

负载型多糖的制备及对铅的吸附研究

赵玉英^{1,2,3} 宝力道^{4*} 宋娟娟^{1,3} 乌兰其其格⁴ 陈灵燕² 范咏梅²

(1. 内蒙古民族大学 分析测试中心, 内蒙古 通辽 028043;

2. 广州华夏职业学院卫生健康学院, 广州 510900;

3. 内蒙古民族大学 化学与材料学院, 内蒙古 通辽 028043;

4. 赤峰学院附属口腔医院 内蒙古 赤峰 240000;)

摘 要 用不同活性炭制备了负载型多糖, 多糖的负载率用硫酸苯酚法测定, 标准曲线回归方程为 $y = 0.005\ 906x + 0.123\ 4$ ($r = 0.999\ 8$), 相对标准偏差为 0.70%, 线性范围为 5.0~50.0 mg/L, 椰壳活性炭多糖负载率最高为 65.71%。用自制负载型多糖清除污水中的铅, 以甲基百里香酚蓝为显色剂, 用分光光度法测定铅吸附率, 在室温、波长为 610 nm、甲醇为增敏剂、pH 值为 6、显色剂用量为 1.5 mg/L、反应时间 50 min 的测定条件下, 方法的标准曲线回归方程为 $y = 0.068\ 2x + 0.182\ 5$ ($r = 0.999\ 9$), 线性范围为 0~8.0 mg/L, 检出限为 0.2 mg/L, 加标回收率在 95.8%~103%, 相对标准偏差为 0.78%~4.2%, 同时做共存离子的干扰实验。结果表明, 不同负载型多糖对铅离子的吸附率不同, 其中椰壳活性炭负载型多糖对铅的吸附率最大为 28.61%, 比相应活性炭对铅的吸附率高了 16.08%。将多糖负载在活性炭上, 可明显提高对铅离子的吸附率, 为用多糖负载型活性炭清除实际污水中的铅提供依据。

关键词 广枣多糖; 铅; 多糖应用; 活性炭

中图分类号: O657.32; TH744.12

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2021)05-0102-05

Preparation of Supported Polysaccharide and Its Application in Adsorbing Lead

ZHAO Yuying^{1,2,3}, BAO Lidao^{4*}, SONG Juanjuan^{1,3}, WU Lanqiqige⁴,
CHEN Lingyan², FAN Yongmei²

(1. Analysis and Testing Center of Inner Mongolia University for Nationalities, Tongliao, Inner Mongolia 028043, China;

2. Guangzhou Huaxia Vocational College Health College, Guangzhou, Guangdong 510900, China;

3. College of Chemistry and Materials of Inner Mongolia University for Nationalities, Tongliao, Inner Mongolia 028043, China;

4. Chifeng College Affiliated Stomatology Hospital, Chifeng, Inner Mongolia 024000, China)

Abstract Supported polysaccharides were prepared from different activated carbons, and the loading rate of polysaccharides was determined by phenol sulfate method. The regression equation of the standard curve was $y = 0.005\ 906x + 0.123\ 4$ ($r = 0.999\ 8$), the relative standard deviation was (RSD) was 0.70%, the linear range was 5.0—50.0 mg/L, and the highest loading rate of polysaccharide of coconut shell activated carbon was 65.71%.

收稿日期: 2021-04-22 **修回日期**: 2021-06-30

基金项目: 内蒙古自然科学基金项目(2015MS0221); 广东省普通高校特色创新项目(2020KTSCSX391)

作者简介: 赵玉英, 女, 教授, 主要从事蒙药化学研究。E-mail: Zhaoyy1961@126.com

* **通信作者**: 宝力道, 男, 副教授, 主要从事材料学研究。E-mail: bld97@sina.com

引用格式: 赵玉英, 宝力道, 宋娟娟, 等. 负载型多糖的制备及对铅的吸附研究[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(5): 102-106.

