

新型磁性聚谷氨酸吸附剂对水中 Pb^{2+} 的吸附去除

张娟^{1,2}, 邓慧萍^{1*}, 藪谷智規², 安澤幹人²

(1. 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 德岛大学应用化学学院, 德岛 770-8506)

摘要: 德岛大学安澤幹人首次利用 γ -PGA 在 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒上进行涂层, 制得了 γ -聚谷氨酸- Fe_3O_4 磁性纳米颗粒 (PG-M)。本实验利用透射电镜以及扫描电镜对 PG-M 吸附剂的形貌进行了分析, 发现 PG-M 与未涂层的 Fe_3O_4 具有相似的形状以及大小, 均为不规则的层状结构, 且晶粒直径在 120 ~ 320 nm 之间; 实验中针对性地对水溶液中 Pb^{2+} 进行了吸附探讨。在振荡实验中, 通过主要参数的变化 (pH 值、吸附时间、竞争离子浓度、腐殖酸浓度) 得到如下结果: 吸附最佳 pH 值为 7.0; 吸附量随着吸附时间的延长而增长, 吸附平衡时间为 45 min; Na^+ 对 PG-M 去除 Pb^{2+} 没有很强的干扰性, 而 Ca^{2+} 则显示出一定的干扰作用; 腐殖酸对吸附效果的影响是复杂的, 表现为先增强吸附效果, 随后降低吸附效果; 最佳条件时 Pb^{2+} 的最大吸附量为 93.3 mg/g。PG-M 对 Pb^{2+} 的吸附均能较好地符合 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型, 其中 Langmuir 方程能更好地描述 PG-M 的吸附特征, 说明 PG-M 在水溶液中对金属离子的吸附为单分子层吸附。PG-M 吸附符合准二级动力学模型 ($r^2 > 0.99$)。不同浓度的 HCl 和 HNO_3 溶液的再生实验发现, 0.1 mol/L 的 HCl 溶液作为吸附再生液, 可取得较好的再生效果。表明 PG-M 是可再生的, 具有较好的经济性和可持续性。

关键词: 吸附; γ -PGA; PG-M; 铅离子; 离子交换

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)11-3348-09

Study of the Removal of Pb^{2+} from Aqueous Solution by Poly- γ -glutamic Acid Coated Magnetic Nanoparticles

ZHANG Juan^{1,2}, DENG Hui-ping¹, YABUTANI Tomoki², YASUZAWA Mikito²

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. The University of Tokushima, Tokushima 770-8506, Japan)

Abstract: In this study, a novel low cost magnetic adsorbent material prepared by poly- γ -glutamic acid (γ -PGA) coating Fe_3O_4 magnetic particles, which was called coated magnetic nanoparticles (PG-M) was developed for the removal of Pb^{2+} from water by Dr. Yasuzawa. The particle size of PG-M was about 120-320 nm, and there was no significant difference in Fe_3O_4 and PG-M particle size, Fe_3O_4 was only as the support of PG-M core and did not directly involve in the reaction. The shape of PG-M was irregular cubic structure. The experiments were applied to quantify adsorptive time, pH, competitive ion and organics on the removal effect of Pb^{2+} . The results showed that PG-M was effective in removal of Pb^{2+} ; the equilibrium amount of adsorptive was as high as 93.3 mg/g and the optimized condition of pH value for metal ions removal was 7.0, while contact time was about 45 min. The removal efficiency of Pb^{2+} was not significantly influenced by Na^+ while was reduced with the increasing concentration of Ca^{2+} . The removal of Pb^{2+} was enhanced with the presence of organic matter (humic acid, HA) when the concentration of HA was below 5 mg/L, and decreased when the concentration of HA exceeded 5 mg/L. Langmuir isotherms fitted the experimental data better compared to Freundlich isotherms. Pseudo second order model well described the sorption kinetics of Pb^{2+} . The used PG-M can be desorbed by 0.1 mol/L HCl and became reusable. PG-M is nontoxic and eco-friendly, which have a good prospect in water treatment.

Key words: adsorption; poly- γ -glutamic acid (γ -PGA); coated magnetic nanoparticles (PG-M); Pb^{2+} ; ion exchange

冶炼、五金、机械、涂料和电镀等工业大量排放的重金属 Pb^{2+} , 对人体健康及生态系统危害极大; 同时 Pb^{2+} 本身又有利用价值。因此, 降低污水中 Pb^{2+} 的排放浓度, 并加以回收利用, 成为含 Pb^{2+} 污水处理与控制的重要问题。吸附法以其无副作用、无有毒中间产物、操作简单、便于金属离子回收利用而广泛用于实践^[1-3]。但传统离子交换树脂和活性炭因为价格较贵, 再生困难, 运行费用高而难以推广。

最近几年, 国内外学者广泛致力于磁性纳米颗

粒在水处理中的应用研究。利用 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒本身所具有的吸附量高, 比表面积大, 易于磁液分离的优异特性, 对其进行表面涂层, 优化表面吸附性能, 提高吸附选择性, 增加吸附容量, 增强吸附稳定性。经过涂层的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒对水中重金属

收稿日期: 2010-10-24; 修订日期: 2011-03-15

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07407-007)

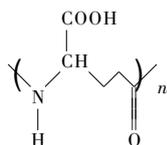
作者简介: 张娟 (1986 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水深度处理技术, E-mail: zhangjuan.2010@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: denghuijing@sina.com

离子表现出了较强的吸附性,具有良好的发展前景.其中壳聚糖涂层的磁性纳米颗粒被运用于水处理中 Cu^{2+} 离子的去除^[4], $Si-Fe_3O_4$ 磁性纳米颗粒能有效去除水中 Cd、Cu、Hg 和 Pb^[5], 硫醇类 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒对水中的重金属离子展示了良好的吸附性能^[6], 另有学者用腐植酸对 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒进行涂层以高效率去除水中的重金属^[7], 用活性炭涂层的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒展示了相对于非涂层的活性炭更好的吸附性能^[8], 并增加了磁液分离性能, 简化了实验操作流程.

