

磁性壳聚糖微球的制备及对 Cr(VI) 的吸附研究

谢清如¹, 王雨露², 张鹏^{2*}

(1. 湖南农业大学国际学院, 湖南长沙 410128; 2. 湖南科技大学土木工程学院, 湖南湘潭 411201)

摘要 [目的]成功制备磁性壳聚糖(MCTS)并进行结构表征,探讨其对Cr(VI)的吸附能力。[方法]采用红外光谱与扫描电镜对MCTS进行结构表征,考察了Cr(VI)初始浓度、MCTS投加量、吸附时间、温度对吸附效果的影响。[结果]当Cr(VI)初始浓度为10 mg/L, MCTS投加量为0.05 g, 吸附时间为70 min, 水浴温度控制为45 ℃时, 不调节pH, 去除率最大可达98.6%。[结论]MCTS已经成功制备, 其对Cr(VI)具有较好的吸附效果。

关键词 壳聚糖; 磁性壳聚糖微球; 吸附; 六价铬离子

中图分类号 S181 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)11-0049-03

Study on the Preparation of Magnetic Chitosan Microspheres and Its Adsorption on Cr(VI)

XIE Qing-ru¹, WANG Yu-lu², ZHANG Peng² (1. International College of Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128; 2. College of Civil Engineering, Hunan University of Science & Technology, Xiangtan, Hunan 411201)

Abstract [Objective] In order to prepare the magnetic chitosan (MCTS) and study its adsorption behavior on Cr(VI). [Method] The structure of MCTS was characterized by FTIR and SEM. The effect of initial concentration of Cr(VI), MCTS dosage, adsorption time and temperature was investigated on the Cr(VI) adsorption. [Result] When the initial concentration was 10 mg/L, the MCTS dosage was 0.05 g, the adsorption time was 70 min, the bath temperature was 45 ℃, the maximum removal rate could reach 98.6%. [Conclusion] MCTS has been successfully prepared and has a good adsorption behavior on Cr(VI).

Key words Chitosan(CTS); Magnetic chitosan microspheres(MCTS); Adsorption; Cr(VI)

重金属铬(Cr)广泛存在于自然界中,主要以Cr(III)和Cr(VI)的形式存在,其中Cr(VI)的毒性远高于Cr(III)。低浓度的Cr(VI)经口腔、消化道等进入人体,会引起咽喉溃疡、肾炎、尿毒症等;高浓度的Cr(VI)可使得肾衰竭、肝损伤,引起癌症等^[1-3]。Cr(VI)对植物的影响也很大,低浓度Cr(VI)会使其病变,影响其生长,其体内遗存的Cr(VI)通过食物链进入动物体内,高浓度的Cr(VI)会导致植物死亡甚至灭绝,植物死亡后被分解,残留的Cr(VI)污染土壤,抑制土壤微生物的生长^[3-6]。因此加强Cr(VI)污染治理迫在眉睫。当前重金属Cr(VI)去除主要方法有膜分离法^[7]、絮凝法^[8-9]、吸附法^[10]等。膜分离法比起其他水处理材料要贵,在去除污水的同时自身会被污染。絮凝法对药剂需求量较大,价格高昂,沉淀后也会产生大量污泥,有可能使得二次污染。吸附法是当前很多学者推行的水处理方法,吸附材料稳定性强、易获取、处理成本易于控制。

壳聚糖(CTS)由甲壳素脱乙酰生成,具有无臭、无毒、易降解、成本低廉等优势,被普遍应用在日化、农业、水处理行业等领域。CTS具有活泼的-OH和-NH₂,可单独与许多金属离子、有机物相结合,还可以与其他材料相结合制成复合材料,被学者普遍用于水污染研究中。如刘素文^[11]将CTS、羟基磷灰石相结合对Ni²⁺、Zn²⁺等进行去除研究,李冰洁^[12]将CTS与纤维素制成微球吸附重金属,这些都是运用壳聚糖制成的优良吸附复合材料。笔者选取CTS用于吸附研究,将其与Fe₃O₄交联制成良好的复合吸附材料。

1 材料与方

1.1 材料

1.1.1 主要试剂。冰乙酸(天津市风船化学试剂科技有限

公司)、Fe₃O₄(天津市大茂化学试剂厂)、Span-80(天津市大茂化学试剂厂)、戊二醛50%(天津市大茂化学试剂厂)、氢氧化钠(天津市森昌工贸有限公司森昌试剂厂)、丙酮(国药集团化学试剂有限公司)、石油醚(天津市科密欧化学试剂有限公司)、无水乙醇(安徽安特食品股份有限公司)、磷酸(国药集团化学试剂有限公司)、硫酸(国药集团化学试剂有限公司)、二苯碳酰二肼(天津市光复精细化工研究所),以上试剂均为分析纯;壳聚糖(国药集团化学试剂有限公司,生化试剂);液体石蜡(湖南汇虹试剂有限公司,化学纯);重铬酸钾(湖南师范学院化学试剂厂,化学纯)。

