|  |
| --- |
| 硕士学位论文 |
| M. D. Thesis |

改性坡缕石、壳聚糖的制备及其对砷（V）、孔雀石绿的吸附行为

Preparation of Modified Palygorskite and Chitosan and it’s Adsorption Properties for Arsenic and Malachite Green

**黄文颖**Wenying Huang 导师：查飞 教授

Supervisor: Prof. Fei Zha

**西北师范大学化学化工学院**

**College of Chemistry & Chemical Engineering， Northwest Normal University**

**2013. 05. Lanzhou**

西北师范大学研究Th学位论文作者信息

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 论文题目 | 改性坡缕石、壳聚糖的制备及其对砷（V）、孔雀石绿  的吸附行为 | | | |
| 姓 名 | 黄文颖 | | 学 号 | 2010210933 |
| 专业名称 | 分析化学 | | 答辩日期 | 2013 年 6 月 4 日 |
| 联系电话 | 13619321593 | E\_mail | [1047562353@qq.com](mailto:1047562353@qq.com) | |
| 通信地址(邮编)：兰州市安宁区西北师范大学研究生 1 号公寓 621 室 | | | | |
| 备注： | | | | |

目 录

[摘 要](#_Toc686355089) 4

[Abstract](#_Toc686355090) 4

[1.1 引言](#_Toc686355091) 4

[第一章 文献综述](#_Toc686355092) 4

[1.2 砷的来源及砷的危害](#_Toc686355093) 4

[1.2.1 砷的来源](#_Toc686355094) 4

[1.2.2 砷的应用](#_Toc686355095) 5

[1.2.3 砷的危害](#_Toc686355096) 5

[1.3 砷的处理方法](#_Toc686355097) 5

[1.3.1 氧化法](#_Toc686355098) 5

[1.3.2 沉淀法](#_Toc686355099) 5

[1.3.3 离子交换法](#_Toc686355100) 5

[1.3.4 Th物处理法](#_Toc686355101) 5

[1.3.5 膜渗透法](#_Toc686355102) 5

[1.3.6 吸附法](#_Toc686355103) 6

[1.4 砷的检测方法](#_Toc686355104) 6

[1.5 孔雀石绿及其应用](#_Toc686355105) 6

[1.5.1 孔雀石绿的性质](#_Toc686355106) 6

[1.5.2 孔雀石绿的应用](#_Toc686355107) 6

[1.6 孔雀石绿的危害](#_Toc686355108) 6

[1.7 孔雀石绿的处理方法](#_Toc686355109) 6

[1.7.1 吸附法](#_Toc686355110) 6

[1.7.2 Th物法](#_Toc686355111) 7

[1.7.3 光催化氧化](#_Toc686355112) 7

[1.8 论文研究背景及意义](#_Toc686355113) 7

[第二章 巯基乙酸改性坡缕石的制备与表征](#_Toc686355114) 7

[2.1 引言](#_Toc686355115) 7

[2.2 实验过程](#_Toc686355116) 7

[2.2.1 主要仪器与试剂](#_Toc686355117) 7

[2.2.2 合成过程](#_Toc686355118) 8

[2.2.3 表征分析](#_Toc686355119) 8

[2.3 结果与讨论](#_Toc686355120) 8

[2.3.1 最佳合成条件的确定](#_Toc686355121) 8

[2.3.2 巯基化坡缕石的红外光谱分析](#_Toc686355122) 10

[2.3.3 XRD分析](#_Toc686355123) 10

[2.3.4 元素分析](#_Toc686355124) 11

[2.3.5 SEM分析](#_Toc686355125) 11

[2.4 结论](#_Toc686355126) 11

[第三章 巯基乙酸改性坡缕石吸附砷(V)的研究](#_Toc686355127) 11

[3.1 引言](#_Toc686355128) 11

[3.2 实验部分](#_Toc686355129) 12

[3.2.1 仪器和试剂](#_Toc686355130) 12

[3.2.2 吸附过程](#_Toc686355131) 12

[3.2.3 检测方法](#_Toc686355132) 12

[3.3 结果与讨论](#_Toc686355133) 13

[3.3.1 测试方法选择](#_Toc686355134) 13

[3.3.2 吸附性能比较](#_Toc686355135) 13

[3.3.3 pH的影响](#_Toc686355136) 14

[3.3.4 吸附热力学](#_Toc686355137) 14

[3.3.5 吸附动力学](#_Toc686355138) 17

[3.4 结论](#_Toc686355139) 21

[第四章 三乙烯四胺接枝壳聚糖的制备及其对孔雀石绿的吸附研究](#_Toc686355140) 21

[4.1 引言](#_Toc686355141) 21

[4.2 实验部分](#_Toc686355142) 22

[4.2.1 主要仪器与试剂](#_Toc686355143) 22

[4.2.2 吸附材料的合成](#_Toc686355144) 22

[4.2.3 吸附试验](#_Toc686355145) 22

[4.2.4 分析方法](#_Toc686355146) 22

[4.3 结果与讨论](#_Toc686355147) 23

[4.3.1 红外表征](#_Toc686355148) 23

[4.3.2 SEM表征](#_Toc686355149) 24

[4.3.3 影响因素](#_Toc686355150) 24

[4.3.4 吸附热力学](#_Toc686355151) 27

[4.3.5 吸附动力学](#_Toc686355152) 30

[4.4 结论](#_Toc686355153) 32

[参考文献](#_Toc686355154) 33

[攻读学位期间发表的学术论文](#_Toc686355155) 36

摘 要

随着现代工业的迅速发展，含重金属和染料的废水因其不易或不可降解且易通过食物链在生物体内富集，对环境和人类生活构成了很大的威胁，是目前世界上许多国家所面临的重要环境和人类健康安全问题之一。

本论文对砷和孔雀石绿的形态、来源、危害、应用及其分析与分离方法的研究进展进行了综述。在此基础上，研究工作主要包括以下内容：

1. 采用坡缕石为原料，经巯基乙酸改性制备了巯基乙酸改性坡缕石，探索了最佳制备条件，并用FT-IR、XRD、SEM和EA进行了表征。FT-IR、XRD测试结果巯基乙酸成功嫁接到坡缕石表面，EA测试结果显示：投料比为1: 10、合成温度315K、反应时间为24h和催化剂浓硫酸的用量为0.15ml是最佳合成条件。

2. 以巯基乙酸改性坡缕石为吸附剂，研究了其对砷的吸附行为，吸附测试表明，巯基改性坡缕石对砷酸根具有较好的吸附性能，在pH为7时，吸附量为

30.72mg/g，吸附热力学表明吸附可用Langmiur模型较好模拟，动力学研究表明砷在改性坡缕石上的吸附符合二级动力学模型。

3. 制备了三乙烯四胺接枝壳聚糖，，采用FT-IR和SEM进行了表征。研究了三乙烯四胺接枝壳聚糖对孔雀石绿的吸附行为。实验表明：在pH为7.01，吸附剂用量为0.05g，初始浓度在200mg/L的条件下，三乙烯四胺接枝壳聚糖对孔雀石绿的吸附容量为129.53mg/g，吸附可以用Freundlich模型较好模拟，动力学研究表明吸附符合二级动力学模型。

**关键词：**巯基改性坡缕石；砷；三乙烯四胺接枝壳聚糖；孔雀石绿；吸附

Abstract

With the rapid development of modern industry, waste water contained of heavy metals and dyes, because of their difficult or non-degradable and easily through the food chain in vivo enrichment, the environment and human life constitutes a great threat, is currently significant environmental and human health and safety issues.

Based on the review of the form, source, hazards, application, separation and

Analysis methods of arsenic and malachite green, the following studies were included in this thesis.

1. Thioglycolic acid modified palygorskite was prepared and characterized by the methods of FT-IR, XRD and SEM. FT-IR and XRD results show that thioglycolic acid successfully linked to the surface of palygorskite. The optimized synthesis condition was that the feed mass ratio of palygorskite to thioglycolic acid is 1:10, the synthesis temperature is 315K, the reaction time is 24h and the catalyst of concentrated sulfuric acid is in amount of 0.15ml.

2. The adsorption behavior of thioglycolic acid modified palygorskite as adsorbent for arsenic was study. The results show that the adsorption capacity of thioglycolic acid modified palygorskite has good arsenate is30.72mg/g under the conditions that pH at 7.0. Thermodynamics examination indicated that the adsorption can be better simulatied by the Langmuir model. Dynamics study show that the adsorption meets a pseudo-second-order process.

3. Triethylenetetramine modified chitosan was prepared and characterized by the FT-IR and SEM analysis. Characterization analysis showed that there are coordination reaction between chitosan and triethylenetetramine. The adsorption behavior of malachite green triethylenetetramine modified chitosan was studied. Experiments showed that its adsorption capacity of malachite green adsorbent is 129.53mg/g under the condition on pH at 7.01, adsorbent dosage of 0.05g, initial concentration of 200mg/L. Thermodynamics examination indicated that the adsorption can be better simulatied by the Freundlich model. Dynamics study show that the adsorption meets a pseudo-second-order process.

**Keywords:** Thiol modified palygorskite; Arsenic; Triethylenetetramine modified

Chitosan; Malachite green; Adsorption

## 1.1 引言

# 第一章 文献综述

近年来，随着工业的快速发展和城市化进程的加快，越来越多的工业废水和生活污水等未经适当处理就直接排放到河流中，造成了水环境的污染，严重影响水生态系统的结构、功能和水资源的利用，使得世界上许多国家和地区出现了水资源危机。工业废水是造成环境污染的主要污染源，其中重金属和废水染料的污染是目前世界上许多国家所面临的重要环境和人类健康安全问题。重金属具有毒性大、在环境中不易被代谢、易被生物富集并有生物放大效应等特点[1] ，不但污染水环境，也严重威胁人类和水生生物的生存，其中砷是重要的污染物之一。饮用水中含有过量的砷，会引发多种急、慢性疾病，危害人类健康[2, 3]。另外，染料废水色度高、有机物含量高、可生化性差，难降解等特点，排放包含染料的废水到河流中，即使浓度很低也会降低水体的透光度，影响水生植物的光合作用，从而破坏水中生态平衡导致环境问题[4-7]。其中孔雀石绿高毒性、高残留、致畸、致癌、致突变等副作用[8]。鉴于此，许多国家均将孔雀石绿列为水产养殖禁用药物。因此，如何采取有效措施去除水体中砷和孔雀石绿仍然是目前研究的热门课题。

## 1.2 砷的来源及砷的危害

### 1.2.1 砷的来源

砷是一种灰色类金属，非金属性强于金属性，砷及其化合物以各种形式在自然界中普遍存在。砷的化合物有四种化合价形态即Ⅴ、Ⅲ、0、Ⅲ，主要存在形态是三价和五价氧化态形式[9]。三价无机砷化合物主要的形式是三氧化二砷（砒霜），亚砷酸钠，三氯化砷[10]。砷的三氧化物在水中是微溶的，在氢氧化钠中形成亚砷酸盐，在浓盐酸中形成三氯化砷[11]。五价无机砷化合物包括五氧化二砷，砒酸和砷酸盐，如砷酸铅、砷酸钙[12]。亚砷酸钠和砷酸钠在水中有很高的溶解性，会随水中pH的变化及其它物质氧化或还原的变化而发生价态的变化[13]。从生物和毒物学的角度来看，砷化合物被分为三类：无机砷化合物，有机砷化合物和砷气[14]。砷在自然界中主要以以下几种形态存在：亚砷酸盐（As(III)）、砷酸盐

（As（Ⅴ））、单甲基胂酸（MMA或MMAA）、二甲基胂酸（DMA或DMAA）、

胂甜菜碱（AsB）、胂胆碱（AsC）、三甲基氧化胂（TMAO）、四甲基胂（TMAI或TETRA）、二甲基乙基胂（DMEA）、二甲基乙酰胂（DMACEA）、胂糖A、

B、C、D等。

在自然界中，砷通常是与硫、氧和铁结合在一起的[15]，存在于含有银、铅、铜、镍、锑、钴和铁等硫化物矿石[16]及低品位的金矿伴生的毒砂（砷黄铁矿）中

[17]. 在土壤和其它环境中均有痕量的砷存在。大气中的砷主要有自然来源和人为

来源。火ft活动、含砷岩石和矿物的风化是砷的主要自然来源[18]。人为来源主要是金属的熔炼、燃料的燃烧，特别是低级褐煤的燃烧，以及杀虫剂、除锈剂等的运用所引起的。地壳中的砷通过风化、侵蚀、溶解等自然作用以及打井取水、灌溉、采矿、化工等人为活动，已大量释放到天然水中，主要进入地下水，其次进入地表水，含砷浓度的高端范围已达0.1～2mg/L以上。水体中As(III)的存在形态有：As(OH) 3、As(OH) 4、AsO2OH2+、AsO33﹣、As2(OH) 82﹣、As2(OH) 4、As3(OH) 10

