

DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.01732

磁性海藻酸钙-壳聚糖凝胶珠吸附 La^{3+} 性能研究

张 玲 乌东北* 朱宝辉 王 丽 范丽岩

(同济大学化学系, 上海 200092)

摘 要 利用直接法和间接法制备磁性海藻酸钙-壳聚糖凝胶珠,并考察了磁性凝胶珠对 La^{3+} 的吸附性能。结果表明,水相 pH 值、振荡时间、温度及金属离子浓度均对吸附效果有显著影响。在选定吸附剂用量为 0.05 g 前提下,吸附最佳 pH 值为 4.0;平衡振荡时间 5 h,吸附过程符合假二级动力学反应模型;两种磁性凝胶珠的最大吸附量分别为 208.3 和 232.6 mg/g;此吸附过程是一个放热的过程;吸附机理为阳离子交换和表面螯合机理,海藻酸盐上的羧基官能团在吸附过程中起主要作用;再生实验表明,磁性凝胶珠可以重复利用。

关键词 磁性; 海藻酸钙; 壳聚糖; 镧; 吸附

1 引 言

近年来,稀土元素因其特殊的光谱特征而在高科技产业中广泛应用。溶剂萃取技术广泛用于稀土元素的湿法冶金中^[1]。有机溶剂的大量使用严重破坏了环境,损害了人类健康。吸附法具有吸附量大、速度快、效率高、操作简单等特点,已经被广泛应用于重金属离子的回收和提纯^[2~4]。

壳聚糖是甲壳素的脱乙酰化后的产物,是线性阳离子聚合物,其基本单元是 2-氨基-2-脱氧- β -D-葡萄糖。壳聚糖上具有丰富的氨基和羟基,可用于吸附金属离子。文献[5,6]的研究表明,壳聚糖对铜、镍、镉等金属离子具有很好的吸附性能。但是,壳聚糖的机械性能较差,通常要对其进行化学修饰和物理修饰。戊二醛通常被用作交联剂,防止壳聚糖在酸性溶液中溶解。海藻酸盐是一种天然高分子,是阴离子聚电解质,基本单元为甘露糖醛酸(M)和古罗糖醛酸(G)。海藻酸盐上的 $-\text{COOH}$ 可以与壳聚糖上的 $-\text{NH}_2$ 通过静电作用进行键合。研究表明,键合后的吸附剂兼具两种聚合物的优良特性,具有较好的金属离子吸附性能^[7]。

本研究采用直接法和间接法制备磁性海藻酸钙-壳聚糖凝胶珠(S_1 和 S_2),系统研究水相 pH 值、振荡时间、温度及金属离子浓度对吸附过程的影响,考察凝胶珠对水溶液中 La^{3+} 的吸附行为,推测其吸附机理。同时,将 Fe_3O_4 纳米粉末引入到凝胶珠中,在外加磁场作用下实现吸附剂与溶液的快速分离。

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

752 型紫外-可见分光光度计(美国安捷伦公司); TQZ-312 型恒温振荡器(上海精宏实验设备有限公司); FE-20K 型数字酸度计(上海诚铭科技有限公司); Nicolet Avatar 360 FT-IR 光谱仪(Nicolet 公司); Philips APD-40 X 射线衍射仪(瑞士布鲁克公司); DZF-6020 型真空干燥箱(上海一恒科技有限公司)。

海藻酸钠(化学纯),壳聚糖(脱乙酰度 95%,分析纯),戊二醛(50%),无水 CaCl_2 均购自上海国药集团化学试剂有限公司; LaCl_3 溶液是用浓 HCl 溶解固体 LaCl_3 ,然后加热赶酸得到;用 HCl 与 NaAc 配制 pH = 4.0 的缓冲溶液; Fe_3O_4 纳米粉末采用共沉淀法自制^[8]。

2.2 磁性海藻酸钙-壳聚糖凝胶珠的制备

2.2.1 直接法 S_1 将 Fe_3O_4 与 2% 海藻酸钠凝胶均匀混合后,用注射器将磁性凝胶滴至 2% CaCl_2 溶液中成珠,并孵化 24 h;然后,用去离子水洗掉凝胶珠表面的 Cl^- ,将其转移至壳聚糖的醋酸溶液(1.5%)中,缓慢搅拌 24 h,使壳聚糖尽可能覆盖在磁性海藻酸钙凝胶珠表面;最后,将凝胶珠浸泡在戊