ZHAO Yuying, BAO Lidao, SONG Juanjuan, et al. Preparation of Supported Polysaccharide and Its Application in Adsorbing Lead[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(5): 102-106.

Then the self-made supported polysaccharide was used to remove lead in sewage. Using methyl thymol blue as chromogenic agent, the adsorption rate of lead was determined by spectrophotometry under the conditions of room temperature, wavelength of 610 nm, methanol as sensitizer, pH value of 6, chromogenic agent dosage 1.5 mg/L, and reaction time of 50 min. The standard curve regression equation of the method was $y = 0.0682x + 0.1825$ ($r = 0.9999$), and the linear range 0—8.0 mg/L. The average detection limit was 0.2 mg/L ($n=6$), the recoveries were 95.8%—103%, the relative standard deviations were 0.78%—4.2%, and the interference experiments with coexisting ions were also carried out. The results showed that adsorption rate of lead ion were different with different supported polysaccharides, and the maximum adsorption rate of coconut shell activated carbon supported polysaccharides to lead was 28.61%, which was 16.08% higher than that of the corresponding activated carbon. The adsorption rate of lead ions can be improved obviously when polysaccharides is loaded on activated carbon, which provides a basis for the removal of lead in actual wastewater by polysaccharide loaded activated carbon.

Keywords Guangzao polysaccharide; lead; polysaccharide application; activated carbon

前言

铅对人体有害的重金属元素之一,随着经济和科技高速发展,人们对生活的需求也越来越高,铅给环境带来的污染日趋严重,铅的污染源很多,如矿产开发、金属冶炼、重金属加工、汽车尾气等,这些在土壤、水体、大气中的铅通过食物链及其他多种途径最终进入人体。如果人类长期摄入微量铅,会在体内不断累积,超负荷摄入,引起慢性中毒,表现在肝脏、高血压、肾脏、神经、风湿性关节炎、动脉硬化以及循环系统等的损害,严重危害人体健康。所以铅污染已成为全球关注的环境问题之一^[1-4]。植物多糖是一种生物大分子,来源广、价格低廉,不但在提高人体免疫力、抗病毒等医学领域得到应用,近几年在其他领域也得到广泛应用,如将多糖用于处理废水中的重金属^[5],在食品领域作保鲜剂等^[6]。活性炭的原材料丰富、成本低,如有竹木类、果壳果核类、农作物秸秆类等,生产技术比较成熟,且有大微孔结构和比表面积,所以有良好的吸附性能和稳定的化学性质等特点,引起环保、工业等领域的关注^[7-9]。在环境治理方面他能吸附有毒有害气体、重金属离子,如铅、铬、铜等,从而达到清除重金属的作用。本文主要研究广枣多糖^[10]负载于廉价的活性炭上制备成吸附污水及土壤中铅等重金属,来构建环境友好材料,改善重金属污染的水体及土壤,治理和保护生态环境。该研究将促进多糖的高值化利用,提高多糖的应用范围,促进多糖领域的发展。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-240 分光光度计(岛津企业管理(中国)有

限公司),电子天平(上海恒平科学仪器有限公司),SHB-IV 双 A 循环水式多用真空泵。

耶壳活性炭(溧阳市南方活性炭厂)、木质活性炭(天津福晨)、木质活性炭(天津恒兴),无水乙醇、甲醇、丙酮、葡萄糖、苯酚、浓硫酸均为分析纯试剂,实验用水为二次蒸馏水。

1.2 试剂的配制

铅(Ⅱ)标准溶液(0.001 mg/mL):准确称取高纯铅 100 mg,用硝酸(1+1)溶解,定容于 1 000 mL 容量瓶中,移取 1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释定容并摇匀。