﹣、H2AsO3、HAsO32﹣、(CH3) 2AsO(OH) 2﹣、(CH3) 2AsO23﹣；水体中As(V)的存在

形态有：H2AsO4﹣、HAsO42﹣、AsO43﹣、CH3AsO(OH) 2、CH3AsO2(OH)﹣、CH3AsO42

﹣。在含氧条件下，土壤中砷主要以砷酸盐形式存在，在还原条件下如在深井中，

主要以亚砷酸盐存在。深井水及矿ft排水中都含有大量的砷。在环境中，砷主要由水来运送。

### 1.2.2 砷的应用

砷被广泛地用于农业、工业、电子业及医药中。

砷被用来作杀虫剂、除草剂、棉花干燥剂、抗真菌的木材防腐剂、皮革防腐剂、玻璃脱色剂、人造颜料和合金，砷化镓和砷化铟用于制造半导体器件。在一些国家对氨基胂酸及其衍生物4-氨基胂酸和3-硝基-4-羟基胂酸用作生长素，以

25～45mg/kg的浓度添加给性畜和家禽。在医药方面，中医早就把雄黄用作杀虫和解毒药，外用治疗癣疥，内服治疗中风、小儿惊痫等症。13世纪开始，我国又用砒霜或砒石（FeAsS）等含砷药物来治疗梅毒和牛皮癣，动物的抗寄生虫药。在国外，由于砷化物对细胞的破坏，特别对亚急性肿瘤敏感，曾用亚砷酸钾治疗慢性白血病和何杰金氏病（Hodgikid.）（淋巴网状细胞瘤）。近年来，张伦[19]、Jun Lu[20]等人研究发现，三氧化二砷可用来治疗急性早幼粒细胞白血病。

### 1.2.3 砷的危害

砷不是人体的必需元素，但由于所处的环境中都含有砷而成为人和动物的构成元素。砷对人的急性中毒剂量是0.07-0.2g，致死量为0.1-0.3g[21]。砷中毒可使细胞正常代谢发生障碍，导致细胞死亡。代谢障碍首先危害神经细胞，可引起神经衰弱症候群和多发性神经炎等。同时，砷进入血液循环后直接作用于毛细血管壁，使其通透性增强，麻痹毛细血管，造成组织营养障碍，产生急性和慢性砷中毒。长期暴露在含有砷的灰尘中会慢性中毒，造成中枢神经传导速度降低而患末梢神经病。长期饮用含砷高的水会增加血管和血液损伤，导致肺、皮肤、膀胱、肝、肠等癌变，造成皮肤角化过渡症，疣目，黑色素沉积和黑脚病等。

综上所述，砷污染对环境和人类有严重危害，我国已将砷及其化合物列入“水中优先控制污染物黑名单”。一些工业过程如采矿、冶金、燃煤、化工等排放大量的高浓度含砷工业废水使得水体中的砷污染进一步加剧。研究高浓度含砷工业废水的治理新技术，控制好点源污染，对保护水环境、保障饮用水安全具有重要意义。

## 1.3 砷的处理方法

从水中去除砷的方法多种多样，大体上可归纳为：氧化法、沉淀法、离子交换法、生物法、膜渗透法和吸附法。

### 1.3.1 氧化法

氧化法[22]是把三价砷氧化成五价砷，然后结合其它技术除砷。

在实际处理水的过程中，As（Ⅲ）比As（Ⅴ）难以去除，所以在去除前，As（Ⅲ）先被氧化成As（Ⅴ），氧化率随着加入的氧气、臭氧、氯、次氯酸盐、高锰酸钾、过氧化氢、氧化锰等氧化剂的增加而提高。该法优点是能有效去除As（Ⅲ），缺点是有剩余量或产生的副产品引起二次污染，操作成本高。

### 1.3.2 沉淀法

沉淀法是将溶于水中的砷转化为难溶于水的砷化物而加以去除的方法，又分为化学沉淀法与电凝法。

#### 1 化学沉淀法

化学沉淀法[23, 24]是把溶于水中的砷与化学试剂结合生成难溶砷化物，然后过

滤去除的过程。常用的化学沉淀法是用Ca2+、Mg2+、Fe3+、A13+及S2–等离子与

AsO2–、AsO33–、AsO43–反应生成不溶于水的亚砷酸盐、砷酸盐及硫化砷等沉淀物而去除废水中砷。在沉淀法中，对As（Ⅴ）的去除效率高，但对As（Ⅲ）的去除效率低，因此，需先把As（Ⅲ）氧化成As（Ⅴ），才可有效地去除砷。

#### 2 电凝法

电凝法[25,26]是用电化学方法去除水溶液中砷的处理方法。电凝法的去除机理是：As（Ⅲ）在金属阴电极上被氧化到As（Ⅴ），然后与腐蚀电阳极而产生的金属氢氧化物络合或吸附而除砷。P. Ratna Kumar[27]等人用铁、铝、钛电极处理水溶液。电流密度从0.65-1.53mA/cm2变化，发现电流密度越大，砷的去除速度越大，但pH值对砷的去除影响不大。电凝法对As（Ⅲ）的去除效果好，可达到97%～99%，对As（Ⅴ）的去除，电凝法和化学沉淀法几乎相同。砷在不同电极上的去除效率遵循以下次序：铁＞钛＞铝。

沉淀法的优点是去除砷的效率高，应用广泛，操作简便。缺点是产生大量的淤泥，造成二次污染，成本高，要耗费大量的电能。

### 1.3.3 离子交换法

离子交换法[28]是用砷阴离子与树脂活性位上的氯及其它阴离子交换而去除砷的方法。

近几年出现了应用活性炭更换树脂，硫化物再生树脂，鳌合树脂等处理含砷废水的方法。特别是鳌合树脂在水处理行业中取得了卓越的成就。废水中的砷离子若以络合物存在，用这种鳌合树脂来处理，可以将砷除至排放标准以下。

离子交换树脂法具有可回收利用、化害为利、可重复用水的长处。但在一定程度上受到容量的限制，一次投资较大，附属设备较多。所以，该方法的普及受到限制。

### 1.3.4 Th物处理法

砷不但能被生物体富集浓缩，而且也会被这些生物体氧化和甲基化。由于甲基化的砷的毒性比无机砷低得多，因此，水体的微生物对砷富集的过程也是一个对砷降解脱毒的过程。利用这一特性可以采用生物法对高浓度含砷废水进行处理。生物法主要有活性污泥法和菌藻法。

活性污泥法由于处理费用低，不产生二次污染，能够吸附溶液中的重金属，

同时也可以降解有机物，富集N、P、As，常用作污水的二级处理工艺。由于As（Ⅲ）对微生物的毒性比As（Ⅴ）的大很多，处理含砷废水需将As（Ⅲ）氧化成As（Ⅴ）。污泥的吸附能力有限，活性污泥对低浓度砷的去除率高于高浓度砷的去除率，为了达到一定处理效果，可以增加污泥浓度。活性污泥对砷的去除还受有机物负荷、溶液的pH的影响。有机负荷高，砷的去除率高，溶液的pH过高和过低，都会降低生物的活性，从而使砷的去除率降低。

菌藻类对水中的砷有较强的去除力，同时还可以去除废水中的营养物，不产生二次污染等优点。Suhendrayatna等人[29]研究了小球藻对砷的生物转化，测得细胞对砷的富集最高可达610 g/g. Ioannis[30]报道了用铁氧细菌对废水中的砷降解去除，Monda[31]等人报道了用3种细菌对模拟废水中的砷的去除，达到较满意的效果。但菌藻类培养周期长，实际应用受到一定的限制。

### 1.3.5 膜渗透法

膜渗透法[32]是用有大量孔和微孔的合成材料作为过滤介质（膜），让水通过这些介质膜，其中水中的一些组分通过，另一些组分被阻拦从而除砷的方法。该方法中影响砷的去除效率的主要因素有温度、膜材料、水源及pH值。膜渗透法分为两大类：高压膜和低压膜。高压膜[33]主要通过化学扩散来去除污染物，压力变化为50psi到1000psi，包括反渗透膜（RO）与纳米膜过滤法（NF）。低压膜主要是通过物理筛选来去除污染物，压力变化为5psi到100psi，包括微过滤膜（MF）法和超微过滤膜法（UF）

#### 1 反渗透膜

反渗透膜膜孔径小于0.001 m，去除粒子直径大于0.0001 m，溶剂的输送是通过构成膜的聚合物的片段之间的自由体积来完成。渗透压力比其它膜过滤方法都大，水通过膜的扩散速率很小。常用的醋酸纤维酯反渗透膜，在压力为400psi时，砷酸的去除率为90%，亚砷酸的是70%。因氧化会破坏反渗透膜，氧化技术不适用于提高亚砷酸的去除率，溶液的pH值影响砷的去除效率。

#### 2 纳米膜

纳米膜[34]的去除机理有两个方面：一方面将纳米级的不带电荷的成分排除在外，另一方面是利用溶液与膜的电荷效应（同离子效应）。因此，用纳米膜分离离子的种类，与膜特性有关。孔越小，膜电荷越高的膜越有能力捕获离子而排除与膜有相似电荷的离子。纳米膜去除砷受pH值的影响，用不同的膜得到的实验

结果不同。与反渗透膜相比，纳米膜需要的驱动压较低。同样，对砷酸的去除效率高，而亚砷酸的相对较低，去除效率与膜的种类与施加的压力有关。常用的纳米膜有：NF–45，ES–10，NTR–729。

#### 3 微过滤膜

微过滤膜[35]去除分子量高于50000的粒子，或者是离子的直径高于0.05 m的粒子。微过滤膜的孔径太大，不能有效地去除溶解的或胶状的砷，因此，用微过滤膜去除砷的效率与负载砷的粒子大小分布有很大关系，常常要用沉淀絮凝过程来辅助微过滤操作。例如：把孔径大小为0.22 m的醋酸纤维素或1.22 m的硝酸纤维素与氯化铁或硫酸铁等阳离子高分子絮凝剂结合的混合酯来除砷。

#### 4 超微过滤膜

超微过滤[36]是通过物理筛选来去除组分，超微过滤的粒子直径为0.01 m，由于超微膜大的孔径和水中低含量的砷微粒而不能有效地去除砷。带负电荷的超微膜由于有静电作用对As（Ⅴ）的去除效率高于不带电荷的超微膜，As（Ⅴ）的去除效率高于As（Ⅲ）。

### 1.3.6 吸附法

吸附法是运用含有强亲和力的物质（吸附剂）使水中砷富集在其表面而去除水中砷的方法。该方法是以具有高比表面积、不溶性的固体材料作吸附剂，通过物理吸附作用、化学吸附作用或离子交换作用等机制将水中的砷污染物固定在自身的表面上，从而达到除砷的目的。吸附法是被研究和应用得最为广泛的一种重金属离子去除方法，有着很广阔的前景。根据吸附剂的种类和材料，吸附法可以分为以下几种：

#### 1 无机材料吸附法

无机吸附材料主要是指具有高的比表面积或表面具有高度发达的空隙结构的材料，如活性炭（比表面积大于2500m2/g）、矿物质、分子筛等。这一类吸附材料通过离子键或分子间的相互作用等吸附重金属离子。这些吸附剂具有制备简单，操作简单，效率高、可多次循环等优点。活性炭是最早的，也是使用最广泛的吸附剂，后来在此基础上又出现了活性炭纤维等[37]，去除效率高，但价格高。近年来，发现矿物材料具有强大的吸附能力，如麦饭石、硅藻土等，而沸石是最早用于重金属污染治理的矿物材料，其三维结构使之具有很大的空隙不仅吸附能力强，而且操作简单，可循环利用[38]。通常情况下，这些吸附剂具有多孔的结构，

为吸附提供了足够的比表面积，然而粒子的内扩散作用导致吸附率和吸附容量的降低。因此需要研究出具有高比表面及同时内扩散小的吸附材料。

#### 2 改性材料吸附法

改性是指利用通过化学反应将活性功能基团如氨基、羧基、羟基、巯基等引进到树脂、介孔材料、高分子聚合物和纳米材料等载体上。这些活性基团对于重金属离子具有较强的螯合作用，因此改性过后的载体就可以有效地，选择性地吸附重金属离子。由于坡缕石具有化学稳定性高、比表面积大、无磨蚀性等一系列优良特性，与高分子基体构成的纳米复合材料，既可提高其性能，又能降低成本，有着广阔的应用前景。

巯基对金属有着极强的亲合力，且巯基含量越高吸附容量越大。研究发现，水体沉积物中的砷主要以硫化物和巯基化物结合的形式存在，说明砷与硫之间有强烈的亲和作用，这种亲和作用对于砷在环境中的迁移、转化、砷的生化毒理、汞的分析和治理技术方面的研究都有重要的意义。

硫醇功能化材料有着较高的金属捕集能力，因此将巯基固定到各种不同的载体如硅胶和聚合物等，可以得到多种各具优点的硫醇功能化材料，来更好地去除重金属离子。用巯基来改性吸附材料的研究已经有较多报道，技术发展得较为成熟。张伟安等采用壳聚糖与巯基化合物反应制备了巯基壳聚糖吸附剂，以期利用巯基和壳聚糖的双重结构特性和选择性，从而达到提高对汞、镉、铅等重金属的富集，分离的效果。

