

羧基甲壳素对 Pb(II) 的吸附性能及机理研究

孙绪兵^{1,2}, 吴雪梅¹, 朱建发¹, 由耀辉^{1,2*} (1. 内江师范学院果类废弃物资源化四川省高等学校重点实验室, 四川 内江 641100; 2. 农业废弃物资源化院士工作站, 四川 内江 641100)

摘要: 为了提高甲壳素对 Pb²⁺ 吸附性能, 采用 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)/次氯酸钠(NaClO)/溴化钠(NaBr)氧化体系对甲壳素羧基化改性. 采用 FTIR、Solid ¹³C-NMR、XRD 和 SEM-EDX 等对羧基甲壳素结构和形貌进行表征, 考察了不同 NaClO 用量制备的羧基甲壳素、溶液 pH 值、Pb(II) 初始浓度、吸附时间和离子强度对吸附量的影响, 利用 XPS 探究其吸附机理. 结果表明, 氧化改性不改变甲壳素的晶型, 羧基出现在甲壳素晶体表面; NaClO 用量和溶液 pH 值对吸附量影响显著, pH 值为 4.0~6.0, NaClO 用量为 30mL 制备的羧基甲壳素吸附效果好, 60min 达到平衡, 室温下饱和吸附量达 233.64mg/g; 吸附动力学符合准二阶动力学方程, 吸附等温线符合 Freundlich 等温吸附模型, 吸附机理包括静电作用、络合配位和离子交换.

关键词: 羧基甲壳素; Pb(II); 吸附; 机理

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2018)08-3018-11

Adsorption performance and mechanism of Pb(II) onto carboxylated chitin. SUN Xu-bing^{1,2}, WU Xue-mei¹, ZHU Jian-fa¹, You Yao-hui^{1,2*} (1. Key Laboratory of Fruit Waste Treatment and Resource Recycling of the Sichuan Provincial Higher Learning Institutes, Neijiang Normal University, Neijiang 641100, China; 2. Academician Workstation of Agricultural Waste Treatment and Resource Recycling, Neijiang 641100, China). *China Environmental Science*, 2018, 38(8): 3018~3028

Abstract: Chitin was modified into carboxylated chitin by 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPO) with hypochlorite (NaClO) and sodium bromide (NaBr) for enhancing adsorption performance of Pb(II) from aqueous solution. Carboxylated chitin prepared was characterized by FTIR, solid ¹³C-NMR, XRD and SEM-EDX. Batch experiments with various parameters of the carboxylated chitins modified with different volume of NaClO, pH value of solution, initial concentration of Pb(II), contact time and ionic strength on the adsorption performance of Pb(II) were investigated. The surface characteristics of carboxylated chitin before and after Pb(II) adsorption were examined using XPS. The results showed oxidation modification did not change the crystal structure and crystallinity of chitin and the carboxyl groups were introduced onto the surface of chitins. The volume of NaClO and pH had significant influence on the adsorption capacity. When the pH value of solution was in the range of 4~6, the adsorption capacity of carboxylated chitin prepared with 30mL NaClO reached a high level and the maximum adsorption was 233.64mg/g at room temperature. The adsorption process reached equilibrium within 60min and could well be described by pseudo-second-order kinetic and the Freundlich isotherm models. The Pb(II) removal mechanism on carboxylated chitin included electrostatic interaction, chelation and ion exchange.

Key words: carboxylated chitin; Pb(II); adsorption; mechanism

随着工农业的飞速发展, 矿山、矿炼、机械制造、农药、电镀、电解、仪表、颜料等行业在生产和加工过程产生大量的含重金属废水, 使得水体重金属污染日趋严重. 含重金属废水进入环境后不能被生物降解, 易通过水体、土壤和食物链等方式进入生物体并产生富集, 破坏正常新陈代谢过程, 不仅造成环境问题, 同时还严重危害人体健康^[1]. 铅及其化合物具有一定毒性, 长期接触含铅废水会对人体的多个系统造成危害^[2], 尤其对儿童的危害特别严重, 目前已经报道了多起大规模儿童铅中毒事件, 因此含铅的废水在排放前必须经过处理.

去除重金属离子的主要方法包括化学沉淀、膜

分离、离子交换、过滤、溶剂萃取和吸附等^[3-4]. 吸附法去除重金属离子具有原料来源广、高效、节能、可循环、环保、低成本等优点, 逐渐引起关注. 常用的吸附剂包括: 活性炭、沸石、膨润土、生物吸附剂、废弃农作物、纳米材料、离子交换树脂以及高分子吸附剂等^[5-6]. 天然聚合物如纤维素、木质素、甲壳素、壳聚糖、淀粉以及农林废弃物等因其具有来源丰富、可再生、可降解、无污染、低成本的优点,

收稿日期: 2017-11-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(201506103); 四川省科技厅重大科技支撑计划项目(2015GZ0170); 四川省教育厅重大培育项目(15CZ0026)

* 责任作者, 副教授, allenyouyaoahui@163.com

广泛的作为吸附剂去除废水中的重金属离子^[7]. 甲壳素由 N-乙酰-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖以 β -1,4 糖苷键形成重复连接而形成的氨基多糖,是自然界中存在仅次于纤维素的第二大天然高分子,每一个重复单元含一个乙酰氨基和二羟基,对重金属具有一定的络合作用,可作为吸附剂材料,但其吸附效率低^[8-10]. 为了提高其吸附性能,研究者们采用物理和化学方法进行改性,如超声处理、超临界 CO₂ 处理^[11-13]、与聚吡咯和聚苯胺共混^[14-18]、质子化、羧甲基化、磷酸化^[19-20]改性等. 结构上,甲壳素与纤维素相似,已有研究报道向纤维素中引入羧基可显著提高对金属离子的吸附性能^[21-23],因此,向甲壳素分子中引入羧基来提高吸附性能是一种可行方法.

向多糖引入羧基主要有 3 种方法,分别为酯化(与二酸或酸酐反应)^[21],醚化(与 ClCH₂COOH 反应)^[22]和催化氧化(与 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)/次氯酸钠(NaClO)/溴化钠(NaBr)反应)^[23]. 酯化反应接枝率低,醚化反应需较高的 pH 值,制备的产物易溶于水. 催化氧化反应具有反应条件温和、操作简单、成本低、选择性高等优点. 因此 TEMPO/NaClO/NaBr 体系被广泛用来选择性氧化多糖中伯醇羟基,向多糖结构中引入羧基^[23-24]. 采用 TEMPO/NaClO/NaBr 体系氧化甲壳素,已成功制备了水溶性羧基甲壳素和甲壳素纳米晶须^[25-26]. 反应过程中,NaClO 的用量是关键,过量的 NaClO 可完全使甲壳素转化为水溶性羧基甲壳素,适量的 NaClO 可制备甲壳素表面含羧基的水不溶甲壳素. 因此,本研究选择 TEMPO/NaClO/NaBr 体系为氧化剂,控制 NaClO 的用量制备了羧基甲壳素,对其结构采用 FTIR, solid-state ¹³C-NMR, XRD, SEM-EDX 和 XPS 进行表征,研究其对水溶液中 Pb²⁺ 的吸附性能,采用动力学和等温吸附法方程研究其吸附性能,并对其吸附机理进行探究.

1 材料与方法

1.1 材料

甲壳素(上海源叶生物科技有限公司,生物试剂)、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO,上海阿拉丁生化科技有限公司,含量为 98%)、硝酸铅(无水)、溴化钠、无水乙醇、次氯酸钠(活性氯 $\geq 5\%$)、盐酸、氢氧化钠、氯化钠、四水硝酸钙、EDTA(成都金山

化工试剂厂,分析纯).

