

施文健, 钟晓永, 王亚伟, 等. 2009 聚硫醚纤维素对持久性污染物的吸附特性[J]. 环境科学学报, 29(5): 1021– 1028
Shi W J, Zhaong X Y, Wang Y W, *et al*. 2009. Adsorption properties of polythioether type cotton cellulose on persistent contaminants[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(5): 1021– 1028

聚硫醚纤维素对持久性污染物的吸附特性

施文健*, 钟晓永, 王亚伟, 杨瑶

上海理工大学城建学院, 上海 200093
收稿日期: 2008-07-05 修回日期: 2008-11-26 录用日期: 2009-03-26

摘要: 棉纤维在碱存在下与环硫氯丙烷发生醚化反应, 合成了一种新型环境功能材料——聚硫醚纤维素 (PTCC), 并研究了 PTCC 的理化性能及其对持久性污染物的吸附性能。结果显示, PTCC 化学性质比其它含硫纤维素衍生物稳定, 抗氧化和抗紫外照射能力均优于其它含硫纤维素, 暴露于空气中 1 个月, 其含硫量保持不变; 室温下, 中性水溶液中浸泡 5d, 其水解百分率小于 2%。PTCC 对重金属离子和阳离子有机物具有很强的吸附作用, 其饱和吸附容量分别为: Hg^{2+} 364 $mg \cdot g^{-1}$ 、 Ag^{+} 291 $mg \cdot g^{-1}$ 、氯化十六烷基吡啶 219 $mg \cdot g^{-1}$ 、阳离子红 X-GRL 321 $mg \cdot g^{-1}$ 、维多利亚艳蓝 BO 373 $mg \cdot g^{-1}$ 。常见的共存离子对于 PTCC 的吸附容量没有明显的影响。PTCC 对污染物的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附方程和二级吸附动力学方程, 吸附符合单分子层吸附理论。吸附 Hg^{2+} 、 Ag^{+} 后的聚硫醚纤维素用氨水洗脱, 再生后可以循环利用。PTCC 是一种性能优良的新型环境功能材料, 具有很好的应用前景。

关键词: 聚硫醚纤维素; 理化性能; 吸附; 持久性污染物

文章编号: 0253-2468(2009)05-1021-08 中图分类号: X131 文献标识码: A

Adsorption properties of polythioether type cotton cellulose on persistent contaminants

SHI Wenjian*, ZHONG Xiaoyong WANG Yawei YANG Yao
College of Urban Construction University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093
Received 5 July 2008; **received in revised form** 26 November 2008; **accepted** 26 March 2009

Abstract In this article, Polythioether Type Cotton Cellulose (PTCC), a new functional material was synthesized by etherification between cotton cellulose and chloromethylthiurane under alkaline conditions. The physical and chemical properties and the persistent contaminants adsorption abilities of PTCC were investigated. PTCC is more chemically stable (more resistant to oxidation and ultraviolet irradiation) than other sulfur-containing cellulose derivatives. Additionally, the sulfur content of PTCC remained at the same level after exposure in air for one month and the hydrolytic rate was less than 2% after PTCC was soaked in neutral aqueous solution for 5 days at room temperature. PTCC has strong adsorption capacities for heavy metal ions and cationic organic substances. The saturated adsorption capacities of PTCC for different contaminants were: Hg^{2+} 364 $mg \cdot g^{-1}$, Ag^{+} 291 $mg \cdot g^{-1}$, Cetylpyridinium Chloride 219 $mg \cdot g^{-1}$, Cationic Red X-GRL 321 $mg \cdot g^{-1}$ and Victoria Pure Blue BO 373 $mg \cdot g^{-1}$. Meanwhile, the presence of common co-existing ions in environmental water had no obvious effect on the saturated adsorption capacity of PTCC. The adsorption of PTCC for contaminants follows the Langmuir adsorption equation and second-order kinetics, which indicates that the adsorption behavior of PTCC for contaminants is close to the monolayer adsorption model. PTCC can be desorbed with ammonia solution and reused after adsorbing Hg^{2+} and Ag^{+} . Therefore, PTCC is considered a new environmental functional material with excellent performance.

