文章编号:1000-7571(2012)10-0045-05

新型功能介孔材料的合成及其对铅离子吸附性能研究

蒲秋梅[1,3],任凤莲*[1,3],谭爱喜[2],江放明[1,3]
(1. 中南大学化学化工学院,湖南长沙 410083;2. 湖南出入境检验检疫局,湖南长沙 410004;
3. 有色金属资源化学重点实验室,湖南长沙 410083)

摘　要:本文采用水热合成法,以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂,正硅酸乙酯为硅源,2-巯基苯并噻唑为嫁接试剂,合成了新型功能介孔二氧化硅材料。利用X-射线衍射、扫描电镜、傅里叶红外等分析手段对样品进行了测试和表征。该材料形貌规则,具有高度有序的晶体结构和孔道结构,其晶面距离为4.7 nm。以2-巯基苯并噻唑修饰的功能介孔材料吸附处理30 mg/L的铅溶液,在pH值为5时,去除率达97.8%以上,平衡吸附时间为20 min。利用该材料处理含铅废水,去除率达99.0%以上,残留铅离子浓度低于国家污水排放标准。

关键词:介孔材料;2-巯基苯并噻唑;铅离子;吸附;废水处理
中图分类号:O647.31　　**文献标识码**:A

重金属不能被生物降解,是永久性污染物,在生物体内大量累积后可通过食物链进入人体,严重危害人类健康。重金属中的铅、汞、铬、镉等物质被排放到环境中,通过土壤、水、空气等在鱼类、水体、生物以及农作物组织内富积,一旦被人类食用将产生严重的危害[1]。废水中铅离子可通过化学沉淀、离子交换、膜分离、电解的方法去除,但成本较高。而吸附法工艺简单,且吸附剂可重复使用,尤其在对低浓度重金属铅离子进行深度处理方面具有独特的优势。

MCM-41介孔材料是在1992年由美国Mobil公司首先研制开发的一种新型介孔材料[2],其孔道分布均匀稳定,呈六方有序排列且孔径可调。活化后的介孔材料表面拥有丰富的硅羟基,通过嫁接含有丰富供电基团的有机试剂后,能用作吸附剂处理含重金属离子的废水[3-5]。本文以MCM-41介孔材料原粉为骨架,嫁接了含有氮、硫、苯环等多个供电点位的2-巯基苯并噻唑,这种修饰后的新型功能介孔材料应用于富集溶液中的痕量重金属铅离子,不仅去除率高,平衡时间短,且材料再生能力优良,具有一定实际应用价值。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(国药集团化学试剂有限公司);正硅酸乙酯(TEOS)(汕头市西陇化工厂有限公司);四甲基氢氧化铵(TMAOH,25%)(天津光复精细化工研究所);2-巯基苯并噻唑(MBT)、3-氯丙基三乙氧基硅烷(CPTS)、95%乙醇(天津市科密欧化学试剂有限公司);碘化钾(KI)(天津市大茂化学试剂厂);冰醋酸(安徽安特生物化学有限公司);以上试剂均为分析纯,实验用水为超纯水。

JAI2002型电子天平(日本岛津);DF-101B型集热式恒温磁力搅拌器(乐清市乐成电器厂);D/max2550型X射线衍射仪(日本理学公司);Nicolet 6700型傅里叶红外光谱仪(尼高力公

收稿日期:2012-03-31
基金项目:中南大学研究生科研创新项目(编号:2010ssxt133)
作者简介:蒲秋梅(1988-),女,硕士生;E-mail:522472413@qq.com
*通讯联系人:任凤莲(1946-),女,教授,博士生导师,主要研究方向:功能材料分析;E-mail:renfenglian2011@163.com

司)。

1.2 功能介孔材料的制备及其对铅离子的吸附实验

1.2.1 MCM-41 原粉制备 取 3.9 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶于装有 89.0 mL 水的烧杯中,在 42～45 ℃下水浴搅拌溶解。缓慢滴加 25%四甲基氢氧化铵(TMAOH)调节 pH 值为 11.0 左右,此时 TMAOH 用量为 1.0 mL。搅拌 10 min,继续搅拌下缓慢加入 10.0 mL 正硅酸乙酯(TEOS),溶液逐渐变浑浊。补加约 1.1 mL TMAOH,调节 pH 为 10.5 左右,搅拌 10 min 后可见凝胶生成。将产物转移至反应釜,45 ℃下反应 24 h,于 100 ℃干燥约 5 h 后,用 1.2 mol/L 的 HCl 90 mL 与无水乙醇 90 mL 在索氏提取器中回流洗脱 24 h,取出产物洗涤并过滤,于 100 ℃干燥约 5 h 得到产物。