1.2 实验方法

1.2.1 羧基甲壳素的合成 室温下,将 0.05g TEMPO、0.30g NaBr 和 3.0g 甲壳素加入到 300mL 去离子水中,充分搅拌,然后加入一定量的 NaClO (5,10,20,30,40mL) 溶液,反应 2h,反应过程中,使用 0.1mol/L HCl 或 NaOH 调控反应的 pH 值为 10~10.5. 反应完毕,加入 5mL 乙醇,继续搅拌 30min,离心,多次使用蒸馏水进行洗涤,冷冻干燥(上海达平仪器有限公司, LGJ-30D)备用. 不同的 NaClO 用量得到的羧基甲壳素分别采用 CC5, CC10, CC20, CC30 和 CC40 标记,未改性甲壳素采用 OC 标记.

1.2.2 羧基含量的测定 采用电导滴定法测定羧基含量^[26]. 0.2g 冷冻干燥好的样品加入约 60mL 水中,用 0.5mol/L 的 NaOH 调节溶液 pH 值为 9,室温搅拌 30min,用 0.1mol/L HCl 调节溶液的 pH 值为 2.5~3.0. 采用 0.05mol/L 的 NaOH 溶液以 0.1mL/min 的速率缓慢滴定上述溶液 pH 值为 11,记录滴定点对应体系的电导率值,做出电导滴定曲线,按式(1)计算羧基含量.

$$C_{\text{COOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{m} \quad (1)$$

式中: C_{COOH} 为样品羧基含量, mmol/g; C_{NaOH} 为 NaOH 溶液浓度, mol/L; V_{NaOH} 为 NaOH 的体积, mL; m 为样品的质量, g.

1.2.3 材料表征 采用傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR, 北分瑞利分析仪器有限公司, WQF-510A) 和固体核磁共振谱仪 (Solid-state ¹³C-NMR, 瑞士 Bruker 公司, AVANCE III 500MHz) 对样品的特征官能团进行表征; 使用 X 射线衍射仪 (XRD, 丹东方圆仪器有限公司, DX-2700) 对样品进行 X 射线衍射分析, 结晶度按式(2)^[27]进行计算.

$$\text{Crystallinity} = \frac{I_{[110]}}{I_{\text{amorphous}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $I_{[110]}$ 为晶面 [110] $2\theta=19.6^\circ$ 的最大衍射强度; $I_{\text{amorphous}}$ 为 $2\theta=16^\circ$ 时衍射强度. 晶面 [110] 的晶粒尺寸使用谢乐公式^[27]计算. 采用扫描电子显微镜 (SEM-EDX, 泰斯肯有限公司, VEGA3) 对样品的表面形貌和能谱进行分析; 样品粒径使用激光粒度分布仪 (丹东市百特仪器有限公司, Bettersize2000) 进行分析; 用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 英国 Kratos 公司,

XSAM800)对样品表面元素及吸附 Pb^{2+} 机理进行表征。 Pb^{2+} 浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, 美国珀金埃尔默公司, OPTIMA8000)测定。

1.2.4 吸附实验 将 0.1g 的吸附剂加入到 100mL 不同浓度的 Pb^{2+} 溶液中,调节 pH 值为 4(pH 值影响除外),25℃ 下 200r/min 的恒温水浴振荡器(常州诺基仪器有限公司,SHA-CA)振荡,采用 ICP 测定上层清液中 Pb^{2+} 的浓度,吸附量按式(3)计算。

$$q = \frac{(C_0 - C)}{m} \times V \quad (3)$$

式中: q 为吸附量,mg/g; C_0 为 Pb^{2+} 的初始浓度,mg/L; C 为吸附一定时间后的 Pb^{2+} 浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g。

本研究所有数据表绘制均使用软件 Origin 7.5 进行。

2 结果与讨论

2.1 羧基甲壳素的制备

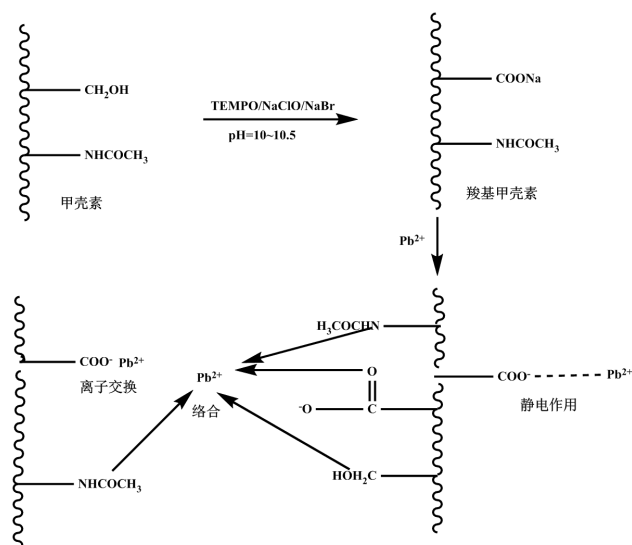


图1 羧基甲壳素的制备及对 Pb^{2+} 的吸附机理示意

Fig.1 Synthesis and adsorption mechanism for Pb^{2+} of carboxylated chitin

TEMPO/NaClO/NaBr 体系氧化甲壳素的反应如图 1 所示.反应过程中,NaClO 为氧化剂, TEMPO 和 NaBr 为催化剂.NaClO 与 NaBr 形成 NaBrO, NaBrO 将 TEMPO 氧化成亚硝鎗离子,亚硝鎗离子将伯醇羟基氧化成醛基中间体,最后生成羧基^[23],氧化得到的羧基甲壳素也易溶于水,因此 NaClO 的用量是影响产物中羧基含量和产率的主要因素之一.图 2 是 NaClO

用量对羧基甲壳素中羧基含量和产率的影响.由图 2 可知,随着 NaClO 用量的增加,羧基甲壳素羧基含量增加,产率降低.NaClO 用量为 10mL 时,羧基含量为 0.4mmol/g,产率为 82.67%;NaClO 用量为 30mL 时,羧基含量为 0.8mmol/g,产率为 52.33%,接近一半的甲壳素都被氧化成水溶性的羧基甲壳素。

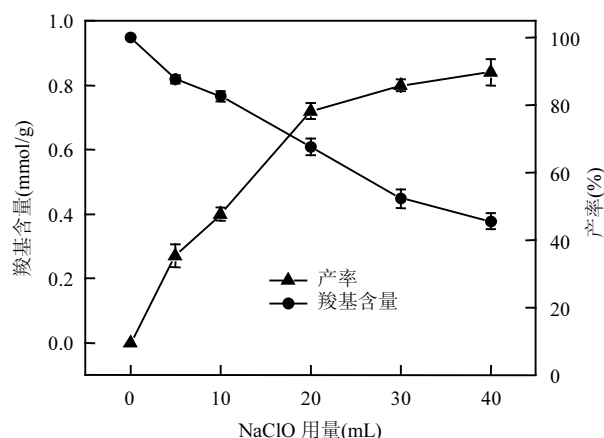


图2 NaClO 用量对羧基甲壳素中羧基含量和产率的影响

Fig.2 Effects of the volumes of NaClO on the carboxyl group content and yield of the carboxylated chitin

2.2 对 Pb^{2+} 的吸附性能

2.2.1 NaClO 用量对吸附量的影响 室温下, Pb^{2+} 初始浓度为 50mg/L,pH=4,吸附剂用量为 0.1g,振荡时间为 2h 研究不同 NaClO 用量制备的羧基甲壳素对 Pb^{2+} 的吸附性能,如图 3 所示.由图 3 所知,随着 NaClO 用量的增加,制备的羧基甲壳素对 Pb^{2+} 吸附量也增加.未改性的甲壳素对 Pb^{2+} 的吸附量为 13.39mg/g,CC30 对 Pb^{2+} 吸附量为 45.35mg/g,吸附能力提高了近 3.3 倍,当 NaClO 用量超过 30mL 时,对 Pb^{2+} 吸附性量增加不明显.由此可见,羧基的引入可明显提高甲壳素对 Pb^{2+} 的吸附性能。

2.2.2 pH 值对吸附量的影响 选择 CC30 作为吸附剂, Pb^{2+} 初始浓度为 50mg/L,吸附剂用量为 0.1g,振荡时间为 2h,考察 pH(2~6)对吸附量的影响,如图 4 所示.CC30 对 Pb^{2+} 的吸附量随 pH 值的升高而增加.当 pH 值由 2 升高到 4 时,吸附量增加快,当 pH 值超过 4 以后直到 6,吸附量增加变平缓,实验时未考虑 pH 值超过 6 情况,因为溶液 pH 高于 6,会产生氢氧化物沉淀^[28],影响测定.当溶液 pH 值较低时,氢离子浓度高,CC30 的羧基被质子化,主要是以 $-\text{COOH}$ 形式存在,活性吸附位减少,吸附量低;当溶液 pH 值增加,

CC30 的羧基发生解离, 变成 —COO^- , 可通过静电作用对 Pb^{2+} 吸附使得吸附量增加^[29], 此外, —COONa 还可能直接与 Pb^{2+} 产生离子交换作用. 当 pH 值由 4 增加到 6 时, 吸附量变化不大, 而羧基一般的 PKa 为 4~5, 这表明 CC30 与 Pb^{2+} 之间的相互作用不止是静电吸附^[28].