Keywords polythioether type cotton cellulose; physical and chemical properties; adsorption; persistent contaminants

1 引言 (Introduction)

含硫纤维素主要有巯基纤维素 (SC)、纤维素磺原酸酯 (CCX) 和聚硫醚纤维素 (PTCC) 3 种衍生物。它们可以通过配位、螯合等方式与路易斯酸作用而

作为功能高分子材料, 主要应用于分析化学、环境科学、冶金等领域 (尹向春等, 1996; Yang *et al*, 2005; Corrado *et al*, 2005; Aoki *et al*, 1999)。在上述 3 种含硫纤维素衍生物中, SC 和 CCX 主要作为重金属捕集与分离材料, 得到广泛研究, 但因其

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 70371011)
Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 70371011)
作者简介: 施文健 (1957—), 男, 教授; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: swj1957@msn.com
Biography: SHI Wenjian (1957—), male, professor; * Corresponding author, E-mail: swj1957@msn.com
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

贮存和使用过程中易被氧化的缺陷而限制了它们的广泛应用. PTCC是一种新型的含硫纤维素衍生物, 相关的研究报告十分有限: 徐羽梧等 (1993) 合成了聚硫醚离子交换纤维, 并将它用于吸附贵金属离子, 效果良好; 董绮功等 (2003) 用稻壳和氯甲基硫杂环丙烷反应合成了聚硫醚纤维复合物. 目前 (关于聚硫醚纤维素材料的理化性能、吸附特性等问题尚无系统研究. 本研究中拟合合成含硫量较高的 PTCC, 考察材料的稳定性, 详细考察该材料对持久性污染物的吸附特征, 包括吸附参数对静态吸附容量的影响、吸附模型、吸附过程的热力学和动力学问题、吸附机理, 并对材料的再生和循环利用问题进行探讨. 旨在将 PTCC 作为一种新型环境功能材料对其推广运用于环境保护等研究和工业领域做应用基础研究.

2 材料和方法 (Materials and methods)

2.1 仪器与试剂

仪器: NEXUS 670型 FT-IR Spectrometer 红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司); UV757CRT 紫外/可见光光度计 (上海精科仪器有限公司); SAZ-C 水浴恒温振荡器 (上海博迅实业有限公司). PTCC 吸附柱: 10mm × 100mm 玻璃柱 (一端拉细) 底部填入 PTCC, 上部与 50mL 滴定管连接, 使用前用 0.4 mol·L⁻¹ 盐

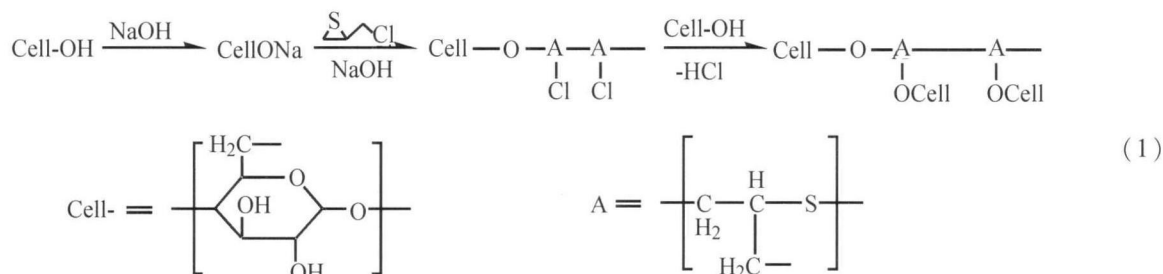
酸和蒸馏水淋洗.

试剂: 环氧氯丙烷、硫脲、氯化十六烷基吡啶 (Cetylpyridinium Chloride) 等化学试剂. 商品化阳离子红 X-GRL (Cationic Red X-GRL)、维多利亚艳蓝 BO (Victoria Pure Blue BO) 染料.

标准物质溶液: 配制重金属盐、阳离子表面活性剂及阳离子染料的水溶液, 浓度均为 1.000 g·L⁻¹, 使用时再稀释.

2.2 实验方法

2.2.1 PTCC 的合成 环硫氯丙烷 (CMT) 的合成: 在 500 mL 四口烧瓶中加入蒸馏水 250 mL、环氧氯丙烷 78.4 mL、硫脲 168g, 0~5℃ 下搅拌反应 3h, 升温至 20~25℃ 反应 2h, 用蒸馏水反复洗涤反应液以除去过量的硫脲, 转入分液漏斗中静置分层, 收集下层有机相. 用无水氯化钙干燥后得到 CMT. CMT 的产率为 56.1%, 产物折光率为 1.5276. PTCC 的合成: 室温下取 5g 脱脂棉在 10%~20% 的氢氧化钠水溶液中浸泡 1h, 加入 15g CMT, 在 45~48℃ 下反应 20h, 然后升温至 60℃ 继续反应 4~5h, 加入 95% 乙醇 40 mL, 在 60℃ 下搅拌 0.5h, 过滤, 用蒸馏水、丙酮分别洗涤 PTCC, 60℃ 下干燥至恒重, 得到含硫量为 21.3% 的浅黄色 PTCC 11.7 g. 其反应过程见式 (1):



2.2.2 吸附容量的测定 准确称取 PTCC 0.02g 放入 250 mL 锥形瓶中, 加入 500 mg·L⁻¹ 污染物水溶液 50mL, 在水浴恒温振荡器上振荡 t_{min} , 取上清液用分光光度法 (施文健等, 2005; 郑宋, 1987) 测定污染物浓度. 根据吸附前后溶液的浓度变化, 计算 PTCC 的吸附容量. 计算式如下:

$$q = v(c_0 - c) / m \quad (2)$$

式中, q 为 PTCC 的吸附容量 (mg·g⁻¹); v 为溶液的体积 (L); c_0 为初始浓度 (mg·L⁻¹); c 为经 PTCC 吸附 t_{min} 后污染物溶液的浓度 (mg·L⁻¹); m 为 PTCC 的质量 (g).

