

磁性海藻酸钠复合凝胶球的制备及对铅离子的吸附性能

王 珏¹, 郭 明², 孙立苹³

(1. 浙江农林大学 林业与生物技术学院, 浙江 杭州 311300; 2. 浙江农林大学 理学院, 浙江 杭州 311300;

3. 浙江农林大学 环境与资源学院, 浙江 杭州 311300)

摘要: 【目的】磁性凝胶微球是新型吸附剂, 其高效去除污染物的功能和重复利用性能受到热切关注, 因此制备 1 种新型的磁性凝胶球极有必要。【方法】将离子共沉淀法制备的磁性粒子 (MNP) 用作载体进行硅烷化反应以合成具有氨基末端的磁性纳米颗粒 (AM)。静电作用将海藻酸钠 (SA) 包覆在磁性颗粒表面, 制备了 1 种富含氨基、羟基和羧基多官能团的新型磁性复合凝胶球 (SA@AM)。利用傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、元素分析仪、X 射线衍射仪 (XRD)、扫描/透射电子显微镜 (SEM/TEM)、振动样品磁力计 (VSM) 表征产物, 并开展产物对重金属离子吸附性能研究。【结果】成功制备的目标功能复合凝胶球 (SA@AM) 呈顺磁性磁铁矿晶型, SA@AM 凝胶球的尺寸为 1.5~2.0 μm ; MNP、AM、SA@AM 的磁化值分别为 13.8、13.4 和 6.85 $\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 。吸附实验显示: SA@AM 对重金属铅离子 (Pb^{2+}) 表现出高效吸附能力, 对 Pb^{2+} 的最大吸附量为 105.82 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附机理更符合 Langmuir 等温吸附模型。重复吸附-解吸实验表明: SA@AM 对 Pb^{2+} 的去除率 $\geq 76\%$ 。【结论】新型海藻酸钠磁性复合凝胶球对重金属 Pb^{2+} 有着优异的吸附能力, 同时磁性凝胶球有着良好的再生性能。图 10 表 1 参 25

关键词: 环境保护学; 磁性纳米颗粒; 海藻酸钠; 吸附性能; 铅离子

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2020)06-1112-08

Preparation of magnetic sodium alginate composite gel balls and their adsorption properties for Pb^{2+}

WANG Jue¹, GUO Ming², SUN Liping³

(1. College of Forestry and Biotechnology, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China; 2. College of Science, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China; 3. College of Environment and Resources, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China)

Abstract: [Objective] Magnetic gel balls are new adsorbents which can efficiently remove pollutants and can be reused. Therefore, it is necessary to prepare a new type of magnetic gel ball. [Method] Magnetic particles (MNP) prepared by the ion co-precipitation method were used as carriers for silanization reaction to synthesize magnetic nanoparticles (AM) with amino terminals. A novel magnetic composite gel ball (SA@AM) containing amino, hydroxyl and carboxyl multifunctional groups was prepared by coating sodium alginate (SA) on the surface of magnetic particles with electrostatic effect. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analyzer, X-ray diffractometer (XRD), scanning/transmission electron microscope (SEM/TEM), and vibrating sample magnetometer (VSM) were used to characterize the product, and the adsorption properties of the products for heavy metal ions were studied. [Result] The target functional composite gel ball (SA@AM) successfully prepared was of paramagnetic magnetite crystal type, and the size of the SA@AM gel ball was

收稿日期: 2019-12-21; 修回日期: 2020-07-06

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目 (LY18B070003, LGN20B070001)

作者简介: 王珏, 从事生物质材料合成与应用研究。E-mail: 1043215433@qq.com。通信作者: 郭明, 教授, 从事环境功能材料合成研究。E-mail: guoming@zafu.edu.cn

1.5–2.0 mm. The magnetization values of MNP, AM, SA@AM were 13.8, 13.4, and 6.85 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. Adsorption experiments showed that the maximum adsorption capacity of heavy metal Pb^{2+} by SA@AM was 105.82 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, and the adsorption mechanism was more in line with the Langmuir isothermal adsorption model. Repeated adsorption-desorption experiments showed that the removal rate of Pb^{2+} by SA@AM was more than 76%. [Conclusion] The new sodium alginate magnetic composite gel ball has excellent adsorption capacity for heavy metal ions Pb^{2+} , and the magnetic gel ball has good regeneration properties. [Ch, 10 fig. 1 tab. 25 ref.]

Key words: environmental protection; magnetic nanoparticles; sodium alginate; adsorption property; Pb^{2+}

