

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2015.07.026

巯基功能化蛋壳膜对水溶液中 As(V) 的吸附去除研究^①

王娟, 邹雪, 王厦, 黄玉明

三峡库区生态环境教育部重点实验室/西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 研究了巯基功能化蛋壳膜(TESM)对水溶液中 As(V)的吸附去除性能. 考察了溶液 pH 值、离子强度、腐殖酸(HA)等的影响, 并用 Freundlich 和 Langmuir 等温模型对实验数据进行拟合. 结果表明, 当 pH 值为 8.0 时, TESM 对 As(V)的吸附效果最好; NaCl 的加入显著降低了 TESM 对 As(V)的吸附量; HA 的存在降低 TESM 对 As(V)的吸附能力, 但进一步增大腐植酸质量浓度对 TESM 吸附 As(V)无显著影响; TESM 对 As(V)的吸附符合 Langmuir 吸附模型和准二级动力学模型, 最大吸附量为 21.51 mg/g, 为未功能化蛋壳膜吸附量的 9 倍.

关键词: 蛋壳膜; 巯基功能化; As(V); 吸附

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2015)07-0170-04

作为剧毒物质的砷主要来源于地质活动、采矿、砷冶炼等活动中, 水环境中无机砷主要以 As(V)和 As(III)两种形式存在. 进入生物体后, 含砷化合物与某些蛋白质中的巯基(-SH)结合, 使蛋白质失去生理活性, 从而产生危害^[1]. 常用的去除水中砷的方法有沉淀、混凝、膜分离及吸附等^[2]. 其中吸附法具有简单、可以处理大体积低浓度样品等优点. 常用吸附剂有活性炭^[3-4]、纳米材料^[5-6]、生物吸附剂^[7-8]等. 生物吸附剂具有来源广、成本低、不会造成二次污染等特点. 蛋壳膜表面含有氨基、酰胺基、羧基等官能团, 已用于染料^[9]及金属离子^[10-11]等的去除, 但对大多数目标物的吸附量较低. 功能化为提高其吸附性能提供了一条新途径, 由于蛋壳膜中含有大量二硫键, 在碱性条件下二硫键易被还原成巯基, 可用于砷的去除. 据此, 本研究采用巯基功能化蛋壳膜为吸附材料, 探讨其对 As(V)的吸附性能.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

双道流动注射原子荧光仪(AFS-230E, 北京海光仪器公司), 超纯水仪(LD-50G-E, 重庆利迪实验仪器设备有限公司), 隔膜抽滤器, 恒温振荡培养箱, 锥形瓶. 氯化钠, 腐殖酸; As(V)标准储备溶液浓度: 1 000 mg/L. 蛋壳膜(ESM): 用自来水冲洗蛋壳后, 剥下蛋壳膜, 用超纯水洗净, 浸入 0.5 mol/L HCl 溶液中除去残留杂质^[12], 再用超纯水清洗数次后, 煮沸 30 min, 用超纯水洗净后, 于 80 °C 烘干, 剪碎(约 0.5 mm×0.5 mm)即得; 巯基功能化蛋壳膜(TESM)参考文献方法制备^[12], 即将 0.5 g ESM 浸于 200 mL 巯基乙酸铵溶液(体积分数为 10%)中, 室温下搅拌 24 h, 用超纯水洗至中性后, 于 50 °C 真空干燥即得.

1.2 吸附实验方法

移取 50 mL As(V)溶液至 100 mL 锥形瓶中, 调节 pH 值后, 再加入 50 mg 吸附剂, 放入 25 °C 恒温摇床

① 收稿日期: 2014-08-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(21277111).

作者简介: 王娟(1988-), 女, 重庆龙坡区人, 硕士研究生, 主要从事水污染控制技术的研究.

通信作者: 黄玉明, 教授, 博士研究生导师.