有机涂层是 Fe_3O_4 磁性纳米粒子表面修复的一个重要方面. 有机材料涂层的 Fe_3O_4 磁性纳米吸附剂在水处理中有着广泛的应用. 结合目前的研究, 笔者认为可以将有机涂层材料分成以下 3 种: ①具有—SH 化学键的有机物^[5,9]; ②具有—NH₂ 化学键的有机物^[10-12]; ③具有—COOH 键的有机物^[4,13-15]. 具有这 3 种化学键的磁性纳米吸附剂, 对水中的重金属阳离子、水合阴离子以及部分有机物都分别具有极强的吸附作用.

γ -聚谷氨酸 (poly- γ -glutamic acid, γ -PGA) 是自然界中微生物发酵产生的水溶性多聚氨基酸, 在“纳豆”——发酵豆中被首次发现, 其结构为谷氨酸单元通过 α -氨基和 γ -羧基形成肽键的高分子聚合物. 相对分子质量从 $5 \times 10^4 \sim 200 \times 10^4$. γ -聚谷氨酸具有优良的水溶性、超强的吸附性和生物可降解性. 降解产物为无公害的谷氨酸, 是一种优良的环保型高分子材料, 可作为保水剂、重金属离子吸附剂、絮凝剂、缓释剂以及药物载体等, 在化妆品、环境保护、医药、食品、农业、沙漠治理等产业均有很大的商业价值和社会价值, 具有良好的市场前景. 以下为 γ -聚谷氨酸的分子式:



Inbaraj 等^[16-18] 利用 γ -聚谷氨酸在碱性染料的吸附上做了大量的研究, 取得了很好的吸附效果. 日本学者 Yokoi 等^[19] 也报道称 γ -聚谷氨酸对水溶液中的无机污染物与有机污染物都有一定的去除效果, 是一种非常不错的生物絮凝剂.

文献[20]首次利用 γ -PGA 在 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒上进行涂层, 初步研究发现 γ -聚谷氨酸- Fe_3O_4 磁性纳米颗粒 (PG-M)^[21] 对水中的浊度具有极高的处理效果, 预计不久将进行商业推广应用. 由于 PG-

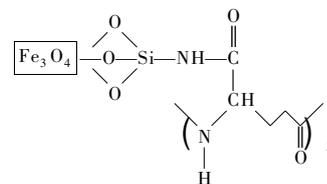
M 是从食品中提炼出来的, 所以它是安全无害的. 关于安全性, PG-M 接受了 Ames 试验、鱼类急性毒性试验 (fish acute toxicity test)、物理性能实验 (physical property test). 此类实验都为 PG-M 的安全性提供了可靠的保证. 另外, PG-M 本身的粉末状态使其便于储存、运输和使用. 作为磁性纳米颗粒, PG-M 具有的最有利的优势就是水处理流程简单. 它的简易操作性不仅体现在实验室阶段, 也体现在实际应用阶段. 在大量的水处理中, 只要合理组装设备, 水处理过程和废液分离过程可以一步到位, 不仅省去了非磁性絮凝剂的过滤流程, 而且可以实现自动化控制, 具有极强的可操作性.

文献[20]已针对 PG-M 去除浊度的特性进行了研究, 其浊度去除效果良好. 笔者利用这种新型材料处理水中的重金属离子, 探讨 PG-M 的用量、吸附时间、pH 值等因素对重金属离子吸附效果的影响, 以便进一步认识 PG-M 的吸附机制, 了解吸附性能.

1 材料与方法

1.1 PG-M

本实验所用的新型纳米吸附材料 PG-M 由日本德岛大学安泽幹人研究开发, 并享有专利权, 授权 Chemical Nippon Poly-Glu Co. Ltd. 公司生产. PG-M 是一种磁性纳米颗粒, 呈黑色粉末状态, 其化学结构式如下:



γ -聚谷氨酸本身的大分子量不仅具有长链结构, 而且还能自聚合为网状结构, 而在 Fe_3O_4 表面进行 γ -PGA 涂层后的 PG-M 不仅含有大量的羧基 (—COOH) 有效基团, 还具有纳米 Fe_3O_4 所特有的超顺磁性质.

1.2 化学药剂及用水

实验所用 Pb^{2+} 溶液为日本关东化学生产的原子吸收光谱纯度的 $Pb(NO_3)_2$ 标准溶液, 其浓度为 $1000 \mu g/mL$, 以 $0.1 mol/L HNO_3$ 为溶剂. 在后续所用各种浓度的含铅实验用水都是以此标准溶液及 Milli-Q (Millipore, Miford, USA) 水配制而成. 本实验中所使用的其他化学试剂均来自日本关东化学以及和光制药公司所提供的分析纯度标准药剂.

1.3 实验仪器

本研究所用实验仪器如表 1 所示.

表 1 实验仪器

Table 1 Apparatus used in experiment

仪器	型号	生产厂家
透射电子显微镜	TEM H-800	日本日立
傅立叶红外光谱仪	FTS3000MX	美国伯乐
扫描式电子显微镜	S-4700	日本日立
电感耦合等离子质谱仪	ICP-MS8500	日本岛津
紫外分光光度计	V-570 DXS	日本分光
pH 计	HM-25G	日本东亚电波

1.4 静态实验设计及 Pb^{2+} 浓度分析

配制含有一定浓度的含 Pb^{2+} 实验用水,取 100 mL 水样置于 250 mL 的塑料实验瓶中,并加入一定量的 PG-M 黑色粉末,将实验瓶置于 180 r/min 的振荡器上反应一定时间.振荡结束后将塑料瓶置于永久性磁铁之上,使吸附了 Pb^{2+} 的 PG-M 黑色粉末在磁铁的作用下迅速沉淀.分离出上清液,并用 Milli-Q 水多次清洗 PG-M 黑色粉末以使粘附在 PG-M 上的自由 Pb^{2+} 全部进入上清液中,此上清液经过 0.45 μm 的膜过滤后,加入一定量的 Re 内标分析液,使 Re 的浓度保持在 10 $\mu\text{g/L}$ 左右,最后用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定 Pb^{2+} 离子残留质量浓度.使用过的 PG-M 黑色粉末经过 0.1 mol/L HNO_3 解析后,置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥炉中干燥 12 h,再循环使用以研究 PG-M 的解析与再生效果.