目前, 环境污染得到广泛重视, 水体污染为受关注的热点领域^[1]。在水污染物的重金属成分中, 铅(Pb)是一种典型的重金属污染物, 严重威胁着生态系统和人体健康^[2-3], 是水污染控制的重点。在众多的水体污染处理技术中^[4-5], 水凝胶作为一种高含水量, 具有良好生物相容性和环保吸附性能的软材料, 已被广泛应用于水污染物去除领域^[6]。水凝胶基材的选择决定着凝胶吸附性能的强弱。生物质有着廉价易得、生产成本、不易造成二次污染等优点, 可作为理想的改性基材。选择生物质作为基材构筑新型高效、绿色吸附材料是发展趋势。在众多生物质基材原料中, 海藻酸钠(SA)作为天然的生物质高分子有机物质, 由于其亲水性很强, 与钙离子(Ca^{2+})在水溶液中通过离子交换反应聚合形成凝胶球^[7-8], 能够有效地去除水中重金属^[9]。该特性使其成为制备复合吸附剂的理想框架。在传统的化学吸附材料中添加磁性四氧化三铁(Fe_3O_4)纳米颗粒可以使传统的化学吸附剂具有物理磁性。吸附剂可以在外部磁场下快速从水体中分离, 同时不会在环境中产生二次污染, 解决了传统吸附剂不容易与水体分离, 难以回收的缺点。因此, 制备磁性可回收生物质基水凝胶是一项极有新意的工作。结合海藻酸钠和 Fe_3O_4 的优良特性, 海藻酸钠和烷基化磁性 Fe_3O_4 纳米粒子制备出新型的复合吸附剂, 可以达到增强吸附性能的效果, 具有低成本、绿色安全和其他优势。具体工作内容是通过硅烷化反应制备含有端氨基的磁性纳米颗粒, 进而利用生物质海藻酸钠包覆磁性颗粒, 获得生物基磁性凝胶微球吸附材料。纳米级粒度更有利于凝胶球的包覆行为, 并使结构更紧密。本研究制备了 1 种富含氨基、羟基和羧基多官能团的新型磁性复合凝胶球, 同时, 研究了复合凝胶球的吸附性能。新型磁性复合凝胶球对铅离子(Pb^{2+})的吸附效果显著, 并具有良好的重复利用性能, 为绿色零污染吸附剂的制备提供了基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

海藻酸钠 $[(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na})_n]$, 980 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 七水合硫酸亚铁(Ⅱ)($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 980~1020 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$), 氢氧化钠(NaOH , 960 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$), 氯化钙(CaCl_2 , 990 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)购自杭州安耐尔技术有限公司; 3-氨丙基-三甲氧基硅烷(APTS, 纯度 970 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)购自阿拉丁制药有限公司; 氯化铁(Ⅲ)六水合物($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 980 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)、无水乙醇(999 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)、氢氧化钠(NaOH , 250~280 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)、氯乙酸(980 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)、氯化铅(分析级)、甲醇(995 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)、异丙醇丙二醇(995 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)购自国药股份化学试剂有限公司; 实验水为蒸馏水。

1.2 新型磁性海藻酸钠 SA@AM 复合凝胶球的制备

磁性粒子 Fe_3O_4 (MNP) 的制备方法为离子共沉淀法^[10]。将 5.9 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3.0 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解分散于 100 mL 蒸馏水中, 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节溶液 pH 至 11.0, 获得磁性粒子(MNP), 75 $^{\circ}\text{C}$ 超声搅拌 40 min, 蒸馏水和甲醇交替洗涤数次。采用强磁分离产物, 在甲醇溶液储存合成的 MNP, 备用。

在 200 mL 甲醇中加入上述制备得到的 MNP, 搅拌分散。加入 10 mL APTS, 氮气(N_2)保护下(60 $^{\circ}\text{C}$)回流搅拌 12 h。甲醇洗涤数次, 得到端氨基修饰磁性颗粒(AM), 磁力法分离产物, 储存在甲醇溶液中备用。参考文献[7], 取 20 mL 10 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 海藻酸钠溶液在烧杯中, 加入氨基修饰 AM, 搅拌混合后超声波处理 30 min; 配置 20 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 氯化钙溶液, 将混合悬浮液缓慢匀速滴入其中。悬浮液在水中发生交联形成颜色偏黑、粒度均匀的复合磁性凝胶球。凝胶球在 CaCl_2 溶液中充分浸泡 48 h 后, 用超纯水洗涤数

次, 即得新型磁性海藻酸钠复合凝胶球 (SA@AM)。冻干备用。

1.3 原料、中间产物及终产物的表征分析

反应物、中间产物及终产物的红外光谱 (IR) 谱采用傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR) 测定, 扫描波数为 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 溴化钾 (KBr) 压片法制做样品。产物的 X 射线衍射分析采用粉末衍射仪测试, 扫描范围为 $2\theta=20.0^{\circ}\sim 80.0^{\circ}$, 扫描速度为 $2^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用扫描电子显微镜和透射电子显微镜进行样品表面形貌分析。透射电镜采用铜网为载体制样, 观察比较 MNP、AM 和 SA@AM 复合凝胶球表面形貌。振动样品磁强计 ($0\sim\pm 1\text{ T}$) 测量磁化曲线, 测试条件为 300 K ; 元素分析仪测试产物元素的分布情况。

1.4 SA@AM 吸附重金属离子的性能测试

1.4.1 平衡吸附实验 分别配制以下系列质量浓度 $10、20、30、40、50、60、70、80、90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 标准溶液 (pH 6.0), 加入 1 g 的 SA@AM 凝胶球置于 50 mL 溶液中, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持续吸附 3 h 。取上清液, 确定滤液中离子的浓度, 绘制等温吸附曲线, 得到产物中 Pb^{2+} 的最大吸附量。通过模型拟合离子吸附剂的热力学特性并研究吸附曲线。

