

醋酸纤维素吸附剂的制备及其性能表征

代瑞华^{1,2}, 刘会娟¹, 曲久辉^{1*}, 茹加^{1,3}

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 研究开发了 1 种球形醋酸纤维素吸附剂, 对其制备方法、形态结构及其对水中 4 种有机氯农药的吸附性能进行了研究。扫描电镜结果表明, 所制备醋酸纤维素吸附剂的外表面是一层致密的醋酸纤维素膜, 内部为网状结构; 对水中狄氏剂、艾氏剂、异狄氏剂、七氯 4 种有机氯农药有较强的吸附能力, 12 h 后去除率均达到 85 % 以上; 并且对正辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$) 较大的有机物具有更快的吸附速度, 对七氯、艾氏剂的去除率在 0.5 h 后可达 99 %。说明该吸附剂对水中亲脂性的有机物具有较高的吸附效能。

关键词: 醋酸纤维素; 吸附剂; 有机氯农药; 吸附性能

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)04-0111-03

Preparation and Characterization of a Novel Adsorbent Made by Cellulose Acetate

DAI Rui-hua^{1,2}, LIU Hui-juan¹, QU Jiu-hui¹, RU Jia^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Department of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China; 3. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: A novel adsorbent made by cellulose acetate was developed. Preparation method, structure, and adsorbing characterization of the adsorbent were discussed. SEM results showed that the surface of round adsorbent was stable membrane of cellulose acetate, free from obvious cracks, holes, or other defects; while the cross section of the adsorbent was meshy and a lot of cavities were found. The adsorption results of 4 organochlorinated pesticides, such as Dieldrin, Aldrin, Endrin and Heptachlor, show that the adsorbent has higher efficient for organic pollutants, the adsorption rate is about 85 % after 12 h. The adsorption rate is faster with the higher $\lg K_{ow}$, and the removal efficiency of Heptachlor and Aldrin is up to 99 % after 0.5 h. The adsorbent can be used to remove persistent organic pollutants effectively.

Key words: cellulose acetate; adsorbent; organochlorinated pesticides; adsorption properties

持久性有机污染物(POPs)因其具有持久性、富集性及高毒性引起了国内外学者的高度重视^[1~3]。由于持久性有机污染物绝大部分是亲脂性有机物, 通常在水中的含量极低($\text{ng} \sim \text{pg/L}$)。然而, 这些污染物可在水环境中长时间暴露并在生物体脂肪内富集, 具有对人体健康和生态系统的巨大潜在危害。目前国内外对持久性有机污染物的研究主要集中在对其形态的分析鉴定、生态效应、对人类健康及生殖系统的影响等方面, 而对于水中以低浓度存在的 POPs 的去除, 尤其是对饮用水中低含量 POPs 的去除尚无系统的研究。活性炭吸附是去除水中有机物的最常用也是最有效的方法, 其吸附是一个表面过程, 对水中有机物的吸附没有选择性, 容易达到饱和, 因此需要不断再生, 对于低含量、亲脂的持久性有机污染物的吸附效果并不理想。研究表明, 一些高分子材料具有对有机物的吸附性能(如聚乙烯)^[4]。本文选用了一种在水处理中常用的高分子材料——醋酸纤维素制备一种球形吸附剂, 对吸附剂制备、形态结构及

其对水中低浓度有机污染物吸附性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料和方法

实验材料: 醋酸纤维素、丙酮(分析纯, 康德科技有限公司), 高氯酸镁[$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 分析纯, 北京南尚乐化工厂], 吐温 80(分析纯, 北京化学试剂公司), 液体石蜡(北京化学试剂公司)。

吸附剂的制备方法是利用滴制法的原理, 即用适宜的基质(丙酮)将醋酸纤维素充分溶解, 然后滴入 1 种不相混溶的液体冷却剂(液体石蜡)中, 液滴由于表面张力的作用, 在石蜡中收缩成球形后, 在水溶液中凝固成球形吸附剂。吸附剂的制备条件为: 醋

收稿日期: 2004-08-09; 修订日期: 2004-09-27

基金项目: 国家自然科学基金重点基金资助项目(20337020); 国家高新技术研究发展计划(863)项目(2005 AA642020); 中国博士后科学基金

作者简介: 代瑞华(1978~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水质净化。

* 通讯联系人 E-mail: jhqu@mail.rcees.ac.cn

酸纤维素溶液 30 ~ 35 ℃ ,冷却剂 15 ~ 20 ℃ .

1.2 复合吸附剂形态结构的观测

采用 Quanta200(FEI) 扫描电子显微镜的方法观测吸附剂的形态结构^[5].电镜观测前处理采用低温冷冻脱水法.将吸附剂样品放在液氮中冷冻,然后在真空冷冻干燥机中冷冻脱水后用双面刀片切开样品,产生一断面,再对样品进行蒸镀,真空喷涂台上将金属被覆在样品的表面和断面,以提高信号强度,增强图像对比.利用 ASAP2000(Micromeritics) 测定吸附剂的比表面积、孔容以及孔径.