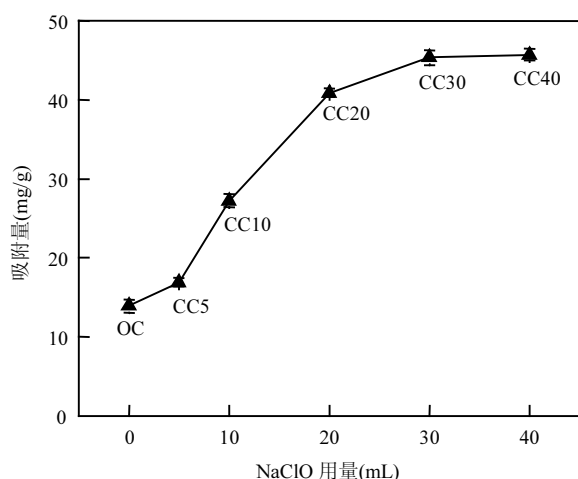


图3 不同NaClO用量制备的羧基甲壳素对 Pb^{2+} 吸附量的影响

Fig.3 Effect of caboxylated chitins prepared with various volumes of NaClO on the adsorption capacity of Pb^{2+}

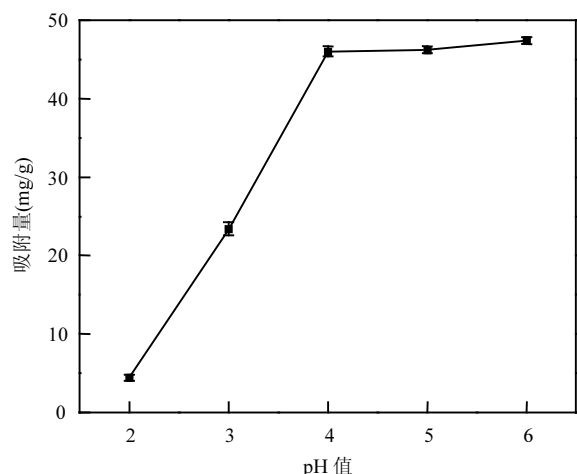


图4 pH 值对 Pb^{2+} 吸附量的影响

Fig.4 Effect of pH on the adsorption capacity of Pb^{2+}

2.2.3 离子强度对吸附量的影响 含重金属废水处理液中还存在其他电解质, 这些电解质会影响吸附剂对重金属的吸附. 若重金属与吸附剂之间通过静电作用形成内层表面络合物, 则吸附量随离子强度增加而增加; 若重金属与吸附剂之间形成外层表面络合物, 则吸附量随离子强度增加而降低^[3,28]. 图 5 是不同浓度的 NaCl 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 对 CC30 吸附 Pb^{2+}

的影响. 随着 Na^+ 和 Ca^{2+} 的浓度增大, CC30 对 Pb^{2+} 吸附量降低, Ca^{2+} 的存在对 Pb^{2+} 吸附抑制比 Na^+ 显著, 当 NaCl 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 为 500mg/L 时, CC30 对 Pb^{2+} 吸附量相对于未添加时分别降低了 15% 和 28%, 表明 CC30 与 Pb^{2+} 通过静电作用形成外层表面络合物.

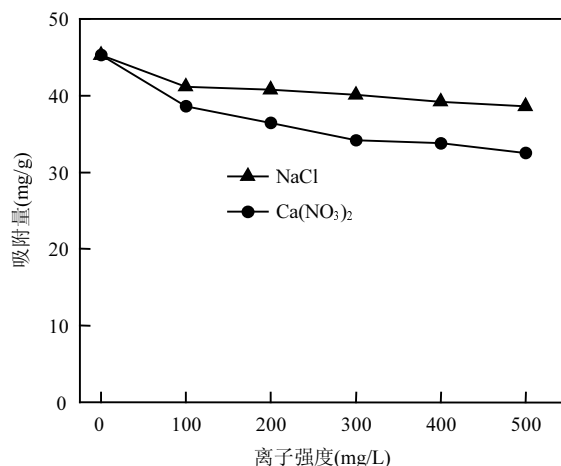


图5 离子强度对 Pb^{2+} 吸附量的影响

Fig.5 Effect of ionic strength on the adsorption capacity of Pb^{2+}

2.2.4 吸附动力学 图 6(a) 是吸附时间 (0~480min) 和 Pb^{2+} 的初始浓度 (25, 50, 75, 100mg/L) 对吸附量的影响. 由图 6(a) 可知, 吸附过程进行前 60min 内, 吸附速率快, 吸附量增加快, 超过 60min 后, 基本达到平衡, 吸附量增加变得非常平缓, 吸附量随初始浓度增加也增加. 为进一步研究 CC30 对 Pb^{2+} 的吸附行为, 采用准一阶动力学方程、准二阶动力学方程和颗粒内扩散方程模拟该吸附过程.

准一阶动力学方程的线性表达式^[30] 如式 (4) 所示:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \frac{t}{2.303} \quad (4)$$

式中: q_e 是吸附平衡时的吸附量, mg/g; q_t 是 $t(\text{min})$ 时刻的吸附量, mg/g; k_1 是准一阶动力学方程速率常数, min^{-1} .

准二阶动力学方程的线性表达式^[30] 如式 (5) 所示:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

式中: q_t 是 $t(\text{min})$ 时刻的吸附量, mg/g; k_2 是准二阶动力学方程速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$.

颗粒内扩散方程的线性表达式^[3] 如式 (6) 所示:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (6)$$

式中: q_t 是 $t(\text{min})$ 时刻的吸附量, mg/g ; k_{id} 是颗粒内扩散方程速率常数, $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})$; C 是颗粒内扩散方程常数,表示边界层厚度。

准一阶动力学方程和准二阶动力学方程拟合得到参数如表 1 所示,拟合图分别如图 6(b)和 6(c)。由表 1 和图 6(b)、6(c)可知,不同浓度准一阶动力学方程拟合得到的线性相关系数均小于准二阶动力学方程线性相关系数($R^2=0.999$),准一阶动力学方程拟合的平衡吸附量($q_{\text{cal},1}$)也与实验测得的平衡吸附量相差甚大,准二阶动力学方程拟合的平衡吸附量($q_{\text{cal},2}$)与实验测定的平衡吸附量非常接近,准二阶动力学方程能够很好的描述该吸附过程,表明该吸附过程的吸附速率受化学吸附控制。拟合得到的准二阶动力学方程速率常数 k_2 随初始浓度的增加而降低,表明吸附速率与 Pb^{2+} 的初始浓度有关,初始浓度越低吸附速率越快,其原因可能 Pb^{2+} 扩散到 CC30 表面的自由度与浓度有关^[15]。