用式(1)和(2)计算出吸附效率及吸附容量,以确定最佳的 PG-M 量以及影响 PG-M 吸附的主要因素(吸附时间、溶液的 pH,竞争离子以及有机物的影响等).

$$\eta = (c_0 - c_e) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = (c_0 - c_e) V / m \quad (2)$$

式中, η 为 PG-M 的吸附效率(%); c_0 为吸附前溶液中的 Pb^{2+} 质量浓度(mg/L); c_e 为吸附后溶液中的 Pb^{2+} 质量浓度(mg/L); Q_e 为 PG-M 的吸附容量(mg/g); V 为溶液体积(L); m 为 PG-M 质量(g).

1.5 解析与再生

配制不同浓度的 HCl 溶液,浓度分别为 0.05、0.1、0.5、1 和 2 mol/L.经过如下 6 个步骤进行实验:①PG-M 的预饱和:即将浓度为 100 mg/L 含铅溶液同 PG-M 建立吸附平衡关系;②测定平衡溶液中 Pb^{2+} 的浓度;③将已达平衡的反应溶液进行固液分离,用 Milli-Q 水洗净表面残留的 Pb^{2+} 溶液;④PG-M 的脱附:将吸附已达平衡的 PG-M 放入 20 mL 具有上述某一浓度的盐酸溶液中,然后放入 20 $^{\circ}\text{C}$ 、180

r/min 的振荡器中反应 45 min,取出测定溶液中 Pb^{2+} 的浓度;⑤PG-M 的再生:将脱附后的 PG-M 取出,用 Milli-Q 水洗净,置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥炉中干燥 12 h,再循环使用;⑥再生效率实验:将再生后的 PG-M 进行吸附平衡实验,测定平衡溶液中 Pb^{2+} 浓度.

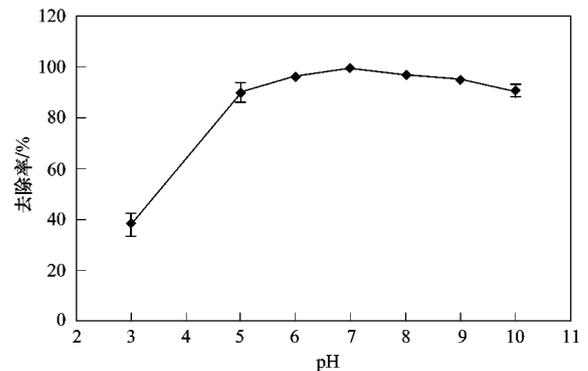
1.6 TEM 和 SEM 电镜分析

用透射电子显微镜(TEM)以及扫描式电子显微镜(SEM)来检测分析 PG-M 的表面形态以及粒径分布.

2 结果与讨论

2.1 pH 值的影响

pH 值是通过影响吸附剂的表面电位,吸附官能团的反离子浓度和被吸附物的离子化程度而对吸附效果产生作用或干扰.图 1 中可以看到,PG-M 对 Pb^{2+} 的去除率随着 pH 值的升高而升高.当 pH 值等于 7.0 时,吸附取得最大值,达到 100%.而随着 pH 值的持续升高,吸附效果呈现明显下降趋势.当溶液 pH 为 10.0 时,PG-M 对 Pb^{2+} 的吸附效果下降了将近 10% 左右.



pH: 3~9; Pb^{2+} 浓度: 100 $\mu\text{g/L}$; PG-M 投加量: 0.1 g/L; 振荡时间: 45 min; 振荡速度: 180 r/min; 温度: 20 $^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

图 1 不同 pH 对 Pb^{2+} 去除效果的影响

Fig. 1 Effect of solution pH on the removal of Pb^{2+} by PG-M

pH 对吸附的影响是一个复杂的过程,它不仅取决于吸附剂本身的性质,还跟被吸附物以及所处的吸附环境有关.从蛋白质 pK_a 数据库^[17](protein pK_a database, PPD) 中可知,谷氨酸的 pK_a 值为 4.29.因为 γ -聚谷氨酸是一种含有大量羧基的带负电荷的聚合物,因此,当溶液中的 pH 高于此 pK_a 值时, $-\text{COOH}$ 将去质子化而更有利于吸附剂对金属阳离子的交换吸附.图 1 显示,当溶液的 pH 值由 3 上升到 5 时,PG-M 对 Pb^{2+} 的吸附去除几乎呈直线上升

状态,这也进一步解释了本实验中对 Pb^{2+} 的去除是通过离子交换机制而不是通过物质之间的螯合作用进行的^[22].

而由金属阳离子的水解常数^[23]可知,二价铅离子的水解 pK_a 值为 7.7,当溶液中的 pH 值高于此 pH 时,金属阳离子容易发生如下的水解反应^[24]:



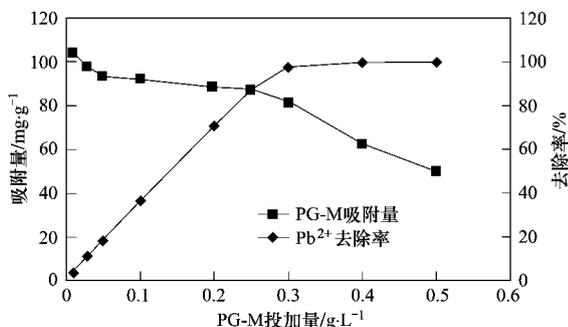
式中, M^{z+} 表示带有 z 个电荷的金属离子 M ; m 和 n 表示为 1~6 的自然数.