2010-04-28 收稿; 2010-08-07 接受

本文系国家自然科学基金(Nos. 20706045, 20802052)资助

* E-mail: wudongbei@tongji.edu.cn

二醛中 24 h 后,真空干燥,即得到半径约为 0.95 mm 的磁性海藻酸钙-壳聚糖凝胶珠。

2.2.2 间接法 S_2 将 Fe_3O_4 与 2% 海藻酸钠凝胶均匀混合后,用注射器将凝胶直接滴至 2% CaCl_2 和壳聚糖醋酸混合溶液中,即得磁性海藻酸钙-壳聚糖凝胶珠。将凝胶珠在戊二醛中浸泡 24 h 后,真空干燥,得到半径约为 0.88 mm 的磁性凝胶珠。

2.3 吸附实验

配制一定浓度的 $\text{La}(\text{III})$ 溶液 50 mL,调节其 pH 值,恒温振荡 20 h。吸附平衡后,用偶氮砷(III)比色法测定溶液中的稀土离子浓度,差减法得到吸附剂上载 $\text{La}(\text{III})$ 含量。平衡时吸附量(q_e) 计算如下:

$$q_e = (C_{\text{ini}} - C_e) V / m \quad (1)$$

其中, C_{ini} 和 C_e 分别为吸附前和吸附后溶液中稀土离子浓度 (mg/L); V 为稀土离子溶液的体积 (mL); m 为海藻酸钙-壳聚糖凝胶珠的质量 (g)。 La^{3+} 的上载率为吸附后上载的稀土离子的含量(q_e) 与吸附前溶液中的稀土离子含量(q_{ini}) 的百分比。

3 结果与讨论

3.1 吸附剂表征

肉眼观测,直接法制备的磁性凝胶珠为实心椭球型,中心有一个小孔,表面光滑;而间接法制备的磁性凝胶珠为扁球形,表面褶皱比较多,布满小孔,溶胀性好,这可能是由于间接法制备的磁珠表面覆载的壳聚糖较多,羧基和氨基的结合能力较强。

用 X-射线衍射仪分析纳米颗粒晶相结构,结果表明,在 30° 、 35° 、 57° 和 63° 处有明显衍射峰,证实制备的颗粒为尖晶石结构的 Fe_3O_4 。

用红外光谱仪对未吸附和吸附 La 后的凝胶珠进行表征。结果表明,未吸附 La^{3+} 时 S_1 和 S_2 凝胶珠在 3400 cm^{-1} 附近有较宽吸收峰,这是 O—H 和 N—H 的伸缩振动峰; 1620 和 1030 cm^{-1} 附近有明显吸收峰,这是由于壳聚糖上的氨基与海藻酸盐上的羧基官能团键合产生的^[9]; 1380 cm^{-1} 附近的吸收峰归属为壳聚糖与戊二醛交联产生的 —C=N— 振动峰^[10]; $500 \sim 700\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰,为 Fe—O 键伸缩振动峰。吸附 La^{3+} 后 S_1 和 S_2 两种凝胶珠在 3400 、 1620 和 1030 cm^{-1} 附近的吸收峰明显移动,这表明 La^{3+} 主要是与羧基官能团上的氧原子键合。壳聚糖上的氨基一部分与羧基静电吸引,另一部分与戊二醛上的醛基键合,起到桥梁的作用,对于吸附没有贡献^[11]。

3.2 吸附剂含量的影响

吸附剂的含量对吸附量的影响如图 1 所示。结果表明,随着吸附剂含量的增加,吸附量逐渐减少, La^{3+} 的上载率逐渐增加。综合考虑 La^{3+} 的上载率与吸附量两个因素,本实验中吸附剂用量选择 0.05 g 。

3.3 pH 值对吸附量的影响

溶液 pH 值对 $\text{La}(\text{III})$ 吸附量的影响如图 2 所示。当 $\text{pH} < 3$ 时, pH 值增加,吸附量显著增加。在较低 pH 值时,吸附量比较低,是由于溶液中大量的 H^+ 与稀土离子发生竞争吸附,减少了对 La^{3+} 的吸附。随着 pH 值的增加, H^+ 浓度降低,吸附剂对 La^{3+} 的吸附量增加。在 $\text{pH} \approx 3.0$ 时达到吸附平衡, pH 值继续增加,吸附量不再改变。根据文献 [10] 报道,磁性海藻酸钙-壳聚糖凝胶珠吸附 La^{3+} 为表面螯合机理和阳离子交换机理。吸附平衡后溶液的 pH 值较吸附前的溶液略有下降,酸度有所增强,进一步证实吸附机理是阳离子交换机理。考虑到稀土离子在较高的 pH 值下会产生沉淀,因此本实验选择的 pH 为 4.0。同时也能看出,相同 pH 值时 S_1 和 S_2 的吸附量较接近。