甲基百里香酚蓝溶液(MTB, 0.40 mg/mL):称取 100 mg MTB 于烧杯中加水溶解转移至 250 mL 容量瓶中加水定容并摇匀。

六次甲基四胺缓冲溶液:称取 10 g 六次甲基四胺于烧杯中,加去离子水溶解,再加 2.0 mL 浓盐酸,定容至 250 mL 容量瓶中并摇匀。

标准葡萄糖溶液(0.1 mg/mL):准确称取标准葡萄糖 50.0 mg,加适量水溶解,转移至 50 mL 容量瓶中,加水定容,进一步稀释至浓度为 0.1 mg/mL 葡萄糖溶液。

苯酚溶液(5%):准确称取苯酚 12.5 g,蒸馏水准确定容至 250 mL,棕色瓶中避光保存备用。

1.3 实验方法

1.3.1 广枣多糖

按文献^[10]方法制备:经分析多糖的组成与文献^[10]一致。

1.3.2 活性炭负载型多糖

准确称取 1.0 g(精确至 0.000 1 g)广枣多糖,加入适量水在低于 70 °C 的水浴中溶解,转移到 1 000 mL 的容量瓶中定容。分别称取活性炭(椰

壳)、活性炭 1(天津福晨)、活性炭 2(天津恒兴)各 15 g,放置于 3 个 250 mL 锥形瓶中依次加入 100 mL 多糖溶液,室温搅拌 2 h,放置 24 h,抽滤,固体放入 55 °C 恒温真空干燥箱中干燥 48 h,得到活性炭负载型多糖样品($n=3$)。

1.3.3 负载型多糖供试品制备

取制备负载型多糖的母液 2.0 mL 转移至 10 mL 密封管,加入 3.0 mL 硫酸溶液(2.0 mol/L)密封后在水浴中煮 1.5 h,转移至 50.0 mL 容量瓶定容。

1.4 活性炭负载型多糖吸附铅的研究

1.4.1 模拟含铅污水的制备

铅的浓度为 1.0 g/L,其它共存离子含量按共存离子干扰实验的结果,3 倍量加入共存离子,制备模拟含铅污水。

1.4.2 负载型多糖对铅的吸附

取活性炭(椰壳)负载型多糖样品 5.0 g,加入模拟含铅污水液 100 mL,搅拌 4 h,使负载型多糖充分吸附铅,过滤,固液分离。对活性炭 1 负载型多糖、活性炭 2 负载型多糖、活性炭 1、活性炭 2、多糖按照活性炭(椰壳)负载型多糖样品同样方法吸附铅,过滤,固液分离。

1.4.3 负载型多糖吸附铅供试品

将“1.4.2”的滤液作为负载型多糖吸附铅的供试品。

2 结果与讨论

2.1 负载型多糖的负载率

用硫酸苯酚法测定多糖含量,以葡萄糖为标准品,分别吸取 0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL 葡萄糖标准溶液(0.1 mg/mL)放入 6 个 10 mL 容量瓶中,再分别加入 1.8 mL 苯酚溶液(5%)和 5.5 mL 浓硫酸,充分摇匀,室温放置 22 min,在波长为 497 nm 处,测定其吸光度值,以吸光度 A 为纵坐标 y ,葡萄糖浓度 c 为横坐标 x ,得到标准曲线回归方程为 $y=0.005\ 906x+0.123\ 4$, $r=0.999\ 8$,见表 1。

表 1 吸光度与浓度的关系

Table 1 Absorbance and concentration($n=3$)

浓度/ μg	0	20	40	60	80	100
吸光度	0.125	0.239	0.362	0.472	0.602	0.712

2.2 多糖负载率

用移液管吸取多糖供试品 1.0 mL 转移至 10 mL 容量瓶中按标准曲线方法测定吸光度,计算供试品溶液的多糖含量,有关数据见表 2。由表 2 可知,不同厂家生产的活性炭负载多糖的负载率不同,活性

炭(椰壳)、活性炭 1、活性炭 2 对多糖的负载率分别为 65.71%、37.34% 和 36.66%,其中活性炭(椰壳)对多糖的负载率最高。

表 2 多糖在活性炭上的负载率

Table 2 Polysaccharide loading rate of activated carbon($n=6$)