## 1.4 砷的检测方法

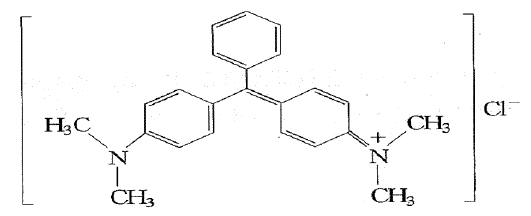
在水环境中，砷的存在形态主要有三价，五价和有机形态。砷化物的毒性差异较大，特别三价砷的毒性是五价砷的数十倍，而总砷是包括三价砷和五价砷的各种形态砷的总和。自80年代以来，关于砷对环境质量影响的评价越来越重视对其价态、形态存在的各量水平代替总砷量水平，以提高评价的可靠性和准确性，因此也引起了研究者对砷的价态分析研究的关注[39-42]。然而，环境样品中待分析污染元素的含量极微，一般在μg/L甚至ng/L水平，要区分出它们的不同形态，需要灵敏度高、检出限低的检测方法。目前砷的测定方法有许多种，可以归类为砷斑法、银盐法、紫外–可见分光光度法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、离子色谱法及仪器联用技术等[43-53]。。这些方法操作繁杂、重现性差、分析时间长、只能局限少数几种砷的形态分析，得不到确切可信的分析结果。近年来，随着色

谱与元素检测器联用技术的重大突破，砷的形态分析取得了很大进展。氢化物发生—原子荧光法(HG-AFS)是环境样品该法具有操作简单、快速、干扰少、灵敏度高、检出限低等优点[49]。

## 1.5 孔雀石绿及其应用

### 1.5.1 孔雀石绿的性质

孔雀石绿（Malachite Green, MG）又称碱性绿、盐基块绿、孔雀绿。为有金属光泽的结晶粉末，极易溶于水，水溶液呈蓝绿色，能溶于乙醇、甲醇或戊醇。在酸性溶液中显黄色，稀释显暗黄色，在碱性溶液中转化为白色沉淀。它的生产是由1分子的苯甲醛(Benzaldehyde)和2分子的二甲苯胺(Dimethyl aniline)在浓盐酸混合下，加热缩合成隐色素碱(Leuco base),在酸性下加过氧化铅使其氧化，并在酸或碱性液中沉淀出色素碱，它是属于三苯基甲烷型的绿色染料（结构件图1.1）。孔雀石绿电离常数(pK)为6.90。pH=4.0时电离完全，pH=6.9时电离50%，pH=7.4时电离25%，pH=10.1时无电离现象。与其他三苯结构染料一样，MG以两种离子形态存在，即染料盐和甲醇（或假碱），以假碱形式存在的MG由于其极高的脂溶性而可能进入细胞中。



**图1.1** **孔雀石绿的分子结构图Fig.1.1 The structure of MG**

孔雀石绿的常规检测方法有高压液相色谱法、薄层色谱法及普通分光光度

法。国家标准规定的食品及水产品中孔雀石绿残留量的测定方法为液相色谱法[54] 而普通分光光度法适用于污染水样的检测。

### 1.5.2 孔雀石绿的应用

孔雀石绿是一种工业性染料，以往仅应用在制陶业、纺织业、皮革业、细胞化学染色剂和指示剂等方面，后来它又被用作驱虫剂、杀菌剂和防腐剂。另外，

孔雀石绿对治疗鱼身碰撞刮伤相当有效，可以防止细菌感染，避免伤口溃烂、扩散。因此，一些渔民在防治鱼类感染真菌时使用，也有运输商用作消毒，以延长鱼类在长途贩运中的存活时间。孔雀石绿消毒时操作方便，价格低廉，只需少量，约每公升水含0.03mg的孔雀石绿即有效果，长期以来孔雀石绿在水产养殖业中的使用极为普遍[55]。

## 1.6 孔雀石绿的危害

孔雀石绿是三个芳香胺的聚合物，具有潜在的致癌、致畸、致突变作用，有

“苏丹红第二”之称。从上世纪九十年代开始，国内外学者陆续发现，孔雀石绿及其代谢产物无色孔雀石绿具有高毒素、高残留、高致癌和高致畸性。从上世纪

90年代开始，国内外研究学者陆续发现，孔雀石绿具有较多副作用，目前已被禁止使用。1993年美国FDA已经将孔雀石绿列为优先研究的致癌性化学物质；日本以及英国等许多国家已禁止用于水产养殖业；中华人民共和国农业行业标准无公害食品渔用药物使用准则(NY5071-2002)中已将孔雀石绿列为禁用药物[56]。

## 1.7 孔雀石绿的处理方法

目前国内外对孔雀石绿废水处理的研究方向主要集中在吸附法、生物法、光催化氧化法三个方面：

### 1.7.1 吸附法

吸附法是工业上常用的一种废水处理方法。这种方法是将吸附剂与废水混合，或让废水通过由其颗粒状物质组成的滤床，使废水中的污染物质被吸附在多孔物质的表面上或被过滤除去。常用的吸附剂有活性炭、树脂、高岭土、甲壳素、工业炉渣等。活性炭吸附效果好，但成本高，而且再生困难，使它的使用受到限制。开发高效廉价的吸附剂已成为目前一个重要研究方向。

K. Vasanth Kumar等[57]研究了巴西橡胶木屑在100mg·L-1MG溶液中的吸附行为，发现木屑的吸附容量为33.25mg·g-1. YunusÖnal[58]发现利用废弃杏木制得的活性炭经ZnCl2改性后分别在30℃和40℃时对150mg·L-1的MG溶液吸附容量为52.86及63.53mg·g-1. Renmin Gong[59]等利用经柠檬酸改性过的秸秆成功吸附了高浓度MG溶液(100～500mg. L-1)，2.0g·L-1秸秆的脱色率保持在

93％左右。K. Porkodi等[60]研究发现黄麻纤维炭对MG的吸附容量可达

136.58mg·g-1. Grégorio Crini等[61]用环糊精材料成功处理了MG，在25℃时最大吸附容量达91.9mg·g-1. Alok Mittal[62]利用鸡毛制作吸附剂成功处理了MG，并对其进行了吸附动力学研究。

### 1.7.2 Th物法

生物法是一种经济且比较有效的废水处理方法，常作为染料废水的二级处理法。染料废水中的大部分有机物都是可以生物降解的，即使是难被微生物分解的苯环结构有机物，也能被诺卡氏菌、环形小球菌最终氧化为二氧化碳和水。生物法中传统的好氧生物法脱色效果较差，厌氧生物法脱色效果较好，但其中间降解产物在厌氧条件下继续降解比较困难。有报导提出采用厌氧—好氧系统处理染料废水可以取得满意效果。选育和培养高效降解染料的工程菌，一直是微生物处理染料废水达到脱色目标的重要发展方向。

Deepak Kumar Sharma等[63]利用负载有多种菌株（杆菌、奇异变形杆菌、气单胞菌）的上流式固定生化反应器在48小时内成功使30mg·L-1的三苯甲烷类染料废水的降解率达到93%. Ivana Eichlerovã等[64]发现利用白腐真菌可以有效降解50mg·L-1的MG. L. Levin等[65]也研究了26种白腐真菌对MG的降解作用：菌体需培养18天，然后在1小时内可将6mg·L-1的MG废水降解88％。

N. Daneshvar等[66.67]发现水藻（鼓藻、绿藻、衣藻、裸藻）能有效降解低浓度MG废水。Rajesh Kumar Sani和Uttam Chand Banerjee[68]的研究表明库特氏菌可将

10M的MG废水在30min内降解96%. H. S. Rai等[69]分两个阶段，利用厌氧生物法成功处理了三苯甲烷染料（碱性品红、MG、结晶紫）混合污水，脱色率达99

％。Sun-Young An等[70]研究了柠檬酸杆菌对MG的生化降解，发现在pH7～9，

35～40℃下，1小时内就可使100μM的MG废水降解80%。此外各种研究还发现毛栓菌[71]、红栓菌[72]和嗜水气单胞菌[73]等多种菌种都可以有效降解孔雀石绿染料废水。我国的张平[74]研究了黄孢原毛平革菌和变色栓菌对染料废水的脱色效果及对应用变色栓菌生物膜反应器降解染料废水的情况进行了研究，确定了两种白腐真菌对孔雀石绿及番红花红脱色的基本参数。而林少芳[75]则研究、比较了多种降解菌对MG的脱色效果，并筛选出了高效菌种。

生物法的不足之处是，它要求废水要有较好的可生化性，COD浓度也不能太高（小于1000mg. L-1为宜），因此处理的MG废水都浓度较低，而且周期长。另外，污泥的处置、厌氧段的沼气、菌种的培养与选择性也是制约生化法发展的

因素。

### 1.7.3 光催化氧化

光催化氧化法是近年来兴起的一种新的污染治理技术。因反应体系在光催化下能将吸收的光能直接转变为化学能，使许多通常情况下难以实现的反应可以在比较温和的条件下顺利进行。常用的光催化剂多为Ti02, ZnO, ZnS, CdS, PbS等，其中以Ti02综合性能为最好，它性能稳定、耐光腐蚀、无毒、价廉，是目前研究中采用最多、最理想的光催化剂。光催化氧化的机理是，TiO2为n型半导体，受光照射时，价带电子被激发跃迁到导带，价带上产生相应空穴，电子与空穴在电场作用下分离并向粒子表面迁移，此过程中一部分电子和空穴重新复合，另一部分则与吸附在Ti02表面的O2、H2O和—OH发生一系列反应生成氧化性极强的—OH自由基，从而将有机物氧化而脱色。当体系中存在一些氧化剂如H202，

Fe3+时可提高Ti02的光催化效率。在MG的处理方面采用Fe3+-H2O2或直接利用

H2O2进行光催化降解也有不少研究成果。

C. C. Chen等[76]研究了在紫外光下TiO2纳米粒子对MG的降解作用，发现经4

小时，TiO2可使50mg. L-1的MG废水脱色率达到99.9%. C. Hachem[77]和Hiroshi

Kominami[78]分别研究了在H2O2存在或通氧气情况下，TiO2对MG的有效降解作用，并发现脱色是吸附作用和催化氧化共同作用的结果。此外，经进一步负载改性制得的TiO2也正在被广泛研究与应用。E. Arpaç等[79]比较了负载有Sn和未负载

TiO2纳米结构薄膜对MG在可见和紫外光下的催化能力，发现Sn-TiO2的催化能力大于TiO2，可将20mg·L-1的MG在300min内完全降解。Y. Bessekhouad等[80]也在10mg. L-1的MG废水中对负载有碱金属（Li、Na、K）的TiO2进行了催化性能比较，发现Li-TiO2催化效果最佳。此外，J. Georgieva等[81]也利用W03-TiO2涂层对MG 进行了有效处理，在2个小时内，可见光可将10mg. L-1的MG降解67%，紫外光则可提高到85%. Fenton试剂也是处理MG的有效催化氧化剂，R. F. P. Nogueira[82]等和Kaiqun Wu等[83]分别利用fenton试剂在太阳光照射下，有效处理了低浓度MG废水。H2O2也可在光照下直接氧化MG. N. Modirshahla等[84]就发现在紫外光照射下300mg·L-1H2O2对10mg·L-1MG有很好的降解效果。并提出氧化机理是由于H2O2在光照下产生强氧化性的—OH自由基，—OH再进一步将染料分子结构氧化破坏。我国的王一红等[85]在30mg·L-1的孔雀石绿溶液中加入草酸铁与H2O2，在模拟太阳光和高压汞灯作用下成功令MG溶液脱色。

光氧化法虽然具有反应条件温和，能源清洁的优点，但是目前还只能处理低浓度染料废水，且反应时间较长，往往需要数小时。

以上三种处理方法中，生化法与光氧化法也都只适用于在长时间内处理低浓度MG废水。相比较而言，吸附法可以在较短时间内处理高浓度MG废水，能达到降解目的。并具有适应性强、投资小、效果好、可重复利用等优点，近年来发展迅速，在废水的深度处理中应用广泛。

## 1.8 论文研究背景及意义

随着经济和社会的发展，工业废水的排放量越来越大，而我国是水资源短缺的国家，如何寻找经济有效的方法处理废水，一直是研究的热点。其中砷具有毒性大、在环境中不易被代谢、易被生物富集并有生物放大效应等特点。另外，孔雀石绿高毒性、高残留、致畸、致癌、致突变等副作用。各种处理工业废水和生活用水的技术己经得到了广泛的应用，但还有很多技术难题有待解决：简单低效、能耗大、技术要求高等缺点，这些缺陷导致多数方法的应用受到很大限制。能大容量的处理低浓度含废水的首选方法是吸附法。因此，研究开发适合我国现状的吸附剂对解决部分地区水污染问题具有重大的意义。

鉴于上述原因，本论文分别选用坡缕石和壳聚糖作为研究对象，再对其改性或包覆、嫁接等，以增强吸附去除重金属的能力和它们的稳定性。制备了巯基乙酸修饰坡缕石吸附砷和改性壳聚糖复去除废水孔雀石绿。研究对认识了吸附剂对其的吸附机理，正确理解巯基修饰坡缕石和三乙烯四胺嫁接壳聚糖的特性和应用具有重要的理论和实践意义。