3.4 时间对吸附量的影响

时间对 $\text{La}(\text{III})$ 吸附量的影响如图 3 所示。结果表明,吸附平衡时间约为 5 h。在最初吸附的几个小

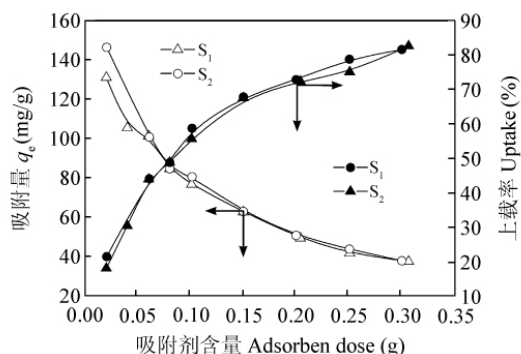


图 1 吸附剂含量对吸附量的影响

Fig. 1 Effect of adsorbent dose on adsorption

pH = 4.0; $T = 298\text{ K}$; $t = 20\text{ h}$.

时,凝胶珠表面有大量的吸附活性点,因此反应速率很快。并且,初始离子浓度越高,吸附量越大。随着吸附时间的延长,海藻酸钙表面的吸附活性点逐渐被 La^{3+} 占据,溶液中 La^{3+} 的吸附量增加比较缓慢,直至吸附平衡。

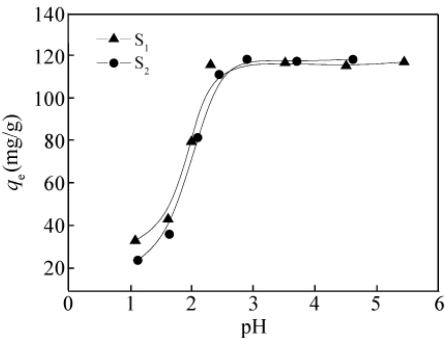


图 2 初始 pH 值对吸附量的影响
Fig. 2 Effect of initial pH on adsorption
0.05 g 海藻酸钙-壳聚糖凝胶珠(Ca-alginate-chitosan gel bead) ;
 $C_{\text{ini}} = 2.0 \text{ mmol/L}$, $T = 298 \text{ K}$; $t = 20 \text{ h}$ 。

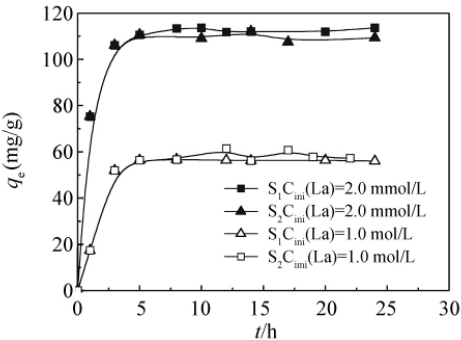


图 3 时间对吸附量的影响
Fig. 3 Effect of time on adsorption
 $\text{pH} = 4.0$; $T = 298 \text{ K}$, $m = 0.05 \text{ g}$.

通常,采用假一级反应方程和假二级反应方程拟合实验数据,研究吸附动力学机理。假一级反应方程中吸附量(q_e)与时间(t)的关系如下:

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{k_1 t}{2.303} \tag{2}$$

其中 q_e 为平衡时上载的稀土离子的含量; q_t 为任意时间 t 的吸附量; k_1 为一级动力学方程速率常数 (h^{-1})。以 $\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right)$ 对 t 作图,可以得到假一级反应方程的吸附常数 k_1 和 R^2 。

用动力学假二级反应方程处理磁性海藻酸钙-壳聚糖凝胶珠吸附镧离子过程,吸附量(q_e)与时间(t)的关系为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3}$$