活性炭种类	吸附前多糖浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	吸附后多糖浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	活性炭对多糖的 吸附率/%
活性炭(椰壳)	86.5	29.66	65.71
活性炭 1 (天津福晨)	86.5	54.2	37.34
活性炭 2 (天津恒兴)	86.5	54.78	36.66

2.3 铅含量的测定

2.3.1 波长的选择

取 7 个 10 mL 容量瓶,依次加入 0.6 mL 铅标准溶液(0.1 mg/mL)、2.0 mL 缓冲溶液、1.5 mL MTB 指示剂(0.4 mg/mL)、2.0 mL 无水甲醇,用水稀释到刻度混均,室温反应 50 min,在不同波长处测定其吸光度值,有关数据见表 3,从表 3 结果得知在 610 nm 处吸光度最大。

表 3 波长与吸光度

Table 3 Wavelength and absorbance($n=3$)

波长/nm	580	590	600	605	610	615	620
吸光度	0.462	0.460	0.468	0.471	0.472	0.470	0.465

2.3.2 酸浓度的选择

用氨水(10%)和硝酸溶液(2.0 mol/L)将测试液的 pH 值调为 3.8~8,有关数据见表 4,从表 4 得知 pH 值=6 时,铅络合物显色稳定,选用六次甲基四胺作为缓冲溶液。

表 4 酸度对吸光度的影响

Table 4 Effect of acidity on absorbance($n=3$)

pH 值	3.8	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	8.0
吸光度	0.460	0.466	0.470	0.472	0.470	0.462	0.455

2.3.3 显色剂用量的选择

为确保铅与 MTB 显色完全,取 6 个 10 mL 容量瓶,分别加入不同体积的 MTB 指示剂(0.4 mg/mL),0.6 mL 铅标准溶液(0.1 mg/mL),再依次加入 2.0 mL 缓冲溶液、2.0 mL 无水甲醇,用水稀释到刻度,室温反应 50 min,在波长为 610 nm 处,测定其吸光度值,有关数据见表 5,表 5 显示吸光度 A 随 MTB 溶液用量的增加而增大,当 MTB 用量在 1.2~2.5 mL 时,吸光度 A 最大,且基本不变,实验选择 MTB 溶液的用量为 1.5 mL。

表 5 指示剂用量的选择

Table 5 Selection of indicator dosage($n=3$)

指示剂/mL	0.5	1.0	1.2	1.5	2.0	2.5
吸光度	0.460	0.468	0.472	0.472	0.472	0.472

2.3.4 增敏剂及增敏剂用量的选择

在 10 mL 容量瓶中加入 0.8 mL 铅标准溶液(100 mg/mL),再依次加入 1.5 mL MTB 指示剂

(0.4 mg/mL),2 mL 无水乙醇,用水稀释到刻度混匀,放置 50 min,在波长为 610 nm 处,测定其吸光度值。将无水乙醇换成甲醇、丙酮和水后,重复上面的操作,有关数据见表 6。

随后又对甲醇体积进行选择,分别取甲醇的体积 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 mL,结果甲醇的用量为 2.0 mL 时吸光度最大。

表 6 增敏剂的选择

Table 6 Selected tests of sensitizers($n=3$)

序号	铅标准溶液/mL	MTB 指示剂/mL	增敏剂/mL	缓冲溶液/mL	水/mL	总体积/mL	吸光度
1	0.8	1.5	无水乙醇 2	2	3.7	10	0.58
2	0.8	1.5	无水甲醇 2	2	3.7	10	0.644
3	0.8	1.5	丙酮 2	2	3.7	10	0.628
4	0.8	1.5	水 2	2	3.7	10	0.571