为了进一步明确吸附过程中实际控速步骤和

吸附机理,采用颗粒内扩散方程将 CC30 对 Pb^{2+} 的吸附动力学数据进行拟合,得到的曲线如图 6(d)所示,得到的拟合参数如表 2 所示。吸附过程具有双重线性关系,第一阶段是 Pb^{2+} 通过液膜扩散到 CC30 表面进行吸附,第二阶段是 Pb^{2+} 在 CC30 上逐渐吸附,颗粒内扩散在此阶段起主导作用。通过计算得到的两段斜率不同,第一阶段的斜率($k_{\text{id}1}$)远远大于第二阶段斜率($k_{\text{id}2}$),表明第一阶段的表面吸附速率大于第二阶段的逐渐吸附速率。吸附初期 CC30 上存在大量的活性吸附点,吸附速率快,当表面达到吸附饱和后才发生颗粒内扩散,此时 Pb^{2+} 的扩散受到阻力增加,导致吸附速率降低^[31]。 Pb^{2+} 初始浓度对两段吸附速率影响也不同, $k_{\text{id}1}$ 受 Pb^{2+} 初始浓度影响大, Pb^{2+} 初始浓度越大, $k_{\text{id}1}$ 越大。 $k_{\text{id}2}$ 受 Pb^{2+} 浓度影响较小, $k_{\text{id}2}$ 基本不随 Pb^{2+} 初始浓度而变化。此外,拟合得到曲线未通过原点,表明颗粒内扩散不是唯一的决速步骤,整个吸附过程是一个复杂过程,是由表面吸附和颗粒内扩散共同决定^[30,32]。

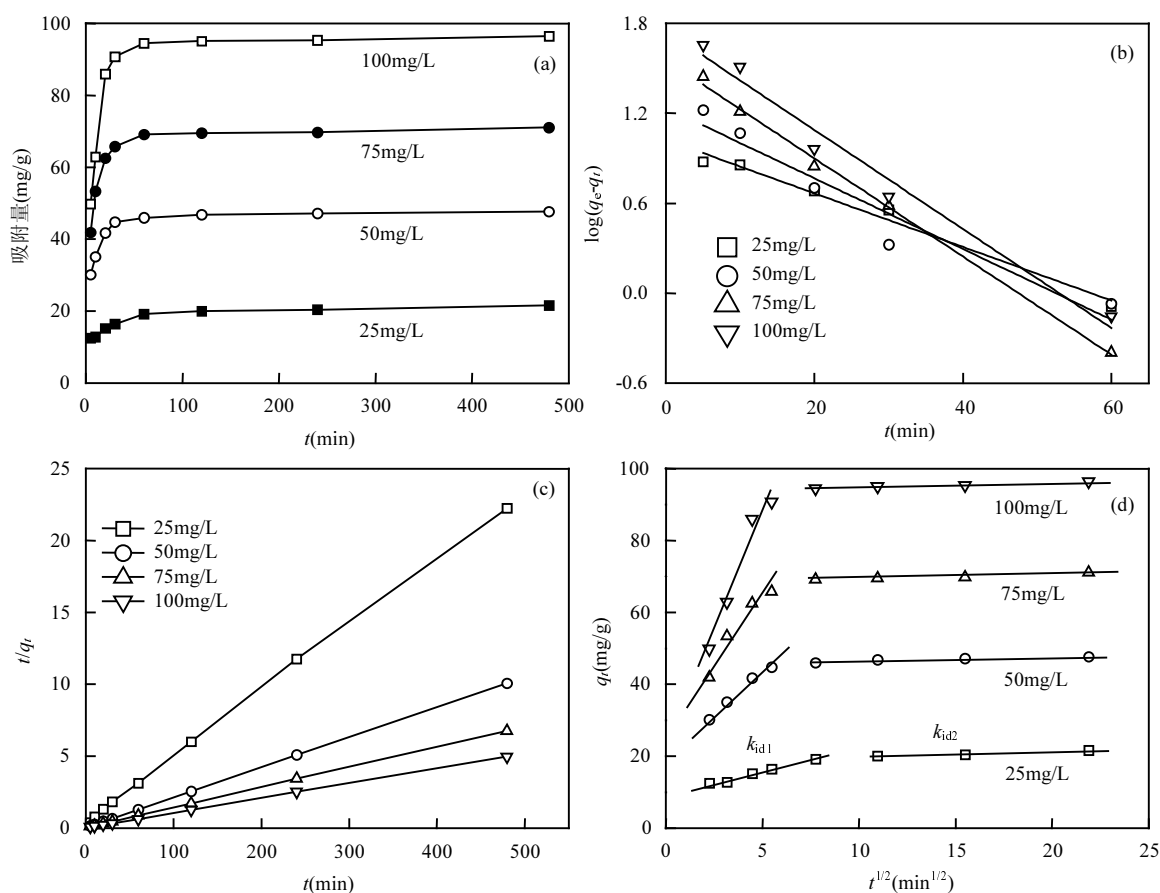


图 6 羧基甲壳素(CC30)对 Pb^{2+} 吸附动力学

Fig.6 Adsorption kinetics of Pb^{2+} onto carboxylated chitin (CC30)

表 1 准一阶动力学和准二阶动力学方程拟合参数
Table 1 Kinetic fitting parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order models

动力学方程	参数	初始浓度(mg/L)			
		25	50	75	100
准一阶动力学方程	k_1	0.041	0.054	0.075	0.076
	$q_{cal,1}$	10.57	17.30	35.88	56.19
	R^2	0.978	0.914	0.996	0.969
准二阶动力学方程	$k_2(\times 10^{-3})$	2.11	0.43	0.20	0.11
	$q_{cal,2}$	21.79	47.96	71.33	97.09
	R^2	0.999	0.999	0.999	0.999

注: $q_{cal,1}$ 是准一阶动力学方程计算的平衡吸附量, $q_{cal,2}$ 是准二阶动力学方程计算的平衡吸附量. 温度为 298K.

表 2 颗粒内扩散动力学方程拟合参数
Table 2 Kinetic parameters of Intra particle diffusion model

初始浓度(mg/L)	k_{id1}	R^2	C_1	k_{id2}	R^2	C_2
25	1.29	0.94	9.26	0.16	0.97	18.02
50	4.56	0.98	20.45	0.11	0.87	45.30
75	7.30	0.92	27.83	0.13	0.90	68.01
100	13.30	0.95	21.3	0.13	0.94	93.45

2.2.5 等温吸附 采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等温吸附模型^[31,33](式 7~式 10)对 CC30 在 298K 下对不同 Pb²⁺浓度吸附实验数据进行拟合,结果如表 3 所示.

线性 Langmuir 方程: $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{C_e}{Q^0}$ (7)

Langmuir 方程分离因子: $R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$ (8)

线性 Freundlich 方程: $\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e$ (9)

线性 Temkin 方程: $q_e = B \ln A + B \ln C_e$ (10)

式中: q_e 为平衡吸附量,mg/g; C_e 是平衡时溶液中 Pb²⁺ 的浓度,mg/L; Q^0 是最大饱和吸附量,mg/g; b 是 Langmuir 吸附常数,L/mg; R_L 是分离因子; C_0 是 Pb²⁺ 的初始浓度,(mg/L); k_F 和 n 是 Freundlich 吸附常数; A 和 B 是 Temkin 方程常数.

由表 3 可知,Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型都能较好的模拟该吸附过程,相比较来说, Freundlich 方程拟合得到线性相关系数($R^2=0.998$)要比 Langmuir 方程拟合得到线性相关系数($R^2=0.987$)更加接近 1,因此 Freundlich 等温吸附模型更加适合描述 CC30 对 Pb²⁺的吸附.计算得到 Freundlich 参数 $1/n$ 的值小于 1,说明吸附过程是优惠吸附^[34]. Langmuir 等温吸附模拟合的最大 Pb²⁺吸附量为

233.64mg/g,其吸附性能优于大多已报道的吸附剂(如表 4 所示).吸附量较大的原因可能是改性后 CC30 表面存在羧基与 Pb²⁺发生静电作用和络合配位. Langmuir 方程分离因子(R_L)可用来判断吸附是否有利,计算得到的值为 0.14~0.39,小于 1,表明该吸附过程有利.