1.4.2 动力学吸附实验 取 1 g 的 SA@AM 微球于 50 mL 质量浓度为 $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 标准溶液。在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 振荡吸附, 并在 $5、10、15、30、45、60、75、90、105、120\text{ min}$ 的间隔取出上清液, 并测量上清液中的离子浓度, 绘制吸附量随时间变化的曲线, 得到离子吸附的动力学曲线。通过动力学模型拟合离子吸附动力学曲线来研究离子的吸附动力学。

2 结果与讨论

2.1 原料及产物表征方法

2.1.1 原料及产物的红外光谱 (IR) 分析 由图 1 可知: 在 560 cm^{-1} 的吸收峰归属于纳米磁性粒子 Fe_3O_4 (MNP) 的 $\text{Fe}-\text{O}$ 伸缩振动峰, $3\ 428\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰归属于 Fe_3O_4 的 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰^[11]。与 MNP 的红外光谱相比可知: 在 $3\ 398\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰归属于端氨基 AM 的 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰; 亚甲基的对称和不对称伸缩振动峰归属于 $2\ 919$ 和 $2\ 844\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰^[12]; $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰在 $1\ 059\text{ cm}^{-1}$ 处显现, Fe_3O_4 中 $\text{Fe}-\text{O}$ 键的特征吸收峰在 560 cm^{-1} 出现。比较产物 MNP、AM、SA@AM 的红外谱可知: 在 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰归属于 $3\ 397\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰; 制备的产物 AM、SA@AM 都含有 Fe_3O_4 中 $\text{Fe}-\text{O}$ 键的特征吸收峰 562 cm^{-1} 。综上分析可得: 图谱所表示的特征峰基本与产物的结构相一致, 可以判定目标产物的成功制备。

2.1.2 产物的元素质量分数分析 NMR 结构分析是产物表征常用的有效方法。由于强磁材料的特殊性干扰核磁场强, 无法获得较为准确核磁谱图, 因此, 利用元素分析结合 X 射线衍射仪 (XRD) 等表征方法对材料结构进行分析。由表 1 可知: 各样品中均可以检测出碳、硅、氧、氮、铁等元素。MNP 经硅烷化反应制备得到的富含端氨基 AM, AM 中氮和硅的质量分数 (4.72% 和 4.98%) 有所增加。氨基改性的 AM 被包覆在 SA@AM 中, SA@AM 与磁性粒子 MNP、AM 相比, 其碳、氧元素的质量分数增加, 硅、氮、铁元素的质量分数减少, SA@AM 的组成特征与分析结果相符合。综上所述, 元素分析质量分数检测结果与产物实际特征相符合, 进一步验证了预期产物的成功合成。

2.1.3 产物的表面形貌 (SEM/TEM) 测试 产物 MNP、中间产物 (AM) 和终产物 (SA@AM) 的扫描电镜 (TEM)、透射电镜 (SEM 电镜) 照片和复合

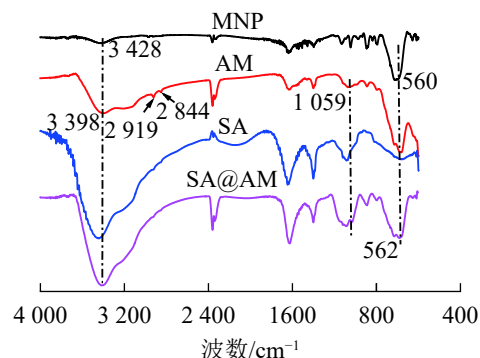


图 1 MNP、AM、SA 和 SA@AM 的红外光谱
Figure 1 FTIR spectra of MNP, AM, SA and SA@AM

表 1 产物样品中各元素质量分数

Table 1 The mass fraction of each element in the product sample					
磁性材料	元素质量分数/%				
	碳	硅	氧	氮	铁
MNP	13.27	0.01	16.12	0.37	53.25
AM	14.74	4.98	15.97	4.72	47.34
SA@AM	32.96	1.92	20.21	2.34	26.46

凝胶球外观照片如图 2 的所示。从图 2 可见: 氨基改性 AM 的扫描电镜 (SEM) 图 2A 看出其结构单一, 大小较为均匀, 呈圆球状, 颗粒堆积成簇。AM 的透射电镜 (TEM) 图 (图 2B) 看出: 端氨基 AM 表面紧致, 为不规则、无定形态, 尺寸为 15~20 nm, 中心部分是磁性核粒子为黑色, 边缘部分较为松散, 为白色透明状, 说明氨基硅烷在磁性核粒子上包覆成功。同时, 图 2 显示, AM 发生微量堆积而且相互吸附, 可能是由于 AM 自带的磁力使其发生团聚成簇现象^[13]。SA@AM 的冻干凝胶球 SEM 图 2C 看出: AM 颗粒附着包覆在海藻酸钠凝胶上, 凝胶球含有较多褶皱和大的空隙。这是凝胶球高吸附性能的基础。SA@AM 的外观图 2D 看出: 凝胶球为黑色球型, 表面光滑而且具有一定的弹性。因此, 从表面形貌定性分析, 验证得到了目标复合产物。

