

改性涤纶非织造布及羊毛 对水中铜离子的吸附性能研究

石园园,张辉

(西安工程大学 纺织与材料学院,陕西 西安 710048)

摘要:为去除水中微量铜离子,采用水热法合成四氧化三铁再负载时加入羊毛将其负载在涤纶非织造物上进行改性,或采用钛酸四丁酯和钛酸异丙酯为钛源对羊毛纤维进行改性,测试其吸附能力。结果表明:原毛纤维和改性羊毛纤维对水中的铜离子吸附效果明显,在制备磁性纳米四氧化三铁织物中加入羊毛纤维可以显著提升对铜离子的吸附能力。

关键词:吸附;磁性;羊毛纤维;铜离子

中图分类号:TS193.6

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2016)01-0031-03

目前,水中重金属离子的去除方法主要有吸附法、絮凝沉淀法、膜分离技术、生物技术、有机材料法和硫化物沉淀法等。其中,有机材料法已被越来越多的研究者所关注,因为它具有选择性好,处理能力强,成本低,可反复利用等优点。磁性纳米材料的结构单元中存在孔洞或通道,有助于吸附质进入材料内部,其磁响应性能有利于磁性材料的重复利用^[1]。同时,因为羊毛本身具有很大的吸附力,是用于水中重金属离子吸附的理想材料,而改性后的羊毛不仅具有吸附性,还具有自清洁等其他特性。鉴于此,将磁性纳米材料包裹到纺织材料表面,可以极大地提高磁性纳米粒子的稳定性,对重金属离子吸附性能也相应得到增强,而目前有关织物用于水中重金属离子吸附的研究几乎没有涉及。对微量铜离子浓度可采用显色反应来,常采用的显色剂有4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚^[2-3]、巯基棉分离富集^[4]、微孔虑膜富集^[5]和新亚铜灵^[6]等,但这些方法灵敏度不够高,干扰大。采用双环己酮乙二酰二脲(BCO)^[7]为显色剂,反应灵敏,干扰小。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

材料:克重为285 g/m²针刺纯涤纶非织造布,7.4 tex 澳洲羊毛,双环己酮乙二酰二胺(BCO, AR),硫酸铜(AR),柠檬酸三铵(AR),无水乙醇(AR),氯化铵(AR)浓氨水(25%, AR),乙醛(40%, AR),硫酸铁(AR),硫代硫酸钠(AR),尿素(AR),丙酮(AR),钛酸四丁酯(AR),钛酸异丙酯(AR),冰醋酸(AR),碳酸钠

(AR),硫酸铵(AR),硫酸钠(AR)。

仪器:UV-1601 紫外/可见分光光度计(北京瑞利分析仪器有限公司),ST20 测试笔 PH(上海奥豪斯仪器有限公司),WGL-45B 电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司),电热恒温水浴锅 DK-98-1(天津市泰斯特仪器有限公司),JXF-6 均相反应器(烟台松岭化工设备有限公司),SY2200-T 超声波仪器(上海声源超声波仪器设备有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 铜离子浓度测量

当铜离子浓度低于10 μg/mL时,使用显色剂BCO测量铜离子浓度。

(1)标准液的配制

铜的标准液:使用去离子水将硫酸铜配置成6 μg/mL铜标准溶液。

铜脲的标准液:称取0.2 g铜脲置于烧杯中,加入50 mL无水乙醇搅拌溶解,再加入50 mL去离子水,混合均匀制成铜脲溶液。

乙醛溶液:40%的乙醛溶液。

柠檬酸铵标准液:称取20 g柠檬酸铵并溶于100 mL去离子水中,制成质量浓度20%的柠檬酸铵溶液。

缓冲液:称取40 g氯化铵溶于去离子水中,然后加入40 mL的浓氨水,再用去离子水稀释至1 000 mL,混合均匀制成氨—氯化铵缓冲溶液,溶液pH值为9.3~9.4。