# 第二章 巯基乙酸改性坡缕石的制备与表征

## 2.1 引言

坡缕石（palygorskite）是一种含水的层链状镁质硅酸盐，在我国储量较为丰富，价廉易得。其基本结构单元(Mg, Al, Fe) 5Si8O20(OH) 2(H2O) 4·4H2O为2∶1层型，即两层硅氧四面体夹一层镁铝氧八面体组成单元层，在每个2∶1层四面体片顶隔一定距离方向颠倒而形成层链状结构[86, 87]。同其他黏土矿相比，坡缕石具有较大的比表面积，吸附能力较强[88, 89]。由于坡缕石原土离子交换容量小，有机相容性差，不利于坡缕石粘土矿的应用，可通过对其改性来提高对金属离子的吸附量，增加其应用范围。

巯基乙酸，是含硫的有机化合物，双酚A的催化剂，主要用于制作环氧树脂，是日用化妆品脱毛剂及冷烫精的主要原料。根据Person定义的HSAB（hard and soft acids and bases）理论，它属于软碱，能和属于软酸的各种金属离子形成稳定的螯合物，在碱性介质中也常被用作铜、锌、铅等金属离子的掩蔽剂[90, 91]。

据此，本部分的研究以坡缕石和巯基乙酸为原料制备巯基乙酸改性坡缕石，期望得到一种新型的吸附材料。这种吸附剂结合了坡缕石和–SH功能基团的优点，应该有着很好的吸附作用。

## 2.2 实验过程

### 2.2.1 主要仪器与试剂

#### 1 仪器

FTS3000型傅里叶红外光谱仪（美国Digilab），KBr压片；Perkin-Elmer型元素分析仪（美国Perkin-Elmer）；D/Max 2400X射线衍射仪（日本理学）；JSM

6701F型Sweep Electron Microscope（日本理学），喷金分析；Perkin-Elmer型元素分析仪Perkin-Elmer, American）

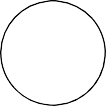
#### 2 试剂

坡缕石（PGS，江苏盱眙康隆矿业科技开发有限公司）；巯基乙酸（thioglycolic acid，天津市光复有限责任公司，分析纯）；乙酸酐（天津市福晨化学试剂厂，分析纯）；浓硫酸（天津市福晨化学试剂厂，分析纯）；盐酸（天津市福晨化学试

剂厂，分析纯）

### 2.2.2 合成过程

将坡缕石粘土用2mol/LHCl盐酸酸化，得到酸化坡缕石（HPGS），加入一定量的巯基乙酸（TA），再加入一定量的浓硫酸后，在N2保护下搅拌一定时间，过滤，依次用乙醇，去离子水洗涤粘土后，40C真空干燥得到巯基化坡缕石。坡缕石与巯基乙酸反应的原理如图2.1：



**图2.1** **巯基乙酸改性坡缕石的制备示意图**

**Scheme 2.1. The preparation process of thioglycolic acid modified palygorskite**



### 2.2.3 表征分析

通过傅里叶红外（FT-IR），XRD，扫描电子显微镜（SEM）等对巯基乙酸改性坡缕石进行了表征。红外采用的是美国Digilab公司FTS3000型FT-IR红外光谱仪，用KBr压片法测定其在4000~400cm-1的红外光谱；X射线衍射分析（XRD）采用日本理学电机株式会社生产的D/Max 2400型X射线衍射仪分析测试，扫描角度范围0.6°<2θ<8°。仪器技术指标为：管电压40KV，管电流200mA，扫描角度范围0°<2θ<l54°；样品形貌分析是用扫描电子显微镜（SEM）观测，仪器的规格及技术指标为：高真空模式30kV下，分辨率2nm；低真空模式30kV下，分辨率

3.5nm；元素分析仪的规格及技术指导为：He的压力0.22Mpa，炉温1150℃。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 最佳合成条件的确定

#### 1 投料比

按表2.1所示质量比投料，研究了投料比对产物的影响，表中列出了不同投料比下产物中硫含量的测试结果。由测试结果可知，随着巯基乙酸用量的增加，坡缕石中巯基含量增大，当坡缕石与巯基乙酸的质量之比为1: 10时，巯基的含量

达到最高。

**表2.1** **反应的投料比**

**Table** **2.1** **The dosage for reactants**

| 反应物比 | 1:1 | 1: 6 | 1:10 | 1:15 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| S% | 0.14 | 0.17 | 0.38 | 0.11 |

#### 2 反应温度

按表2.2所示温度，研究了反应温度对产物的影响，表中列出了不同温度下产物中硫含量的测试结果。由测试结果可知，当温度达到315K时，巯基的含量达到最高，达到0.49%。

**表2.2** **最佳反应温度的确定**

**Table** **2.2** **The best reacting temperature for total sulfur content**

| T/K | 305K | 315K | 325K | 335K |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| S% | 0.36 | 0.49 | 0.15 | 0.23 |

#### 3 反应时间

按表2.3所示反应时间，研究了不同时间对产物的影响，表中列出了不同时间下产物中硫含量的测试结果。由表2.3可知，反应时间为24h时，实验所得的改性坡缕石硫的含量相对最高，达到0.52%.

**表2.3** **最佳反应时间的确定**

**Table** **2.3** **The best reacting time for total sulfur content**

| t/min | 8h | 12h | 24h | 36h |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| S% | 0.28 | 0.34 | 0.52 | 0.17 |

#### 4 催化剂用量

按表2.4所示浓硫酸的体积，研究了催化剂用量对产物的影响，表中列出了

不同催化剂用量下产物中硫含量的测试结果。由测试结果可知由表2.4可知，催化剂的投放量为0.15ml 时，实验所得的改性坡缕石硫的含量相对最高，达到

0.54%。

**表2.4** **最佳催化剂用量的确定**

**Table** **2.4** **The best catalyst dosage for total sulfur content**

| V/ml | 0.1ml | 0.15ml | 0.2ml | 0.25ml |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| S% | 0.37 | 0.54 | 0.21 | 0.08 |

### 2.3.2 巯基化坡缕石的红外光谱分析



b

2550

1712

1. PGS
2. AH-PGS

a

40

30

Transmittance (%)

20

10

0

4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500

Wavenumber (cm-1)

**图2.2** **坡缕石（a）和巯基化坡缕石（b）的红外光谱图Fig 2.2 FT-IR spectra of PGS(a) and modified PGS(b)**

从图2-2的红外光谱，图中位于3615 cm-1处的吸收峰是坡缕石原土中结合水

的羟基的伸缩振动峰，在985–1100 cm-1的吸收峰是Si–O–Si键的伸缩振动峰，在

1654 cm-1的吸收峰是沸石水的弯曲振动峰[92]。改性坡缕石也在这些位置也出现了吸收峰，与坡缕石相比，其吸收强度很小，这是由于随着有机分子的引入，有机物组分含量不断增加所致，巯基化坡缕石在2550cm-1、1712cm-1处有明显的特征吸收峰，其中，2529cm-1为巯基的特征峰，1712cm-1为酯基的特征峰[93]，说明 巯基乙酸已成功接枝在坡缕石上。

### 2.3.3 XRD分析

由图2.3可知2θ＝8.76处所出现最强的吸收峰为坡缕石的特征峰，而在3.28出现的较强吸收峰则为SiO2的特征吸收峰，除此以外并没有出现其他物质的明显吸收峰，这说明坡缕石中的杂质主要为SiO2，其他杂质含量相对较少。样品PGS中坡缕石的2θ特征值为8.76, 13.52，16.26, 19.84和20.76，在改性坡缕石中均有体现，说明改性坡缕石的基本结构未被破坏[94]。2θ=26.5处是石英杂质衍射峰，说明改性不能除去石英杂质，且改性后该峰的强度明显增大，说明反应后杂质减少，提高了硅铝比，使SiO2含量相对增大。

a.PGS b.HPGS c.AH-PGS

c

b

a

0 10 20 30 40 50 60 70

**2Theta(degree)**

**图 2.3** **坡缕石（a）、酸化坡缕石（b）和巯基化坡缕石的XRD图Fig 2.3 XRD spectra of PGS(a)，HPGS and modified PGS(c)**

### 2.3.4 元素分析

**表2.5** **坡缕石原土和改性坡缕石的元素分析**

**Table** **2.5** **The element analysis of PGS, modified palyfoyskite**

| samples | Content(%) | | |
| --- | --- | --- | --- |
| C | S | H |
| PGS | 0 | 0 | 0.19 |
| Modified PGS | 2.13 | 1.61 | 0.67 |

表2.5是改性坡缕石与坡缕石粘土的元素分析结果。改性坡缕石的碳、硫和

氢三种元素的含量均高于坡缕石原土，可以认为这几种元素主要来自于巯基乙酸，表明坡缕石原土被成功改性。

### 2.3.5 SEM分析

图2.4是坡缕石原土（a）和改性坡缕石（b）的电子扫描显微镜照片。图2.4（a）表明针状的坡缕石原土紧密的堆积在一起，其直径比较小，当经改性以后，图2.4（b）表明针状的坡缕石的直径变大了，每根针状坡缕石之间的空间也增大了，这也可说明巯基通过化学键接枝到坡缕石的表面。



**图2.4** **坡缕石原土(a)和改性坡缕石(b)的电子扫描显微镜照片**

## 2.4 结论

**Fig.** **2.4** **SEM micrographs of the PGS(a) and modified PGS (b)**

（1）元素分析测定显示合成的最佳条件是：投料比为1: 10、合成温度315K、反应时间为24h、催化剂的用量为0.15ml。

（2）FT-IR、XRD测定显示巯基成功接枝到坡缕石上，形貌分析表明改性坡缕石和坡缕石的孔道结构基本一致。

# 第三章 巯基乙酸改性坡缕石吸附砷(V)的研究

## 3.1 引言

砷有剧毒并广泛分布于自然界，随着冶金、化工等行业的发展，在冶金、化工、制酸、农药及采矿等工业排放的废水中常常含有砷，会严重污染环境，危害人体健康，近年来，水体砷污染是目前世界上许多国家所面临的重要环境和人类健康安全问题之一，如何采取有效方法去除水体中的砷已受广泛关注[95-97]。

常用的水体砷处理方法有化学沉淀法，如硫化物沉淀法[98]、铁盐沉淀法[99]等；物化法如电凝法[100]、离子交换法[101]、吸附法[102]，微生物法[103]等。电凝法、离子交换法成本高，微生物培养周期长，难以推广。

同其他黏土矿相比，坡缕石具有较大的比表面积，吸附能力较强[104, 105]。坡缕石表面和顶角的–OH可以和不同的化学基团相结合，让具有螯合基团的分子与坡缕石结合，使改性缕石具有更高的吸附量。本部分利用前面合成的巯基乙酸改性坡缕石做吸附剂，研究了其对砷（V）的吸附行为。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 仪器和试剂

#### 1 仪器

AF 640A 原子荧光光谱仪（北京瑞利）；砷空心阴极灯（北京瑞利）；NW10uv Heal Force 超纯水器（上海力康）；Neofuge 15R Heal Force 离心机（上海力康）；

#### 2 试剂

砷标准贮备液：1000µg/L（国家标准物质中心）；盐酸（天津化学试剂厂优级纯试剂）；硼氢化钾（上海化学试剂厂分析纯试剂）；硫脲（上海化学试剂厂分析纯试剂）；抗坏血酸（上海化学试剂厂分析纯试剂）。实验用水为超纯水。

### 3.2.2 吸附过程

#### 1 吸附试验

在50mL的具塞比色管中加入0.05g的巯基坡缕石和已知浓度的As（Ⅴ）

溶液，在pH为中性条件及设定温度下振荡12h，经过0.5m滤膜过滤后，用氢

化发生原子荧光光谱仪测定其浓度，吸附量按式（3.1）计算。

*Q**C*0*Ce**VL e* *m*

(3.1)

式中Qe为饱和吸附量（mg/g），VL 为溶液体积（mL），C0、Ce分别为初始浓和平衡浓度（mg/L），m为吸附剂用量（g）。

#### 2 吸附热力学

在50mL的具塞比色管中加入0.05g的吸附剂和系列已知浓度的As（Ⅴ）溶液，分别在298K、303K、313K恒温振荡12h，过滤后测定滤液中的As（V）浓度。

#### 3 吸附动力学

在50mL的具塞比色管中加入0.05g的吸附剂和已知浓度的As（V）溶液，分别在298K、303K、313K恒温振荡，同时每隔一定时间取一具塞比色管，过滤后测定滤液中的As（V）浓度。

### 3.2.3 检测方法

#### 1 仪器工作条件

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| PMT 电压：270V | 主阴极电流：60mA | 载气流量：300ml/min |
| 原子化高度：8mm | 原子化器温度：300℃ | 屏蔽气流量：800ml/min |
| 测量方法：标准曲线法 | 信号类型：峰面积 | 读数时间：35s |
| 延迟时间：5s | 采样泵速：100r/min | 采样时间：8s |
| 注入时间：18.0s | 注入泵速：100r/min |  |

#### 2 样品前处理

用0.45m醋酸纤维滤膜将要测定的水样过滤，除去水样中的悬浮颗粒物，吸滤液2ml于100ml容量瓶，分别加入5%硫脲–抗坏血酸混合溶液10ml，用5%盐酸溶液稀释至刻度，摇匀，放置10min。