表 3 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等温吸附模型拟合参数
Table 3 Constants of Langmuir , Freundlich and Temkin isotherm models

	Langmuir 等温吸附		Freundlich 等温吸附		Temkin 等温吸附
Q^0	233.64	k_F	15.19	A	0.968
b	0.062	$1/n$	0.78	B	37.65
R_L	0.14~0.39	R^2	0.998	R^2	0.959
R^2	0.987				

表 4 与其他吸附剂对 Pb²⁺吸附量对比
Table 4 Comparison of adsorption capacity of Pb²⁺ with other adsorbents

吸附剂	pH 值	Q^0 (mg/g)	参考文献
甲壳素	6.0	14.5	[10]
壳聚糖膜	8.0	96	[35]
油菜秸秆	4.4~4.9	78.7~135.1	[33]
杏核活性炭	5.0	22.8	[36]
米糠活性炭	5.0	58.9	[37]
山茶壳活性炭	5.0	165.6	[37]
纤维素-甲壳素微球	4.0	176.1	[38]
交联羧甲基壳聚糖	4.7	282.5	[39]
聚吡咯改性甲壳素	6.0	8.6	[14]
黄原酸化甲壳素	4.0	292	[40]
磷酸化甲壳素	4.0	249	[40]
羧基甲壳素	4.0	233.6	本文

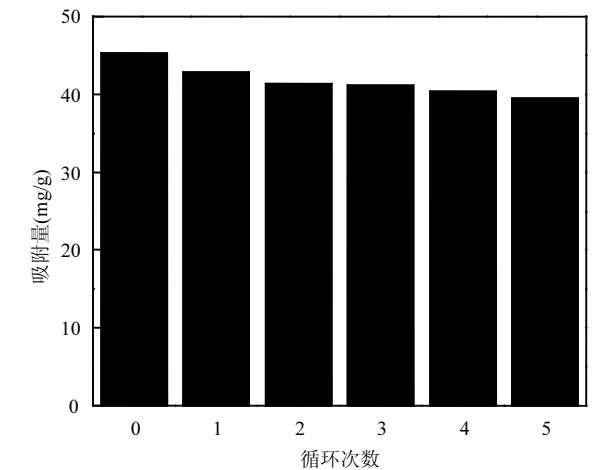


图 7 CC30 对 Pb²⁺的脱附再生
Fig.7 Desorption and reuse of CC30 for Pb²⁺

2.2.6 吸附剂脱附再生 采用 0.1mol/L 的 EDTA 对 CC30 吸附 Pb^{2+} 后进行脱附再生实验,结果如图 7 所示.由图 7 可知,随着 CC30 吸附 Pb^{2+} 循环次数的增加,吸附量逐渐降低.当 CC30 循环使用 5 次时,对 Pb^{2+} 的吸附量相对于初始制备的 CC30 吸附量降低了 28%,表明 CC30 具有一定的再生能力,可反复使用.

2.3 表征

2.3.1 FTIR 表征 甲壳素(OC)和羧基甲壳素(CC30)红外光谱图如图 8 所示.甲壳素的红外光谱^[41]在 3400cm^{-1} 是 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰, 2873cm^{-1} 是饱和 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰, $1617, 1541, 1380\text{cm}^{-1}$ 是酰胺基特征谱带吸收峰,在 $1151\sim 1007\text{cm}^{-1}$ 4 个吸收峰是 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 879cm^{-1} 是环伸缩振动吸收峰,而羧基甲壳素在 3440cm^{-1} 的吸收峰明显加强,这是羧基和羰基缔合造成^[42],同时氧化甲壳素在 1626cm^{-1} 附近吸收峰增强变宽,可能是由羧基和酰胺基吸收峰重叠^[25],可推断甲壳素分子中 C6 位置的羟基被氧化成羧基.

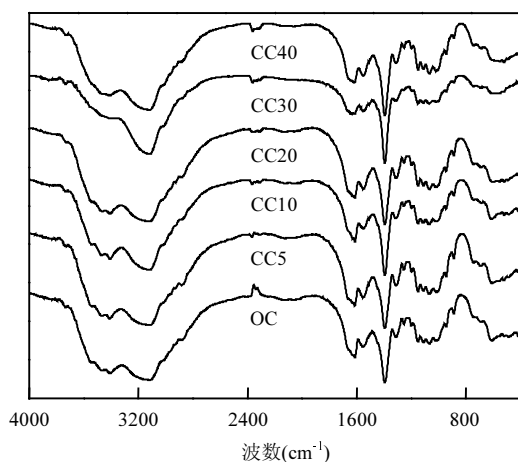


图 8 甲壳素(OC)和不同 NaClO 用量制备的羧基甲壳素红外光谱

Fig.8 FTIR spectra of original chitin (OC) and carboxylated chitins prepared with various volumes of NaClO

2.3.2 Solid-state ^{13}C -NMR 表征 为进一步证实羧基的存在,对甲壳素(OC)和羧基甲壳素(CC30)进行固体碳核磁共振表征,如图 9 所示.葡萄糖重复单元中 C_1 、 C_4 、 C_3 、 C_5 、 C_6 和 C_2 吸收峰分别出现在 $104, 83, 76, 73, 60, 55 \times 10^{-6}$, N-乙酰基中羰基碳原子吸收峰出现在 173×10^{-6} ^[25,43].而 CC30 固体碳核磁共振图谱在 175×10^{-6} 出现了新的吸收峰,为钠盐形式存在羧基碳原子,同时位于 60×10^{-6} 的 C_6 羟甲基碳

原子的峰强降低^[43],表明甲壳素 C6 位置羟甲基被 TEMPO/NaClO/NaBr 体系氧化为羧基.

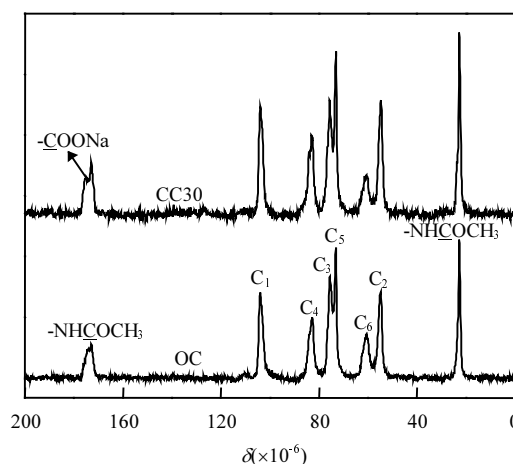


图 9 甲壳素(OC)和羧基甲壳素(CC30)固体碳核磁共振图谱
Fig.9 Solid-state ^{13}C -NMR spectra of the original chitin (OC) and carboxylated chitin (CC30)

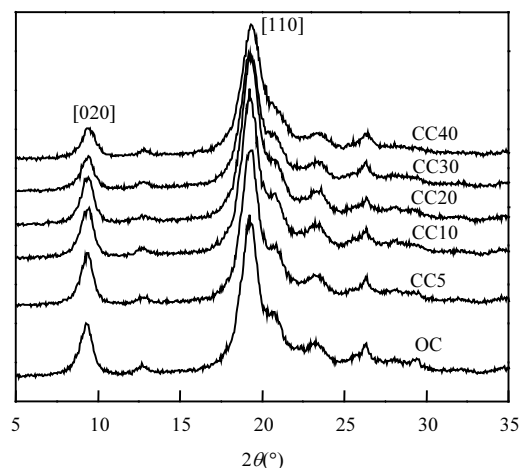


图 10 甲壳素(OC)和不同 NaClO 用量制备的羧基甲壳素 X 射线衍射图谱

Fig.10 XRD patterns of the original chitin (OC) and carboxylated chitins prepared with various volumes of NaClO

2.3.3 XRD 表征 图 10 是甲壳素(OC)和羧基甲壳素(CC)的 X 射线衍射图谱.由图 10 可知,羧基甲壳素和甲壳素在 9.6° 、 19.6° 、 21.1° 和 23.7° 均有衍射吸收峰,属于曲型的 α -甲壳素结构^[41],表明羧基化改性未改变甲壳素结晶结构.不同在于晶面[020]和[110]上的衍射吸收峰强度随 NaClO 用量的增加而逐渐降低.图 11 是不同 NaClO 用量对结晶度和晶面[110]晶粒尺寸的影响.与甲壳素相比,随着加入 NaClO 用量的增加,结晶度基本不变,维持在 90%左右,而晶面[110]晶粒尺寸逐渐降低,由 10.5nm 降低至 8.2nm ,可能是由于甲壳素晶区表面的分子被氧化形成了部

分水溶性羧基甲壳素使得晶粒尺寸降低^[26].