2.3.5 温度的选择

取 5 个 10 mL 容量瓶,分别加入 0.8 mL 铅标准溶液(0.1 mg/mL),再依次加入 1.5 mL MTB 指示剂(0.4 mg/mL),2.0 mL 无水甲醇,用水稀释到刻度混匀,分别放入 15、25、35、45、55 ℃ 的水浴中 50 min,在波长为 610 nm 处,测定其吸光度值。在 15~55 ℃ 之间吸光度基本不变,且稳定 2 h。

2.3.6 标准曲线的绘制

取 6 个 10 mL 容量瓶,分别加入 0.0、0.1、0.3、0.5、0.6、0.8 mL,铅标准溶液(0.1 mg/mL),再依次加入 3.0 mL 缓冲溶液,1.5 mL MTB 指示剂(0.4 mg/mL),2.0 mL 无水甲醇,用水定容,室温反应 50 min,在波长为 610 nm 处,测定其吸光度值,有关数据见表 7。

表 7 吸光度与浓度

Table 7 Absorbance and concentration($n=3$)

铅的浓度/ μg	1	3	5	6	8
吸光度	0.248	0.392	0.522	0.591	0.728

按表 7 数据,以吸光度为纵坐标,以浓度为横坐标作曲线,得到回归方程为 $y=0.068\ 2x+0.018\ 25$, $r=0.999\ 9$ 。

2.4 共存离子的干扰实验

实验结果显示,当相对误差 $\leq\pm 5\%$ 时,未加掩蔽剂,共存离子中 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 离子的含量 $<2.0\ \text{mg}$ 时对 Pb^{2+} 不干扰。 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Cu^{2+} 离子的含量分别为 150、120、80、30 和 20 μg 时对 Pb^{2+} 不干扰, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、

Hg^{2+} 和 Cu^{2+} 浓度高于该方法允许的浓度时,可用盐酸羟胺和柠檬酸铵掩蔽也能获得好的结果。

2.5 负载型多糖吸附铅

按标准曲线的方法,对供试品溶液进行铅含量的测定,有关数据见表 8。

由表 8 数据可知,用自制的负载型多糖吸附已知浓度模拟污水中的铅离子,同时做样品空白,以甲基百里香酚蓝为显色剂,用分光光度法测定未被吸附铅离子浓度,再计算已被吸附铅离子含量。其中活性炭(椰壳)负载型多糖对铅的吸附率最大为 28.61%,较相应活性炭提高 16.08%。其次天津福晨产木质活性炭负载型多糖对铅的吸附率为 15.16%,最低的是天津恒兴产木质活性炭负载型多糖对铅的吸附率为 10.01%。

表 8 负载型多糖对铅的吸附率

Table 8 Adsorption of lead by loaded polysaccharides($n=3$)

活性炭种类	吸附前铅含量/	吸附后铅含量/	吸附率/
	mg	mg	%
椰壳活性炭负载型多糖	100	71.39	28.61
活性炭 1 负载型多糖	100	84.84	15.16
活性炭 2 负载型多糖	100	89.99	10.01
椰壳活性炭	100	87.47	12.53
活性炭 1	100	90.22	9.78
活性炭 2	100	92.79	7.21

2.6 加标回收实验

按干扰离子的浓度制备模拟水样,考察了加标回收率,结果较好,结果见表 9。

表 9 回收率实验结果

Table 9 Recovery test of this method($n=6$)

序号	测得值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加铅量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	理论值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	测得总量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%
1	1.404	6	6.404	6.346	99.1	0.78
2	2.106	5	7.106	7.205	101	1.3
3	2.808	4	6.808	6.642	97.6	2.4
4	3.51	3	6.51	6.236	95.8	4.2
5	4.212	2	6.212	6.417	103	3.3

用甲基百里香酚蓝(MTB)为显色剂测定铅含量,测定条件选择增敏剂为 2.0 mL 甲醇,温度为室温,pH 值为 6,反应时间 50 min。测定铅含量的线性范围为 0~8.0 mg/L,检出限为 0.2 mg/L,加标回收率在 95.8%~103%,RSD($n=6$)为 0.78%~4.2%。