1.1.2 主要仪器。JF1004分析天平(余姚市金诺天平仪器);KQ-100DB超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);HH·SY1-Ni4水浴锅(北京长源实验设备厂);JJ-A数显电动搅拌器(金坛市荣华仪器制造有限公司);SHB-III循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);DZF-6050真空干燥箱(上海新苗医疗器械制造有限公司);LBY-20超纯水机(重庆奥恩科技有限公司);Nicolet6700傅立叶红外光谱仪(美国Thermo Fisher电子公司);JSM-6380LV扫描电子显微镜(日本电子株式会社);TU-1901双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);HZ-8812S台式水浴恒温振荡器(太仓市科教器材厂)。

1.2 方法

1.2.1 磁性壳聚糖的制备。将0.6 g壳聚糖充分溶解于2%的冰醋酸中,再加入0.15 g Fe₃O₄粉末并使其混匀,超声分散均匀后转移至250 mL的三口烧瓶中。在三口烧瓶中继续加入50 mL液体石蜡和2 mL的Span-80,常温下充分搅拌5 min后,将其置于55 ℃恒温水浴中,搅拌条件下加入戊二醛后交联反应4 h。交联反应后调节pH,在70 ℃的水浴中继续反应2 h后即可得到粗产物,将粗产物依次用丙酮、石

基金项目 国家自然科学基金项目(41502331);湖南省自然科学基金项目(2018JJ3174)。

作者简介 谢清如(1997—),女,湖南双峰人,专业:环境科学。*通讯作者,副教授,博士,硕士生导师,从事水污染控制研究。

收稿日期 2018-01-23

油醚、10%无水乙醇、蒸馏水充分洗涤、抽滤,放入60℃真空干燥箱中干燥至恒重即得MCTS。

1.2.2 磁性壳聚糖表征。采用KBr压片法,在 2 cm^{-1} 的分辨率 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内对 Fe_3O_4 、CTS、MCTS粉末样品进行红外光谱扫描;将MCTS、 Fe_3O_4 放置于80℃的条件下烘干,碾磨成粉末进行喷金预处理,然后使用扫描电镜分析观察其结构形貌。

1.2.3 吸附试验。按照试验要求,配制一定浓度的含Cr(VI)溶液置于125 mL具塞聚乙烯瓶中,不调节溶液pH,将一定量MCTS投入聚乙烯瓶中,放入恒温振荡器中,在125 r/min下振荡反应,反应完成后静置2 min,采用紫外分光光度计在波长为540 nm处测定溶液中Cr(VI)浓度。

1.2.3.1 投加量对MCTS吸附效果的影响。Cr(VI)初始浓度10 mg/L,水浴温度25℃,不调节pH,吸附时间为70 min,静置2 min,研究MCTS投加量(0.020、0.025、0.030、0.035、0.040、0.045、0.050、0.055 g)对Cr(VI)吸附效果的影响。

1.2.3.2 初始浓度对MCTS吸附效果的影响。MCTS投加量为0.05 g,水浴温度25℃,不调节pH,吸附时间为70 min,静置2 min,研究Cr(VI)初始浓度(5、10、15、20、25、30、35 mg/L)对吸附效果的影响。

1.2.3.3 时间对MCTS吸附效果的影响。Cr(VI)初始浓度10 mg/L,MCTS投加量为0.05 g,水浴温度25℃,不调节pH,吸附后静置2 min,研究吸附时间(5、10、20、30、40、50、60、70、90、120 min)对Cr(VI)吸附效果的影响。