所以,当溶液的 $pH > 8$ 时, Pb^{2+} 会发生不同程度的水解,削弱离子交换作用,使 PG-M 对 Pb^{2+} 的吸附表现出下降趋势.综合各种因素,此实验的后续反应采用溶液的 pH 为 7.0.由于自然水体中的 pH 范围在 6.0~8.0 之间,本实验所得出的最佳 pH 7.0 可为 PG-M 今后大规模应用提供参考.

2.2 PG-M 投加量的影响

溶液中吸附剂投加量直接影响到 PG-M 与 Pb^{2+} 结合的数目,从而影响到 Pb^{2+} 的去除率,去除率的高低则是判断吸附剂性能的一个重要指标.

从图 2 中可以看出,随着投加量的增加,PG-M 吸附剂的吸附量随之而减少,但是溶液中 Pb^{2+} 的吸附去除效率则持续升高,并逐渐达到平衡.这主要是由于随着溶液中 PG-M 的增加,反应器中更具有更大的负电性和更多的表面可交换羧基,有利于 PG-M 对 Pb^{2+} 的吸附,使得溶液中游离的 Pb^{2+} 越来越少, Pb^{2+} 的去除率越来越高,大量的吸附剂使得溶液中的 Pb^{2+} 大部分被吸附,达到离子浓度的平衡,而吸附剂的吸附能力却未达到饱和,所以呈现了吸附量逐渐下降的趋势.



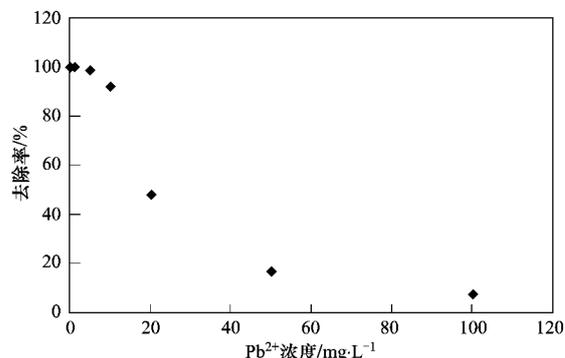
pH: 7.0; Pb^{2+} 浓度: 25 mg/L; PG-M 投加量: 0.01~0.5 g/L; 振荡时间: 45 min; 振荡速度: 180 r/min; 温度: $20^\circ C \pm 0.5^\circ C$

图 2 不同 PG-M 投加量对 Pb^{2+} 去除效果的影响

Fig. 2 Effect of PG-M dose on the removal of Pb^{2+}

2.3 Pb^{2+} 初始浓度的影响

随着重金属离子浓度的增加,吸附剂对 Pb^{2+} 的去除率降低.如图 3 所示, Pb^{2+} 浓度为 0.01~10 mg/L 时,去除率为 90% 以上; Pb^{2+} 浓度为 100 mg/L 时,其去除率只有 8.2%.



pH: 7.0; Pb^{2+} 浓度: 0.01~100 mg/L; PG-M 投加量: 0.1 g/L; 振荡时间: 45 min; 振荡速度: 180 r/min; 温度: $20^\circ C \pm 0.5^\circ C$

图 3 不同 Pb^{2+} 浓度对 Pb^{2+} 去除效果的影响

Fig. 3 Effect of initial concentration on the removal of Pb^{2+}

由于 PG-M 吸附剂的投加量保持不变,随着溶液初始浓度的增加,PG-M 对金属离子的吸附量呈上升趋势,即吸附后溶液中的重金属离子残留量随溶液初始浓度的增加而增加.这是因为随着重金属离子浓度的增加,溶液中重金属离子数量不断增加,不断聚集在吸附剂表面,有利于吸附剂对重金属离子的有效吸附,导致吸附剂对重金属离子吸附量不断提高.然而总体上去除率随溶液初始浓度的增加而减小,说明吸附剂对重金属离子吸附增加的量明显小于溶液中因浓度增加而引起的重金属离子的增加量.

2.4 竞争离子的影响

在实验用含 Pb^{2+} 水样中加入一定浓度的 NaCl 或 $CaCl_2$ (0~1.0 mol/L),分别测定其对 Pb^{2+} 的去除影响,实验结果显示 Na^+ 对 PG-M 去除 Pb^{2+} 没有很强的干扰性,而 Ca^{2+} 则显示出一定的干扰作用,随着 Ca^{2+} 浓度由 0 增大到 1 mol/L,PG-M 对 Pb^{2+} 的吸附容量由最大的 89.1 mg/g 下降到 71.2 mg/g.

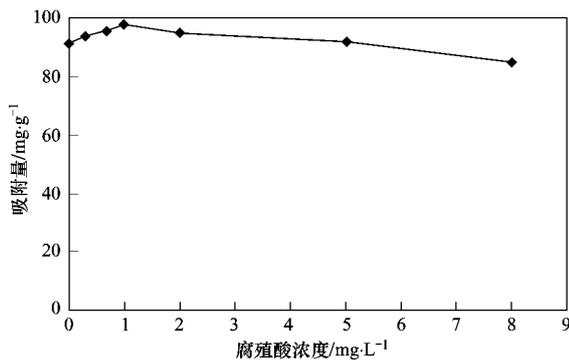
这是由于反应溶液处于中性环境中,而带有羧基($-COOH$)的 PG-M 可视为一种弱酸性或中性的阳离子交换树脂,其对 Na^+ 、 Ca^{2+} 以及 Pb^{2+} 的吸附具有选择顺序性.不同价态离子,电荷越高,所表现的吸附亲和力越大,即 $Ca^{2+} > Na^+$;而当离子价态相同时,亲和力随着离子半径的减小而增大,即 $Pb^{2+} > Ca^{2+}$.因此,总体上 PG-M 对 Pb^{2+} 的吸附会在一定程度上受到 Ca^{2+} 的影响,而对 Na^+ 具有一定

的排除干扰能力.