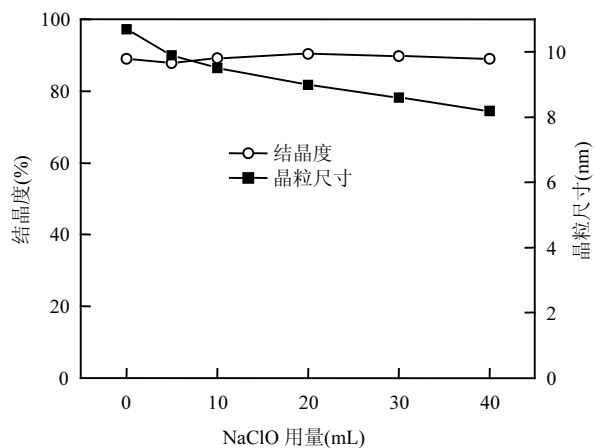


图 11 NaClO 用量对羧基甲壳素结晶度和晶粒尺寸的影响

Fig.11 Changes in crystallinity and crystal size to the [110] direction of the carboxylated chitins prepared with various volumes of NaClO

2.3.4 粒径分布表征 图 12 是甲壳素(OC)和羧基甲壳素(CC)的粒径分布.由图 12 可知,OC 在 100~400 μm 粒径是占 36.96%,400~1000 μm 时占 62.88%, CC10、CC20、CC30、CC40 在 100~400 μm 时分别占 77.84%、76.39%、79.39%和 84.22%,在 400~1000 μm 时占 21.96%、23.42%、20.43%和 15.57%;而 CC5 粒径在 0~100 μm 占 40.5%,100~400 μm 时占 59.45%.表明随 NaClO 用量增加,羧基甲壳素的粒径变小. TEMPO/NaBr/NaClO 体系对甲壳素氧化改性过程中,随着 NaClO 用量的增加,甲壳素被氧化,伴随着部分氧化产物羧基甲壳素溶于水,使得粒径减小,得到不溶于水羧基甲壳素产率也降低.结合 XRD 表征结果可知, TEMPO/NaBr/NaClO 体系对

甲壳素氧化改性未改变甲壳素的晶体结构,改性发生在甲壳素晶体表面.

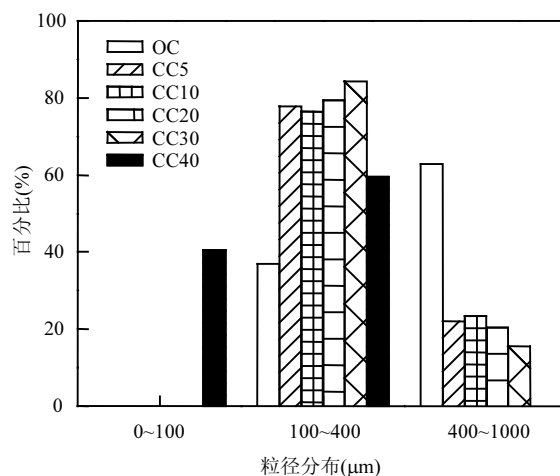


图 12 甲壳素(OC)和不同 NaClO 用量制备的羧基甲壳素的粒径分布

Fig.12 Particle size distributions of original chitin (OC) and carboxylated chitins prepared with various volumes of NaClO

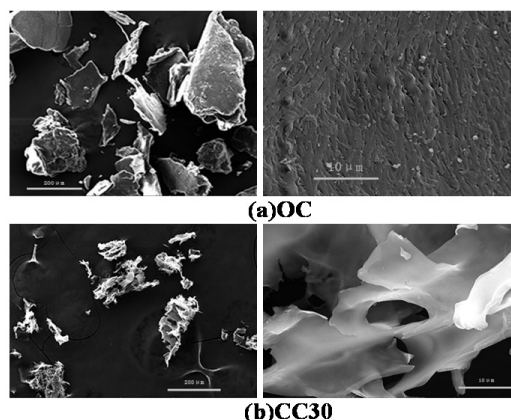


图 13 甲壳素(OC)和羧基甲壳素(CC30)扫描电镜
Fig.13 SEM images of the original chitin (OC) and carboxylated chitin (CC30)

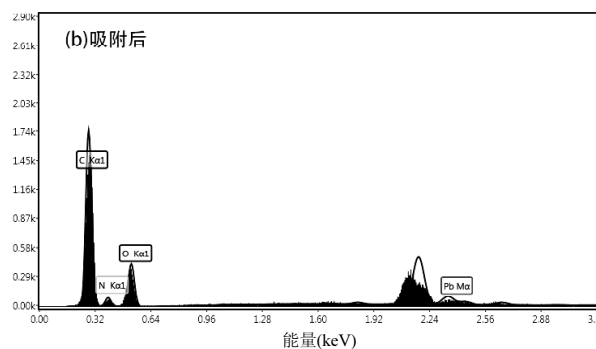
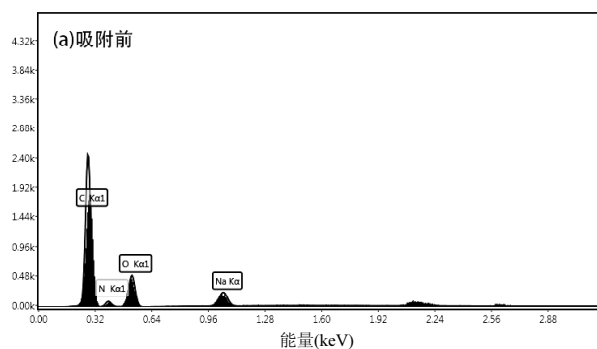


图 14 羧基甲壳素(CC30)吸附 Pb²⁺前和吸附后能谱

Fig.14 EDX spectra of carboxylated chitin (CC30) before and after Pb²⁺ adsorption

2.3.5 SEM-EDX 表征 图 13 是甲壳素(OC)和羧

基化甲壳素(CC30)的扫描电镜图.甲壳素在未改性

前具有致密的表面形貌,而经过 TEMPO/NaBr/NaClO 体系氧化改性后,表面变光滑,表明氧化改性使得甲壳素表面形貌发生改变.图 14 是羧基甲壳素吸附 Pb^{2+} 前后的能谱分析图.由图 14 可知,吸附后的 CC30 图上钠消失,铅出现,表明 Pb^{2+} 与 Na^+ 发生离子交换吸附在 CC30 表面.