#### 3 标准溶液的配制

分别吸取1mg /L砷标准使用液0.00、0.20、2.00、4.00、6.00、8.00、20.00ml于100ml比色管中，各加入5%硫脲抗坏血酸混合溶液10ml，用5%盐酸溶液稀释至刻度，制成含砷浓度为0.00、2.00、20.00、40.00、60.00、80.00、200.00µg/L

的标准溶液，按上述一起条件测定其吸光度。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 测试方法选择

水中砷的检测方法主要有二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法[106]、锌硫酸系统新银盐分光光度法[107]、砷斑法[108, 109]、催化示波极谱法[110, 111]等，这些测定过程手续繁琐，并且测定灵敏度低，准确度和精密度也往往不能令人满意。近年来氢化发生原子荧光法迅速发展，成为一种新的痕量元素分析技术[112, 113]，该技术操作简便，共存元素干扰小，灵敏度高，检出限低[114]。因此本实验选择这种方法作为检测手段，实验中测的其工作曲线如图3.1所示。

y= 22.987X- 18. 317

R2= 0.9998

5000

4000

3000

**荧光度**

2000

1000

0

0 50 100 150 200

**浓度（礸/L）**

**图3.1** **标准工作曲线Fig.3.1 Standard working curve**

### 3.3.2 吸附性能比较

图3.2是坡缕石原土、酸改坡缕石、氧化铝、巯基修饰坡缕石吸附As的吸附量比较图，从图中可以看出，坡缕石原土对As（Ⅴ）的吸附量为3.5768mg/g，而酸改后对As（V）的吸附量为7.9377mg/g，改性后的坡缕石对的吸附量为16.7125mg/g，表明用改性坡缕石后提高了As（V）的吸附。



16

14

12

10

Qe(mg/g)

8

6

4

2

0

PGS HPGS PGS-SH

**图3.2** **PGS, HPGS和SH-PGS的吸附对比图**

**Fig 3.2. Sorption capacity of PGS, HPGS and SH-PGS**

### 3.3.3 pH的影响

30

28

26

24

22

**Qe(mg/g)**

20

18

16

14

12

2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

**pH**

**图3.3** **pH对吸附的影响**

**Fig.** **3.3** **Effect of the pH on the adsorption of arsenic**

由图3-3可知，吸附量在pH为7时最大，达到30.7152mg/g。在碱性溶液中，由于砷的存在形式基本不变，吸附的抑制作用更可以认为主要是由材料本身性质的变化引起。坡缕石的巯基改性是建立在酯化反应的基础上的，而酯键在碱性条

件下易发生水解，从而导致巯基改性坡缕石的吸附活性位点减少。因此，高pH

值条件下部分酯键的水解可能是造成吸附性能下降的主要原因。

### 3.3.4 吸附热力学

吸附热力学是通过对吸附剂上吸附质在各种温度条件下吸附量的研究，得到各种热力学数据，以此来研究吸附过程所能达到的程度。吸附剂与流体相平衡时，其平衡吸附量可表示为qe=f（T, C），其中T 表示温度，C 表示浓度。当固定温度或浓度时，平衡吸附量就是浓度或温度的单值函数。若T保持不变，即为吸附等温线。应用于稀溶液吸附过程时，常忽略在吸附时因溶剂吸附而引起的溶液浓度的变化，即认为溶液浓度的改变完全是因为溶质吸附所造成的。

巯基修饰坡缕石对砷的吸附等温线如图3.4所示。分别用Langmiur方程[115]

（式3.2和3.3）和Freundlich方程[116]（式3.4和3.5）拟合，结果如图3.5所示，相关参数和相关系数列于表3.1。

Langmiur方程：*Q*

*kLQ*max*Ce*

（3.2）

其线性形式：1

*E* 1 *k*

1

*LCe*

1

(3.3)

*Qe Q*max *Q*max *k LCe*

Langmuir方程适用于具有均匀的相同吸附部位数的单分子层吸附和被吸附分子间没有相互作用的情况[117]。式中kL为与吸附能有关的Langmuir常数，kL值的大小，能反映吸附剂对离子的亲合能力，kL值越大吸附能力越强；Qmax为饱和吸附容量。

Freundlich方程：

1

*Qe* *kFCe n*

（3.4）

其线性形式：

Ln *Qe*

Ln *k F*

1 ln *C n* *e*

（3.5）

Freundlich经验方程是以不均匀表面上的吸附为基础的，此模式适用于高浓度吸附质吸附现象的描述，对于低浓度吸附质则不符合实际吸附现象。式中Freundlich常数kF和非均相因子1/n分别与吸附容量和吸附强度相关，通常吸附容量越高，kF越大；1/n越大，非均相化程度越高，通常1/n>1时，难以吸附，而1/n<1时，则容易吸附。

298K

308K

318K

30

25

20

**Qe(mg/g)**

15

10

5

0 10 20 30 40 50 60 70

**Ce(mg/L)**

**图3.4** **吸附剂对As(V)的吸附等温线Fig.3.4 As(V) adsorption isotherms of adsorbent**

3.5

3.0

2.5

2.0

1.5

298K

308K

318K

0.25

298K

308K

318K

0.20

0.15

0.10

**lnQe**

0.05

0.00

0.00 0.05 0.10 0.15 0.20 0.25 0.30

**1/Ce(L/mg)**

1.0 1.5 2.0 2.5 3.0 3.5 4.0 4.5

lnCe

**1/Qe(g/mg)**

**图3.5** **LangmiurFreundlich吸附等温线的的线性拟合图**

**Fig.** **3.5** **Linear simulation of Langmiur and Freundlich isotherms adsorption of**

从各等温线的线性拟合图3.5 及表3.1 中可知，Langmuir 模型的R2比

Freundlich模型的R2值高，说明Langmuir模型更好的描述吸附过程，巯基坡缕石对As的吸附以单分子层吸附为主。

**表3.1** **吸附等温线的拟合结果**

**Table** **3.1. Fitting results of adsorption isotherms**

| Temp  （K） | Langmiur 拟合 | |  | Freundlich 拟合 | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Qmax | KL | R2 | KF | 1/n | R2 |
|  | (mg·g-1) | (ml·mg-1) |  | (mg·g-1) |  |  |
| 298K | 37.1333 | 39.6139 | 0.9818 | 1.5103 | 0.7023 | 0.9733 |
| 308K | 39.1543 | 48.0132 | 0.9849 | 1.8348 | 0.6698 | 0.9719 |
| 318K | 34.9895 | 63.2413 | 0.9797 | 2.6339 | 0.6018 | 0.9629 |

### 3.3.5 吸附动力学

吸附动力学是研究吸附过程中吸附量和时间的关系的理论，即吸附速度和吸附动态平衡的问题[118]。而吸附速度和吸附动态平衡都涉及到物质的传递现象和物质的扩散速度的大小，不仅和温度、浓度等外界条件有关，还与吸附剂的孔结构、颗粒的形状、大小以及吸附质的分子（或离子）性质等相关。

固定As(V)初始浓度为20mg/L，pH=7.0，在不同温度下（298K、308K、

318K）测定巯基坡缕石去除As（V）的吸附量随时间的变化曲线，结果如图3.6所示。吸附可用一级动力学方程（式3.6）、二级动力学方程[119, 120]（式3.7. ）、初

始吸附速率方程（式3.8）[121]、内扩散速率方程[122（]

与3.10）拟合。

Morris-Weber 模型）（式3.9

log*Qe*

*Qt*log *Qe*

*K*1 *t*

2.303

（3.6）

k1（min1）为拟一级反应速率常数，t（min）为吸附时间，Qt（mg/g）和Qe

（mg/g）分别为t时和吸附平衡时的吸附量。

*t* 1 1 *t*

*Q* *k Q* 2 *Q*

(3.7)

*T* 2 *e* *e*

*h**k*2*Qe*

2

(3.8)

k2(g/mg min)为拟二级反应的速率常数。h（mg/g min）为初始吸附速率。

*Qt**ki* *C*

*t*

(3.9)

其线性形式为：ln *Qt*

Ln *ki*

1 ln *t*

2

(3.10)

ki为内扩散速率常数。C是描述界层影响的常数。



298K

308K

318K

14

12

10

8

**Qe(mg/g)**

6

4

2

0 50 100 150 200 250

**t(min)**

**图3.6** **As(V)的动力学吸附曲线**

**Fig.** **3.6** **Kinetics of the adsorption of arsena**



298K

308K

318K

3

2

1

0

**ln(Qe-Qt)**

-1

-2

-3

-4

20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220

**t(min)**

24



298K

308K

318K

22

20

18

**t/Qt(min/mg/g)**

16

14

12

10

8

6

0 50 100 150 200 250

**t(min)**

**图3.7** **一级和二级动力学模型拟合曲线**

**Fig.** **3.7** **Pseudo-first-order and pseudo-second-order models**

由图3.6可见，吸附开始60min 时，As（V）的去除较快，以后速度减慢240min后基本达到平衡。由拟合曲线图3.2及表3.7可见，二级动力学方程较一级动力学方程能更好地描述吸附As（V）的动力学过程。二级吸附动力学常数随着温度的增加而增大，表明在未达到饱和吸附量时，温度的增加，有利于As（V）向改性坡缕石表面扩散迁移，促进其吸附，使吸附动力学常数随着绝对温度的升高而增大。

**表3.2** **动力学拟合结果**

|  | T | Able3.2. Simu | Lation res | Ults of arsenat | E adsorption kinetics | |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| T/K | 一级动  K1 | 力学拟合  Qe | R2 | K2 | 二级动力  Qe | 学拟合  h | R2 |
|  | (min)-1 | (mg·g-1) |  | (g/mg·min) | (mg·g-1) | (mg·g-1·min-1) |  |
| 298K | 0.03454 | 34.5615 | 0.9611 | 4.35×10-4 | 17.2503 | 0.1293 | 0.8124 |
| 308K | 0.03123 | 22.4828 | 0.9697 | 8.94×10-4 | 15.2068 | 0.20667 | 0.9223 |

318K 0.01625 12.3285 0.9766 8.75×10-4 16.9319 0.2510 0.9812

**298K**

**308K**

**318K**

14

12

10

8

**Qe(mg/g)**

6

4

2

4 6 8 10 12 14 16

**t(min0.5)**

**图3.8** **不同温度下 As(V)的Weber-Morris模型**

**Fig.** **3.8** **Weber-Morris model for As(V) at different temperature**

由内扩散拟合图3.8可以看出，三条曲线均不存在良好的线性关系，而是明显的分为二段，说明吸附过程不符合Weber-Morris模型。而每一段是符合线性关系的，图中第一段表示As（Ⅴ）通过溶液扩散至吸附剂外表面或溶液分子的高

吸附速率下的界层扩散；第二段直线部分是由颗粒内扩散的影响而形成，如果直线不通过原点，即说明颗粒内扩散不是控制吸附过程的主要步骤，即颗粒内扩散不是控制吸附过程的唯一步骤。因此吸附过程是由颗粒内扩散和表面扩散联合控制的，吸附质从溶剂进入吸附剂微孔过程是速率控制步骤。最终吸附过程达到平衡阶段，粒内扩散由于溶液中剩余吸附质浓度的降低而减慢[123]。

## 3.4 结论

（1）巯基修饰坡缕石对As（V）表现出良好的吸附性能，在中性条件下吸附最佳。

（2）吸附热力学研究表明，吸附可用Langmuir模型较好拟合，说明巯基坡缕石对As的吸附以单分子层吸附为主。

（3）吸附动力学研究表明，吸附符合拟二级动力学，是由颗粒内扩散和表面扩散联合控制的。

# 第四章 三乙烯四胺接枝壳聚糖的制备及其对孔雀石绿的吸附研究

## 4.1 引言

孔雀石绿(Malachite Green, MG)是一种有毒的三苯甲烷类化学品，既是染料也是杀菌剂，可用于治理鱼类或鱼卵的寄生虫、真菌或细菌感染，其功效显著，但具有高毒性、高残留、致畸、致癌、致突变等副作用[124, 125]，鉴于此，许多国家均将孔雀石绿列为水产养殖禁用药物。

传统的染料废水处理方法大致可分为生物法、化学法、物理法。生物法和化学法因自身条件要求苛刻且成本高，容易产生二次污染，所以实际应用中并不多见；物理吸附法工艺简单、成本低廉、要求条件低，在处理有机废水方面很受重视。目前诸多对染料的吸附研究报道较多，但其价格昂贵、再生费用高，使其实际应用价值受到了限制。

壳聚糖是一种可持续发展的资源，具有来源广泛、安全无毒、价格低廉、受pH变化影响小、易于生物降解、环境友好等突出特点。目前国内外有不少学者尝试将壳聚糖絮凝剂应用于各种水处理中，国外的研究热点主要集中在将壳聚糖进行改性或是让壳聚糖和其他的絮凝剂复配后用于水处理中。