2.5 有机物的影响

由于天然饮用水中的有机物质主要为腐殖酸 (humic acid, HA), 它是自然界中广泛存在的大分子有机物质, 是由芳香族及其多种官能团构成的高分子有机酸, 具有良好的生理活性和吸收、络合、交换等功能. 本实验用 HA 作为有机干扰物, 研究其在不同浓度下对吸附效果的影响.

由图 4 可知, 在 HA 为低浓度状态时, Pb^{2+} 的吸附去除效果不仅没有被削弱反而有所增强. 这是由于 HA 是一种复杂的高分子混合物, 它能与溶液中还未达到饱和的 $-COOH$ 进行反应, 进而吸附在 PG-M 表面上. 虽然 HA 占用了一定的吸附位点, 但是 HA 本身丰富的官能团能与 Pb^{2+} 进行离子交换以及螯合反应, 这样不仅没有阻止 Pb^{2+} 的吸附去除, 反而在一定程度上提高了去除效果, 增加了吸附容量. Jing 等^[7] 利用腐殖酸在纳米 Fe_3O_4 上进行涂层来去除重金属离子并取得了很好的效果, 这为本实验中 HA 增强了 PG-M 对 Pb^{2+} 的吸附效果提供了佐证. 当 HA 的浓度持续升高时, 由于大量的 HA 与 PG-M 结合在一起, 与 Pb^{2+} 竞争吸附, 从而干扰了 Pb^{2+} 的去除, 使得吸附容量减少, 去除效果下降.



pH: 7.0; Pb^{2+} 浓度: 25 mg/L; PG-M 投加量: 0.25 g/L;
振荡时间: 45 min; 振荡速度: 180 r/min; 温度: $20^{\circ}C \pm 0.5^{\circ}C$

图 4 不同有机物浓度对 Pb^{2+} 去除效果的影响

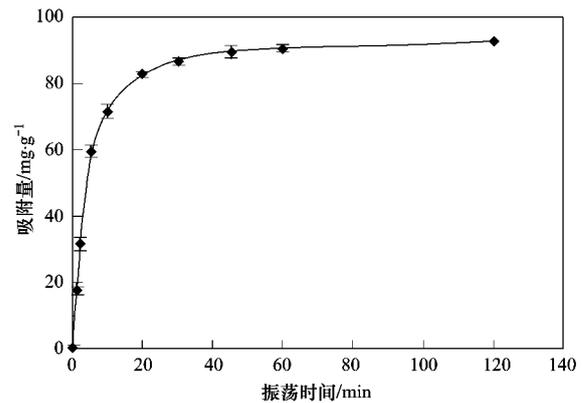
Fig. 4 Effect of HA on the removal of Pb^{2+} by PG-M

3 吸附动力学研究

3.1 吸附速率曲线

不同反应时间 PG-M 对 Pb^{2+} 的吸附行为, 以吸附量为纵坐标, 吸附时间为横坐标, 结果如图 5 所示.

吸附速率曲线显示 PG-M 对 Pb^{2+} 的吸附分为 2



pH: 7.0; Pb^{2+} 浓度: 25 mg/L; PG-M 投加量: 0.25 g/L;
振荡速度: 180 r/min; 温度: $20^{\circ}C \pm 0.5^{\circ}C$

图 5 振荡时间对 Pb^{2+} 去除效果的影响

Fig. 5 Effect of contact time on the removal of Pb^{2+} by PG-M

个阶段, 第一阶段吸附速率很快, 这是因为吸附初始阶段 PG-M 表面有大量的活性位点, 而 Pb^{2+} 的初始浓度较高, 浓度差造成的传质推动力高, 吸附较快, 因此吸附效果呈线性上升; 第二阶段为渐进式吸附, 吸附速率变慢直至达到平衡, 这是由于 PG-M 表面吸附了大量 Pb^{2+} , 外围的 γ -PGA 提供的活性位点 ($-COO^-$) 迅速减少, 溶液中的自由 Pb^{2+} 要绕过已经达到吸附饱和状态的外围 γ -PGA, 进入到内部未达饱和的活性吸附位点才能被交换吸附, 这样就阻碍了 Pb^{2+} 的运动, 造成非线性吸附^[25]. 此实验的吸附过程在反应进行的前 15 min, 离子交换吸附迅速进行, 而当反应时间达到 45 min 时, 基本达到吸附平衡状态, 最大的饱和吸附容量为 93.3 mg/g.

3.2 反应级数的确定

常用来描述重金属吸附的动力学模型为准一级和准二级速率模型, 准一级速率程也称 Lagergren 一级动力学方程, 准二级速率程也称 Ho 准二级动力学方程, 2 个模型通常可分别线性化^[26].

(1) Lagergren 准一级动力学方程:

$$\lg(Q_1 - Q_t) = \lg Q_1 - k_1 t / 2.303 \quad (3)$$

(2) Ho 准二级动力学方程:

$$t/Q_t = (k_2 Q_2^2)^{-1} + t/Q_2 \quad (4)$$

式中, Q_t 为时间 t 时刻的吸附量 (mg/g), k_1 (min^{-1}) 和 k_2 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$] 分别为准一级、准二级速率参数, Q_1 (mg/g)、 Q_2 (mg/g) 为平衡吸附量.

分别以 $\lg(Q_1 - Q_t)$ 对 t 、 t/Q_2 对 t 作图, 对所有数据进行回归分析, 从斜率和截距可得到 PG-M 对 Pb^{2+} 吸附的 k_1 、 k_2 、 Q_1 、 Q_2 以及相关系数 r_1 、 r_2 值. 经过作图计算各参数值如表 2 所示.