2.2.3 强氧化剂对材料的破坏试验 配制 H₂O₂

(1%)、HNO₃ (1%) 和 KMnO₄ (0.5%) 溶液. 将 0.100g PTCC、SC 和 CCX 分别浸入上述 100 mL 溶液中, 80min 后取出, 蒸馏水洗净, 晾干. 氧瓶燃烧法 (Busman *et al.*, 1983) 测定材料的含硫量.

2.2.4 吸附模型研究方法 在 8 个 250mL 锥形瓶中, 加入近中性、浓度为 500mg·L⁻¹ 的待测污染物溶液 50mL, 然后再分别加入 0.02g、0.025g、0.03g、0.04g、0.05g、0.07g、0.10g、0.150g 的 PTCC, 318K 水浴中以 120r·min⁻¹ 的速度振荡至吸附平衡, 测定吸附前溶液中污染物浓度、平衡浓度 c_e (mg·L⁻¹) 和平衡吸附容量 q_e (mg·g⁻¹).

根据 Langmuir 等温吸附方程:

$$1/q_e = a/C_e + b \quad (3)$$

Freundlich 等温吸附方程:

$$\lg q_e = c \lg C_e + d \quad (4)$$

分别以 $1/q_e$ 对 $1/C_e$ 和 $\lg q_e$ 对 $\lg C_e$ 作图, 得到

等温吸附式和可决系数 R^2 .

2.2.5 PTCC 再生方法 在吸附柱底部装入已吸附污染物的 PTCC 0.1g 在滴定管中加 12% 的氨水 15 mL, 以 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速通过吸附柱; 氨水滴完后, 吸附柱再依次用蒸馏水 25 mL、 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸 10 mL、蒸馏水 25 mL 淋洗。

3 结果 (Results)

3.1 PTCC 的红外光谱

对 PTCC 进行了红外光谱分析 (见图 1)。由图 1 可以看出, PTCC 的红外光谱在 675.86 cm^{-1} 、 710.34 cm^{-1} 处存在硫醚的特征吸收峰, 归属于 C—S 键的伸缩振动吸收峰; 在 1406.60 cm^{-1} 处也存在明显的硫醚特征吸收峰, 应归属于 SCH_2 基团上的 S—C 键的振动吸收峰。红外光谱分析结果表明, 环硫氯丙烷与纤维素发生了开环接枝得到了聚硫醚纤维素。

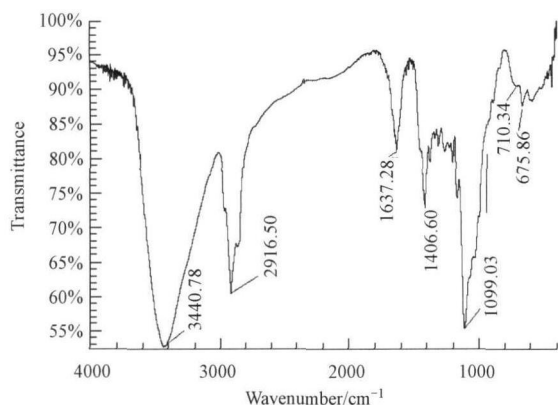


图 1 PTCC 的红外光谱图

Fig 1 IR spectrum of PTCC

3.2 PTCC 的稳定性

3.2.1 PTCC 在水溶液中的稳定性 考察了 PTCC 在储藏和使用过程中的稳定性, 其中包括抗水解、抗紫外光照射和抗强氧化剂氧化能力。研究了 PTCC 在不同酸度和不同温度水溶液中的稳定性, 用氧瓶燃烧法 (Busman *et al.*, 1983) 对 PTCC 的含硫量进行连续测定, 结果见图 2。由图可知, PTCC 在酸性或碱性条件下会发生少量水解, 而在近中性溶液中水解率最小。随着温度的升高, PTCC 的水解百分率会略微上升, 10 d 后趋于恒定。因此, PTCC 在首次使用时, 应进行预处理, 在水中浸泡 5 d 后使用。