2.1.4 原料及产物的 XRD 分析 原料 SA、原始产物 MNP、AM 和终产物 SA@AM 的 XRD 谱如图 3 所示。在图 3 各样品的 XRD 图谱中可以得到: MNP、AM 和 SA@AM 在相同位置出现 6 个典型特征峰, 分别为 $2\theta=30.3^\circ$ 、 35.4° 、 43.2° 、 53.9° 、 57.2° 和 62.8° , 分别对应 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 6 种 Fe_3O_4 在 X 射线中的晶面^[14]。其中特征峰的位置和强度均没有发生变化, 结构为 Fe_3O_4 反尖晶石, 磁铁矿晶型表现为顺磁性^[15]。表明在改性磁性纳米粒子过程均未改变磁性材料的晶型结构。此外, 图 3 中 AM 与 MNP 的 XRD 曲线比较, 非晶相衍射峰在 $2\theta=20.0^\circ\sim30.0^\circ$ 内出现。此峰是由于非晶相的氨基硅烷包裹在 MNP 表面所致。终产物 SA@AM 与 SA、AM 的 XRD 曲线图相比, 在 $2\theta=20.0^\circ\sim27.0^\circ$ 内出现 SA 的非晶相衍射峰; 另外, 由于 SA 包覆在 MNP 表面, 使得终产物中 Fe_3O_4 在 $2\theta=53.9^\circ$ 的衍射峰变宽。这些结果进一步证明产物磁性粒子 MNP、AM 和 SA@AM 的成功合成。

2.1.5 产物的磁化值 (VSM) 分析 原始产物 MNP、AM 和终产物 SA@AM 的 VSM 分析磁化曲线如图 4 所示。产物的磁场饱和强度采用磁强计进行测定^[16]。在 300 K、外部磁场为 $-1\sim1$ T 条件下, 各产物几乎无剩磁产生, 因为其磁滞曲线为 S 型而且过原点, 同时矫顽力和剩余磁场强度都接近 0^[17], 表明所制备的 MNP、AM 和 SA@AM 具有超顺磁性而且有良好的磁力响应性能^[18]。测试的结果表示: MNP、AM 和 SA@AM 的磁化值分别为 13.8 、 13.4 和 $6.85 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, SA@AM 比 MNP 和 AM 的磁化值高。粒子表面被硅烷官能团覆盖可能影响产物 AM 的磁化值, 这或许是 AM 的磁性比 MNP 稍低的原因。AM 被海藻酸钠包覆影响 SA@AM 的磁化性能, 造成其磁性减弱。

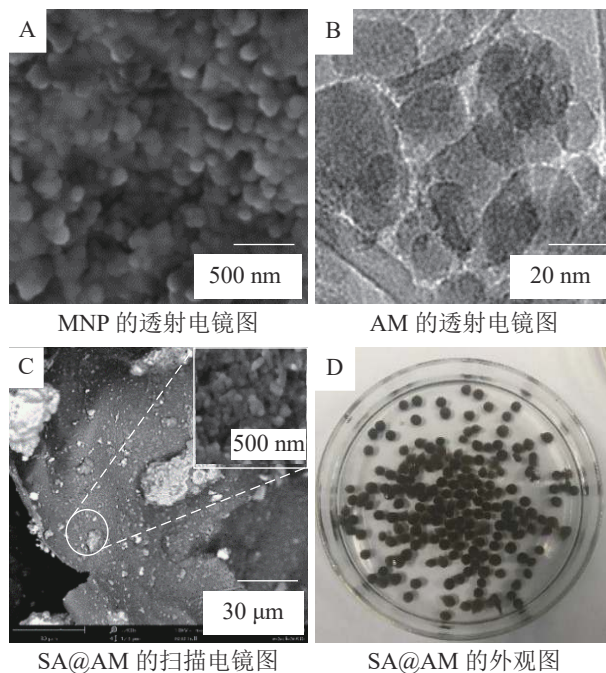


图 2 MNP、AM、SA@AM 的扫描电镜、透射电镜和凝胶球外观图

Figure 2 SEM, TEM and gel ball appearance of MNP, AM and SA@AM

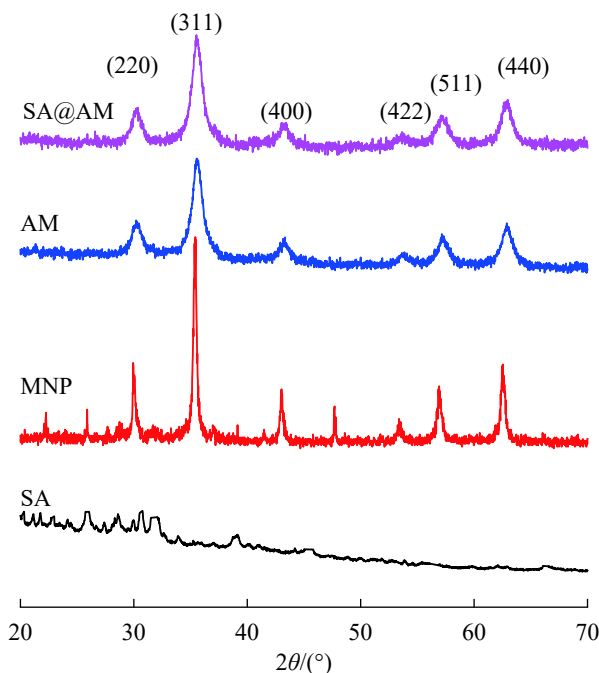


图 3 SA、MNP、AM 和 SA@AM 的 XRD 曲线图

Figure 3 XRD graph of SA, MNP, AM and SA@AM

2.2 材料吸附性能研究

2.2.1 等温静态吸附性研究 样品的吸光度采用原子分光光度计检测, 吸附量根据吸光度结合公式(1)计算得出^[19]。

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

式(1)中: Q 表示吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), W 表示凝胶的质量(g), C_0 表示重金属离子的初始质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_e 表示金属离子的最终质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 表示吸附溶液的体积(mL)。根据公式(1)计算新型磁性微球 SA@AM 对 Pb^{2+} 的吸附量, 绘制等温吸附性曲线, 如图 5 所示。吸附等温线选择常用的 Freundlich 和 Langmuir 模型, 其线性方程表示分别如下:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e'; \quad (2)$$