表 2 2 种动力学方程拟合吸附速率曲线的动力学参数及相关系数

Table 2 Modeled kinetic parameters for Pb^{2+} adsorption on PG-M						
实验值 Q_e /mg·g ⁻¹	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	Q_1 /mg·g ⁻¹	k_1	r^2	Q_2 /mg·g ⁻¹	k_2	r^2
92.5	79.2	0.068	0.747	94.34	0.0044	0.999

1) Q_e 为实验测定的最大饱和吸附量, Q_1 、 Q_2 分别为拟合吸附量

在用一级动力学方程进行拟合时, 需要知道平衡时刻的吸附量 Q_1 , 但是由于很多情况下吸附过程比较缓慢, 难以确定 Q_1 , 并且相关文献表明, Lagergren 一次速率方程在应用于吸附动力学研究时, 一般只符合吸附的初始阶段^[27], 而在整个过程中相关性并不好. 用一级吸附动力学模拟的相关系数较低, 并且计算出的 Q_1 值与实验值相差较大, 这表明 PG-M 对 Pb^{2+} 的吸附不符合一级吸附动力学.

在大多数情况下, Lagergren 一级动力学方程只能应用于吸附过程的初始阶段而不是整个阶段; 而二级反应动力学模型假定限速步骤可能为化学吸附, 适用于很多吸附研究^[28].

表 2 显示, 动力学实验数据与二级反应动力学模型有较好的拟合 ($r^2 > 0.999$), 且准二级动力学方程计算所得 Q_2 与实验测定值更为接近, 可推测吸附

系统符合准二级动力学模型.

3.3 吸附等温线

吸附等温线描述的是一定温度下平衡吸附量 Q_e 与平衡浓度 ρ_e 之间的关系. 对于固-液体系的吸附行为, 常用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型来描述. Langmuir 等温式假设吸附是单分子层吸附模型, 体相溶液和吸附层均可视为理想溶液, 溶质与溶剂分子体积相等或有相同的吸附位. 而 Freundlich 模型是表征多层吸附的经验式. Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型可分别简化为如下的线性形式^[29].

Langmuir 吸附等温线:

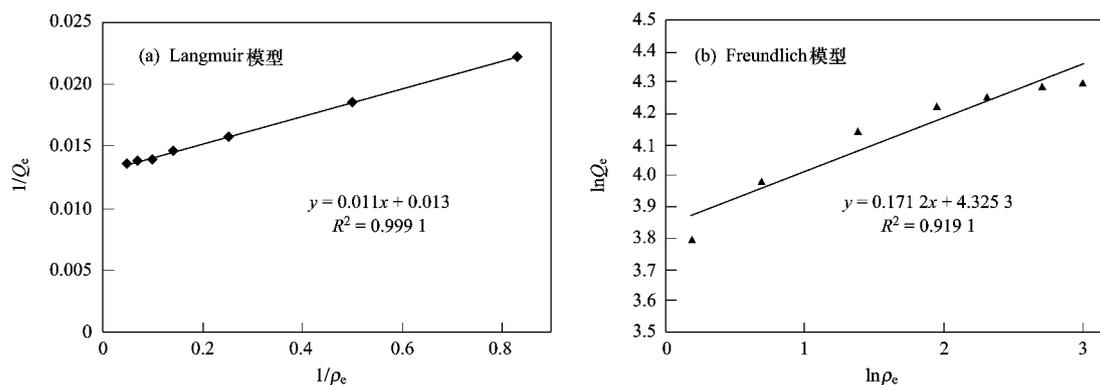
$$\rho_e / Q_e = \rho_e / Q_m + (Q_m K_L)^{-1} \quad (5)$$

Freundlich 吸附等温线:

$$\ln Q_e = n^{-1} \ln \rho_e + \ln K_F \quad (6)$$

式中, Q_m 为 PG-M 理论最大吸附量, mg/g; ρ_e 为 Pb^{2+} 吸附平衡时的质量浓度, mg/L; K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数, L/mg, K_F 为 PG-M 吸附能力 mg/g, n 为吸附常数.

本研究在室温条件下考察了 PG-M 对 Pb^{2+} 静态吸附的影响, 并用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型拟合结果如图 6 所示.



pH: 7.0; Pb^{2+} 浓度: 25 mg/L; PG-M 投加量: 0.25 g/L; 振荡时间: 45 min; 振荡速度: 180 r/min; 温度: $20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$

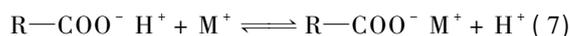
图 6 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型拟合曲线

Fig. 6 Langmuir isotherm and Freundlich isotherm for the adsorption of Pb^{2+} on PG-M

由图 6 可以看出, Langmuir 等温式模型中的线性相关性 R^2 达到 0.99 以上, 因此 PG-M 的静态吸附行为符合 Langmuir 模型, 为化学吸附特征, 即吸附剂表面的吸附位点均匀分布且具有相同的亲和力, 吸附剂与吸附质间形成单分子层吸附. PG-M 特别适合对水体中痕量铅的吸附.

由动力学以及吸附等温式的研究可知, PG-M 对 Pb^{2+} 吸附应用的是 PG-M 表面所带有的一COOH

与金属离子之间的离子交换机制. 同时, 各影响因素研究表明, 发生在 PG-M 和 Pb^{2+} 之间的吸附属于吸附剂与吸附质之间的单分子层吸附, 不存在复杂的螯合以及络合作用, 表面吸附位点决定吸附速率以及吸附量, 进而决定去除率, 吸附为化学吸附, 其反应形式可用式 (7) 表示:



式中, R 表示 PG-M 分子结构中除羧基以外的结构

式, M 代表金属离子。

4 解析与再生

如 1.5 节所述, 本实验配制了不同浓度 HCl 溶液, 浓度分别为 0.05、0.1、0.5、1 和 2 mol/L。对已达到吸附饱和的 PG-M 用不同浓度的盐酸分别进行脱附再生。由实验结果得知, 当所用的 HCl 溶液浓度过高, 如超过了 0.5 mol/L 时, 脱附后的 PG-M 在强酸性条件下本身的结构遭到了破坏, 因此不能再生。而当浓度为 0.05 mol/L 时, 部分吸附在 PG-M 上

