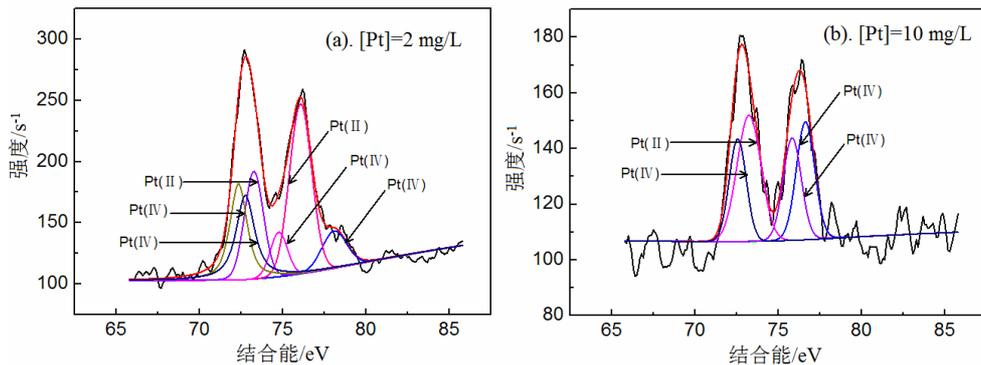


图 11 沉淀物中铂元素的 XPS 分析

Fig.11 XPS analysis of platinum

综上，大肠杆菌对铂的吸附过程可以分为 2 个阶段：① 菌体表面对铂(IV)的吸附作用；② 菌体细胞的活性物质或关键基团将铂(IV)还原成铂(II)。

吸附反应完成后，吸附有铂的大肠杆菌沉淀物可以通过高温焚烧氧化回收 [28]。这种方法相较于传统的离子交换富集、化学物质沉淀的回收方法更简

单环保。

3 结论

经实验，本文从 10 种菌株中优选出大肠杆菌作为溶液中铂的吸附剂，对吸附条件和反应机理进行

研究和分析, 用 SEM、TEM、EDS 和 XPS 等手段进行了表征, 得到以下结论:

1) 大肠杆菌对铂(IV)的吸附受初始菌体浓度的影响, 初始浓度越高, 吸附量越大, 但单位菌体吸附量降低。

2) 动力学实验表明大肠杆菌对铂(IV)的吸附过程在 60 min 时即可达到平衡, 吸附率没有温度依赖性。在 pH 为 7.0, 反应温度为 25℃, 吸附时间为 6 h 时, 大肠杆菌对铂(IV)的吸附率可达 96.66%。

3) 颗粒内扩散模型的分析表明, 大肠杆菌对铂(IV)的吸附过程可分为 2 个阶段, 由一个约 8 min 的快速吸附(胞外吸附)阶段和一个后期缓慢吸附(胞内扩散)阶段组成。其吸附等温线特征与 Langmuir 模型拟合较好, 说明该过程可自发进行。

4) SEM、TEM 形貌表征结果表明, 吸附后, 大肠杆菌菌体细胞发生明显形变, 皱缩并团聚; EDS 元素分析结果显示铂存在于所得沉淀物中; XPS 分析结果显示铂以铂(II)和铂(IV) 2 种状态存在于沉淀物中, 表明吸附过程中有还原反应发生。

本文研究考察了大肠杆菌吸附铂(IV)的基本条件, 探讨了可能的吸附机理, 经进一步的研究可望在废水中回收铂族金属方面得到应用。

参考文献:

- [1] 贺小塘, 郭俊梅, 王欢, 等. 中国的铂族金属二次资源及其回收产业化实践[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 82-89.
HE X T, GUO J M, WANG H, et al. Reviews of platinum group metals secondary resource and recycling industries in china[J]. Precious metals, 2013, 34(2): 82-89.
- [2] 孙广林, 孙殿. 炼油催化剂[M]. 北京: 中国石化出版社, 2012.
- [3] HAGELUKEN C. Precious metals process catalysts-material flows and recycling[J]. Chimica oggi, 2006, 24(2): 14.
- [4] 侯美生. 中国炼油技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2011.
- [5] 付光强, 范兴祥, 董海刚, 等. 贵金属二次资源回收技术现状及展望[J]. 贵金属, 2013, 34(3): 75-81.
FU G Q, FAN X X, DONG H G, et al. Recovery technique and prospect on secondary resources of precious metals[J]. Precious metals, 2013, 34(3): 75-81.
- [6] 邱士东, 徐九华, 谢玉玲. 铂族元素分析进展[J]. 冶金分析, 2002, 26(3): 34-39.
QIU S D, XU J H, XIE Y L. Recent advances in the analysis of the platinum group elements[J]. Metallurgical analysis, 2002, 26(3): 34-39.
- [7] 张莓. 世界铂族金属矿产资源及开发[J]. 矿产勘查, 2010(2): 114-121.
ZHAN M. Development and resource of platinum group elements in the world[J]. Mineral exploration, 2010(2): 114-121.
- [8] 陈景. 贵金属冶金工艺及理论的研究发展方向[J]. 有色金属, 2002, 54(B07): 1-2.
CHEN J. Trend to metallurgical technology and theory for precious metals[J]. Nonferrous metals, 2002, 54(B07): 1-2.
- [9] MACK C, WILHELMI B, DUNCAN J, et al. Biosorption of precious metals[J]. Biotechnology advances, 2007, 25(3): 264-271.
- [10] DAS N. Recovery of precious metals through biosorption - a review[J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1): 180-189.
- [11] GÖKSUNGUR Y, ÜREN S, GÜVENÇ U. Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass[J]. Bioresource technology, 2005, 96(1): 103-109.
- [12] CHO D H, KIM E Y. Characterization of Pb²⁺ biosorption from aqueous solution by *Rhodotorula glutinis*[J]. Bioprocess and biosystems engineering, 2003, 25(5): 271-277.
- [13] 陈佩林. 微生物吸附重金属离子研究进展[J]. 生物学教学, 2003, 28(12): 1-3.
CHEN P L. Advances in research on biosorption of heavy metals[J]. Biology teaching, 2003, 28(12): 1-3.
- [14] ZIERENBERG R A. Microbial control of silver mineralization at a sea-floor hydrothermal site on the northern Gorda Ridge[J]. Nature, 1990, 348(6297): 155-157.
- [15] NAIK R R, STRINGER S J, AGARWAL G, et al. Biomimetic synthesis and patterning of silver nanoparticles [J]. Nature materials, 2002, 1(3): 169-172.
- [16] VEGLIO F, BEOLCHINI F. Removal of metals by biosorption: a review[J]. Hydrometallurgy, 1997, 44(3): 301-316.
- [17] BRIERLEY J, BRIERLEY C. Present and future commercial applications of biohydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(2): 233-239.
- [18] HARVEY P, CRUNDWELL F. Growth of *Thiobacillus ferrooxidans*: a novel experimental design for batch growth and bacterial leaching studies[J]. Applied and environmental microbiology, 1997, 63(7): 2586-2592.