避免 PTCC 水解对水质的影响。考虑到 pH 和温度对 PTCC 稳定性的影响, PTCC 适合在室温下、近中性水液中使用。

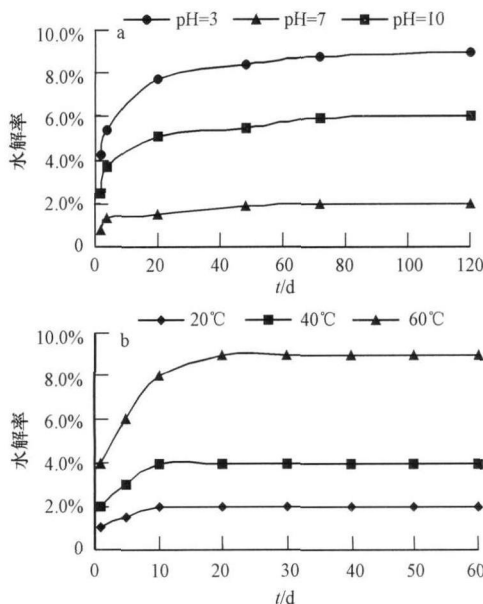


图 2 pH 和温度对 PTCC 水解率的影响 (a pH, b 温度)

Fig 2 Effect of pH and temperature on the hydrolysis of PTCC (a pH, b temperature)

3.2.2 紫外光照射的影响 敞开体系中, 将 PTCC 放置在 300W 的紫外灯下照射。对紫外光催化氧化 PTCC 的反应速率进行了研究并将其与另外 2 种含硫纤维素衍生物——巯基纤维素 (SC) 和纤维素磺原酸酯 (CCX) 进行比较, 实验结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 直接照射 80 min 后, PTCC 中的含硫量下降 20%, 说明紫外光对 PTCC 具有催化氧化作用; 但是, PTCC 较 SC 和 CCX 抗紫外光催化氧化能力明显增强。

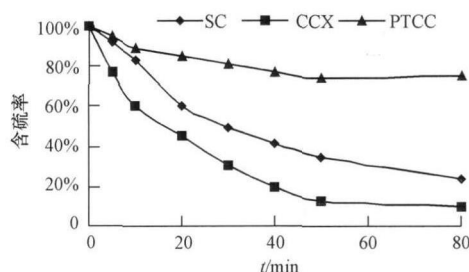


图 3 紫外光照射对 SC、CCX 及 PTCC 的影响

Fig 3 Effect of UV irradiation on SC, CCX and PTCC

3.2.3 强氧化剂对 PTCC 的破坏作用 研究了 PTCC 的抗氧化能力, 并与 SC 和 CCX 进行了比较。按 2.2.3 节的实验方法, 测定了强氧化剂氧化后材

料的含硫量, 将测得值与原材料含硫量对照, 剩余含硫量结果见表 1. 由表 1 可以看出, PTCC 的抗氧化能力远远大于 SC 和 CCX. SC 和 CCX 易被氧化的弱点严重影响了其储藏和利用. 市场上并无 SC 和 CCX 出售, 而 PTCC 弥补了 SC 和 CCX 的弱点, 其性能较稳定, 有较强的抗氧化、抗光照能力, 便于商品化和推广应用.

表 1 强氧化剂对 SC、CCX 和 PTCC 的影响

Table 1 Effect of strong oxidation on SC, CCX and PTCC

化合物	不同强氧化剂作用下的剩余含硫量		
	1% H ₂ O ₂	1% HNO ₃	0.5% KMnO ₄
SC	30%	36%	12%
CCX	10%	13%	2%
PTCC	94%	96%	91%

3.3 工艺参数对 PTCC 吸附容量的影响

环境水体中持久性污染物主要包括重金属离子和芳香族有机污染物, 它们具有浓度低、毒性大、生物难于降解的特点, 对这类污染物的控制和治理

是环境科学与技术领域的难点和热点. 将 PTCC 应用于上述污染物的吸附治理, 考察了吸附条件对吸附容量的影响. 首先进行了正交试验, 确定溶液 pH、吸附温度、吸附时间和振荡频率 4 个影响因素, 以氯化十六烷基吡啶 (CPC) 和 Hg²⁺ 为试验对象, 设计了 4 因素 3 水平的正交试验表 (L₉(3⁴)), 污染物浓度为 500 mg·L⁻¹, 体积为 250 mL, PTCC 用量为 0.1 g. 实验结果见表 2. 由表可以看出, 反应条件对吸附效果影响程度依次为: 溶液 pH > 吸附温度 > 吸附时间 > 振荡频率. 综合考虑实际操作的可性、稳定性、经济性和对环境的影响, 对工艺参数进行了进一步筛选, 确定工艺参数为: 室温下, 近中性水液中, 120 r·min⁻¹ 振荡吸附 2 h. 此条件下 PTCC 对所试重金属和芳香族阳离子有机物的饱和吸附容量分别为: Hg²⁺ 364 mg·g⁻¹、Ag⁺ 291 mg·g⁻¹、氯化十六烷基吡啶 219 mg·g⁻¹、阳离子红 X-GRL 321 mg·g⁻¹、维多利亚艳蓝 BO 373 mg·g⁻¹.