2.3.6 XPS 表征 为了研究 CC30 对 Pb^{2+} 的吸附机理,对 CC30 吸附 Pb^{2+} 前后的样品进行 XPS 表征.图 15(a)和 15(b)是 CC30 吸附 Pb^{2+} 前后的 XPS 图谱,吸附后结合能位于 497.4 的 Na 消失,进一步证实 Pb^{2+} 与 Na^+ 发生离子交换.图 15(b)还存在明显的 Pb 4f_{5/2,7/2} 2 个峰^[28],结合能分别是 144.08,139.10eV,而 Pb 4d 峰

相对较弱,表明铅被吸附在 CC30 表面.图 15(c)是吸附前后 N 1s 的 XPS 图,吸附前 N 1s 的结合能是 399.72eV,吸附 Pb^{2+} 后,其结合能升高变为 399.84eV,这表明乙酰氨基中的 N 原子孤对电子与 Pb^{2+} 发生络合配位,使得 N 元素周围电子云密度降低,从而导致结合能升高^[44].图 15(d)和 15(e)是吸附前后 O 1s 的 XPS 图.O 1s 图谱经分峰拟合得到 2 个峰,分别对应为 C=O 和 C-O 键^[45],其结合能在吸附前后分别从 532.75,531.30eV 变为 532.81,531.41eV,结合能都升高,表明 Pb^{2+} 和 O 原子发生络合配位,使得 O 原子电子云密度降低^[28,46].因此吸附后,CC30 中的氮原子和氧原子都参与到 Pb^{2+} 吸附,通过络合配位形成络合物.

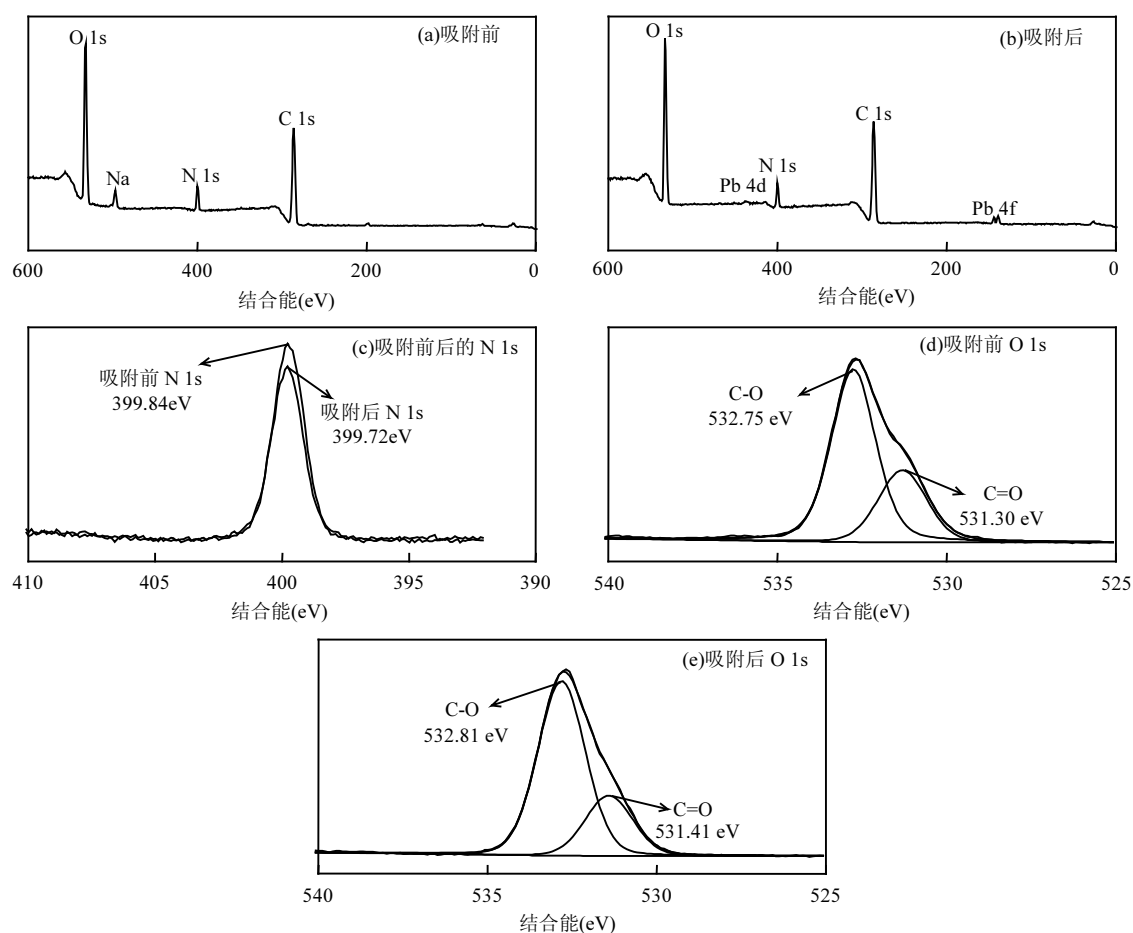


图 15 羧基甲壳素(CC30)吸附 Pb^{2+} 前(a)和后(b)XPS 图谱;吸附 Pb^{2+} 前后 N 1s XPS 图谱(c);吸附 Pb^{2+} 前 O 1s (d)和后(e)XPS 图谱
Fig.15 XPS spectra of carboxylated chitin (CC30) before (a) and after (b) Pb^{2+} adsorption; N 1s XPS spectrum of CC30 before and after Pb^{2+} adsorption (c); O 1s XPS spectra of CC30 before (d) and after (e) Pb^{2+} adsorption

2.4 吸附机理

综上,羧基甲壳素对 Pb^{2+} 的吸附过程是一个复杂的过程.pH 值研究表明吸附过程—COO⁻与 Pb^{2+} 存在静电作用,EDX 分析证实吸附过程中 Na^+ 与 Pb^{2+}

发生离子交换,XPS 分析证实吸附过程不仅发生离子交换,而且还证实 O 和 N 原子与 Pb^{2+} 发生络合配位作用.因此,羧基甲壳素对 Pb^{2+} 的吸附过程可能存在的机理包括—COONa 与 Pb^{2+} 的离子交换,—COO⁻

与 Pb^{2+} 静电作用和 $-\text{NHCOCH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 及羧基与 Pb^{2+} 络合配位, 吸附机理示意图如图 1 所示. 值得注意的是, 在 $\text{pH}=4$, Pb^{2+} 的初始浓度为 50mg/L 时, 未改性甲壳素对 Pb^{2+} 的吸附量为 13.39mg/g , 其吸附作用主要靠 $-\text{NHCOCH}_3$ 和 $-\text{OH}$ 络合配位作用. 而羧基化改性制备的 CC30 对 Pb^{2+} 的吸附量为 45.3mg/g , 吸附量提高了 3.3 倍, 在 $\text{pH}=4$ 时, 大部分羧酸钠发生电离以 $-\text{COO}^-$ 形式存在, 仅有少量的以 $-\text{COONa}$ 形式存在, 因此羧基甲壳素对 Pb^{2+} 吸附过程起主导作用的是静电作用力, 其次是络合配位, 最后是离子交换.

3 结论

3.1 TEMPO/NaBr/NaClO 体系氧化改性制备的羧基甲壳素不改变甲壳素晶型, 反应发生在晶体表面.

3.2 羧基改性可明显提高甲壳素对 Pb^{2+} 的吸附性能, NaClO 用量为 30mL 制备的羧基甲壳素在 25°C , pH 值为 4 的条件下对 Pb^{2+} 的最大饱和吸附量为 233.64mg/g .

3.3 羧基改性甲壳素对 Pb^{2+} 的吸附在 60min 达到平衡, 符合准二阶动力学方程; 与 Langmuir 等温吸附模型相比, Freundlich 模型能更好的拟合吸附过程.

3.4 羧基甲壳素对 Pb^{2+} 的吸附机理包括静电作用、络合配位和离子交换, 起主导作用的是静电作用.

