

## 化学处理海带粉对 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 的吸附

### THE ABSORPTION OF $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ ON THE PARTICLES OF KELP WITH CHEMICAL HANDLING

杨 洪 宁黔冀

(河南师范大学生命科学院 新乡 453002)

关键词 海带, 交联, 吸附, 稀土金属离子

海带中含有大量的褐藻胶, 褐藻胶是一种多糖, 分子中含有 -COOH, -OH 有机官能团, 此外海带细胞壁上存在 -SO<sub>3</sub>H, -OH 等<sup>[1]</sup>, 因此能与多种金属离子形成配位化合物, 利用此性质, 可以用来吸附溶液中的重金属离子<sup>[2,3]</sup>。理论上海带也能与稀土金属元素形成配位化合物, 即可吸附溶液中的稀土金属离子, 有关的研究尚不多见, 本文初步研究海带对稀土  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$  的吸附作用, 旨在为该方面的应用提供理论依据。

海带直接作为吸附剂使用, 尚有活性低、粘连、不宜重复使用的缺点, 因此, 借鉴多糖类方面的处理经验, 对人工养殖海带进行化学预处理, 通过交联、酸处理, 可以改善这些不足, 进而为其实际应用创造条件。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料与仪器

1.1.1 原料 新鲜海带采于烟台海岸。

1.1.2 试剂 硝酸镧、硝酸亚铈 (A.R) 为上海跃龙有色金属有限公司产品, 2%戊二醛 (A.R) 为上海医南药业有限公司产品。

1.1.3 仪器 Shimadzu AA670 型原子吸收分光光度计, 721 分光光度计, 高速组织切碎机, 恒温振荡水浴锅, pH3 C 酸度计。

### 1.2 方法

1.2.1 金属离子浓度测试方法 采用原子吸收分光光度法。

1.2.2 吸附实验 取一定量(干重)吸附剂置入锥形瓶中, 移取一定体积、浓度、pH 值的金属离子溶液, 用恒温水浴振荡锅振荡一定时间, 过滤, 测滤液金属离子浓度。按下式计算吸附率  $A = (G - C) / G$ , 和吸附量  $Q = (G - C) / W$ , 式中  $G$ 、 $C$  分别为重金属

离子的起始和平衡浓度,  $V$  表示溶液体积,  $W$  为海带吸附剂的质量。

1.2.3 海带预处理实验 在实验过程中分别采用两种方法处理海带。方法一为先交联法: 海带冲洗净、晾干、粉碎, 加 2% 的戊二醛溶液浸泡 2 h, 再用 0.2% HCl 泡 2 h, 用蒸馏水冲洗至 pH=5.0 左右, 抽滤后自然晾干, 待用。方法二为后交联法: 海带冲洗净、晾干、粉碎, 加 0.2% HCl 浸泡 2 h, 抽干后加入  $1\ 000 \times 10^{-6}$  的  $\text{CuSO}_4$  溶液浸泡, 振荡 1 h, 抽干后加入 2% 的戊二醛浸泡 2 h, 又加入 0.2% 的 HCl 浸泡 1 h, 用蒸馏水洗至 pH=5.0 左右, 抽滤后自然晾干, 待用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同吸附剂的性状及吸附效果比较

天然海带粉经过吸附实验后, 溶液变得粘稠, 海带颗粒模糊, 再次分离、脱吸、干燥几乎不可能; 经化学处理后, 发粘变软的现象大大改善, 吸附剂为清晰、软且富有弹性的颗粒状, 如经过滤、干燥后, 则颗粒发硬, 再次浸泡在液体中则又变软, 尤其是先交联法处理的海带改善效果更为突出。在吸附金属离子前后, 未发现吸附剂明显的变化。按照 1.2.3 的方法制取的海带吸附剂与天然海带吸附剂进行 1.2.2 法吸附实验 (pH=5.0, 吸附剂为 0.5 g, 吸附时间 1 h), 结果见表 1。经化学处理的海带的吸附量较天然海带下降, 说明交联处理后, 损失部分吸附活性, 但天然海带粘连现象严重, 很难过滤。后交联法在处理过程中, 会损失海带中相当一部分水溶性吸附活性成分, 使吸附效