表 2 工艺参数对吸附容量的影响-正交试验

Table 2 Effect of technical parameters on the adsorption capacities-The orthogonal test

试验编号	pH	温度 / °C	振荡频率 / (次·min ⁻¹)	时间 / h	Hg ²⁺ 吸附容量 / (mg·g ⁻¹)	CPC 吸附容量 / (mg·g ⁻¹)
1	3	20	80	0.5	271	172
2	3	40	140	1.0	283	175
3	3	60	180	2.0	278	170
4	7	20	140	2.0	364	219
5	7	40	180	0.5	359	214
6	7	60	80	1.0	350	211
7	10	20	180	1.0	296	195
8	10	40	80	2.0	310	199
9	10	60	140	0.5	305	191
K ₁ (Hg ²⁺)	832	931	931	935	/	/
K ₂ (Hg ²⁺)	1073	952	952	929	/	/
K ₃ (Hg ²⁺)	911	933	933	952	/	/
$\overline{K_1}$ (Hg ²⁺)	277	310	310	312	/	/
$\overline{K_2}$ (Hg ²⁺)	358	317	317	310	/	/
$\overline{K_3}$ (Hg ²⁺)	304	311	311	317	/	/
K ₁ (CPC)	517	586	582	577	/	/
K ₂ (CPC)	644	588	585	581	/	/
K ₃ (CPC)	585	572	579	588	/	/
$\overline{K_1}$ (CPC)	172	195	194	192	/	/
$\overline{K_2}$ (CPC)	215	196	195	194	/	/
$\overline{K_3}$ (CPC)	195	191	193	196	/	/
R (Hg ²⁺)	81	7	7	7	/	/
R (CPC)	43	5	2	4	/	/

注: K₁、K₂、K₃ 分别表示水平 1、2、3 对应的吸附量之和, $\overline{K_1}$ 、 $\overline{K_2}$ 、 $\overline{K_3}$ 分别表示水平 1、2、3 对应的吸附量的平均值; R 为极差, 级差越大说明相应的条件对吸附量的影响越大.

3.4 等温吸附式

按 2.2.4 节的实验方法研究了 PTCC 对所试污

染物的等温吸附模型, 结果列于表 4. 由表 4 可以看出, Langmuir 等温式的可决系数明显大于

Freundlich等温式的可决系数, 因此, Langmuir等温过程, 吸附可以用单分子层吸附理论加以解释. 吸附模型更适合于描述 PTCC 对所试污染物的吸附

表 4 Langmuir, Freundlich等温式
Table 4 Freundlich isotherms and Langmuir isotherms

污染物	Langmuir等温式		Freundlich等温式	
	拟合方程	R^2	拟合方程	R^2
Hg ²⁺	$1/q_e = 0.2314/C_e + 0.0021$	0.9983	$\lg q_e = 0.6260 \lg C_e + 1.128$	0.9962
Ag ⁺	$1/q_e = 1.034/C_e + 0.0012$	0.9922	$\lg q_e = 1.259 \lg C_e - 0.4894$	0.9875
阳离子红 X-GRL	$1/q_e = 0.2207/C_e + 0.0028$	0.9811	$\lg q_e = 0.3748 \lg C_e + 1.531$	0.9766
维多利亚艳蓝 BO	$1/q_e = 0.7883/C_e + 0.0083$	0.9966	$\lg q_e = 0.2304 \lg C_e + 1.390$	0.9879
氯化十六烷基吡啶	$1/q_e = 0.0561/C_e + 4.147$	0.9491	$\lg q_e = 2.141 \lg C_e + 4.400$	0.8574

3.5 吸附动力学

在 500 mL 锥形瓶中加入 0.2500 g L⁻¹待测溶液 200 mL 和 PTCC 0.100 g 在控温、pH=7 水浴中以 120 r min⁻¹的速度振荡, 每隔一定时间, 连续测定溶液中污染物浓度并计算吸附量, 研究了吸附时间对 PTCC 吸附量的影响. 分别用 Lagergren 一级、二级吸附动力学方程对数据进行拟合 (Ho *et al*, 2004; Saeid *et al*, 2004).

一级吸附动力学方程:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t / 2.303 \tag{5}$$

二级吸附动力学方程:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \tag{6}$$

式 (5)、(6) 中, t 为吸附时间 (min); q_t 和 q_e 分别为吸附时间为 t 时的吸附量和吸附平衡时的吸附容量 (mg g⁻¹); k_1 为一级吸附速率常数 (min⁻¹); k_2 为二级吸附速率常数 (g mg⁻¹ min⁻¹). 3 种有机物和 2 种重金属在 PTCC 上的吸附动力学方程列于表 5. 从表 5 中的数据可以看出, k_1 和 k_2 都随着吸附温度的升高而增大, 说明吸附速率随着温度的升高而增加. 二级动力学方程的可决系数都在 0.99 以上, 且均大于一级动力学方程的可决系数, 说明吸附更符合二级动力学方程. 为此, 选择二级吸附动力学方程式计算表观吸附活化能.