- [19] ANGELL P. Understanding microbially influenced corrosion as biofilm-mediated changes in surface chemistry [J]. *Current opinion in biotechnology*, 1999, 10(3): 269-272.
- [20] VOLESKY B. Biosorption by fungal biomass[J]. *Biosorption of heavy metals*, 1990: 139-171.
- [21] BRIERLEY J A, VANCE D B. Recovery of precious metals by microbial biomass[C]. Coventry(UK): International symposium on biohydrometallurgy, 1988: 477-486.
- [22] MACK C, WILHELMI B, DUNCAN J R, et al. Biosorption of precious metals[J]. *Biotechnology Advances*, 2007, 25(3): 264-271.
- [23] SONG M H, WON S W, YUN Y S. Decarboxylated polyethylenimine-modified bacterial biosorbent for Ru biosorption from Ru-bearing acetic acid wastewater[J]. *Chemical engineering journal*, 2013, 230: 303-307.
- [24] VOLESKY B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century[J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 59(2): 203-216.
- [25] GARDEA-TORRESDEY J, TIEMANN K, GONZALEZ J, et al. Ability of silica-immobilized *Medicago sativa* (alfalfa) to remove copper ions from solution[J]. *Journal of hazardous materials*, 1996(48): 181-190.
- [26] 武振华. 磁场-趋磁细菌处理含贵金属离子废液的研究[D]: 天津大学, 2007.
WU Z H. Treating waste liquid with precious metal ions with magnetic field-magnetotactic bacteria[D]. Tianjin: Tianjin university, 2007.
- [27] TIEMANN K J, RODRIGUEZ O, GAMEZ G, et al. Phytofiltration of hazardous cadmium, chromium, lead and zinc ions by biomass of *Medicago sativa* (Alfalfa)[J]. *Journal of hazardous materials*, 1998(57): 29-39.
- [28] PARK S I, KWAK I S, BAE M A, et al. Recovery of gold as a type of porous fiber by using biosorption followed by incineration[J]. *Bioresource technology*, 2012, 104: 208.
- [29] 岳晓霞, 张栋, 杜瑞奎, 等. 硅胶表面 AuCl₄⁻印迹聚乙烯亚胺的制备及识别特性研究[J]. *贵金属*, 2015, 36(2): 1-8.
YUE X X, ZHANG D, DU R K, et al. Preparation of AuCl₄⁻ imprinted polyethyleneimine on silica gel surface and recognition capability for gold ions[J]. *Precious metals*, 2015, 36(2): 1-8.
- [30] 胡志钰, 张秀丽, 李仁忠. 细菌吸附 Pd²⁺的研究[J]. *微生物学报*, 2000, 40(5): 535-539.
HU Z Y, ZHANG X L, LI R Z. Studies on biosorption of Pd²⁺ by bacteria[J]. *Acta microbiologica sinica*, 2000, 40(5): 535-539.
- [31] GARDEA-TORRESDEY J, TIEMANN K, ARMENDARIZ V, et al. Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of *Avena monida* (Oat) biomass[J]. *Journal of hazardous materials*, 2000(80): 175-188.
- [32] 李欣, 谭周亮, 周后珍, 等. 3种微生物吸附剂对低浓度 Cd²⁺的吸附特性研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(12): 7-13.
LI X, TAN Z L, ZHOU H Z, et al. Adsorptive capacity and kinetics of Cd²⁺ with 3 biosorbents[J]. *Environmental science & technology*, 2011, 34(12): 7-13.
- [33] TEN EYCK G A, PIMANPANG S, JUNEJA J S, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of palladium on a polymer substrate[J]. *Chemical vapor deposition*, 2007, 13(6/7): 307.
- [34] VOOGT E, MENS A, GIJZEMAN O, et al. XPS analysis of palladium oxide layers and particles[J]. *Surface science*, 1996, 350(1): 21-31.
- [35] LIMOUSIN G, GAUDET J P, CHARLET L, et al. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement[J]. *Applied geochemistry*, 2007, 22(2): 249-275.