1.2.3.4 温度对MCTS吸附效果的影响。Cr(VI)初始浓度10 mg/L,MCTS投加量为0.05 g,不调节pH,吸附时间为70 min,吸附后静置2 min,研究吸附水浴温度(10、15、25、35、45、55、70℃)对Cr(VI)吸附效果的影响。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析 由图1可知, Fe_3O_4 在 573 cm^{-1} 处存在Fe-O特征峰^[13]。CTS在 $1\,078\text{ cm}^{-1}$ 处存在C-O伸缩振动峰,在 $1\,383\text{ cm}^{-1}$ 处是羟基的弯曲振动吸收峰, $-\text{NH}_2$ 的弯曲振动吸收峰是 $1\,650\sim 1\,560\text{ cm}^{-1}$,说明CTS中存在 $-\text{NH}_2$ 弯曲振动吸收峰,此官能团出现在CTS红外光谱的 $1\,654\text{ cm}^{-1}$ 处;CTS中还存在脂肪族C-H伸缩振动峰,此峰的范围在 $3\,300\sim 2\,700\text{ cm}^{-1}$,它在CTS红外光谱中表现为 $2\,874\text{ cm}^{-1}$, $3\,423\text{ cm}^{-1}$ 处为宽而强的羟基振动吸收峰^[14]。从MCTS红外光谱的 590 cm^{-1} 处可以找到Fe-O官能团,说明MCTS中存在 Fe_3O_4 ,MCTS中 $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 处为C-O伸缩振动峰, $1\,379\text{ cm}^{-1}$ 处是羟基的弯曲振动吸收峰, $-\text{NH}_2$ 弯曲振动吸收峰存在于 $1\,633\text{ cm}^{-1}$ 处,MCTS中还存在脂肪族C-H伸缩振动峰,此峰在 $2\,925\text{ cm}^{-1}$ 处, $3\,438\text{ cm}^{-1}$ 处为羟基振动吸收峰,在MCTS的红外光谱中可以找到CTS的特征峰,由此证明 Fe_3O_4 与CTS成功复合。

2.2 扫描电镜分析 由图2可知,MCTS为立体圆球状,体表均一,表面光滑,有单个微球分布,也有多个微球链接在一起的,多个微球链接在一起的有可能是交联时戊二醛用量稍多; Fe_3O_4 为微小小球体,且众多球体黏连在一起,表明

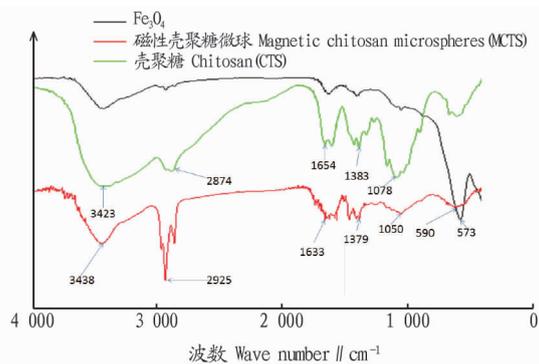


图1 Fe_3O_4 、壳聚糖、磁性壳聚糖微球的红外光谱

Fig. 1 The FTIR of Fe_3O_4 , chitosan (CTS), magnetic chitosan microspheres (MCTS)

MCTS是在戊二醛交联的作用下将CTS交联在 Fe_3O_4 表面,形成微球^[15]。

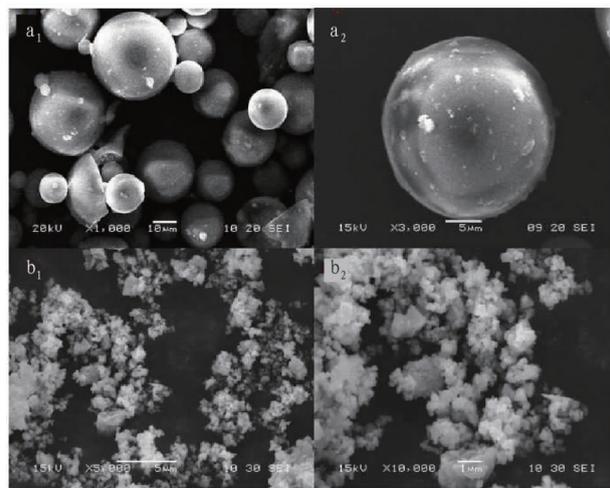


图2 MCTS(a)和 Fe_3O_4 (b)扫描电镜图

Fig. 2 The SEM picture of MCTS(a) and Fe_3O_4 (b)

2.3 MCTS吸附试验

2.3.1 投加量对MCTS吸附效果的影响。由图3可知,Cr(VI)去除率随着MCTS投加量的增加而升高。这是由于随着MCTS投加量的增加,吸附剂表面发挥吸附作用的活性位点增多,导致对Cr(VI)的吸附能力增强,去除率升高。