1.2.2 MBT-MCM-41 功能材料制备 取 4.0 mL 3-氯丙基三乙氧基硅烷,加入 2.8 g 碘化钾,40 ℃下搅拌 2 h,充分反应后加入 2.8 g 2-巯基苯并噻唑,40 ℃下加热搅拌 3 h,加入 80.0 mL 乙醇,加入制备好的 MCM-41 原粉 2.0 g 于上述溶液中混合,加热回流 12 h,洗涤,过滤产物,在真空干燥箱中 100 ℃干燥 10 h。产物记作 MBT-MCM-41。

1.3 吸附实验

每次移取一定浓度的重金属离子溶液 25.0 mL,置于 100 mL 锥形瓶中,加入 0.1 g MBT-MCM-41 分子筛,调节 pH 为 5,在 25 ℃下振荡 20 min,静置,过滤。用原子吸收分光光度法测定滤液中的铅含量(必要时稀释),吸附量 Q_e 按式(1)计算,吸附率按式(2)计算。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \tag{1}$$

$$\text{吸附率} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中,Q_e 为吸附量,单位为 mg/g;C_0 和 C_t 分别为吸附前后溶液中重金属离子浓度,单位为 mg/L;m 为吸附剂的质量,单位为 g;V 为溶液体积,单位为 L。

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射(XRD)分析

X-射线衍射分析能够很好地表征产物的晶面结构。如图 1 所示,a 为 MCM-41 原粉的 X 衍射图,2θ 衍射峰出现在 2.10°、3.66°、3.98°,分别对应材料的(100),(110)和(200)晶面,晶面距离为 4.9 nm。b 为 MBT-MCM-41 的衍射图,其(100),(110)和(200)晶面 2θ 衍射峰出现在 2.16°,3.76°,4.06°,峰强度减弱,且晶面距离为 4.7 nm,减小了 0.2 nm。该现象说明 2-巯基苯并噻唑已成功嫁接在孔道内壁,虽然孔道尺寸略缩小但孔道结构依然保持有序,这与已有的报道一致[6]。

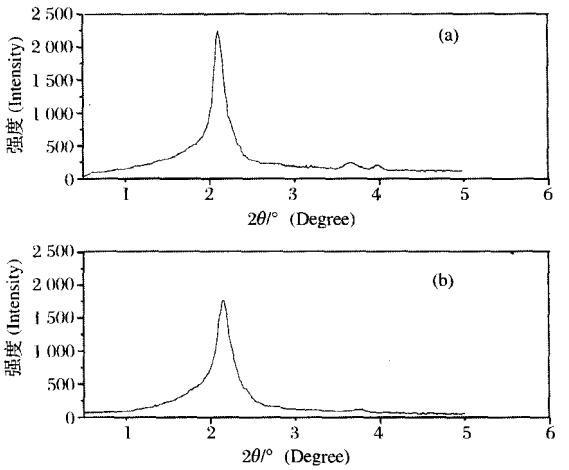


图 1 MCM-41 和 MBT-MCM-41 的 X 射线衍射图

Fig. 1 The X-ray pattern of MCM-41and MBT-MCM-41

2.2 扫描电镜(SEM)分析

扫描电镜一般用于直接观察样品形貌,是最常用的材料表征手段之一。如图 2 所示,MCM-41(a)介孔二氧化硅在 CTAB 的导向作用下,形成了有序六方结构的颗粒,其直径大小在 20 nm～1 μm 之间。MBT-MCM-41(b)是在介孔原粉的基础上采用后嫁接法修饰制得。从图 a 和图 b 可以看到,修饰后的材料并没有散裂或变形,仍然保持材料原有的形貌,说明采用后嫁接法能够有效保持介孔材料的有序结构。以上可以说明本文采用的合成方法能够成功制得无团聚的介孔材料。

2.3 傅里叶红外(FT-IR)分析

傅里叶红外图谱能够初步证明 2-巯基苯并噻唑是否成功嫁接在介孔二氧化硅骨架上。如图 3 所示,图中 2 991～3 716 cm^{-1} 的峰值为介孔二氧化硅表面的—OH 的伸缩振动峰,1 655 和 949

cm^{-1}为—OH 的弯曲振动峰，1 072、796 和 457 cm^{-1}是 Si—O—Si 振动峰，这与已有报道吻合[7]。与 MCM-41 相比，MBT-MCM-41 的—OH 的伸缩振动峰强度急剧减弱，这说明硅羟基已成功与 3-氯丙基三乙氧基硅烷结合，而出现在 2 935、1 443和 764 cm^{-1}处的峰正是修饰试剂 2-巯基苯并噻唑的特征峰。1 443 cm^{-1}是 C—S 振动峰，764 cm^{-1}则是苯环上碳碳双键的特征峰之一。