参考文献:

- [1] Wuana R A, Okieimen F E. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation [J]. ISRN Ecology, 2011, 2011: 1-20.
- [2] 韩磊, 张恒东. 铅、镉的毒性及其危害 [J]. 职业卫生与病伤, 2009, 24(3): 173-177.
- [3] Zeng G M, Liu Y Y, Lin T, et al. Enhancement of Cd(II) adsorption by polyacrylic acid modified magnetic mesoporous carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259: 153-160.
- [4] Tangmuir W W, Zeng G M, Gong J L, et al. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review [J]. Science of the Total Environment, 2014, 468-469: 1014-1027.
- [5] 张帆, 李菁, 谭建华, 等. 吸附法处理重金属废水的研究进展 [J]. 化工进展, 2013, 32(11): 2749-2756.
- [6] Kumar R, Ansari M O, Barakat M A. DBSA doped polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composite for high efficiency removal of Cr(VI) from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 748-755.
- [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]. 生物物质化学工程, 2017, 51(1): 51-58.
- [8] Karthikeyan G, Muthulakshmi N A, Anbalagan K. Adsorption studies of iron(III) on chitin [J]. Journal of Chemical Sciences, 2005, 117(6): 663-672.
- [9] Chun H X. Adsorption of Cadmium (II) by Chitin [J]. Journal of the Chemical Society of Pakistan, 2010, 32(4): 429-435.
- [10] Barriada J L, Herrero R, Rodríguez D P, et al. Waste spider crab shell and derived chitin as low-cost materials for cadmium and lead removal [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2007, 82(1): 39-46.
- [11] Dotto G L, Santos J M N D, Rosa R, et al. Fixed bed adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin supported on sand [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, 100: 302-310.
- [12] Dotto G L, Cunha J M N, Calgareo C O, et al. Surface modification of chitin using ultrasound-assisted and supercritical CO_2 technologies for cobalt adsorption [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 295: 29-36.
- [13] Dotto G L, Santos J M N, Rodrigues I L, et al. Adsorption of methylene blue by ultrasonic surface modified chitin [J]. Journal of Colloid and Interface science, 2015, 446: 133-140.
- [14] Karthik R, Meenakshi S. Chemical modification of chitin with polypyrrole for the uptake of Pb(II) and Cd(II) ions [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 78: 157-164.
- [15] Karthik R, Meenakshi S. Synthesis, characterization and Cr(VI) uptake study of polyaniline coated chitin [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 72: 235-242.
- [16] Karthik R, Meenakshi S. Synthesis, characterization and Cr(VI) uptake studies of polypyrrole functionalized chitin [J]. Synthetic Metals, 2014, 198: 181-187.
- [17] Kousalya G N, Gandhi M R, Sundaram C S, et al. Synthesis of nano-hydroxyapatite chitin/chitosan hybrid biocomposites for the removal of Fe(III) [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82: 594-599.
- [18] Kousalya G N, Gandhi M R, Viswanathan N, et al. Preparation and metal uptake studies of modified forms of chitin [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2010, 47: 583-589.
- [19] Kousalya G N, Gandhi M R, Viswanathan N, et al. Preparation and metal uptake studies of modified forms of chitin [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2010, 47: 583-589.
- [20] Kousalya G N, Gandhi M R, Meenakshi S. Preparation of Modified Chitin for the removal of Chromium(VI) [J]. Bioremediation Journal, 2010, 14(4): 208-218.
- [21] Wang S Y, Wang L P, Kong W Q, et al. Preparation, characterization of carboxylated bamboo fibers and their adsorption for lead(II) ions in aqueous solution [J]. Cellulose, 2013, 20(4): 2091-2100.
- [22] 王小芳, 韦万兴, 张晓霞, 等. 改性纤维素吸附剂的合成及其对铜离子的吸附 [J]. 环境工程学报, 2015, 9(4): 1553-1558.
- [23] Sehaqui H, Larraya U P D, Liu P, et al. Enhancing adsorption of heavy metal ions onto biobased nanofibers from waste pulp residues for application in wastewater treatment [J]. Cellulose, 2014, 21(4): 2831-2844.
- [24] 戴磊, 龙柱, 张丹. TEMPO 氧化纤维素纳米纤维的制备及应

- 用研究进展 [J]. 材料工程, 2015,43(8):84-91.
- [25] Bragd P L, Bekkum H, Besemer A C. TEMPO-mediated oxidation of polysaccharides: survey of methods and applications [J]. Topics in Catalysis, 2004,27(1-4):49-66.
- [26] Muzzarelli R A A, Muzzarelli C, Cosani A, et al. 6-Oxychitins, novel hyaluronan-like regiospecifically carboxylated chitins [J]. Carbohydrate Polymers, 1999,39(4):361-367.
- [27] Fan Y M, Saito T, Isogai A. Chitin nanocrystals prepared by TEMPO-mediated oxidation of α -Chitin [J]. Biomacromolecules, 2008,9(1): 192-198.
- [28] Lavall R L, Assis O B G, Filho S P C. β -Chitin from the pens of *Loligo* sp.: extraction and characterization [J]. Bioresource Technology, 2007, 98(13):2465-2472.
- [29] 邹学刚,吕文英,王雅兰,等.介孔铁锰双金属氧化物对 Pb^{2+} 的吸附性能及机理研究 [J]. 环境科学学报, 2018,38(3):982-992.
- [30] Ngah W S W, Endud C S, Mayanar R. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitoasn and cross-linked chitosan beads [J]. Reactive & Functional Polymers, 2002,50(2):181-190.
- [31] 蒲生彦,王可心,马 慧,等.磁性壳聚糖凝胶微球对水中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附性能 [J]. 中国环境科学, 2018,38(4):1364-1370.
- [32] 马锋锋,赵保卫,刁静茹.小麦秸秆生物炭对水中 Cd^{2+} 的吸附特性研究 [J]. 中国环境科学, 2017,37(2):551-559.
- [33] Kołodyńska D, Wnętrzak R, Leahy J J, et al. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2012,197:295-305.
- [34] 黄雪琴,罗 茜,李天勇,等.油菜秸秆对水溶液中 $\text{Pb}(\text{II})$ 吸附条件优化及机理的研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2017,37(9):2849-2856.
- [35] 李坤权,杨美蓉,王燕锦,等.新型胺化介孔炭的制备及其对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附 [J]. 中国环境科学, 2014,34(8):1985-1992.
- [36] Mladenova E K, Dakova I G, Karadjova I B. Chitosan membranes as sorbents for trace elements determination in surface water [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2011,18(9):1633-1643.
- [37] Kobya M, Demirbas E, Senturk E, et al. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone [J]. Bioresource Technology, 2005,96:1518-1521.
- [38] 杨婷婷,孟莉蓉,李 晖,等.两种生物炭对 Pb 的吸附特性研究 [J]. 农业环境科学学报, 2017,36(8):1627-1633.
- [39] Zhou D, Zhang L N, Zhou J P, et al. Cellulose/ chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution [J]. Water Research, 2004,38(11):2643-2650.
- [40] 刑 云,王贵芳.交联羧甲基壳聚糖的合成及其对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附性能 [J]. 冶金分析, 2013,33(11):6-11.
- [41] Kim S H, Song H, Nisola G M, et al. Adsorption of Lead(II) Ions using Surface-Modified Chitins [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2006,12(3):469-475.
- [42] 郭宝华,何 钊,冯 颖,等.三种昆虫甲壳素提取与分析 [J]. 林业科学研究, 2008,21(4):561-565.
- [43] 狄肖麟,洪灵熠,罗青树,等.TEMPO/ NaBr/NaClO 体系下氧化甲壳素的制备及其结构性能表征 [J]. 宁波工程学院学报, 2016,28(4):1-8.
- [44] Fan Y M, Saito T, Isogai A. TEMPO-mediated oxidation of β -chitin to prepare individual nanofibrils [J]. Carbohydrate Polymers, 2009,77: 832-838.
- [45] Zhou D, Zhang L N, Guo S L. Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads [J]. Water research, 2005,39:3755-3762.
- [46] 罗隽飞,李文华,陈亚飞.利用 X 射线光电子能谱研究马家塔煤显微组分中氧的赋存形态 [J]. 燃料化学学报, 2007,35(3):366-369.
- [47] Hao J N, Yan B. A water-stable lanthanide-functionalized MOF as a highly selective and sensitive fluorescent probe for Cd^{2+} [J]. Chemical Communications, 2015,51(36):7737-7740.

作者简介: 孙绪兵(1982-),男,四川德阳人,副教授,主要从事天然高分子及改性工作.发表论文 10 余篇.