第一作者: 杨洪, 出生于 1963 年, 硕士, 研究方向: 环境化学。电话: 0373-3326582

收稿日期: 2001-03-08; 修回日期: 2001-07-11

果下降;先交联法可以固定细胞体系,减少吸附活性成分的流失,同时可以提高吸附剂的机械强度,避免

粘连,以后的吸附实验均采用先交联法制成的吸附剂。

**表 1 不同方法处理的海带的吸附性能( $\times 10^{-6}$ )**

金属离子	起始浓度	吸附后浓度 (养殖海带)	吸附后浓度 (先交联法)	吸附后浓度 (后交联法)
$\text{La}^{3+}$	500.8	0.00	320.9	402.2
$\text{Ce}^{3+}$	502.0	0.00	0.03	160.8

**表 2 海带对金属离子的吸附量( $\times 10^{-6}$ )**

$W(\text{g})$	$\text{Ce}^{3+}$						$\text{La}^{3+}$					
	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0
$Q(\text{mg/g})$	104	114	99.8	68.9	57.8	52.0	96.8	101	58.6	20.3	12.6	9.7
	$\pm 6.8$	$\pm 7.2$	$\pm 5.5$	$\pm 4.4$	$\pm 3.3$	$\pm 4.2$	$\pm 9.8$	$\pm 10$	$\pm 7.8$	$\pm 4.6$	$\pm 3.4$	$\pm 3.0$

注:  $W$  为吸附剂质量,  $Q$  为吸附量

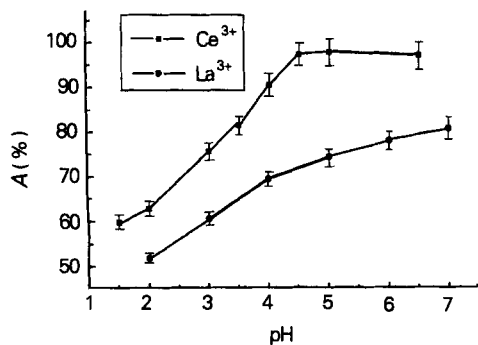


图 1 pH 对吸附率的影响

加入 0.40 g 海带吸附剂,进行 1.2.2 吸附实验,结果见图 1,随 pH 值增大,吸附率增大(当 pH 值大于 7.0,可能会产生氢氧化物沉淀,只考虑 pH 值小于或等于

## 2.2 吸附剂质量与吸附量的关系

取系列质量的吸附剂(0.1~1.0g)按 1.2.2 的方法进行吸附实验( $400 \times 10^{-6}$ , pH=5.0, 时间 30 min, 室温下进行),结果见表 2。在此条件下,吸附剂对  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  最大吸附量分别为 114 mg/g 和 101 mg/g。

## 2.3 pH 值对吸附的影响

分别移取  $100 \times 10^{-6}$  的镧、铈离子溶液 25.00 ml,依次调节 pH 为 2.0,3.0,4.0,5.0,6.0,7.0,准确

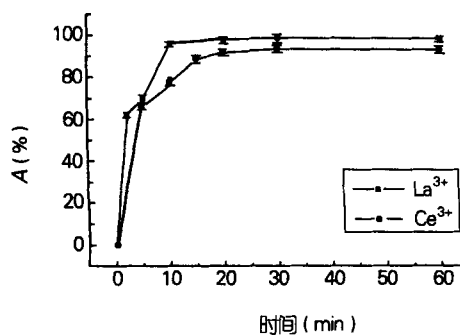


图 2 时间效应

7.0 的情况)。离子与吸附实验中存在以下平衡:  $\text{R-COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R-COOH} + \text{M}^{2+}$ ,  $[\text{H}^+]$  增大,有利于平