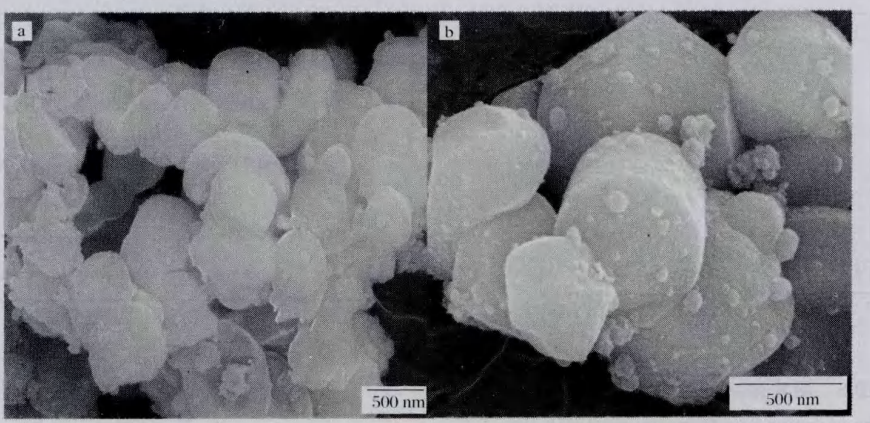


图 2　介孔材料嫁接前后扫描电镜图对比

Fig. 2　SEM micrograph construction of mesoporous materials

a：MCM-41；b：MBT-MCM-41

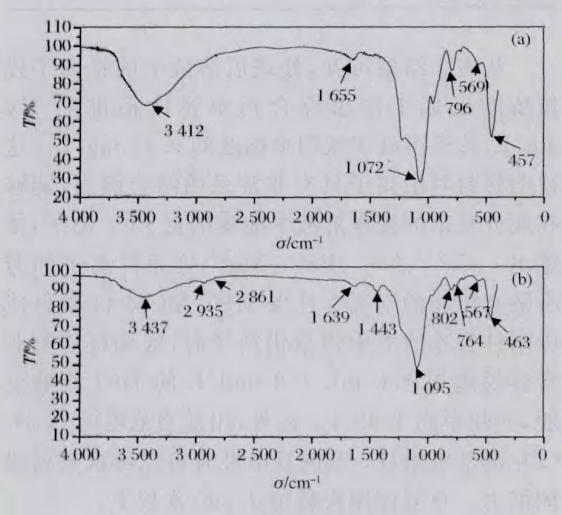


图 3　红外吸收光谱图

Fig. 3　The FT-IR spectrum

a：MCM-41；b：MBT-MCM-41

2.4　吸附实验

2.4.1　pH 值对吸附反应的影响　溶液的酸度是影响材料吸附能力的重要条件。这是因为溶液酸度不仅影响功能介孔材料的活性，还将影响金属离子在溶液中的形态[8]。取 C_0 为 30 mg/L 的铅离子溶液，加入 MBT-MCM-41 分子筛 0.10 g，在温度 25 ℃，吸附时间 20 min 条件下进行实验，测定结果见图 4。由图 4 可见，当 pH 小于 2 时，吸附率低于 20%。这是由于在酸性条件下，氮原子和氢离子结合，发生质子化反应，失去对金属离子的螯合能力，导致吸附率降低；当 pH 为 3 时，吸附率迅速增至 50%，且在 pH 在 3～4 之间增速减缓，这是因为 2-巯基苯并噻唑上的部分氮元素不再和氢离子结合，逐渐恢复供电能力；而当 pH 增至 5 时，氮原子则完全恢复螯合能力，且 2-巯基苯并噻唑上的硫元素和苯环也提供了铅离子的着床点，对铅离子有极强的亲和力，去除率高达 97.80%，最大吸附容量高达 29.34 mg/g，优于其它介孔分子筛的吸附能力[9-10]。