的 Pb^{2+} 不能完全解析出来。当用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液对其进行解析时, Pb^{2+} 能全部从 PG-M 上解析出来, 而且经过吸附-再生-吸附 5 轮循环后, PG-M 本身质量损耗在 10% 以内, 且能保持对 Pb^{2+} 的交换吸附最大饱和容量下降也控制在 10% 以内。因此推论, PG-M 不论是在实验室条件下还是在日后的大规模水处理运行中, 其再生都是可能的。

5 TEM 和 SEM 电镜分析

PG-M 的电镜分析结果如图 7 所示。

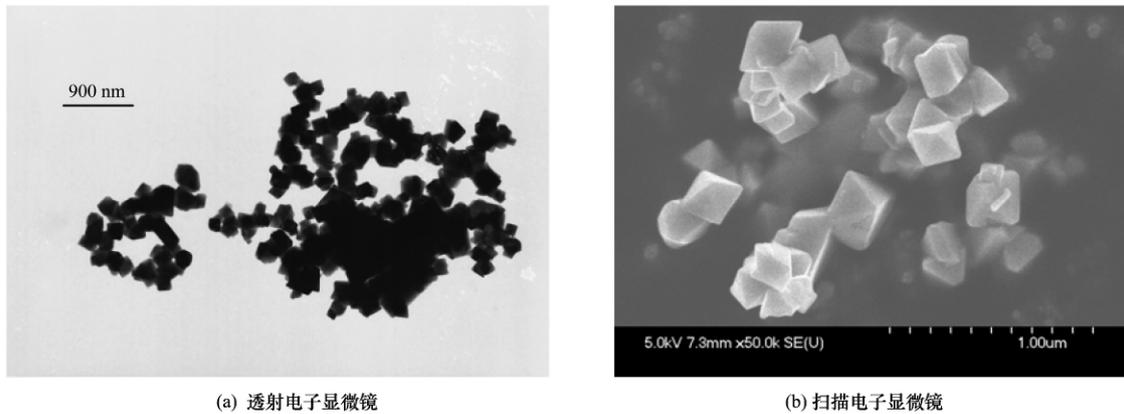


图 7 PG-M 透射电子显微镜与扫描电子显微镜

Fig. 7 TEM and SEM images of PG-M

由图 7 可知, TEM 以及 SEM 的电镜分析结果相似, 其颗粒直径大概在 120 ~ 320 nm 左右。

图 8 的颗粒大小分析显示 PG-M 纳米颗粒在 250 nm 处具有最高的相对百分数, PG-M 的平均颗粒大小为 220 nm。

虽然 PG-M 的大小已经超过了纳米材料的定义

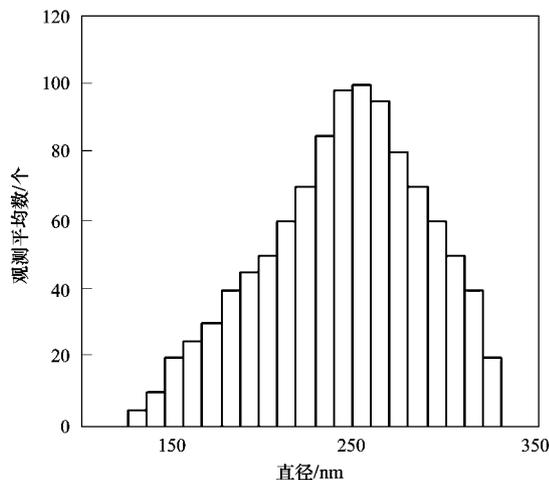


图 8 PG-M 纳米颗粒大小统计

Fig. 8 Laser particle size analysis of PG-M

范围 (1 ~ 100 nm), 但是其极小的颗粒体积使得 PG-M 同样具有纳米材料的优异特性。极大的比表面积使得 PG-M 与水溶液中的金属离子能发生高效迅速的离子交换反应, 为 PG-M 的水处理应用提供了可靠的保证。

总之, PG-M 去除水中的 Pb^{2+} 是可行的, 而 PG-M 本身是无毒无害, 且具有超顺磁特性, 在水处理中能节省流程, 实现自动化控制, 并能有效地回收再利用, 具有极大的开发利用潜能, 是水处理领域中极具发展前景的吸附材料。

6 结论

(1) PG-M 磁性纳米颗粒能有效去除水中重金属离子 Pb^{2+} , 溶液的初始 pH 在中性条件下能保证得到较好的吸附效果, 这有利于 PG-M 在自然条件下的水处理应用。此外, 竞争离子与有机物对吸附效果有不同程度的影响。

(2) Pb^{2+} 在 PG-M 表面的吸附可分为 2 个阶段, 其反应初期由于水样中的 Pb^{2+} 浓度较高且 PG-M 有充分的活性吸附官能团—COOH, 使得反应在

初始的 15 min 内迅速进行,当反应到达 45 min 时,达到吸附平衡状态,其最大的吸附容量为 93.3 mg/g. 整个反应过程符合准二级动力学模型.

(3) Freundlich 和 Langmuir 方程均能较好地拟合在室温(20℃)时 PG-M 吸附水中 Pb^{2+} 的吸附等温线,相关系数分别为 0.999 1 和 0.919 1,其中 Langmuir 方程能更好地描述 Pb^{2+} 的化学吸附特征.

(4) 0.1 mol/L 的 HCl 溶液作为吸附再生液,经过吸附-再生-吸附 5 轮循环后,PG-M 本身质量损耗在 10% 以内,且能保持对 Pb^{2+} 的交换吸附最大饱和容量下降也控制在 10% 以内,可取得较好的再生效果.