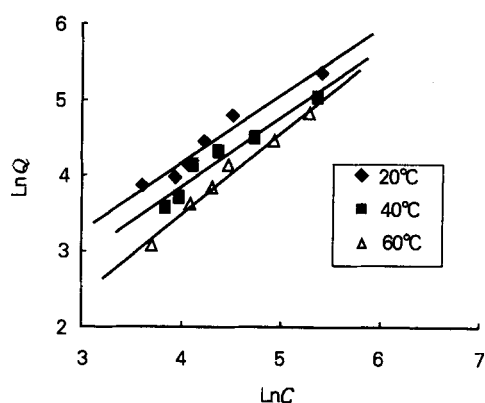


图 3  $\text{Ce}^{3+}$  的等温吸附线

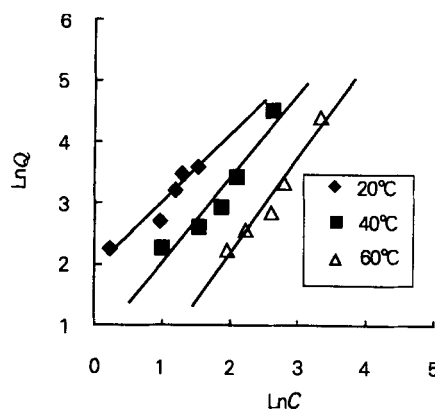


图 4  $\text{La}^{3+}$  的等温吸附线

(下转 71 页)

表 3 等温吸附方程

温度(℃)	Ce <sup>3+</sup> 等温吸附方程	线性相关系数 $\gamma$	La <sup>3+</sup> 等温吸附方程	线性相关系数 $\gamma$
20	$\ln Q = 0.8895 \ln C + 0.596$	0.979	$\ln Q = 1.078 \ln C + 1.912$	0.958
40	$\ln Q = 0.9083 \ln C + 0.2017$	0.975	$\ln Q = 1.358 \ln C + 0.6413$	0.964
60	$\ln Q = 1.061 \ln C - 0.756$	0.993	$\ln Q = 1.555 \ln C - 0.9731$	0.978

衡向右移动。

### 2.4 时间对海带吸附的影响


准确移取 25.00 ml  $400 \times 10^{-6}$  的镧、铈离子溶液,称取 0.50 g 海带吸附剂于锥形瓶中,调节 pH = 4.5,在室温、不同的吸附时间下,进行 1.2.2 吸附实验,得如图 2 所示结果。由图 2 可知,吸附百分率很快就达到最大,30 min 对 La<sup>3+</sup> 的吸附百分率就达到 98% 以上,对 Ce<sup>3+</sup> 的吸附百分率达到 91% 以上,说明吸附有很快的动力学速度。

### 2.5 等温吸附线

准确移取 25.00 ml  $400 \times 10^{-6}$  的铈离子溶液,加入不同质量的海带吸附剂,在 pH 值为 7.0 的条件下分别控制温度为 20,40,60 ℃,吸附时间 30 min,进行吸附实验。结果如图 3、图 4 所示,对图中各组数据进行线性相关分析得到表 3。所列结果(显著性水平为 0.05,自由度  $f$  为 4 的临界相关系数  $Y_{0.05,f} = 0.811$ )表明,La<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup> 在 20,40,60 ℃ 时,ln Q ln C 呈良好的线性关系(图 3~4),在所测的范围内,符合

Freundlich 等温吸附式<sup>[4]</sup>。由图也可知,随着温度的升高,吸附量下降,所以吸附过程为一放热过程,这与一般的吸附规律相符。

## 3 结论

海带经交联、酸洗处理后可作为吸附剂使用,并确定先交联法较后交联法有更大的吸附量。经预处理的海带对稀土金属离子有很短的吸附时间,0.5 h 内吸附率即可达 95% 以上;吸附行为与 pH 值有关,pH 小于 7.0 的范围内,pH 值越大,吸附率越高;在一定温度范围内,其吸附行为满足等温吸附式。

### 参考文献

- 1 杨洪、宁黔冀等。褐藻酸钠对 Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 交换与吸附性能的研究,离子交换与吸附,2000,16(4): 351~355
- 2 吴涓、李清彪等。重金属生物吸附的研究进展,离子交换与吸附,1998,14(2),180~187
- 3 孙福章、韩天国编著。海洋生化制备技术。青岛:青岛海洋大学出版社,1992。6~55
- 4 章燕豪编。吸附作用。上海:上海科学技术文献出版社,1989。26~37 (本文编辑:张培新)