表 5 吸附动力学方程
Table 5 The adsorption kinetic equations

污染物	温度	一级动力学	k_1 / min^{-1}	R^2
Ag ⁺	283K	$\lg(q_e - q_t) = 1.865 - 0.0054t$	1.24×10^{-2}	0.9758
	298K	$\lg(q_e - q_t) = 1.792 - 0.0063t$	1.45×10^{-2}	0.9614
	308K	$\lg(q_e - q_t) = 1.964 - 0.0075t$	1.73×10^{-2}	0.9869
	318K	$\lg(q_e - q_t) = 2.065 - 0.0103t$	2.37×10^{-2}	0.9912
Hg ²⁺	283K	$\lg(q_e - q_t) = 2.177 - 0.0011t$	0.25×10^{-2}	0.8659
	298K	$\lg(q_e - q_t) = 2.101 - 0.0066t$	1.52×10^{-2}	0.9953
	308K	$\lg(q_e - q_t) = 2.176 - 0.0072t$	1.66×10^{-2}	0.9748
	318K	$\lg(q_e - q_t) = 2.215 - 0.0087t$	2.00×10^{-2}	0.9794
维多利亚艳蓝 BO	293K	$\lg(q_e - q_t) = 1.855 - 0.0112t$	2.81×10^{-2}	0.9716
阳离子红 X-GRL	293K	$\lg(q_e - q_t) = 1.836 - 0.0126t$	2.90×10^{-2}	0.9870
氯化十六烷基吡啶	293K	$\lg(q_e - q_t) = 2.285 - 0.0138t$	3.18×10^{-2}	0.9916
污染物	温度	二级动力学	$k_2 / (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	R^2
Ag ⁺	283K	$t/q_t = 0.0783 + 0.0057t$	4.15×10^{-4}	0.9988
	298K	$t/q_t = 0.0517 + 0.0047t$	4.27×10^{-4}	0.9991
	308K	$t/q_t = 0.0414 + 0.0043t$	4.47×10^{-4}	0.9997
	318K	$t/q_t = 0.0329 + 0.0039t$	4.62×10^{-4}	0.9999
Hg ²⁺	283K	$t/q_t = 0.4911 + 0.0078t$	1.22×10^{-4}	0.9964
	298K	$t/q_t = 0.2696 + 0.0063t$	1.47×10^{-4}	0.9995
	308K	$t/q_t = 0.1703 + 0.0054t$	1.71×10^{-4}	0.9989
	318K	$t/q_t = 0.1319 + 0.0051t$	1.97×10^{-4}	0.9990
维多利亚艳蓝 BO	293K	$t/q_t = 0.1285 + 0.0093t$	6.71×10^{-4}	0.9988
阳离子红 X-GRL	293K	$t/q_t = 0.3706 + 0.0113t$	3.40×10^{-4}	0.9995
氯化十六烷基吡啶	293K	$t/q_t = 0.0714 + 0.0041t$	2.43×10^{-4}	0.9971

阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 方程:

$$\lg k = -E_a / (2.303RT) + \lg A \quad (7)$$

式中, k 为反应速率常数 (s^{-1}), E_a 为吸附活化能 ($kJ\cdot mol^{-1}$), T 为绝对温度 (K), A 为指前因子 (s^{-1}). 以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图, 可以得到 Arrhenius 方程表达式和吸附活化能.

PTCC 吸附 Hg^{2+} :

$$\lg k = -656.6/T - 1.702 \quad (R^2 = 0.9997), E_a = 12.37\ kJ\cdot mol^{-1}.$$

PTCC 吸附 Ag^+ :

$$\lg k = -358.8/T - 6.587 \quad (R^2 = 0.9902), E_a = 8.500\ kJ\cdot mol^{-1}.$$

表观吸附活化能较小说明该吸附反应较容易发生.