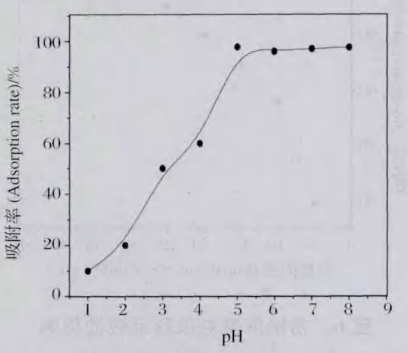


图 4　溶液 pH 值对铅离子去除效率的影响

Fig. 4　The effect of the pH values on the removal rate

2.4.2　吸附平衡时间　吸附平衡时间是衡量材

料对金属离子吸附能力的重要指标。本文以MBT-MCM-41材料做吸附剂，以铅离子作为研究对象，在25 ℃条件下绘制其等温吸附曲线，如图5所示。

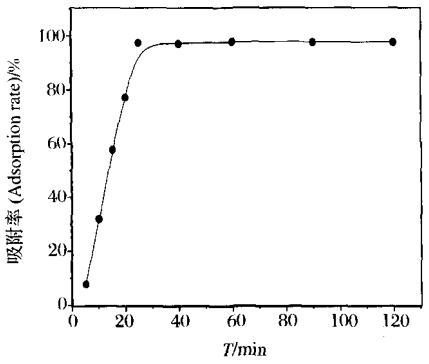


图5 吸附效率随时间的变化

Fig. 5 The variation of adsorption rate with time

从图5中可以观察到MBT-MCM-41在20 min之前随时间增加对金属离子的去除率快速上升，且基本呈线性关系。20 min后其去除率增加速度明显减小，且基本达到平衡。说明该材料对铅离子具有极强的捕捉能力。

2.4.3 初始浓度对吸附反应程度的影响 取MBT-MCM-41分子筛0.10 g，于温度25 ℃下，按照实验方法进行不同初始浓度的铅离子溶液试验，测定结果见图6，初始浓度低于5 mg/L时，铅离子传质动力较小，吸附率仅为60%；当初始浓度增加时，吸附率也随之增大，当铅离子初始浓度为30 mg/L去除率最好，达到98.0%。

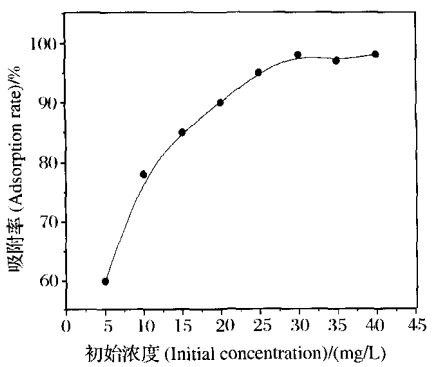


图6 初始浓度对吸附反应的影响

Fig. 6 The effect of the initial concentration on the adsorption rate

3 样品分析

水体中铅污染主要来自矿冶、电池生产、机械加工、印染等行业排放的工业废水[11]。本文按照实验方法，分别取上述领域的工厂排放污水进行吸附处理，用原子吸收分光光度法测定吸附后的离子残留量和吸附率，结果见表1。

表1 MBT-MCM-41功能介孔材料对废水中铅离子的吸附效果

Table 1 The application of MBT-MCM-41 in adsorption lead ions in sewage

样品 Sample	初始浓度 Initial concentration mg/L	残留浓度 Residual concentration mg/L	吸附率 Adsorption rate /%
矿冶废水	18.8	0.1	99.5
电池厂废水	25.4	0.3	99.8
印刷厂废水	14.2	~0.0	100.0
电镀厂废水	20.1	0.2	99.0

从表1结果可知，处理后溶液中的铅离子残留浓度远低于国家综合污水排放标准的1.0 mg/L，甚至可低于饮用水标准的0.01 mg/L。这说明材料对铅离子具有非常强的结合能力，能够在成分复杂的废水溶液中准确捕捉Pb^{2+}离子，排除K^+、Ca^{2+}、Na^+、Fe^{3+}、Mg^{2+}等无机离子和芳香烃有机物的干扰。且当MBT-MCM-41被做成吸附柱去除溶液中痕量铅离子时，饱和柱能够非常容易地被5.0 mL 1.2 mol/L的HCl溶液洗脱，回收率高于99%。此外，用适当浓度的$NaHCO_3$清洗吸附柱，至恢复中性时可以再次具备吸附能力。重复使用次数可达200次以上。

4 结论

本文采用水热合成法合成的2-巯基苯并噻唑修饰的功能介孔材料，形貌规则，具有高度有序的晶体结构和孔道结构，其孔道上嫁接的2-巯基苯并噻唑比普通单官能团修饰剂拥有更多的电子和吸附点位，因而拥有优于其它介孔材料的吸附容量和吸附速率。该材料对铅离子的高去除率和优异的再生性能，使它成为富集分离铅离子或制备铅离子检测传感器的优秀候选材料，具有良好的应用前景。

参考文献：

[1] 靳昕，方心灵，赵卫峰．MCM-41 中孔分子筛吸附含重金属离子废水的实验研究[J]．现代测量与实验室管理（Advanced Measurement and Laboratory），2006，(4)：22-24.