(5) PG-M 细小的颗粒体积(220 nm 左右)为 Pb^{2+} 的吸附提供了极大的比表面积,使得反应能迅速高效进行.

致谢: 感谢日本聚谷氨酸公司 Nippon Poly-Glu Co. Ltd., Japan 为本实验研究提供 PG-M 材料.

参考文献:

- [1] 余贵芬, 蒋新, 吴泓涛, 等. 镉铅在粘土上的吸附及受腐殖酸的影响[J]. 环境科学, 2002, 23(5): 109-112.
- [2] 高俊敏, 郑泽根, 王琰, 等. 沸石在水处理中的应用[J]. 重庆建筑大学学报, 2001, 23(1): 114-117.
- [3] 刚刚, 冯双青. 活化沸石对水中铅离子的吸附性能[J]. 无机盐工业, 2008, 40(6): 53-58.
- [4] Zhou Y, Nie H, Branford-White C, *et al.* Removal of Cu^{2+} from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α -ketoglutaric acid [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 330(1): 29-37.
- [5] Huang C, Hu B. Silica-coated magnetic nanoparticles modified with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2008, 63(3): 437-444.
- [6] Yantasee W, Warner C L, Sangvanich T, *et al.* Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol functionalized superparamagnetic nanoparticles [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(14): 5114-5119.
- [7] Jing F, Zong S, Gui B. Coating Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water [J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(18): 6949-6954.
- [8] Yang N, Shenmin Zhu, Di Zhang, *et al.* Synthesis and properties of magnetic Fe_3O_4 -activated carbon nanocomposite particles for dye removal [J]. Materials Letters, 2008, 62(4-5): 645-647.
- [9] White B R, Stackhouse B T, Holcombe J A. Magnetic γ - Fe_2O_3 nanoparticles coated with poly-L-cysteine for chelation of As(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2-3): 848-853.
- [10] Shinji M, Shu T, Takahiro H, *et al.* Preparation of amino acid conjugated nano-magnetic particles for Delivery systems [J]. Journal of Surface Science and Nanotechnology, 2007, 11(5): 60-66.
- [11] Huang S, Chen D. Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(1): 174-179.
- [12] Cao H, He J, Deng L, *et al.* Fabrication of cyclodextrin-functionalized superparamagnetic Fe_3O_4 /amino-silane core-shell nanoparticles via layer-by-layer method [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(18): 7974-7980.
- [13] Zheng N, Zhou X, Yang W, *et al.* Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin immobilized in a magnetic nanoparticles-chitosan film [J]. Talanta, 2009, 79(3): 780-786.
- [14] Li G, Jiang Y, Huang K, *et al.* Preparation and properties of magnetic Fe_3O_4 -chitosan nanoparticles [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 466(1-2): 451-456.
- [15] Zhua A, Yuan L, Liao T. Suspension of Fe_3O_4 nanoparticles stabilized by chitosan and o-carboxymethylchitosan [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2008, 350(1-2): 361-368.
- [16] Inbaraj B S, Chiu C P, Ho G H, *et al.* Removal of cationic dyes from aqueous solution using an anionic poly- γ -glutamic acid-based adsorbent [J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 137(1): 226-234.
- [17] Inbaraj B S, Chien J T, Ho G H, *et al.* Equilibrium and kinetic studies on sorption of basic dyes by a natural biopolymer poly(γ -glutamic acid) [J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, 31(3): 204-215.
- [18] Inbaraj B S, Chiu C P, Ho G H, *et al.* Effects of temperature and pH on adsorption of basic brown by the bacterial biopolymer poly(γ -glutamic acid) [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(5): 1026-1035.
- [19] Yokoi H, Arima T, Hirose J, *et al.* Flocculation properties of poly(γ -glutamic acid) produced by Bacillus subtilis [J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1996, 82(1): 84-87.
- [20] 松元一. 水质净化用聚谷氨酸凝集剂的开发[D]. 日本德岛: 德岛大学, 2009.
- [21] Ichihashi M, Yasuzawa M. Magnetic flocculating agent, method for production thereof, and method for purification of waster using magnetic flocculating agent [P]. PCT: WO2008105521, 2008-09-04.
- [22] Kumar K, Sivanesan S, Ramamuthi V. Adsorption of malachite green onto *Phithophora* sp. a fresh water algae: equilibrium and kinetic modeling [J]. Process Biochemistry, 2005, 40(8): 2865-2872.
- [23] Machado C M M, Victoor O, Soares H M V M. Modelling of Pb-

- (TAPS)_x-(OH)_y system and refinement of stability constants in the region of lead hydrolysis and lead hydroxide precipitation [J]. *Talanta*, 2007, **71**(3): 1326-1332.
- [24] Chang C M, Jalbout A F, Wang M K. A unified model for predicting the mononuclear first-to fifth-order and the polynuclear hydrolysis constants of metal cations [J]. *Journal of Molecular Structure(Theochem)*, 2003, **664-665**(1): 21-26.
- [25] Kennedy L J, Vijaya J J, Sekaran G, *et al.* Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of *m*-Cresol onto microand mesoporous carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **149**(1): 134-143.
- [26] Febrianto J, Kosasih A N, Sunarso J, *et al.* Equilibrium and kinetic Studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **162**(2-3): 616-645.
- [27] Ho Y S, McKay G. The sorption of lead(II) ions on peat [J]. *Water Research*, 1999, **33**(2): 578-584.
- [28] Kumar Y P, King P, Prasad V S R K. Equilibrium and kinetic studies for the biosorption system of copper(II) ion from aqueous solution using *Tectona grandis* L. f. leaves powder [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **137**(2): 1211-1217.
- [29] 陈爱燕,程翔,黄新瑞,等. Zn—Al 类水滑石磷吸附剂的制备及其吸附性能 [J]. *化工学报*, 2008, **59**(9): 2270-2275.