1.3 吸附剂对有机氯农药吸附性能的测定

所用试剂:二氯甲烷,农残级(美国 Fisher Scientific 公司);甲醇,HPLC 级(美国 Fisher Scientific 公司);正己烷,农残级(美国 Fisher Scientific 公司);狄氏剂、异狄氏剂、艾氏剂和七氯等标准物质:浓度均为 100μg/ mL,购自中国农业部环境保护科研监测所;内标化合物(I.S.):五氯硝基苯(PCNB),浓度为 100μg/ mL(Supelco Co., 美国);回收率指示物(S.S.):2,4,5,6-四氯间二甲苯(TMX),十氯联苯(PCB209),浓度为 100ug/ mL (Supelco Co. 美国);无水硫酸钠,分析纯(纯度大于 99.0 %),在 400 ℃ 下烘烤 4h 后自然冷却备用;高纯氮气(99.999 %).

实验方法:选用 4 种有机氯农药为目标化合物,采用摇瓶实验对醋酸纤维素吸附剂的吸附性能进行考察.4 种有机氯农药的初始浓度为 10μg/ L,水样体积 100 mL,吸附剂重量为 1 g,放于摇床中,实验条件为: $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 170r/ min, 0.5, 1, 1.5, 2, 4, 6, 8, 12, 24h 后将三角瓶取下,将 100 mL 水样全部取出,在固相萃取之前加入回收率指示物 2,4,5,6-四氯间二甲苯(TMX).采用固相萃取装置对水样进行萃取浓缩,用正己烷定容至 1 mL,将此待测液转移至 2 mL 的样品瓶中,供 GC 分析.

所用仪器及条件:HP 6890 气相色谱仪,电子捕获检测器($\mu\text{r ECD}$) (Agilent Technologies, 美国),使用 Agilent ChemStation for GC Systems 分析处理数据;HP-5 石英毛细管色谱柱: 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25μm;检测器放射源: 63 Ni;进样口温度: 250 ℃;检测器温度: 280 ℃;载气: 高纯氮气,流速为 2.5 mL/ min;柱头压: 137.9 kPa;进样方式: 无分流进样;进样量: 1μL,进样口阀延时 1 min;升温程序: 初始柱温 85 ℃,保持 2 min,以速率 10 ℃/ min 升至 180 ℃,保持 15 min,再以速率 20 ℃/ min 升至 280 ℃,保持 20 min.

2 结果和讨论

2.1 吸附剂的形态结构

制备醋酸纤维素吸附剂的各成分比例为:醋酸纤维素: 丙酮: 水: 高氯酸镁: 吐温 80 = 7: 34: 7: 1.5: 0.5(质量比:单位 g);所制备的吸附剂为浅乳白色球状颗粒,吸附剂具有很好的弹性和可耐水力冲击特性,如图 1 所示.吸附剂的粒径可根据制备工艺调节,本实验采用粒径为 0.5 mm ~ 1 mm 的吸附剂.



图 1 醋酸纤维素吸附剂的外观

Fig.1 Appearance of adsorbent made by cellulose acetate

图 2 所示为吸附剂的表面及断面的 SEM 图.图 2a 为醋酸纤维素吸附剂的外表面图,吸附剂的表面比较致密,未发现微孔.图 2b 是放大 5 000 倍的醋酸纤维素吸附剂断面的 SEM 图.在醋酸纤维素吸附剂的内部形成高分子网状结构,有大量的孔,有利于醋酸纤维素对有机物的吸附.吸附剂的比表面积为 28.48 m²/ g,孔容是 0.05 mL/ g.吸附剂表面由于高分子的无规则运动形成内径约为 10 Å 的瞬间微孔.纳米级的微孔限制了可进入吸附剂的污染物,使分子质量约在 1 000 以下,环境中绝大所数痕量有毒有机污染物分子的大小都在此范围内^[6].

2.2 吸附剂对水中有机污染物的吸附性能

选用 4 种有机氯农药(狄氏剂、异狄氏剂、艾氏剂和七氯)作为目标化合物,对所制备吸附剂的吸附性能进行初步考察.4 种有机物都是环境中常见残留且危害性较大的有机氯农药,其物化特性见表 1.

表 1 4 种目标化合物的物化特性

Table 1 Physical and chemical properties of four objects			
化合物	相对分子质量	水中溶解度 ^[7] (25 ℃) $\times 10^{-6}$	lg K_{ow} ^[7]
狄氏剂	381	0.195	3.544
异狄氏剂	381	0.25	3.544
七氯	373	0.18	4.415
艾氏剂	365	0.18	5.301