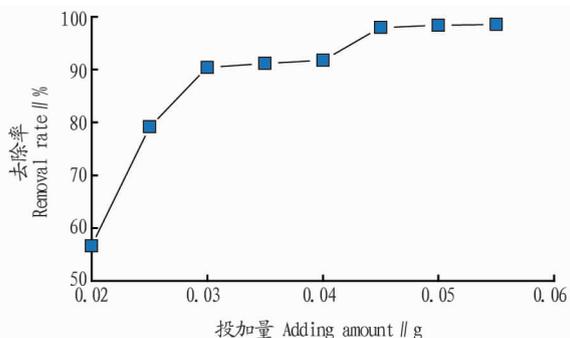


图3 MCTS投加量对Cr(VI)去除率的影响

Fig. 3 Effect of adding amount of MCTS on the removal rate of Cr(VI)

2.3.2 初始浓度对MCTS吸附效果的影响。由图4可知,随

着 Cr(VI) 初始浓度的增加, Cr(VI) 去除率先增大后迅速减小, MCTS 的吸附容量呈逐渐增大的趋势。这是由于当 MCTS 投加量一定时, 吸附剂表面活性位点数基本相同, Cr(VI) 初始浓度越高, 活性位点与 Cr(VI) 相互接触的机会越大, 吸附容量越大, 但由于初始浓度高, 导致去除率减小。

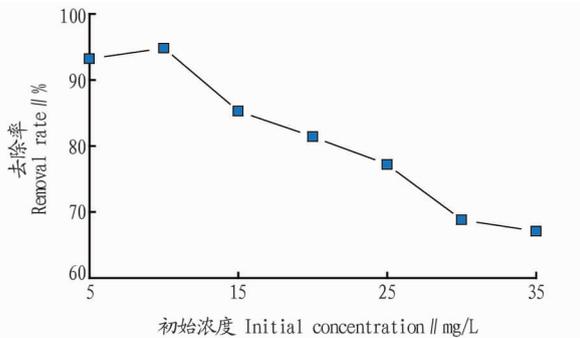


图 4 Cr(VI) 初始浓度对去除率的影响

Fig. 4 Effect of initial concentration on the removal rate of Cr(VI)

2.3.3 时间对 MCTS 吸附效果的影响。由图 5 可知, MCTS 对 Cr(VI) 的吸附特别快, 当吸附时间达 5 min 时去除率就达 55.6%, 吸附时间在 10 min 之内去除率急剧增加, 10 min 时去除率已达 93.8%, 在 70 min 时去除率达到最大, 为 99.6%, 继续延长吸附时间, 去除率会慢慢减小, 这是由于吸附解析是一个动态平衡过程, 可能是一部分 Cr(VI) 达到平衡后被重新释放出来。

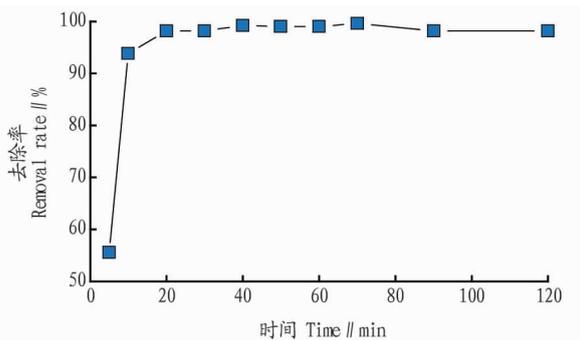


图 5 时间对 Cr(VI) 去除率的影响

Fig. 5 Effect of time on the removal rate of Cr(VI)

2.3.4 温度对 MCTS 吸附效果的影响。由图 6 可知, 随着温度的变化, MCTS 对 Cr(VI) 的去除率变化不大, 说明 MCTS 较稳定, 是一种良好的吸附材料, 不容易被温度改变吸附效果。

3 结论与讨论

以 CTS 与 Fe_3O_4 为主要原料, 采用反相悬浮聚合方法成功制备吸附剂 MCTS; 利用傅里叶红外光谱与扫描电镜分析对

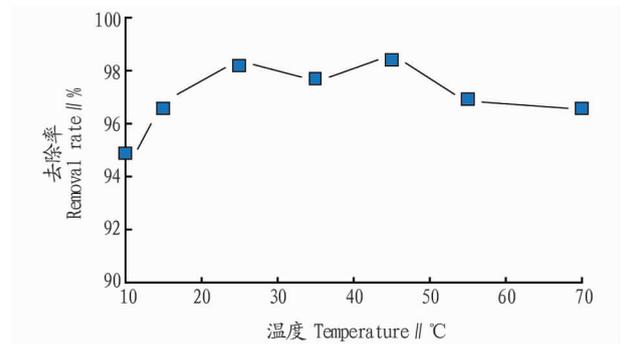


图 6 温度对 Cr(VI) 去除率的影响

Fig. 6 Effect of temperature on the removal rate of Cr(VI)