中振摇一段时间后(转速为 180 r/min),用 0.45 μm 滤膜过滤,测定滤液中 As(V)的浓度,计算 TESM 对 As(V)的吸附量.实验考察了 pH 值、吸附时间、吸附等温线、腐殖酸(HA)和离子强度对 TESM 去除 As(V)的影响.所有实验均做平行样品,结果取其平均值.As(V)的吸附量的计算公式为:

$$q = V((C_0 - C_e) / m)$$

式中: C_0 为吸附前溶液中 As(V)质量浓度(mg/L), C_e 为吸附平衡后溶液中 As(V)质量浓度(mg/L), q 为吸附量(mg/g), V 为溶液体积(L), m 为吸附剂的质量(g).

As(V)采用氢化物发生原子荧光法测定,仪器工作参数如下:总灯电流和辅助灯电流分别为 60 和 30 mA,原子化器高度 8 mm,检测波长 193.7 nm,操作负高电压 300 V.

2 结果与讨论

2.1 初始 pH 值对 As(V)去除的影响

考察了 pH 值在 4~11 范围内 TESM 对 As(V)的吸附,结果表明,在 pH 值为 3~8 之间时,随着 pH 值增大,TESM 对 As(V)的吸附量增加(图 1).当 pH 值大于 8 时,吸附量随着 pH 值的进一步增加而有所降低.这可能是由于在 pH 值为 2.2~7 和 7~11.5 范围内时,As(V)的主要存在形式分别是 H_2AsO_4^- 和 HASO_4^{2-} [2].当 pH 值大于 8 时, OH^- 会与 As(V)发生竞争吸附现象,且随着 pH 值的进一步增大,竞争作用增强,从而导致 As(V)的吸附量下降.

2.2 吸附时间对去除的影响

考察了吸附时间对 TESM 去除 As(V)的影响.结果表明,随着时间增加吸附量也相应增加,当吸附时间达到 240 min 时,吸附基本达到平衡(图 2).用准一级和准二级动力学模型对实验数据进行拟合,发现准二级动力学较为符合 TESM 对 As(V)的吸附行为(表 1).

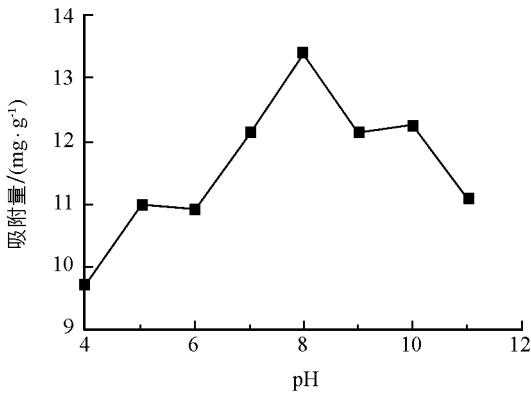


图 1 样品溶液 pH 值的影响

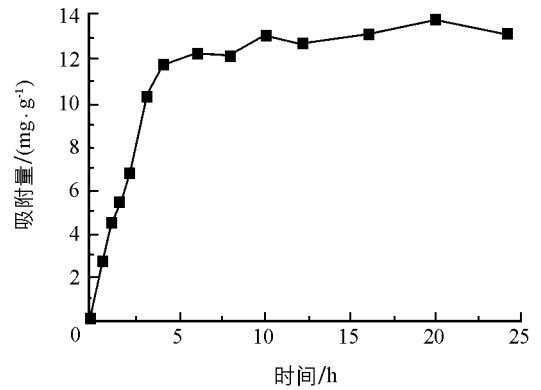


图 2 吸附时间的影响

表 1 TESM 吸附 As(V)的动力学模型拟合参数

实验值	准一级			准二级		
	$q_{e, \text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1	r^2	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	ν_0
13.88	5.86	0.001 9	0.696 6	14.66	0.14	0.994 1

2.3 吸附等温线

本实验研究了 30 $^{\circ}\text{C}$ 下, TESM 对 As(V)的吸附等温曲线(图 3), TESM 对 As(V)的吸附量随着 As(V)质量浓度的增加而增大,当 As(V)质量浓度接近 20 mg/L 时,吸附趋于饱和.分别用 Langmuir 吸附等温模型和 Freundlich 吸附等温模型[13]对吸附数据进行拟合:

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{(bq_m)} \quad (2)$$

式中: k_f 为容量因子, n 为指数因子, b 为与吸附热有关的常数, q_e 为平衡吸附量(mg/g), q_m 为最大吸附

量(mg/g), C_e 是吸附平衡时溶液中 As(V) 质量浓度(mg/L).