以 t/q_t 对 t 作图,计算出两种凝胶珠的二级动力学吸附常数 k_2 , R^2 和 q_e 。

本实验的动力学常数计算结果如表 1 所示。结果表明,假二级动力学方程的线性关系较好,说明在该条件下,磁性海藻酸钙-壳聚糖凝胶珠吸附镧离子的行为符合二级反应模式。

表 1 吸附动力学数据
Table 1 Data of adsorption kinetics

吸附剂 Adsorbent	金属离子浓度 Concentration of metals ions (mmol/L)	一级动力学反应 Pseudo-first order		二级动力学反应 Pseudo-second order		
		k_1 (h^{-1})	R^2	k_2 (h^{-1})	R^2	q_e (mg/g)
S_1	2.0	0.0520	0.4119	0.033	0.9996	114.9
S_1	1.0	0.0435	0.2430	0.030	0.9906	58.5
S_2	2.0	0.0380	0.2799	0.075	0.9993	109.8
S_2	1.0	0.0910	0.3162	0.022	0.9898	60.9

k_1 : 一级动力学反应速率(Reaction rate of pseude-first order); k_2 : 二级动力学反应速率(Reaction rate of pseude-second order); R^2 : 线性相关系数(Correlation coefficient); q_e : 吸附量(Adsorption quantity)。

3.5 初始镧离子浓度对吸附量的影响

La^{3+} 的初始浓度对吸附量的影响如图 4 所示。结果表明, La^{3+} 的初始浓度越大, 吸附剂的吸附量越大。 S_1 和 S_2 两种吸附剂对 La^{3+} 的吸附量基本相等, 说明在吸附过程中起主要作用的是海藻酸盐上的羧基官能团, 壳聚糖覆载量的多少对吸附容量影响不大。采用 Freundlich、Langmuir 吸附等温线模型模拟吸附过程。 Freundlich 吸附等温线方程如下:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \tag{4}$$

其中 q_e 为平衡时单位质量的吸附剂的吸附量; K_F 为 Freundlich 常数; C_e 为 La^{3+} 的平衡浓度吸附剂的最大吸附量 (mg/g)。

Langmuir 吸附等温线方程如下:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q} + \frac{1}{bQ} \tag{5}$$

其中, Q 为最大吸附量 (mg/g); b 为常数 (L/g), C_e/q_e 对 C_e 作图可以计算出 Q 与 b 。

表 2 列出了 Freundlich 吸附等温模型和 Langmuir 吸附等温模型相关常数。结果表明, Freundlich 等温模型拟合的较好。按照 Langmuir 吸附等温模型得出 S_1 和 S_2 两种吸附剂的最大吸附量分别为 208.3 和 232.6 mg/g, 两种磁性凝胶珠的吸附量较接近。

表 2 吸附等温线数据
Table 2 Data of adsorption equilibrium isotherm

吸附剂 Adsorbent	Freundlich			Langmuir		
	K_L	n	R^2	q_e (mg/g)	b (L/g)	R^2
S_1	1.20	1.88	0.9708	208.3	5.86	0.9409
S_2	1.74	1.23	0.9771	232.6	5.12	0.9430

3.6 温度的影响

温度是影响吸附过程的一个重要因素, 热力学参数计算公式如下:

$$K_d = C_{Ad}/C_e \tag{6}$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_d \tag{7}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{RT} \tag{8}$$

其中 K_d 为平衡常数; C_{Ad} 为吸附的 La^{3+} 的浓度 (mg/L); C_e 为平衡的溶液中 La^{3+} 的浓度; R 为气体常数。结果表明, 在 298 K, 对于 S_1 : $\Delta H = -15.2$ kJ/mol, $\Delta S = -37.4$ J · mol · K⁻¹, $\Delta G = 1.23$ kJ/mol; 对于 S_2 : $\Delta H = -17.7$ kJ/mol, $\Delta S = -63.8$ J · mol/K, $\Delta G = 1.54$ kJ/mol。这表明吸附过程是一个放热、混乱度减小的过程。

3.7 吸附剂再生

图 5 为两种吸附剂的再生实验。控制流速为 2 mL/min, 每隔一定时间测定流出的 La^{3+} 浓度, 得到洗脱曲线。结果表明, 两种吸附剂的再生过程重现性较好, 磁珠可以回收再利用。

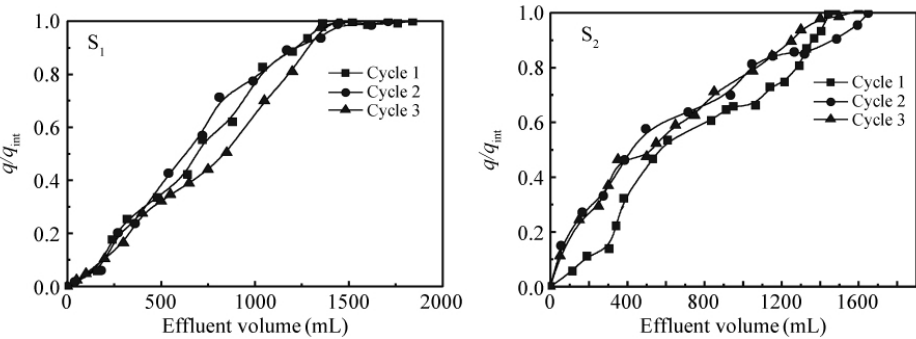


图 5 S_1 和 S_2 两种磁珠的洗脱曲线
Fig. 5 Column breakthrough curves for S_1 and S_2
[La]_{added} = 2.5 mmol/L; pH = 4.0; $m = 2.9$ g; $h = 8.0$ cm.