MCTS 产物的化学基团与表面形态结构进行表征, 并将其用于水中 Cr(VI) 的吸附, 得出以下结论。

(1) 傅里叶红外光谱分析表明, Fe_3O_4 与 CTS 共聚成功, 聚合形成的 MCTS 是一种高分子聚合物; 扫描电镜表明, MCTS 呈现出立体圆球状, 体表均一, 有利于吸附水中污染物。

(2) 将 MCTS 用于吸附去除水体中 Cr(VI), 取得了较好的吸附效果。当 Cr(VI) 初始浓度为 10 mg/L, MCTS 投加量为 0.05 g, 吸附时间为 70 min, 水浴温度控制为 45 °C 时, 不调节 pH, 去除率最大可达 98.6%。

参考文献

- [1] 曾淦宁, 武晓, 郑林, 等. 负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中 Cr(VI) 的研究[J]. 环境科学, 2015, 36(2): 530-536.
- [2] 汤洁, 王卓行, 徐新华. 铁屑-微生物协同还原去除水体中 Cr(VI) 研究[J]. 环境科学, 2013, 34(7): 2650-2657.
- [3] 马亚梦, 王洋洋, 谭秀民, 等. Cr(VI) 污染生物修复研究进展[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(22): 176-178, 257.
- [4] 梁龄予, 王耀晶, 闫颖, 等. 玉米芯吸附水中 Cr(VI) 的特性及 SEM-EDS 表征分析[J]. 生态环境学报, 2015, 24(2): 305-309.
- [5] 马欢欢, 马叶, 周建斌. 载铁改性活性炭对溶液中六价铬 [Cr(VI)] 的吸附研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(9): 91-96.
- [6] 王尚军, 陈海珍, 赵宝艳. 菌草负载活性炭对水中 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(1): 142-145.
- [7] 张雪彦, 金灿, 刘贵锋, 等. 重金属离子吸附材料的研究进展[J]. 生物质化学工程, 2017, 51(1): 51-58.
- [8] 杨思敏, 尹华, 叶锦韶, 等. 黑曲霉分泌微生物絮凝剂的效果及其絮凝特性[J]. 暨南大学学报(自然科学与医学版), 2014, 35(1): 26-31.
- [9] ZHU G C, LIU J F, YIN J, et al. Functionalized polyacrylamide by xanthane for Cr(VI) removal from aqueous solution[J]. Chemical engineering journal, 2016, 288: 390-398.
- [10] 张双杰, 邢宝林, 黄光许, 等. 柚子皮水热炭对六价铬的吸附[J]. 环境工程学报, 2017, 11(5): 2731-2737.
- [11] 刘素文. 壳聚糖基磷酸灰石对重金属离子的吸附研究[D]. 保定: 河北大学, 2012.
- [12] 李冰洁. 壳聚糖/纤维素复合微球的制备及其吸附性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [13] 傅明连, 林旺, 陈彰旭, 等. 磁性壳聚糖微球的制备及其吸附行为研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(1): 145-147.
- [14] LI J X, JIANG B Q, LIU Y, et al. Preparation and adsorption properties of magnetic chitosan composite adsorbent for Cu^{2+} removal[J]. Journal of cleaner production, 2017, 158: 51-58.
- [15] 田欣欣. 丙烯酸改性壳聚糖磁性颗粒去除水产养殖废水中氨氮的研究[D]. 厦门: 华侨大学, 2013.

(上接第 48 页)

- [23] 霍治国, 李茂松, 王丽, 等. 气候变暖对中国农作物病虫害的影响[J]. 中国农业科学, 2012, 45(10): 1926-1934.
- [24] BEBBER D P, RAMOTOWSKI M A T, GURR S J, 等. 农作物病虫害在全球变暖中向极地扩散[J]. 中国植保导刊, 2017, 37(3): 80-86.
- [25] 李超, 高迎新. 气候变化对我国农业气象灾害与病虫害的影响[J]. 农

- 业工程, 2016(2): 50-51.
- [26] 赵淼, 赵闯, 孙振中, 等. 近 20 年来我国农作物病虫害时空变化特征[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2015, 51(5): 965-975.
- [27] 刘文栋, 葛意恬, 何燕. 气候变化对水稻病虫害发生发展趋势的影响[J]. 中国农学通报, 2010, 26(24): 243-246.
- [28] 李伟君, 王春乙, 赵蓓, 等. 气候变化对中国农业气象灾害与病虫害的影响[J]. 农业工程学报, 2010, 26(51): 263-271.