$$\frac{C_e'}{q_e} = \frac{C_e'}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (3)$$

式(2)和式(3)中: C_e' 表示平衡时离子质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); q_e 为平衡时的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); $q_{\max}$ 为饱和时的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_F 和 n 是 Freundlich 的吸附常数; K_L 是 Langmuir 的吸附常数。材料等温吸附特性分别采用 Freundlich 和 Langmuir 模型^[20]进行拟合, 拟合曲线和结果如图 6 所示。

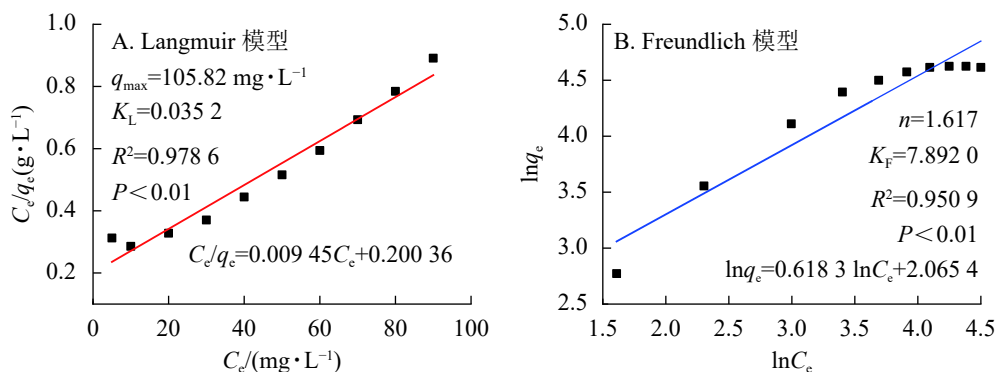


图 6 SA@AM 的 Langmuir(A) 和 Freundlich(B) 吸附模型拟合图

Figure 6 Fitting diagram of the adsorption model of Langmuir (A) and Freundlich (B) of SA@AM

由图 5 凝胶等温吸附性曲线可知: SA@AM 凝胶对 Pb^{2+} 的最大饱和吸附量为 $102.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着 Pb^{2+} 溶液质量浓度的增加, 吸附剂对其吸附量也明显增加直至饱和。凝胶对 Pb^{2+} 的吸附过程具有规律性, 显著性检验系数 $P < 0.01$ 表明呈极显著相关。由图 6 可知: Langmuir 模型和 Freundlich 模型的线性相关系数分别为 0.9786 和 0.9509, 对 2 个相关系数进行显著性检验, 均为极显著正相关 ($P < 0.01$)。由数值大小可见: Langmuir 模型较 Freundlich 模型线性相关高。Langmuir 模型线性拟合结果与实际测试结果较为相近, SA@AM 对 Pb^{2+} 的最大吸附量为 $105.82 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 故凝胶吸附材料对 Pb^{2+} 的吸附热力学行为更符合 Langmuir 吸附等温模型。

2.2.2 吸附动力学研究 SA@AM 对 Pb^{2+} 的吸附量根据公式(1)计算, 动力学吸附曲线如图 7 所示。常

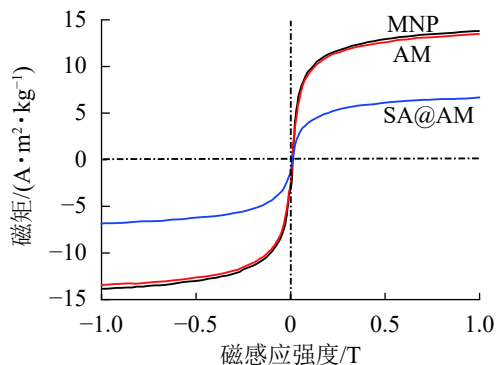


图 4 MNP, AM 和 SA@AM 的磁化曲线图

Figure 4 Magnetization curves of MNP, AM and SA@AM

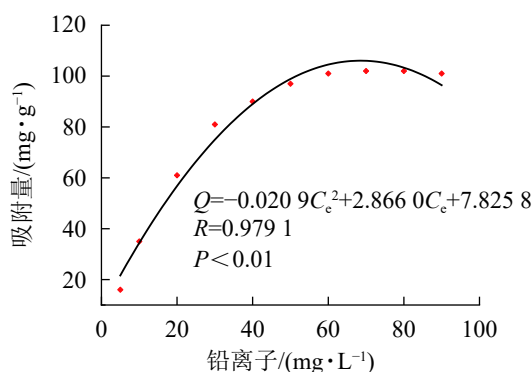


图 5 SA@AM 凝胶球对 Pb^{2+} 的吸附曲线

Figure 5 Isothermal adsorption curve of SA@AM

采用准一级反应动力学模型 $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$ 和准二级反应动力学模型^[21] $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ 描述吸附反应动力学过程。其中: t 是吸附时间; q_e 为吸附达平衡时吸附材料对重金属的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_t 为 t 时吸附材料对重金属的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_1 为一级吸附速率常数; K_2 为二级吸附速率常数。吸附剂动力学吸附特性分别采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对其进行拟合, 拟合方程及结果如图 8 所示。