本文以壳聚糖，甲醛，三乙烯四胺为原料，按照曼尼奇反应机理制备胺化接枝型吸附剂，并以其以对孔雀石绿的去除率为考核指标选择最佳反应条件，考察了温度、反应时间、反应物料比对产物性能的影响。并探索了吸附的最佳条件如pH、温度、吸附剂用量及吸附时间对吸附结果的影响，并进行了吸附热力学和动力学的测试。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 主要仪器与试剂

#### 1 仪器

UV-8453A型紫外分光光度计（Agilent, 美国）；Equinox55型FT-IR仪（德国布鲁克），KBr压片；pHS-3C型酸度计（上海精密）；HY-4恒温振荡器（常州国华）；HealForce超纯水仪（上海力康）；BS124S电子分析天平（德国赛多利斯）；80-2型低速离心机（江苏国华仪器厂）

#### 2 试剂

壳聚糖（CTS国药集团化学试剂有限公司，脱乙酰度≥90%，粘度50 800mPas）；冰醋酸（莱阳市双双化工有限公司，分析纯）；甲醛（莱阳市双双化工有限公司，分析纯）；三乙烯四胺（西安化学试剂厂，分析纯）；氢氧化钠（西安化学试剂厂，分析纯）；盐酸（西安化学试剂厂，分析纯）

### 4.2.2 吸附材料的合成

称取2.0g的壳聚糖，溶于2%（体积分数）的醋酸水溶液中，搅拌完全溶解，得1%壳聚糖乙酸溶液。取200mL上述1%壳聚糖溶液置于三颈瓶中，将其固定油浴锅中并以300 r·min-1的速率搅拌。调节所需的反应温度，加入一定体积的甲醛溶液V1(mL)，搅拌一定时间t1后，缓慢滴加一定体积的三乙烯四胺溶液V2(mL)，继续搅拌一定时间t2后，将得到的合成材料洗涤，60℃真空干燥所的产物。

### 4.2.3 吸附试验

#### 1 吸附剂用量的影响

在50mL的锥形瓶中加入不同质量的改性后的壳聚糖和40mL已知浓度的孔雀石绿溶液，于设定温度下在恒温振荡器中振荡，在不同的时间后取出，离心分离，取上清液检测并计算吸附量。

#### 2 吸附平衡时间的确定

在50mL的锥形瓶中加入0.05g的改性后的壳聚糖和40mL已知浓度的孔雀石绿溶液，于设定温度下在恒温振荡器中振荡，在不同的时间后取出，离心分离，取上清液检测并计算吸附量。

#### 3 溶液pH的影响

于一系列锥形瓶中加入0.05g吸附剂和40mL200mg·L-1的孔雀石绿溶液，用

0.1 mol·L-1的NaOH和0.1 mol·L-1的HCl调节孔雀石绿的pH为2~10．在设定的温度下恒温震荡器中震荡一定时间后取出，离心分离，取上清液检测。

#### 4 初始浓度的影响

在50mL的锥形瓶中加入0.05g的改性后的壳聚糖和40mL一系列浓度范围为的孔雀石绿溶液，于设定温度下在恒温振荡器中振荡，在不同的时间后取出，离心分离，取上清液检测并计算吸附量。

#### 5 吸附热力学实验

在50mL的锥形瓶中加入0.05g的吸附剂和系列已知浓度的孔雀石绿溶液，分别在298K、308K、318K恒温振荡12h，离心分离，取上层清液检测。

#### 6 吸附动力学实验

在50mL的锥形瓶中加入0.05g的吸附剂和已知浓度的的孔雀石绿溶液，分别在298K、308K、318K恒温振荡，同时每隔一定时间取一锥形瓶，离心分离，取上层清液检测。

### 4.2.4 分析方法

采用分光光度法测定孔雀石绿溶液的吸光度来确定浓度，分别配制不同浓度的标准溶液，用紫外分光光度计在最大吸收波长618nm处，以蒸馏水为空白测定各溶液的吸光度，进行线性回归得到标准曲线方程

**y=0.17x-0.04752 R2=0.999**

3.0

2.5

2.0

1.5

**吸光度**

1.0

0.5

0.0

0 2 4 6 8 10 12 14 16 18

**浓度(mg/L)**

**图4.1** **标准工作曲线Fig.4.1 Standard working curve**

测定离心后孔雀石绿上清液的吸光度，根据标准曲线计算残余染料浓度，按公式4.1和4.2计算吸附容量和去除率。

*Q*  *C*0  *Ce* *VL e* *m*

（4.1）

*q*%  *C*0  *Ce*  %

*C*0

（4.2）

式中Qe为饱和吸附量（mg·g-1），VL为溶液体积（mL），C0、Ce分别为初始浓度和平衡浓度（mg·L-1），q%为去除率，m为吸附剂用量（g）。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 红外表征

如图4.2所示，壳聚糖的红外光谱在3455cm-1左右的宽峰是-OH的伸缩振动峰与N-H的伸缩振动吸收峰重叠而成的多重吸收峰，这个峰较宽，说明壳聚糖分子中的这些羟基和氨基存在分子内和分子间氢键；2911和2865cm-1处分别是残糖基上的甲基或亚甲基伸缩振动吸收峰，1460cm-1处为甲基和亚甲基变形振动吸收峰。经过改性后的壳聚糖在1640cm-1处出现了Schiff碱C=N伸缩振动吸收峰，1456cm-1处的–C–N–C–弯曲振动吸收峰以及843cm-1处吸收峰的消失说明三乙烯四胺成功嫁接到壳聚糖。



b

**14 56**

**843**

a

a CTS

b modified CTS

60

50

40

**Transmittance(%)**

30

20

10

4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500

**wavenumber(cm**-1**)**

**图4.2** **壳聚糖和改性壳聚糖的红外光谱图**

**Fig.** **4.2** **FTIR speetra of CTS and modified CTS**

### 4.3.2 SEM表征

图4.3是壳聚糖、改性壳聚糖膜的扫描电镜分析。本实验中分别取微量的壳聚糖和改性后的壳聚糖进行喷金制样处理后，在5 kV加速电压下，以扫描电镜观察各样品的表面形貌。所得SEM照片示如图从图中可以观察到：壳聚糖原表面较为光滑，改性后的壳聚糖表面呈大量突起的结构。

**(A) CTS** (b) modified **CTS**

**图4.3** **壳聚糖原样和改性壳聚糖的电子扫描显微镜照片Fig.4.3 SEM micrographs of the CTS and modified CTS**

### 4.3.3 影响因素

#### 1 吸附剂用量的确定

图4.4为改性壳聚糖吸附剂添加量对染料的脱色率的影响，随着改性壳聚糖投加量的增加，为染料提供了有更多的活性点。吸附剂的用量足够时，孔雀石绿的吸附量十分明显的增长。吸附剂的投加量小于0.05g时，染料的吸附量增长迅速；当投加量超过0.05g时，吸附即将达到平衡，染料被吸附在改性壳聚糖上的几率很少，所以当改性吸附时间一定时，过多的改性壳聚糖用量对染料去除率的提高已没有多大的意义，因此经综合考虑，对于孔雀石绿溶液随后吸附实验中改性壳聚糖投加量为0.05g**；**

Q (mg·g )

-1

e

160

140

120

100

**Qe**(**mg·g-1**)

80

60

40

20

0

0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10

**吸附剂用量（g）**

**图4.4** **吸附剂用量对去除孔雀石绿的影响**

**Fig.** **4.4** **Effect of adsorbent dose on the fading rate of MG**

#### 3 平衡时间的确定

Qe（mg·g-1）

120

100

80

**-1**

**Qe (mg·g )**

60

40

20

0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200

**T (min)**

**图4.5** **时间对去除孔雀石绿的影响**

**Fig.** **4.5** **Effect of time on the fading rate of MG**

图4.5为不同吸附时间下，改性壳聚糖对去除孔雀石绿的影响曲线。吸附作

用进行90min后，吸附剂对染料的吸附已经达到比较好的效果，随着吸附时间的增长，染料的去除率有一定的增长，但是比较缓慢，几乎没有变化。这可能是由于改性壳聚糖对染料的吸附作用进行比较迅速，短时间内即可以在改性壳聚糖的表面活性点吸附了大量的染料，而随着吸附量的增大，这种趋势开始逐减弱，随吸附时间延长趋于平缓。由此可以认为，90min后改性壳聚糖在孔雀石绿溶液中基本已达到吸附平衡。

3 pH的确定

Q (mg·g )

-1

e

140

120

100

**Qe**(**mg·g-1**)

80

60

40

2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

**pH**

**图4.6** **pH对去除孔雀石绿的影响**

**Fig.** **4.6** **Effect of pH on the fading rate of MG**

溶液pH对改性壳聚糖吸附孔雀石绿的影响是在孔雀石绿初始浓度为

200mg/L下进行研究，由于孔雀石绿溶液在pH﹥10时出现白色沉淀，吸附实验的酸度范围在2-10之间，结果如图。很明显，溶液pH对孔雀石绿吸附的影响很大，对于孔雀石绿，随着pH值的升高，脱色率先增大后减小，当pH值为7.01时吸附量达到最大，达到127.392mg·g-1。因为孔雀石绿是碱性阳离子染料，在低pH值时，阳离子染料与H+竞争吸附位点，因此酸性条件下脱色率低于中性条件。另外，随着pH值的升高，溶液碱性增强，OH-与阳离子染料发生反应，影响吸附，导致脱色率降低。

4孔雀石绿初始浓度的确定

q%

100

95

90

85

80

**q%**

75

70

65

0 100 200 300 400 500

**C0**(**mg·L-1**)

**图4.7** **MB初始浓度对吸附的影响**

**Fig.** **4.7** **Effect of initial concentration on the adsorption of MB**

吸附剂投加量0.05g，接触时间为90min，改变MB溶液浓度，研究浓度对吸附率的影响，结果图4.5。由图4.5可见，MB溶液浓度从10到500mg/L，改性壳聚糖对MB的去除率分别从99.13%降低到了65.81%。由于MB溶液初始浓度影响改性壳聚糖对MB吸附率，所以，在实际处理染料溶液过程中，如果染料浓度有变化，应调整改性壳聚糖的加入量，以便获得满意的吸附效果。

### 4.3.4 吸附热力学

吸附热力学是通过对吸附剂上吸附质在各种温度条件下吸附量的研究，得到各种热力学数据，以此来研究吸附过程所能达到的程度。吸附剂与流体相平衡时，其平衡吸附量可表示为qe=f（T, C），其中T表示温度，C表示浓度。当固定温度或浓度时，平衡吸附量就是浓度或温度的单值函数。若T保持不变，即为吸附等温线。应用于稀溶液吸附过程时，常忽略在吸附时因溶剂吸附而引起的溶液浓度的变化，即认为溶液浓度的改变完全是因为溶质吸附所造成的**。**

改性壳聚糖对孔雀石绿的吸附等温线如图4.6所示。分别用Langmiur[115（] 式

4.2 4.3）、Freundlich[116]（式4. 4 4.5）方程拟合如图4 ，得到的参数和相关系数

列于表4.1。

Langmiur方程： *Q*

*kLQ*max*Ce*

（4.3）

*e* 1 *k*

其线性形式： 1  1 

*LCe*

1

（4.4）

*Qe* Qmax

*Q*max *kLCe*

Langmuir方程适用于具有均匀的相同吸附部位数的单分子层吸附和被吸附分子间没有相互作用的情况[117]。式中kL为与吸附能有关的Langmuir常数，kL值的大小，能反映吸附剂对离子的亲合能力，kL值越大吸附能力越强；Qmax为饱和吸附容量。

1

Freundlich 方程：*Qe*  *k FCe n*

（4.5）

其线性形式：ln *Qe*

Ln *kF*

 1 ln *C n* *e*

（4.6）

Freundlich经验方程是以不均匀表面上的吸附为基础的，此模式适用于高浓度吸附质吸附现象的描述，对于低浓度吸附质则不符合实际吸附现象。式中

Freundlich常数kF和非均相因子1/n分别与吸附容量和吸附强度相关，通常吸附容量越高，kF越大；1/n越大，非均相化程度越高，通常1/n>1 时，难以吸附，而

1/n<1时，则容易吸附。



**298K**

**308K**

**318K**

300

250

200

150

**Qe(mg/g)**

100

50

0

0 100 200 300 400 500

**Ce(mg/L)**

**图4.8** **吸附剂对孔雀石绿的吸附等温线Fig.4.8 MG adsorption isotherms of adsorbent**



**298K**

**308K**

**318K**

6.0 0.06



**298K**

**308K**

**318K**

5.5 0.05

5.0

4.5

4.0

3.5

0.04

0.03

**1/Qe**

0.02

0.01

0.00

2.0 2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 6.5

**lnCe**

0.00 0.05 0.10 0.15 0.20 0.25 0.30 0.35

**1/Ce**

**lnQe**

**图4.9** **Langmiur和Freundlich吸附等温线的的线性拟合图**

**Fig.4.9 Langmiur and Freundlich isotherms for the adsorption ofarsenate.**

**表4.1** **吸附等温线的拟合结果**

**Table** **4-4. Fitting results of adsorption isotherms**

| Temp  （K） | Langmiur 拟合 | |  | Freundlich 拟合 | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Qmax | KL | R2 | KF | 1/n | R2 |
|  | (mg·g-1) | (ml·mg-1) |  | (mg·g-1) |  |  |
| 298K | 119.617 | 0.6959 | 0.8822 | 10.4369 | 0.5683 | 0.9656 |
| 308K | 127.226 | 0.03961 | 0.8946 | 7.9261 | 0.5965 | 0.9356 |
| 318K | 202.84 | 0.01249 | 0.9665 | 6.2609 | 0.6244 | 0.9330 |