各拟合参数列于表 2, 可见, TESM 对 As(V) 的吸附行为较为符合 Langmuir 吸附等温式, 表明吸附过程可能是单层吸附, 最大吸附量为 21.51 mg/g, 约为 ESM 对 As(V) 的吸附量(2.41 mg/g) 的 9 倍.

2.4 HA 的影响

考察了 0~15 mg/L 的 HA 对 TESM 吸附 As(V) 的影响. 从图 4 可知, 在 HA 存在的条件下, TESM 对 As(V) 的吸附量降低, 但进一步增大腐植酸质量浓度对 TESM 吸附 As(V) 无显著影响. 其原因可能是腐植酸吸附到材料表面占据了部分吸附位点, 从而减小了 TESM 对 As(V) 吸附. 但材料表面能吸附的大分子腐植酸有限, 因而腐植酸量增加对 TESM 吸附 As(V) 无显著影响.

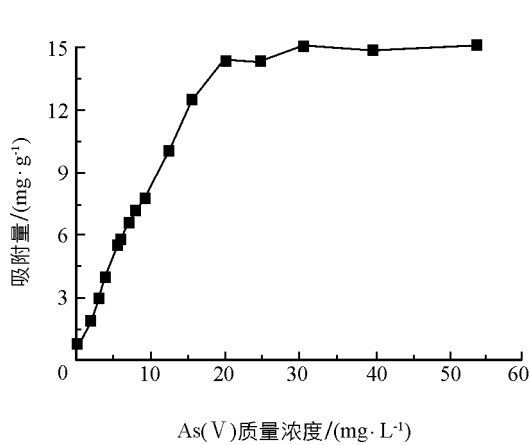


图 3 As(V) 浓度的影响

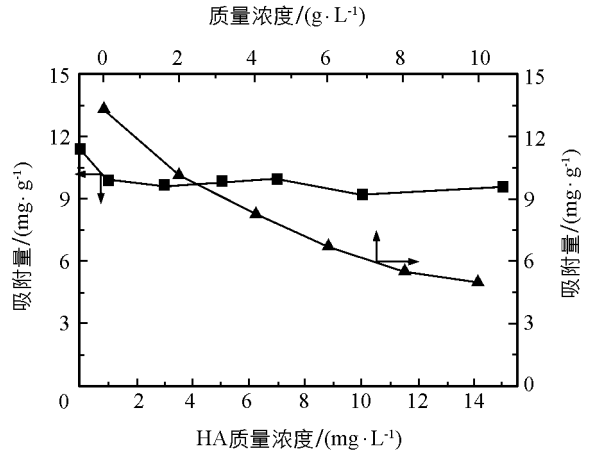


图 4 腐植酸和氯化钠的影响

表 2 TESM 吸附 As(V) 的 Freundlich 与 Langmuir 模型拟合参数

Freundlich 等温式			Langmuir 等温式		
k_f	n	r^2	$q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	r^2
1.43	1.41	0.932 4	21.51	0.06	0.951 1

2.5 离子强度的影响

以氯化钠为例, 考察了离子强度的影响. 结果表明(图 4), 在 0~10 g/L 的范围内, 随着 NaCl 浓度增加, TESM 对 As(V) 的吸附量降低, 表明加入 NaCl 会抑制 As(V) 的吸附. 这种现象可能是由于 Cl^- 和 HAsO_4^{2-} 在蛋壳膜表面相同吸附位点发生了竞争吸附.