由图 7 可知: 吸附量随时间增加而增大。在吸附反应的初始阶段 (0~45 min), 凝胶吸附速率大; 在 50~80 min 时, 吸附速率逐渐减慢。当时间达 80 min 时, 水凝胶对 Pb^{2+} 的吸附基本上达到了吸附动力学平衡。SA@AM 对 Pb^{2+} 的吸附过程是有规律性的, 经显著性分析, 呈极显著相关 ($P < 0.01$)。由图 8 可知: 实验过程中, SA@AM 凝胶对 Pb^{2+} 的最大饱和和吸附量为 $91.72 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 从准一级吸附动力学模型线性拟合结果和准二级吸附动力学模型线性拟合结果可得: SA@AM 凝胶对 Pb^{2+} 最大吸附量分别为 98.74 和 $101.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可见: 相比于实测值, 准二级吸附动力学模型线性拟合的平衡吸附量比准一级动力学模型拟合的更接近。动力学吸附拟合方程的参数可以看出: 准二级吸附动力学模型线性相关性 ($R^2 = 0.9828$) 较准一级动力学模型相关性 ($R^2 = 0.9566$) 高, 表明极显著相关 ($P < 0.01$), 故吸附材料对 Pb^{2+} 的吸附动力学行为更符合准二级吸附动力学模型。LI 等^[22] 关于海藻酸铁介孔碳微球对砷吸附性能的研究, 以及 CHEN 等^[23] 关于海藻酸钠与纳米 Fe_3O_4 共混凝胶球对有机污染物甲基橙的吸附行为的研究均得到类似结果。

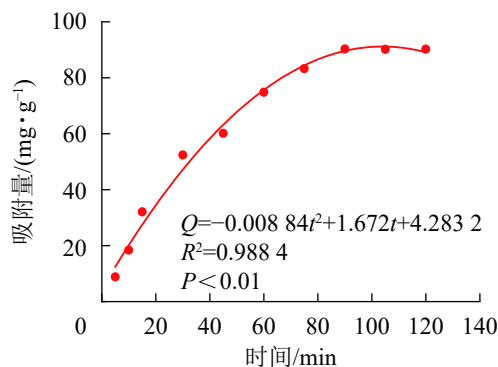


图 7 SA@AM 的吸附动力学曲线

Figure 7 Adsorption kinetic curve of SA@AM

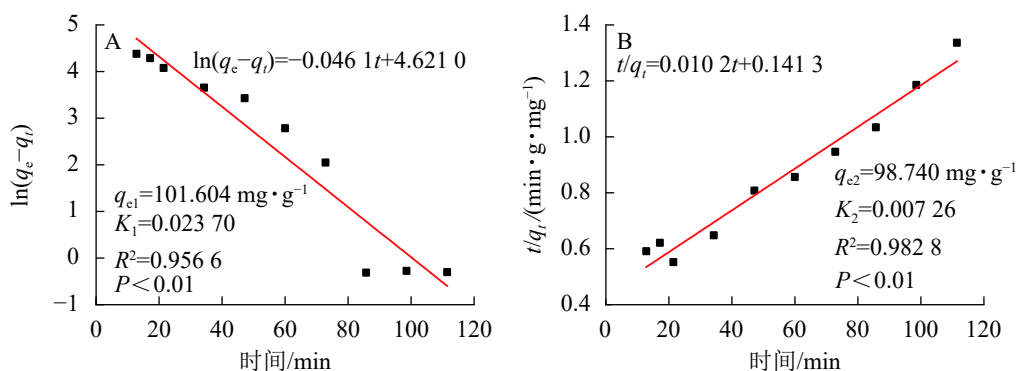


图 8 凝胶吸附动力学模型拟合图

Figure 8 Fitting diagram of gel adsorption kinetic model

2.2.3 重复使用性能测试 图 9 显示: 磁性海藻酸钠凝胶球对 Pb^{2+} 有良好的磁分离效果, 这是由于海藻酸钠凝胶球中包覆有氨基末端的磁性粒子, 使得凝胶球含有磁性。参考文献 [24] 方法, 通过吸附-解吸过程来测试磁性海藻酸钠凝胶球的重复利用性。恢复率如图 10 所示。图 10 表明: SA@AM 对 Pb^{2+} 的去除率与重复循环解吸次数有关, 而且吸附率逐渐减少。每次重复吸附-解吸后, 凝胶对 Pb^{2+} 的吸附量减少 6%~7%。经过重复循环 5 次后, SA@AM 对 Pb^{2+} 的吸附去除率保持在 76% 以上, 说明 SA@AM 循环性能良好, 利于对 Pb^{2+} 的重复吸附。