3.6 吸附热力学

吸附吉布斯能变的计算见式 (8):

$$\Delta G = -2.303RT \lg D \quad (8)$$

式中, 吸附分配系数 $D = q_e/C_e$, $q_e\ (mg\cdot g^{-1})$ 和 $C_e\ (mg\cdot L^{-1})$ 分别为不同温度下的平衡吸附容量和平衡浓度. 在恒温过程中有:

表 6 吸附热力学参数
Table 6 The thermodynamic parameters of PTCC adsorption of Ag^+ and Hg^{2+}

污染物	$q_e / (mg\cdot g^{-1})$	$C_e / (mg\cdot mL^{-1})$	D	拟合方程式	R^2	$\Delta H / (kJ\cdot mol^{-1})$	$\Delta S / (J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$	$\Delta G / (J\cdot mol^{-1})$
Ag^+	298K	171.7	156.3	$\lg D = -836.5/T + 2.856$	0.9786	16.02	54.69	-281.6
	308K	208.1	143.4					-292.4
	318K	223.8	138.1					-736.0
	328K	247.6	121.4					-1180
Hg^{2+}	298K	106.1	188.8	$\lg D = -1077/T + 3.385$	0.9621	19.29	122.3	-17160
	308K	138.8	172.6					-18380
	318K	168.3	157.6					-19600
	328K	179.8	151.9					-20820

3.7 环境水体中常见共存离子的影响

研究了环境水体中常见共存离子对吸附容量的影响, 在所试污染物中加入离子: Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} (浓度均采用江河水体中离子浓度的上限 (王晓蓉 1997), 实验结果显示: 除了 Al^{3+} 以外, 水体中常见离子对 PTCC 吸附容量几乎没有影响 (吸附容量下降值小于 3%), PTCC 对所试污染物的吸附具有较强抗干扰能力. 当水中含有 Al^{3+} 时, 处理效果略有提高, 这是由于 Al^{3+} 在水中形成氢氧化铝胶体, 能吸附水中的污染

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$
$$\lg D = \Delta S / (2.303R) - \Delta H / (2.303RT) \quad (10)$$

利用 3.5 节吸附过程动力学研究实验中得到的 q_e/C_e , 由 $\lg D$ 对 $1/T$ 作图得到不同温度下的 $\lg D - 1/T$ 关系式, 计算出相应的热力学参数, 结果列于表 6. 由表可知, 吸附焓变 $\Delta H > 0$, 表明吸附是吸热过程; 吸附自由能 ΔG 均为负值, 说明吸附可以自发进行; 在 328K 以下, 随着温度的升高, 吸附自由能都减小, 说明升高温度有利于吸附反应的进行; 熵变 $\Delta S > 0$ 表示吸附过程是熵增加的过程. 由以上结果推测, 被吸附离子以扩散的方式到达 PTCC 的外表面, 再由外表面经表面孔隙进入内表面, 此过程熵值降低, 而当 Hg^{2+} 、 Ag^+ 与 PTCC 上功能性基团形成化学键, 熵值增加. 吸附过程的总熵变是 2 个过程熵变的总和. 实验结果表明, PTCC 对 Hg^{2+} 、 Ag^+ 的吸附既有化学吸附, 也有物理吸附, 而以化学吸附为主. 比较 PTCC 对 Hg^{2+} 、 Ag^+ 的吸附反应的热力学参数可以看出, PTCC 对 Hg^{2+} 的吸附牢度比 Ag^+ 更大, 反应更完全, 这与实验的事实相吻合.

物, 起到净化作用.

3.8 吸附机理

PTCC 分子结构中, 硫醚链上的硫带有 2 对孤对电子, I、B、II B 族元素为 ds 区元素, 外层具有低能级的空轨道, PTCC 和 Hg^{2+} 、 Ag^+ 离子主要发生配位、螯合等反应, 这种吸附属于化学吸附, 具有反应完全、吸附强度大、吸附彻底等特点. 阳离子有机物具有较强的极化作用, 同时具有变形性, 而硫醚链具有很大的电负性易于变形, 相互极化和变形能使两者之间的作用力向共价键过渡, 所试 3 种阳离子有机物分子结构还具有共平面大分子的特点, 因

此, PTCC对它们的吸附除了化学吸附还同时伴有物理吸附,因而能达到良好的吸附效果. 同样, 上述吸附机理可以较好地解释常见共存离子对吸附不产生影响的实验事实.

3 9 PTCC的再生和循环利用

按 2 2 5节实验方法, 对 PTCC的再生和循环利用性能进行了考察. 测定了脱附率和循环利用的 PTCC对 Hg^{2+} 、 Ag^{+} 的吸附容量, 实验结果列于表 7.

表 7 再生 PTCC对 Hg^{2+} 、 Ag^{+} 吸附容量
Table 7 The adsorption capacity of the regenerated PTCC

利用次数	Hg^{2+}		Ag^{+}	
	吸附量 $/(mg\ g^{-1})$	脱附率	吸附量 $/(mg\ g^{-1})$	脱附率
1	364	94%	291	98%
2	356	94%	285	96%
3	350	92%	279	97%
4	348	95%	281	95%
5	348	90%	276	97%

4 结论 (Conclusions)

1) PTCC在储存和使用过程中的稳定性明显高于 SC和 CCX.