[2] Beck J S, Vartuli J E, Roth W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. Am. Chem. Soc., 1992, (114): 10834.

[3] 吴胜举，吴翠荣，李风亭．新型介孔吸附剂的制备及吸附性能[J]．环境科学学报(Journal of Environmental Sciences)，2009，29(9)：1898-1904.

[4] 焦华．MCM-41 型介孔分子筛的表面修饰及其吸附性能研究[D]．西安：西北大学，2007.

[5] 杨虹．功能化介孔硅材料的合成及其吸附特性研究[D]．上海：同济大学环境科学与工程学院，2008.

[6] Mahitti P, Fuangfa U. Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg(Ⅱ) ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, (154): 578-587.

[7] Salah A Idris, Christine M Davidson, Colm McManamon, et al. Large pore diameter MCM-41 and its application for lead removal from aqueous media[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, (185): 898-904.

[8] Yuemei C, Xijun C, Yunhui Z, et al. ICP-AES determination of trace elements after preconcentrated with *p*-dimethylaminobenzaldehyde modified nanometer SiO_2 from sample solution[J]. Microchemical Journal, 2006, (83): 35-41.

[9] 林品言，周方钦，亓俊霞．介孔分子筛 SBA-15 分离富集-火焰原子吸收光谱法测定矿样中铅[J]．冶金分析(Metallurgical Analysis)，2010，30(11)：25-29.

[10] Yan L, Zhanchao L, Jie G, et al. Selective adsorption behavior of Pb(Ⅱ) by mesoporous silica SBA-15-supported Pb(Ⅱ)-imprinted polymer based on surface molecularly imprinting technique[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, (186): 197-205.

[11] 陈永厚，蒙宽宏，刘际洲．水体中常见重金属污染物及其检测方法和排放标准[J]．黑龙江生态工程职业学院学报(Journal of Heilongjiang Vocational Institute of Ecological Engineering)，2008，21(4)：5-6.

Synthesis of novel functional mesoporous materials and its adsorption capacity to lead ions

PU Qiu-mei[1,3], REN Feng-lian*[1,3], TAN Ai-xi[2], JIANG Fang-ming[1,3]

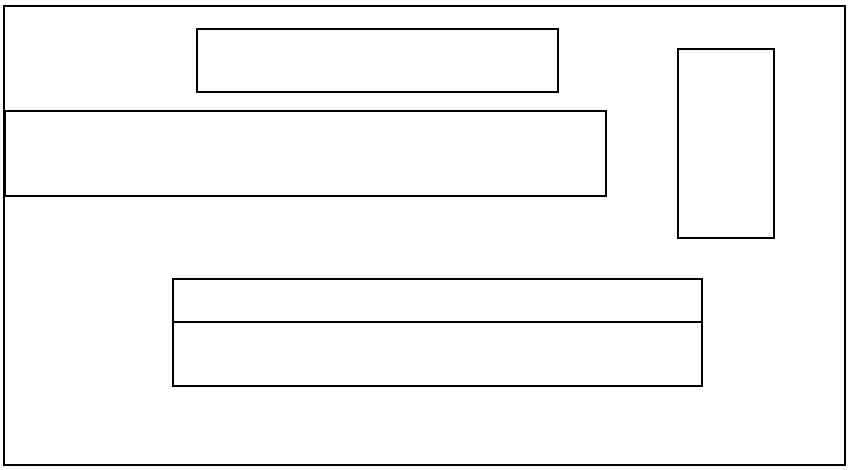
(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changsha 410004, China;
3. Key Laboratory of Resources Chemistry of Nonferrous Metals, Changsha 410083, China)

Abstract: The novel mesoporous silica MBT-MCM-41 was prepared by hydrothermal synthesis method, in which hexadecyl trimethyl ammonium bromide, tetraethyl orthosilicate and 2-mercaptobenzothiazole (MBT) were used as template, silicon source and modification agent, respectively. The mesoporous materials were analyzed and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and fourier transform infrared spectrometer (FT-IR). The material not only possesses regular morphology, and also has highly ordered crystal structure and porous. Its crystal distance is about 4.7 nm. When the material was utilized to treat the standard solution containing 30 mg/L lead ions at the pH of 5 and adsorption equilibrium was obtained after 20 min, the removal rate was better than 97.80%. Using the material to handle lead sewage, the removal rate was higher than 99.0% and the residual concentration was lower than the national standard.

Key words: mesoporous materials; 2-mercaptobenzothiazole; lead ion; adsorption; sewage treatment

ded

滴



Drdrdr