3 结论

本研究通过滴定法, 将表面接枝端氨基的磁性纳米颗粒包覆于海藻酸钠凝胶球中, 制备得到 1 种新型磁性海藻酸钠复合凝胶球 (SA@AM), 并通过各种表征方法测试产物, 得出结论如下: ①红外光谱表明: 已经成功获得磁性凝胶产物, 通过分析元素质量分数及分布情况证实了产物的元素结构。XRD 光



图9 磁性分离效果图

Figure 9 Magnetic separation effect diagram

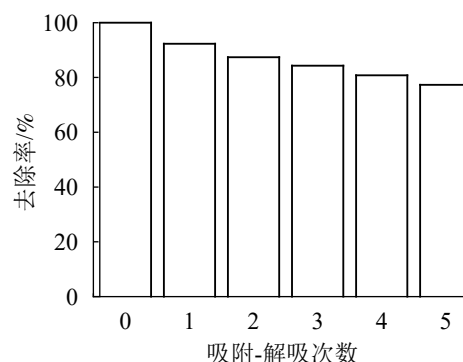
图10 凝胶球对 Pb^{2+} 的吸附-解吸测试图

Figure 10 Repeat adsorption performance test renderings

谱分析证明端氨基磁性颗粒的非晶相峰的出现；磁化曲线分析可知：产物具备优异磁性能，同时磁化值的差异证实了磁性凝胶球的成功制备。②SA@AM 具有独特的磁响应性能，对 Pb^{2+} 具有较好的吸附能力，达 $102.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，吸附能力相比于已有的磁性纳米材料(吸附能力 $65 \sim 90 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)更优^[25]；二级动力学模型更符合凝胶球的吸附动力学性能，Langmuir 模型更能充分描述凝胶球的等温吸附规律。循环脱附-吸附过程中证明了材料具有良好的重复利用性能。③本研究所制备出的 SA@AM，相比化学吸附剂具有功能磁响应性，可以通过控制外加磁场实现对吸附剂分离回收，为生态环境中治理重金属污染提供了 1 种绿色、高效的新型应用型功能吸附剂。

4 参考文献

- [1] AO Ziqiang, BU Meihong, PENG Guiqun, *et al.* Control of copper pollution in pig waste and recycling of copper [J]. *Meteorol Environ Res*, 2018, **9**(2): 77 – 80.
- [2] TIAN Ting, CHEN Yaping. The decision-making model of the electrical appliances enterprise reverse logistics with government monitoring [J]. *Appl Mech Mater*, 2013, **448**(453): 4465 – 4470.
- [3] ISKANDAR Liyana, ZAINUDIN A I M, TAN S G, *et al.* Tolerance and biosorption of copper (Cu) and lead (Pb) by filamentous fungi isolated from a freshwater ecosystem [J]. *Acta Sci Circum*, 2011, **23**(5): 824 – 830.
- [4] AZIMI A, AZARI A, REZAKAZEMI M, *et al.* Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review [J]. *Chem Bio Eng Rev*, 2017, **4**(1): 37 – 59.
- [5] BANERJEE A, SARKAR P, BANERJEE S, *et al.* Application of statistical design of experiments for optimization of As(V) biosorption by immobilized bacterial biomass [J]. *Ecol Eng A*, 2016, **86**: 13 – 23.
- [6] EL-NAGGARN E A, HAMOUDA R, MOUSA I, *et al.* Biosorption optimization, characterization, immobilization and application of Gelidium amansii biomass for complete Pb^{2+} removal from aqueous solutions [J]. *Sci Rep*, 2018, **8**(1): 13456 – 13462.
- [7] 陶虎春, 李硕, 张丽娟, 等. 1 种新型磁性壳聚糖/海藻酸钠复合凝胶球的制备与性能研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2018, **54**(4): 899 – 906.
TAO Huchun, LI Shuo, ZHANG Lijuan, *et al.* Preparation and properties of a novel magnetic chitosan/alginate composite gel sphere [J]. *Acta Sci Nat Univ Pekin*, 2018, **54**(4): 899 – 906.
- [8] 陈宏, 刘旭, 李亚男, 等. 应用海藻酸钠脱除重金属研究进展[J]. 化学通报, 2017, **80**(3): 241 – 245.
CHEN Hong, LIU Xu, LI Yanan, *et al.* Research progress in the removal of heavy metals by sodium alginate [J]. *Chem Bull*, 2017, **80**(3): 241 – 245.
- [9] 于长江, 颜杨婕, 凌玉, 等. 海藻酸钠复合吸附材料研究进展[J]. 海南师范大学学报(自然科学版), 2017, **30**(2): 154 – 160.
YU Changjiang, YAN Yangjie, LING Yu, *et al.* Research progress of preparation of sodium alginate composite adsorption materials [J]. *J Hainan Norm Univ Nat Sci*, 2017, **30**(2): 154 – 160.
- [10] TANG Bing, YUAN Liangjun, SHI Taihong, *et al.* Preparation of nano-sized magnetic particles from spent pickling liquors by ultrasonic-assisted chemical co-precipitation [J]. *J Hazard Mater*, 2009, **163**(2/3): 1173 – 1178.