3 结论

用多糖溶液改性活性炭,可明显地提高活性炭对铅离子的吸附,该研究在清除污水、甚至土壤中铅开辟一条新的研究领域,需进一步研究。方法可推广到水体、土壤、中药、蔬菜、粮食、饲料等领域,对微量铅进行检测,以及定期对水体和土壤进行优质的养护管理起到积极作用。

参考文献

- [1] 胡庆兰. 分光光度法测定铅的研究进展[J]. 湖北第二师范学院学报, 2020, 37(8): 20-24.
HU Qinglan. Progress in determination of lead by spectrophotometry[J]. Journal of Hubei University of Education, 2020, 37(8): 20-24.
- [2] 赵帅, 王济, 蔡雄飞, 等. 土壤铅污染物形态和生物影响分析及修复技术综述[J]. 现代化工, 2020, 40(12): 8-18.
ZHAO Shuai, WANG Ji, CAI Xiongfei, et al. Speciation of lead pollutants in soil, impact on biology and relating remediation techniques[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(12): 8-18.
- [3] 章梅, 周来, 张谷春, 等. 电力修复铅镉复合污染土壤[J]. 化工环保, 2020, 40(3): 284-289.
ZHANG Mei, ZHOU Lai, ZHANG Guchun, et al. Electrokinetic remediation of lead-cadmium contaminated soil[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2020, 40(3): 284-289.
- [4] 李先和, 万双. 硫酸铅分离-EDTA 滴定法测定铜闪速冶炼烟尘中的铅[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(2): 15-19.
LI Xianhe, WAN Shuang. Determination of lead in copper flash smelting dust by lead sulfate separation EDTA titration [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(2): 15-19.
- [5] 赵晟铎, 康晶, 陈忠林, 等. β -环糊精及其衍生物处理中重金属的研究进展[J]. 水处理技术, 2016, 42(9): 1-9.
ZHAO Shengxin, KANG Jing, CHEN Zhonglin, et al. Research progress in the treatment of heavy metals by β -cyclodextrin and its derivatives [J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42(9): 1-9.
- [6] 胡云峰, 张利苹, 位锦锦, 等. 普鲁兰多糖涂膜剂的制作及其在鸡蛋保鲜中的应用[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(23): 38-42.
HU Yunfeng, ZHANG Liping, WEI Jinjin, et al. Production of Pululan polysaccharide coating method and its application in the preservation of the egg [J]. Food Research and Development, 2019, 40(23): 38-42.
- [7] 李思敏, 碗莹, 唐锋兵, 等. 负载高锰酸钾活性炭强化混凝除藻效能[J]. 中国给水排水, 2020, 36(19): 67-71, 76.
LI Simin, WAN Ying, TANG Fengbing, et al. Algae removal efficiency of coagulation enhanced by activated carbon loaded with potassium permanganate [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(19): 67-71, 76.
- [8] 李强. 活性炭对重金属污染治理试验研究[J]. 河北建筑工程学院学报, 2020, 38(3): 96-99, 109.
LI Qiang. Experimental study on enhanced treatment of domestic sewage with activated diatomite [J]. Journal of Hebei Institute of Architecture and Civil Engineering, 2020, 38(3): 96-99, 109.
- [9] 申朋飞, 朱颖颖, 李信宝, 等. 植物基活性炭的制备及吸附应用研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(8): 3763-3773.
SHEN Pengfei, ZHU Yingying, LI Xinxin, et al. Review on preparation of plant-based activated carbon and its adsorption application [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(8): 3763-3773.
- [10] 赵玉英, 海平, 孙占才, 等. 蒙药广枣中多糖的组分分析和糖含量测定[J]. 药物分析杂志, 2001, 21(6): 440-443.
ZHAO Yuying, HAI Ping, SUN Zhancai, et al. Composition analysis and content determination of polysaccharide in Guangzao, Mongolian medicine [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2001, 21(6): 440-443.