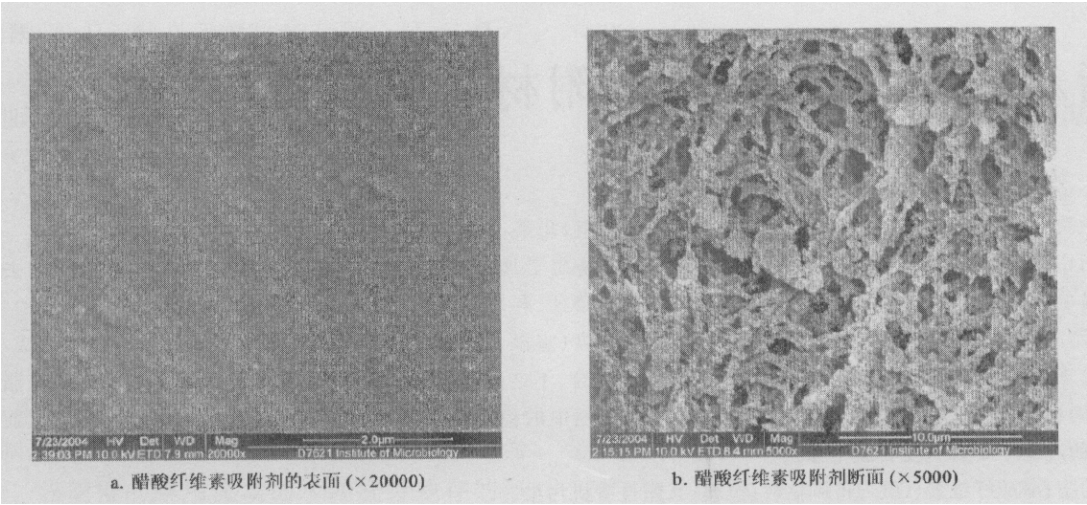


图 2 醋酸纤维素吸附剂的扫描电镜照片

Fig.2 SEM pictures of adsorbent made by cellulose acetate

醋酸纤维素吸附剂对水中 4 种有机氯农药的吸附去除率随时间的变化如图 3 所示.可以看出,醋酸纤维素吸附剂对 4 种有机氯农药都有较强的吸附作用,12h 后对 4 种有机物的去除率都能达到 85 % 以上.吸附 24h 以后,对异狄氏剂、狄氏剂的去除率达

有效去除水中低浓度的亲脂性有机物.

3 结论

研制了 1 种由高分子材料——醋酸纤维素制成的球形吸附剂.该吸附剂外表面由致密的高分子膜组成,内部形成高分子网状结构,有利于对水中分子量 1 000 以下的有毒有机物的吸附.对水中 4 种有机氯农药的吸附性能研究表明此吸附剂对水中低浓度的 4 种有机氯农药有较强的吸附能力,对正辛醇-水分配系数较大的有机物具有更快的吸附速度.说明该吸附剂对水中亲脂性的有机物具有较高的吸附效能.

参考文献:

[1] 余刚,黄俊,张彭义.持久性有机污染物:备受关注的全球性环境问题[J].环境保护,2001,4:37 ~ 39 .
[2] Jones K C, Voogt P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science[J]. Environ. Pollut., 1999, 100(1 ~ 3): 209 ~ 211 .
[3] Urban P G. Top of the POPs 2000[J]. Chem. Health Safety, 2000,9: 39 .
[4] Vinturella A E, Burgess R M, Coull B A, et al. Use of passive samplers to mimic uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by benthic polychaetes[J]. Environ. Sci. Technol., 2004, 38: 1154 ~ 1160 .
[5] 任建新.膜分离技术及其应用[M].北京:化学工业出版社,2003.38 .
[6] Huckins J N, Tubergen M W, Manuweera G K, et al. Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential[J]. Chemosphere, 1990, 20: 533 ~ 552 .
[7] 金相灿.有毒有机物污染化学[M].北京:清华大学出版社,1990.40,195 .

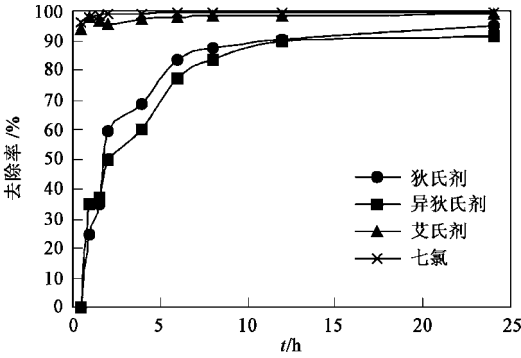


图 3 醋酸纤维吸附剂对 4 种有机氯农药的去除率

Fig.3 Removal efficiency of organochlorinated pesticides by adsorbent made by cellulose acetate

到 90 % 以上.吸附剂对 4 种有机氯农药的吸附速度有所不同.有研究表明,在同样的吸附条件下,高分子材料对有机物的吸附速度不仅与有机物的分子量有关,而且与有机物的 $\lg K_{ow}$ 值有关.本实验所选择的 4 种有机氯农药的分子量范围为 365 ~ 381,差别不大.而 4 种有机氯农药的 $\lg K_{ow}$ 值有较大的区别,七氯的 $\lg K_{ow}$ 值和艾氏剂的 $\lg K_{ow}$ 值较大,分别为 4.415 和 5.301,由图 3 可知,吸附剂对七氯和艾氏剂具有较快的吸附速度,0.5 h 后其去除率就能达到 99 % 以上.比较吸附剂对其它 2 种有机氯农药的吸附速度可以发现,醋酸纤维素对辛醇-水分配系数越大的有机物的吸附速度越快.表明这种吸附剂可