从各等温线的线性拟合图4.9及表4.1中可知，Langmuir模型比Freundlich模型的R2值高，说明采用Freundlich模型拟合结果最好，说明改性壳聚糖对孔雀石绿的吸附以单分子层吸附为主。

### 4.3.5 吸附动力学

吸附动力学是研究吸附过程中吸附量和时间的关系的理论，即吸附速度和吸

附动态平衡的问题[118]。而吸附速度和吸附动态平衡都涉及到物质的传递现象和物质的扩散速度的大小，不仅和温度、浓度等外界条件有关，还与吸附剂的孔结构、颗粒的形状、大小以及吸附质的分子（或离子）性质等相关。固定孔雀石绿初始浓度为200mg/L，pH=7.0，在不同温度下（298K、308K、318K）测定改性壳聚糖去除孔雀石绿的时间变化曲线如图4.10所示，吸附可用一级动力学方程（式

4.9）、二级动力学方程[119, 120]（式4.10）、初始吸附速率方程（式4.11）[121]拟合，结果见表4.2。

log*Qe*

*Qt*log *Qe*

 *k*1 *t*

2.303

（4.9）

k1（min-1）为拟一级反应速率常数，t（min）为吸附时间，Qt（mg·g-1）和Qe

（mg·g-1）分别为t时和吸附平衡时的吸附量。

*t* 1 1 *t*

*Q* *k Q* 2 *Q*

（4.10）

*T* 2 *e* *e*

*h**k*2*Qe*

2

（4.11）

k2（g/mg min）为拟二级反应的速率常数。h（mg/g min）为初始吸附速率。



**298K**

**308K**

**318K**

120

100

80

**Qe(mg/g)**

60

40

20

0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200

**t(min)**

**图4.10** **孔雀石绿的动力学吸附曲线Fig.4.10 Kinetics of the adsorption of MG**

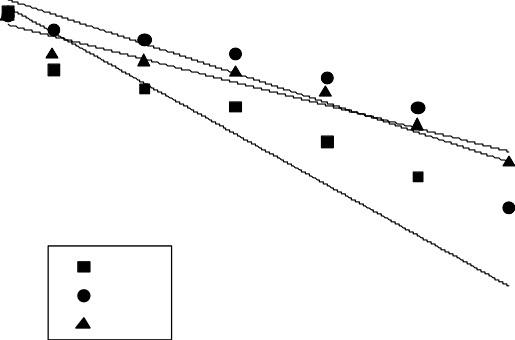


**298K**

**308K**

**318K**

5 5



**298K**

**308K**

**318K**

4 4

3 3

**ln(Qe-Qt)**

2 2

1 1

0

0 10 20 30 40 50 60

**t(min)**

0

0 10 20 30 40 50 60

**t(min)**

**ln(Qe-Qt)**

**图4.11** **一级和二级动力学模型拟合曲线**

**Fig.** **4.11** **Pseudo-first-order and Pseudo-second-order plots for adsorption of MG**

由图4.10可见，吸附开始60min时，孔雀石绿的去除较快，以后速度减慢，90min后基本达到平衡。由拟合曲线图4.11及表4.2可见，二级动力学方程较一级动力学方程能更好地描述改性壳聚糖吸附孔雀石绿的动力学过程。二级吸附动力学常数随着温度的增加而减小，表明在未达到饱和吸附量时，温度的降低，有利于孔雀石绿向改性壳聚糖表面扩散迁移，促进其吸附，使吸附动力学常数随着绝对温度的降低而增大。

**表4.2** **动力学拟合结果**

**Table** **4.2. Simulation results of MG adsorption kinetics**

| 一级动力学拟合 | | |  |  | 二级动力学拟合 | |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| T/K | K1  (min)-1 | Qe  (mg·g-1) | R2 | K2  (g/mg·min) | Qe  (mg·g-1) | h (mg·g-1·min-1) | R2 |
| 298K | 0.05818 | 124.9483 | 0.7800 | 4.2479×10-4 | 129.5337 | 7.1276 | 0.9976 |
| 308K | 0.03383 | 120.6242 | 0.8037 | 2.6042×10-4 | 174.216 | 4.7558 | 0.9377 |
| 318K | 0.0264 | 81.8911 | 0.9289 | 1.4417×10-4 | 144.7178 | 3.0193 | 0.9222 |

## 4.4 结论

（1）改性壳聚糖对孔雀石绿表现出良好的吸附性能，在pH在中性时，吸附效果显著提高。

（2）吸附热力学研究表明，吸附可以用Freundlich模型较好模拟。

（3）吸附动力学研究表明，吸附符合拟二级动力学。

参考文献

[1] Begum A, Amin M N. Selected elemental composition of the musclet issue of three species of fish Tilapia niltica Cirrhina mrigala and Clarius batrachus from the freshwater of Dhanmondi Lake in Bangladesh[J]. Food Chemistry. 2005, 93: 439-443.

[2] Thirunavukkarasu O S, Iraraghavan T V, Subramanian K S. Removal of arsenic in drinking water by iron oxidecoated sand and ferrihydrite batch studies[J]. Water Quality Research Journal of Canada, 2001, 36: 55-70.

[3] Nemade P, Avinash M, Kadam H. Arsenic and iron removal from water using constructed soil filter a novel approach[J]. Chemical Engineering, 2008, 3: 497-502.

[4]王世琴，刘宝生，陈小平．印染废水催化氧化处理技术的研究进展[J]．广西纺织科技，

2009，38: 25-26．

[5]黄长盾，杨书铭．纺织印染工业废水处理技术[M]，北京：化学工业出版社，2002．

[6] Dizge N, Aydiner C, Demirbas E, et al. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: kinetic and equilibrium studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 150: 737-746.

[7]涂逢樟，姚辉梅，林竹光等. 分光光度法研究粉煤灰对亚甲基蓝的吸附及其机理的研究

[J]. 光谱实验室. 2010, 27: 1116-1121.

[8]邢玮玮，王榕妹，王俊卿，等. 酶联免疫吸附分析法测定水产品及水中孔雀石绿和无色孔雀石绿[J]．化学研究与应用，2010, 22: 42-46．

[9] Jain C K, Ali I. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques[J]. Water Research, 2000, 34: 4304-4312．

[10] Sharma V K, Sohn M. Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations and remediation[J]. Environment International, 2009, 10: 1005-1016．

[11] Xiao T F, Boyle D, Guha J. Hydrogeochemistry of toxic metals in a Au As Hg Tl mineralized area in Southwest Guizhou Province, China[J]. Chinese Sciences Bulletin, 1999, 44: 171-172.

[12]苑宝玲，李坤林，邢核. 饮用水砷污染治理研究进展[J]. 环境保护科学，2006，32: 17-19

[13] Kim S S, Kim J H, Han S J. Application of the electrokinetic fenton process for the remediation of Kaolinite contaminated with phenanthrene[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 118: 121-131.

[14] Cullen W R, Reimer K J. Arsenic speciation in the environment[J]. Chemical Reviews, 1989, 89: 713-764.

[15] Brewstar M D. Removing arsenic from contaminated water[J]. Water Environment and Technology, 1994, 4: 54-57.

[16] Camm G S, Glass H J, Bryce D W. Characterization of mining related arsenic contaminated site, Cornwall, UK[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2004, 82: l-15

[17]刘英俊，曹励明. 元素地球化学[M]. 北京：科学出版社, 1984: 113-147．

[18] Herreweghe V, Swennen S R, Vandecasteele C. Solid Phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples[J]. Environmental Pollution, 2003,122: 323-342.

[19]张伦．砷制剂研究进展及市场状况[J]. 上海医药情报研究，2003, 67: 8-10．

[20] Lu J, Chew E H, Arne H. Targeting thioredoxin reductase is a basis for cancer therapy by arsenic trioxide[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007, 104: 12288-12293．

[21]张小红，陈敏．砷的污染毒性及对人体健康的影响[J].甘肃环境研究与监测.，1999, 12：

215-222.

[22] Bissen M, Fritz H. Arsenic a review. part II: oxidation of arsenic and its removal in water treatment[J]. Acta Hydrochimica Hydrobiologica, 2003, 31: 97-107.

[23] Wickramasinghe S R, Han B B, Zimbron J. Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh [J]. Desalination, 2004, 169: 231-244.

[24] Deschamps E, Ciminelli V S T, Holl W H. Removal of As(Ⅲ) and As(Ⅴ) from water using a

Natural Fe and Mn enriched sample[J]. Water Research, 2005, 39: 5212-5220.

[25] Jose R P, David L C, Venture V. Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic[J]. Chemical Engineering & Technology, 2005, 28: 605-612.

[26] Imran A, Tabrez A K, Asim M. Removal of Arsenic from Water by electrocoagulation and electrodialysis techniques[J]. Separation & Purification Reviews, 2011, 40: 25-42.

[27] Ratna K P, Chaudhari S, Khilar K C, etal. Removal of arsenic from water by electrocoagulation[J]. Chemosphere, 2004, 55: 1245-1252.

[28] Ergican E, Gecol H, Fuchs A. The effect of co occurring inorganic solutes on the removal of

Arsenic (V) from water using cationic surfactant micelles and an ultrafiltration membrane[J]. Desalination, 2005, 181: 9-26.

[29] Suhendrayatna O A, Kuroiwa T. Arsenic compounds in the freshwater greenmicroalga Chlorella vulgarism after exposure to arsenate[J]. Applied Organometallic Chemistry, 1999, 13: 127-133.

[30] Ioannis A K, Anastasios I Z. Applicat ion of biological process for the removal of arsenic from groundwater[J]. Water Research, 2004, 38: 17-26.

[31] Monda P, Majumder C B, Mohanty B. Growth of three bacteria in arsenic solution and their application for arsenic removal from wastewater[J]. Journal of Basic Microbiology, 2008, 48: 521-525.

[32] Ergican H G E, Fuchs A. Molecular level separation of arsenic (V) from water using cationic surfactant micelles and ultrafiltration membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 241: 105-119.

[33] Cheng M, Shi H. An overview of arsenic removal by pressure driven membrane processes[J]. Desalination, 2005, 172: 85-97.

[34] Sen M, Manna A, Parimal P. Removal of arsenic from contaminated groundwater by membrane integrated hybrid treatment system[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 354: 108-113.

[35] Ghurye G, Clifford D, Tripp A. Iron coagulation and direct microfiltration to remove arsenic from groundwater[J]. Journal of the American Water Works Association, 2004, 96: 84-89.

[36] Verbych S M, Bryk A, Chornokur G. Ground water treatment by enhanced ultrafiltration[J]. Desalination, 2005, 179: 237-244.

[37]陈芳艳，唐玉斌，茅新华．活性炭纤维对水中重金属离子的吸附研究[J]．辽宁城乡环

境技术，2002，22: 2-29.

[38] Lepport D, Witlt M E, Heavy metal sorption clinotilohtezeolite alternatives for treating contamlmted soil and water[J].1990, 42: 604-608.

[39] Viraraghavan T, Subramanian K, Aruldoss J. Arsenic in drinking water-problems and solutions[J]. Water Science and Technology, 1999, 40: 69-76.

[40]曹杰ft，李国刚，，齐文启. 氢化物发生/原子吸收光谱法测定固体废物浸出液中的砷（Ⅲ）和砷（Ⅴ）[J]. 中国环境监测, 1995, 11: 23-25.

[41]陈甫华，卫红梅，杨克莲. 离子色谱／氢化物发生／原子吸收法测定天然水中的砷形态

[J]. 分析化学，1993, 21(7)：761-764.

[42]潘用树，洪华生，庄峙厦. 氢化物-原子吸收法测定海水中砷的有机和无机化学形态[J]. 厦门大学学报（自然科学版）。1993, 32: 471-474.

[43]王敏. 砷斑法测砷原理浅析[J]. 湖南饲料, 2005, 1: 36-37.

[44]杨志强，李凤艳，李庆杰.砷斑法测定砷含量[J].北京石油化工学院学报，2005, 13: 57-60.

[45]马天雯，顾伟良. 两种侧定砷的方法比较[J]. 生物学教学, 2004, 29: 43-44. [46]魏大成. 砷与健康[J]. 国外医学（地理分册）, 2004, 25: 25-27.

[47]林守麟. 原子吸收光谱分析[M]. 北京：地质出版社, 1985。

[48] Camero1 R M, Sturgeon R E. Hydride generation electrostatic deposition graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of arsenic, selenium and antimony[J]. Spectrochimica Acta B, 1999, 54: 753-762.

[49]郭小伟， 郭旭明. 氢化物发生-无色散原子荧光分析法进展及其在环境分析中的应用[J].

上海环境科学, 1995, 14: 28-31.