- [11] 张连科, 王洋, 王维大, 等. 生物炭负载纳米羟基磷灰石复合材料的制备及对铅离子的吸附特性[J]. 化工进展, 2018, **37**(9): 215 – 224.
- ZHANG Lianke, WANG Yang, WANG Weida, *et al.* Preparation of biochar-supported nano-hydroxyapatite composites and their adsorption characteristics for lead ions [J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2018, **37**(9): 215 – 224.
- [12] 唐洁, 康玉茹, 郑茂松, 等. 季铵盐有机化改性伊蒙混层黏土的悬浮性能[J]. 硅酸盐通报, 2014, **33**(12): 3118 – 3123.
- TANG Jie, KANG Yuru, ZHENG Maosong, *et al.* Suspension properties of quaternary ammonium salt organically modified Yimeng mixed layer clay [J]. *Bull Chin Ceram Soc*, 2014, **33**(12): 3118 – 3123.
- [13] 库建刚, 陈辉煌, 何逵, 等. 强磁性矿粒在磁选过程中的受力分析及动力学模拟[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, **46**(5): 1577 – 1582.
- KU Jiangang, CHEN Huihuang, HE Kui, *et al.* Force analysis and dynamic simulation of ferromagnetic mineral particles in magnetic separation process [J]. *J Cent South Univ Sci Technol*, 2015, **46**(5): 1577 – 1582.
- [14] 崔龙哲, 吴桂萍, 张婉婷. 磁性壳聚糖的制备及吸附靛蓝胭脂红的性能评价[J]. 环境科学与技术, 2017, **40**(4): 19 – 23.
- CUI Longzhe, WU Guiping, ZHANG Wanting. Synthesis of mercapto functional Fe_3O_4 -chitosan and its absorption of anionic dye [J]. *Environ Sci Technol*, 2017, **40**(4): 19 – 23.
- [15] SAFARI J, ZARNEGAR Z. Sulphamic acid-functionalized magnetic Fe_3O_4 nanoparticles as recyclable; catalyst for synthesis of imidazoles under microwave irradiation [J]. *J Chem Sci*, 2013, **125**(4): 835 – 841.
- [16] LIEBE C C, JOERGENSEN J L. Algorithms onboard the oersted microsatellite stellar compass [J]. *Proc SPIE-Int Soc Opt Eng*, 1996, **28**(10): 239 – 251.
- [17] WU Di, ZHANG Zhe, LI Le, *et al.* Perpendicular magnetic anisotropy and magnetization dynamics in oxidized CoFeAl films [J]. *Sci Rep*, 2015, **5**: 12352. doi: 10.1038/srep12352.
- [18] 卢闻君, 郭明, 杨世昌, 等. 新型磁性超分子基功能吸附材料的制备及性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2019, **33**(1): 213 – 224.
- LU Wenjun, GUO Ming, YANG Shichang, *et al.* Preparation and properties of new magnetic supramolecular functional adsorption materials [J]. *J Chem Eng Chin Univ*, 2019, **33**(1): 213 – 224.
- [19] JIANG Zhengyi, LIU Xianghua, HAN Jingtao. To measure the absorbance at 328 nm by ultraviolet-visible spectrophotometer-an alternative pathway to measure the activity of acetylcholinesterase [J]. *Adv Mater Res*, 2014, **887/888**: 657 – 660.
- [20] 孙琳琳, 周叶红, 王斐, 等. 羧甲基- β -环糊精功能化的四氧化三铁磁性纳米复合物对罗丹明 B 的吸附性能[J]. 应用化学, 2015, **32**(1): 110 – 117.
- SUN Linlin, ZHOU Yehong, WANG Fei, *et al.* Adsorption properties of carboxymethyl- β -cyclodextrin functionalized ferromagnetic oxide magnetic nanocomposites on rhodamine B [J]. *Chin J Appl Chem*, 2015, **32**(1): 110 – 117.
- [21] 陈帅, 刘峙嵘, 吴振宇. 活性污泥胞外聚合物对铀酰离子的吸附性能[J]. 核化学与放射化学, 2014, **36**(1): 47 – 52.
- CHEN Shuai, LIU Zhirong, WU Zhenyu. Adsorption of uranyl on extracellular polymeric substances from activated sludge [J]. *J Nucl Radiochem*, 2014, **36**(1): 47 – 52.
- [22] LI Chaodao, LU Jianjiang, LI Shanman. Synthesis of magnetic microspheres with sodium alginate and activated carbon for removal of methylene blue [J]. *Materials*, 2017, **10**(1): 84. doi: 10.3390/ma10010084.
- [23] CHEN Jianhua, NI Jiancong, LIU Qinglin, *et al.* Adsorption behavior of $\text{Cd}(\text{II})$ ions on humic acid-immobilized sodium alginate and hydroxyl ethyl cellulose blending porous composite membrane adsorbent [J]. *Desalination*, 2012, **285**(3): 54 – 61.
- [24] SI Huaizong, WANG Bing, SUN Z, *et al.* Preparation of hollow structure of dual template molecularly imprinted nanoparticles and its application in desulfurization of fuel oils [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2016, **10**(6): 154 – 159.
- [25] CHOI Seungbok, KIM Yunhae. Fe_3O_4 and TiO_2 -embedded sodium alginate beads of composite adsorbent for $\text{Pb}(\text{II})$ removal [J]. *Adv Mater Res*, 2014, **900**: 160 – 164.