2) PTCC在近中性水溶液中对 I B II B副族重金属元素和芳香族阳离子有机物的饱和吸附容量为: Hg^{2+} 364 $mg\ g^{-1}$ 、 Ag^{+} 291 $mg\ g^{-1}$ 、氯化十六烷基吡啶 219 $mg\ g^{-1}$ 、阳离子红 X-GRL 321 $mg\ g^{-1}$ 、维多利亚艳蓝 BO 373 $mg\ g^{-1}$.

3) PTCC对 Hg^{2+} 、 Ag^{+} 和芳香族阳离子有机物的吸附符合 Langmuir等温吸附方程和二级吸附动力学方程, 可以用单分子层吸附理论加以解释.

4) PTCC对 I B II B副族元素的吸附主要为配位、螯合等化学吸附, 而对芳香族阳离子有机物的吸附除了化学吸附还同时伴有物理吸附.

5) 已吸附 Hg^{2+} 、 Ag^{+} 的 PTCC可以用氨水将其洗脱. 在重复使用时, PTCC对上述离子的吸附量下降值小于 6%, 并且, 随着循环次数的增加, 下降的程度越来越小, 吸附容量趋于稳定, 因此, PTCC再生后可以循环利用.

6) PTCC是一种性能优良的新型环境功能材料, 可用于环境保护、分析化学、冶金等研究和工业领域.

方法的洗脱原理主要是氨水中的氨分子作为配位体与 Hg^{2+} 、 Ag^{+} 形成稳定的配离子, 氨分子封闭了中心离子的空轨道, 将 Hg^{2+} 、 Ag^{+} 从 PTCC上洗脱. 从表 7可以看出: 在重复使用时, PTCC对上述离子的吸附量下降值小于 6%, 并且, 随着循环次数的增加, 下降的程度越来越小, 吸附容量趋于稳定, 因此, PTCC可以循环利用.

E-mail: swj1957@msn.com.

参考文献 (References):

Aoki N, Fukushima K, Kurakata H, et al. 1999 6-Deoxy- 6-mercaptopcellulose and its S-substituted derivatives as sorbents for metal ions[J]. Reactive and Functional Polym, 42: 223—233

Busnan L M, Dick R P, Tabatabai M A. 1983 Determination of total sulfur and chlorine in plant materials by ion chromatography[J]. Soil Science Society of America Journal 47(6): 1167—1170

Berti C, Celli A, Marianucci E, et al. 2005 Sulfur-containing polymers: synthesis and properties of novel poly(arylene thioether)s based on 2, 2-bis (4-mercaptophenyl) propane[J]. European Polymer Journal 41(8): 1812—1820

董绮功, 张军平, 李亚荣. 2002 聚硫醚型纤维素的合成及其吸附性能[J]. 应用化学, 19(1): 94—96

Dong Q G, Zhang J P, Li Y R. 2002 Synthesize and Adsorption Property of Polythioether Cellulose Compound[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry 19(1): 94—96(in Chinese)

Ho Y S. 2004. Citation review of Lagergren kinetic rate equation in adsorption reactions[J]. Scientometrics 59(1): 171—177

Saeid A. 2004. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis[J]. Journal of Colloid and Interface Science 276(1): 47—52

施文健, 徐斐, 俞芸. 2005 碘-碱性艳蓝 BO 体系分光光度法测定痕量银的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 25(5): 765—767

Shi W J, Xu F, Yu Y. 2005 Study and Spectrophotometric Determination of Trace Silver with Iodide-Victoria Pure Blue BO System[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis 25(5): 765—767(in Chinese)

王晓蓉. 1997 环境化学[M]. 南京: 南京大学出版社, 10

Wang X R. 1997 Environmental Chemistry[M]. Nanjing Press of Nanjing University, 10(in Chinese)

徐羽梧, 李健, 董世华. 1993 螯合树脂研究 x x. 聚硫醚型离子交换纤维的合成及其吸附性能 [J]. 高分子学报, 5 (5): 576— 582

Xu Y W, Li J, Dong S H. 1993. Synthesis and sorption properties of a new kind of polythioether type cotton fibers Acta polymerica sinica, 5(5): 576— 582(in Chinese)

Yang Y, Wen H F, Zhu X X, *et al*. 2005 Studies on the properties of the sulfur-containing cellulose derivatives [J]. Journal of Functional Materials 36 (5): 794—797

尹向春, 曾晖扬. 1996 含硫纤维素衍生物的研究进展 [J]. 纤维素科学与技术, 4(3): 1— 6

Y in X C, Zeng H Y. 1996 Development of research on sulfur-containing cellulose derivatives[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 4(3): 1— 6(in Chinese)

郑宋. 1987. GB 7469-87 水质总汞的测定高锰酸钾——过硫酸钾消解法双硫脲分光光度法 [S]. 北京: 中国标准出版社

Zeng S 1987. GB 7469- 87. Water quality-determination of total mercury potassium permanganate-potassium persulfate decomposed method-Dithizone spectrophotometric method [S]. Beijing Standards Press of China