[50]牟世芬，刘克纳. 离子色谱法及应用[M]. 北京：化学工业出版社, 2000。

[51] Milstein L S, Essader A, Pellizzari E D. Selection of a suitable mobile phase for the speciation of four arsenic compounds in drinking water samples using ion exchange chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Environment International, 2002, 28: 277-283.

[52] Pongratz R. Arsenic speciation in environmental samples of contaminated soil[J]. The Science of the Total Environment, 1998, 22: 133-141.

[53]张国平， 刘丛强， 黄荣生. 离子色谱极碰撞等离子质谱时测定水样的砷形[J]. 矿物学

报, 2004, 4: 24-26.

[54]无公害食品水产品中孔雀石绿残留量的测定液相色谱法，中华人民共和国农业行业标准：SC/T 3021-2003.

[55]孙满义，杨贤庆，岑剑伟，等. 水产品中孔雀石绿的研究进展[J]. 食品工业科技, 2009. 30: 312-315.

[56]邱绪建，林洪，江洁. 药孔雀石绿及其关联化合物检测方法研究进展[J]. 海洋水产研究, 2005, 26: 92-61.

[57] Kumar V K, Sivanesan S. Isotherms for malachite green onto rubber wood (hevea brasiliensis)

Sawdust: comparison of linear and non-linear methods [J]. Dyes and Pigments. 2007, 72: 124-129.

[58]Önal Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot[J]. Journal of Hazardous Materials. 2006, 137: 1719-1728.

[59] Gong R M, Jin Y B, Chen F Y. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137: 865-870.

[60] Prokodi K., Kumar K V. Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 143: 311-327.

[61] Crini G, Peindy H N, Gimbert F. Removal of Cl Basic Green 4(Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodertrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 53: 97-110.

[62] Mittal A. Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green from wastewater by using hen feathers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 133: 196-202.

[63] Deepak K S, Harvinder S S, Manjinder S. Biotreatment of simulated textile dye effluent containing malachite green by an up-flow immobilized cell bioreactor[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2004, 20: 431-434.

[64] Ivana Eichlerov, Ladislav Homolka, František Nerud. Synthetic dye decolori zation capacity of white rot fungus Dichomitus squalens[J]. Bioresource Technology, 2006, 97: 2153-2159.

[65] Levin L, Papinutti L, Forchiassin F. Evaluation of Argentinean white rot fungi for their ability to produce lignin-modifying enzymes and decolorize industrial dyes[J]. Bioresource Technology, 2004, 94: 169-176.

[66] Daneshvar N, Khataee A, Rasoulifard R M H. Biodegradation of dye solution containing

Malachite Green: Optimization of effective parameters using Taguchimethod[J]. Journal of Hazardous Materials. 2006, 143: 214-219.

[67] Daneshvar N, Ayazloo M, Khataee A R. Biology decolorization of dye solution containing Malachite Green by miroalgae Cosmariumsp[J]. Bioresource Technology, 2007, 98: 1176-1182.

[68] Rajesh K S, Uttam C B. Decolorizaion of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by Kurthiasp[J]. Enzyme and Microbial Technology, 1999, 24: 433-437.

[69] Rai H S, Singh S P, Cheema P S, etal. Decolorization of triphenylmethane dye-bath effluent in an integrated two-stage anaerobic reator[J]. Journal of Environmental Management, 2007, 83: 290-297.

[70] An SY, Min S K, Cha IH. Decolorization of triphenylmethane and azo dyes by Citrobactersp[J]. Biotechnology Letters, 2002, 24: 1037-1040.

[71] Levin L, Forchiassin F, Viale A. Ligninolytic enzyme production and dye deco lorization by Trametestrogii: application of the Plackett-Burman experimental[J]. Process Biochemistry. 2005,40: 1381-1387.

[72] Pointing S B, Vrijmoed L LP. Decolorization of azo and triphenylmethane dyes by Pycnoporus sanguineus producing laccase as the sole phenoloxidase[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2000, 16: 317-318.

[73] Ren S Z, Guo J, Zeng G Q. Decolorization of triphenylmethane, azo, and anthraquinone dyes by a newly isolated Aeromonas hydrophila strain[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2006, 72: 1316-1321.

[74]张平. 白腐真菌生物膜法处理染料废水研究[D]. 南京：南京理工大学, 2005。

[75]林少芳. 高效菌对染料脱色降解的研究[D]. 福建：福建师范大学, 2005。

[76] Chen C C, Lu S, Chung YC. UV light induced photodegradation of malachite green on TiO2

Nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141: 520-528

[77] Hachem C, Bocquillon F, Zahraa O. bDecolourization of textile industry waste water by the photocatalytic degradation process[J]. Dyes and Pigments, 2001, 49: 117-125.

[78] Kominami H, Kumamoto H, Kera Y. Photocatalytic decolorize ation and mineralization of malachite green in an aqueous suspension of titanium (IV) oxide nano-particles under aerated conditions: correlation between some physical properties and their photocatalytic activity[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, 160: 99-104.

[79] ArpaçE, Sayilkan F, Asiltürk M. Photocatalytic performance of Sn-doped and undoped TiO2 nanostructured thin films under UV and vis-lights[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 43: 127-134.

[80] Bessekhouad Y, Robert D, Weber J-V. Effect of alkaline-doped TiO2 on photoc atalytic efficiency[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 167: 49-57.

[81] Georgieva J, Armyanov S, Valova E. Enhanced photocatalytic activity of elect rosynthesised

Tungsten trioxide-titanium dioxide bi layer coationgs under ultraviolet and visible light illumination[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9: 365-370.

[82] Nogueira R F P, Silva M R A, TrovóAG. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds [J]. Solar Energy. 2005, 79: 384-392.

[83] Wu K Q, Xie Y D, Zhao J C. Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 144: 77-84.

[84] Modirshahla N, Behnajady M A. Photooxidative degradation of Malachite Green (MG) by UV/H2O2: Influence of operational paramaeters and kinetic modeling[J]. Dyes and Pigments, 2006, 70: 54-59.

[85]王一红，宋爱国，张梅，等. 太阳模拟器作用下孔雀绿染料的催化降解研究[J].首都师范

大学学报（自然科学版），1999，20: 19-23.

[86] Lei Z Q, Wen S X. etal. Synthesis and decoloration capacity of well defined and PMMA grafted palygorskite nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2008, 44:2845-2849.

[87] Frost R L, Xi Y F, He H P. Synthesis, characterization of palygorskite supported zero valent iron and its application for methylene blue adsorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 341: 153-161.

[88] Sarkar B, Xi Y F, Megharaj M. Synthesis and characterization of novel organopalygorskites for removal of p nitrophenol from aqueous solution: Isothermal studies[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 350: 295-304.

[89] Post J L, Crawford S. Varied forms of palygorskite and sepiolite from different geologic systems[J]. Applied Clay Science, 2007, 36: 232-244

[90]张翠，周玮，路平，等.巯丙基官能化MCM-41 对Pb(II)的吸附[J]. 化学通报, 2006, 7:

529-531.

[91]张瑾，李慧芝. 巯基活性炭分离富集发射光谱法同时测定金、铂、钯和铊[J].稀有金属材料与工程, 2005, 34: 1005-1008.

[92]刘彦，常玥，查飞．坡缕石固载磷钨杂多酸催化合成乙酸正丁酯的研究[J]．西北师范大学学报：自然科学版，2002, 44: 79-82．

[93]曲荣君. 金属离子吸附材料[M]. 北京：化学工业出版社, 2009: 272-275.

[94] Balci S, Thermal decomposition of sepiolite and variations in pore structure with and without

Acid pretreatment[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology,1996, 66: 72–78.

**[**95]王颖，吕斯丹，李辛，吴英杰﹒去除水体中砷的研究进展与展望[J].环境科学与技术，2010, 33: 102-107.

[96] Daniadi M S, Minoru T, Ichiro S, etal, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review[J]. Journal of Hazardous Materials.2007,1:53-142 .

[97] Adsorption and abiotic oxidation of arsenic by aged biofilter media: Equilibrium and kinetics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168: 1310-1318.

[98] Wickramasinghe S R, Han B B, Zimbron J. Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh[J]. Desalination,2004,169:231-244.

[99] Tongamp W, Takasaki Y, Shibayama A. Arsenic removal from copper ores and concentrates through alkaline leaching in NaHS media [J]. Hydrome -tallurgy,2009, 98:213-218.

[100] Kumar P R, Chaudhari S, Kartic C. Khilar. Removal of arsenic from water by electrocoagulation[J]. Chemosphere,2004,55:1245-1252.

[101] Ergican E, Gecol H, Fuchs A. The effect of co occurring inorganic solutes on the removal of arsenic(V) from water using cationic surfactant micelles and an ultrafiltration membrane[J]. Desalination,2005,181:9-26.

[102] Banerjee K, Amy G L, Prevost M. Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide(GFH)[J]. Water Research,2008,42:3371-3378.

[103] Ioannis A, Katsoyiannis A, Anastasios I. Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters[J]. Water Research,2004,38:17-26.

[104] Sarkar B, Xi Y F, Megharaj M. Synthesis and characterisation of novel organopalygorskites for removal of p nitrophenol from aqueous solution: Isothermal studies[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2010,350:295-304.

[105] Post J L, Crawford S. Varied forms of palygorskite and sepiolite from different geologic systems[J]. Applied Clay Science,2007,36:232-244

[106]杨慧芬， 李明元， 沈文. 食品卫生理化检验手册[M]. 北京： 中国标准出

社,1997,86:136-146.

[107]汪炳武，张卫华. 新银盐法测定微量砷的研究[J]. 分析化学, 1988, 16: 419。

[108]方波，钟良康. 砷斑法测定中氯化亚锡试剂的改进[J]，中国卫生检验，2001, 8: 479-479.

[109]杨志强，李凤艳，李庆杰. 砷斑法测定砷含量[J]. 北京石油化工学院学报，2005, 13: 57-60.

[110]吕晓霞，宋秀环，郭春萍. 砷的仪器分析方法新进展[J]. 世界地质, 1997, 12: 97-101

[111]戴俊峰，贾少华. 对砷的测定方法的探索[J]. 黑龙江粮油科技, 1999, 1: 28-29

[112]梅俊，史建波，汤志勇. HG AFS测定土壤中水溶态As（Ⅲ）和As(Ⅴ)[J]. 国外分析仪器与应用, 2002, 1: 59-62

[113]钱宇红. 超声波提取原子荧光光度法测定紫菜中的无机砷含量[J]. 化学分析计量, 2008, 17: 70 71

[114]杨莉丽， 高丽荣， 张德强. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定中草药中不同形态的砷

[J].2003,19,515-518.

[115] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and Platinum [J]. Journal of the American Chemical Society,1918, 40:1361-1403.

[116] Fan Q H, Shao D D, Lu Y. Effect of pH, ionic strength, temperature and humic substances on the sorption of Ni(II) to Na attapulgite[J]. Chemical EngineeringJournal, 2009, 150:188-195.

[117] Vimonses V, Lei S M, Jin B. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 148: 354-364.

[118] Lagergren. About the theory of so called adsorption of soluble substances[J]. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar Band, 1898,24:1-39.

[119] Ho Y S, McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents[J]. Process Safety and Environmental Protection, 1998,76: 332-340.

[120] Ho Y S, McKay G. The sorption of lead(II) ions on peat[J]. Water Research,1999, 33:578-584.

[121] Y. S. Ho, G. McKay. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents [J]. Process Safety and Environmental Protection, 1998,76: 332-340.

[122] Banerjee K, Amy G L, Prevost M. Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH)[J]. Water Research, 2008,42:3371-3378.

[123] Ho Y S. Selection of optimum sorption isotherm[J]. Carbon,2004, 42:2115-2116

[124] Rahman I A, Saad B, Sya Rizal E S. Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process [J]. Bioresouce Technology, 2005, 96: 1578-1583.

[125]张建，陈素红，张成禄，等.水枝锦活性炭对孔雀石绿的吸附性能研究[J].环境污染与防

治,2009, 31:1-5.

# 攻读学位期间发表的学术论文

1. Fei Zha, Wenying Huang, Jingyuan Wang, Yue Chang, Jian Ding, Jian Ma. Kinetic and thermodynamic aspects of arsenate adsorption on aluminum oxide modified palygorskite nanocomposites[J]. Chemical Engineering Journal,2013,215:579-585.

致**谢**

本文是在查飞教授的精心指导和亲切关怀下完成的。三年来，老师严谨的治学态度，渊博的专业知识，活跃的学术思想，忘我的工作精神，平易近人的人格魅力以及宽以待人的处世风范给我深深的启迪和教诲，是我一生学习的榜样。在此，谨向敬爱的恩师表示最衷心的感谢和深深的敬意。

在论文工作期间，得到了郭效军老师、张容老师在实验过程中给予的具体指导和真诚帮助。在此向他们致以衷心的感谢。

感谢王静远师姐，丁健，马剑师兄等人给予的诸多帮助。

特别感谢真诚地感谢一起工作的马小茹、严虎东、田海锋、曾慧崇、梁小虎等许多同学所给予的热心帮助和指导。

借此机会，也向几十年来始终默默关心爱护我，支持鼓励我，给予我深深理解和无微不至关怀的家人和朋友们表示最诚挚的谢意。

黄文颖

二〇一三年五月