参考文献:

- [1] 北京师范大学无机化学教研室, 华中师范大学无机化学教研室, 南京师范大学无机化学教研室. 无机化学(下册) [M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2003: 547—548.
- [2] MOHAN D, PITTMAN C U. Arsenic Removal from Water/Wastewater Using Adsorbents—A Critical Review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142(1—2): 1—53.
- [3] DOBROWOLSKI R, OTTO M. Preparation and Evaluation of Ni-Loaded Activated Carbon for Enrichment of Arsenic for Analytical and Environmental Purposes [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 179: 1—9.
- [4] LI Wei-guang, GONG Xun-jin, WANG Ke, et al. Adsorption Characteristics of Arsenic from Micro-Polluted Water by an Innovative Coal-Based Mesoporous Activated Carbon [J]. Bioresource Technology, 2014, 165: 166—173.
- [5] LUNGE S, SINGH S, SINHA A. Magnetic Iron Oxide (Fe_3O_4) Nanoparticles from Tea Waste for Arsenic Removal [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, 356: 21—31.
- [6] TÜRK T, ALP İ. Arsenic Removal from Aqueous Solutions with Fe-Hydroxalcite Supported Magnetite Nanoparticle [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(2): 732—738.
- [7] BAIG J A, KAZI T G, SHAH A Q, et al. Biosorption Studies on Powder of Stem of Acacia Nilotica; Removal of arsenic from surface water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1): 941—948.

- [8] BODDU V M, ABBURI K, TALBOTT J L, et al. Removal of Arsenic (III) and Arsenic (V) from Aqueous Medium Using Chitosan-Coated Biosorbent [J]. *Water Research*, 2008, 42(3): 633–642.
- [9] ARAMI M, YOUSEFI L N, MAHMOODI N M. Investigation on the Adsorption Capability of Egg Shell Membrane towards Model Textile Dyes [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(11): 1999–2008.
- [10] YEDDOU N, BENSMAILI A. Equilibrium and Kinetic Modelling of Iron Adsorption by Eggshells in a Batch System: Effect of Temperature [J]. *Desalination*, 2007, 206(1–3): 127–134.
- [11] ZHANG Y, WANG W, LI L, HUANG Y, CAO J. Eggshell Membrane-Based Solid-Phase Extraction Combined with Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry for Trace Arsenic (V) in Environmental Water Samples [J]. *Talanta*, 2010, 80(5): 1907–1912.
- [12] YANG T, CHEN M L, HU X W, et al. Thiolated Eggshell Membranes Sorb and Speciate Inorganic Selenium [J]. *Analyst*, 2011, 136(1): 83–89.
- [13] Wang S, Wei M, Huang Y. Biosorption of Multifold Toxic Heavy Metal Ions from Aqueous Water onto Food Residue Eggshell Membrane Functionalized with Ammonium Thioglycolate [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(21): 4988–4996.

Study on Adsorption Removal of Arsenic (V) by the Thiol-Functionalized Eggshell Membrane

WANG Juan, ZOU Xue, WANG Sha, HUANG Yu-ming

The Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environments,

Ministry of Education, Chongqing 400715, China;

School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: The adsorption performance of As(V) on the thiol-functionalized eggshell membrane (TESM) was studied. The effects of solution pH, ion strength and humic acid on As(V) adsorption were investigated. The results indicated that good As(V) adsorption was obtained at pH 8.0. The addition of sodium chloride significantly decreased As(V) adsorption on TESM. As(V) adsorption decreased in the presence of HA, but further increase in HA concentration had no obvious effect on As(V) adsorption. The experimental data fitted well with the Langmuir equation and the pseudo-second-order model. The maximal equilibrium adsorption capacity of TESM to As(V) was 21.51 mg/g, which was 9-fold higher than that of ESM.

Key words: eggshell membrane; thiol functionalization; arsenic(V); adsorption

责任编辑 潘春燕