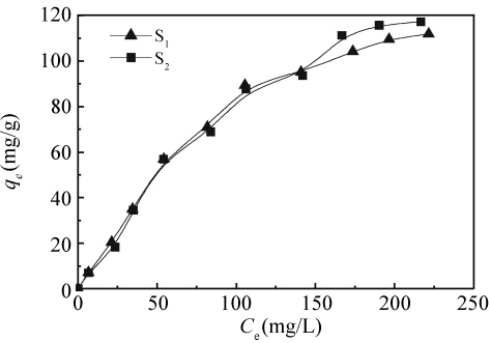


图 4 初始金属离子浓度对吸附量的影响
Fig. 4 Effect of initial metal ion concentration
 $m = 0.05$ g; pH = 4.0; $T = 298$ K; $t = 20$ h.

References

- 1 MA Gen-Xiang(马根祥) , LI De-Qian(李德谦) . *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学) , **1992** , 20(10) : 1113 ~ 1116
- 2 WANG Ling-Ling(王玲玲) , YAN Yong-Sheng(闫永胜) , DENG Yue-Hua(邓月华) , LI Chun-Xiang(李春香) , XU Wan-Zhen(徐婉珍) . *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学) , **2009** , 37(4) : 537 ~ 542
- 3 WU Jian-Min(邬建敏) , WANG Yong-Yao(王永尧) , YANG Chen-Lei(杨晨磊) . *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学) , **2002** , 30(12) : 1414 ~ 1417
- 4 Kalyani S , Rao P S , Krishnaiah A. *Chemosphere* , **2004** , 57(9) : 1225 ~ 1229
- 5 Popuri S R , Vijaya Y , Boddu V M , Abburi K. *Bioresour. Technol.* , **2009** , 100(1) : 194 ~ 199
- 6 Evans J R , Davids W G , MacRae J D , Amirbahman A. *Water Res.* , **2002** , 36(13) : 3219 ~ 3226
- 7 Vijaya Y , Popuri S R , Boddu V M , Krishnaiah A. *Carbohydr. Polym.* , **2008** , 72(2) : 261 ~ 271
- 8 Donia A M , Atia A A , Elwakeel K Z. *J. Hazard. Mater* , **2008** , 151(2-3) : 372 ~ 379
- 9 Abreu F O M S , Bianchini C , Forte M M C , Kist T B L. *Carbohydrate Polymers* , **2008** , 74(2) : 283 ~ 289
- 10 Ngah W S W , Fatinathan S. *Chemical Engineering Journal* , **2008** , 143(1-3) : 62 ~ 72
- 11 Gotoh T , Matsushima K , Kikuchi K. *Chemosphere* , **2004** , 55(1) : 135 ~ 140

Adsorption Properties of Magnetic Ca-alginate-chitosan Gel Bead for La(III) Ions

ZHANG Ling , WU Dong-Bei* , ZHU Bao-Hui , WANG Li , FAN Li-Yan

(Department of Chemistry , Tongji University , Shanghai 200092)

Abstract Magnetic Ca-alginate-chitosan gel bead was prepared by using direct and indirect methods and its adsorption properties were investigated in a batch system. The result indicated that the pH value , contact time , temperature , adsorbent dose and the initial metal ion concentration have significant effect on adsorption. Under the condition of 0.05 g adsorbent dose and optimum pH value of 4.0 , the reaction attained equilibrium at 5 h , and fitted to second-order kinetic equation. The maximum adsorption capacity calculated to be 208.3 mg/g for S₁ and 232.6 mg/g for S₂. Thermodynamic parameters were determined and the adsorption process was found to be exothermic. The adsorption mechanism was cation exchange and superficial chelation. The carboxyl group in alginate played a major role in the progress of adsorption. Furthermore , column breakthrough curves indicated that the magnetic beads can be reused.

Keywords Magnetic; Calcium-alginate; Chitosan; Lanthanum ion; Adsorption

(Received 28 April 2010; accepted 7 August 2010)