(2)浓度测量

用5 mL移液管精确移取0、1、2、3、4、5 mL浓度为6 μg/mL铜的标准液,并分别置于50 mL容量瓶中,用移液管按顺序分别加入7 mL浓度为20%的柠檬酸铵,5 mL的氨—氯化铵缓冲液溶液,1 mL浓度为

收稿日期:2015-09-02

作者简介:石园园(1989-),女,在读硕士研究生,研究方向:纺织材料功能整理,E-mail:1098954360@qq.com。

40%的乙醛溶液,11 mL浓度为0.2%的BCO溶液,最后用去离子水定容,摇匀。以试剂为空白,使用1 cm比色皿在波长545 nm处用紫外/可见分光光度计上测定溶液的吸光度。

1.2.2 四氧化三铁制备及改性

100 g/L取氢氧化钠,在溶比1:50、温度100℃、时间30 min条件下对涤纶非织造布进行洗涤,水热合成纳米四氧化三铁反应方程式为:



硫酸铁与硫代硫酸钠摩尔比为1:1,硫酸铁用量为0.03 mol/L,反应温度为130℃,反应时间为5 h,添加尿素使溶液的pH值在1.8~2.5,反应完毕用去离子水、无水乙醇、丙酮反复洗涤,超声振荡,烘箱50℃烘干。

四氧化三铁改性是在水热反应时加入羊毛纤维。

1.2.3 羊毛纤维改性

将0.5 mL钛酸四丁酯/钛酸异丙酯滴加到10 mL无水乙醇溶液中并剧烈搅拌,随后缓慢加入70 mL去离子水,将预处理好的羊毛纤维浸渍10 min,连同溶液一起转移到100 mL聚四氟乙烯密封容器中,在110℃下恒温处理2 h后取出反应釜,冷却至室温,反应完毕用去离子水、无水乙醇、丙酮反复洗涤,超声振荡,烘箱50℃烘干。

1.3 性能测试

1.3.1 回归曲线

图1是使用Origin 8.1软件回归的铜离子浓度与吸光度关系曲线。

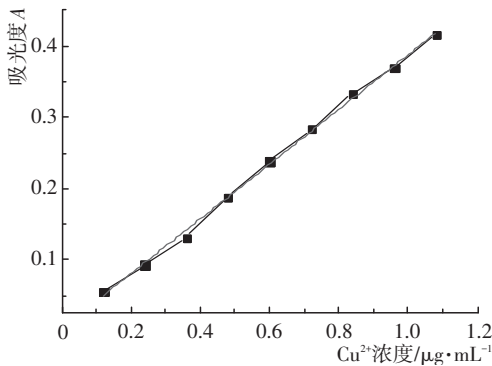


图1 0.12~1.08 μg/mL铜的标准液吸光度与Cu²⁺浓度关系曲线

1.3.2 吸附性能

图2为四氧化三铁和四氧化三铁掺杂羊毛改性涤纶非织造布吸附铜离子能力的对比。

图3为羊毛纤维和经钛酸四丁酯及钛酸异丙酯改

性羊毛纤维吸附铜离子能力的比较。

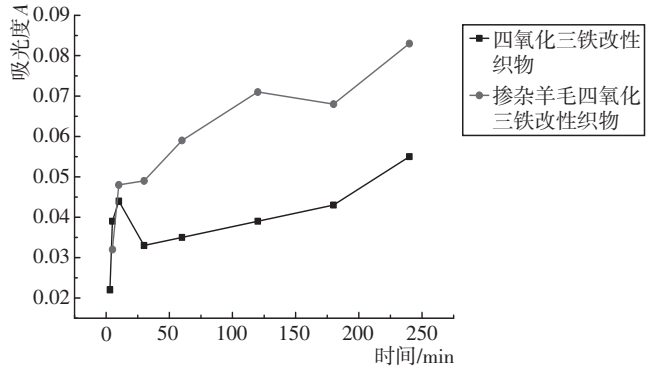


图2 铜离子吸附能力比较

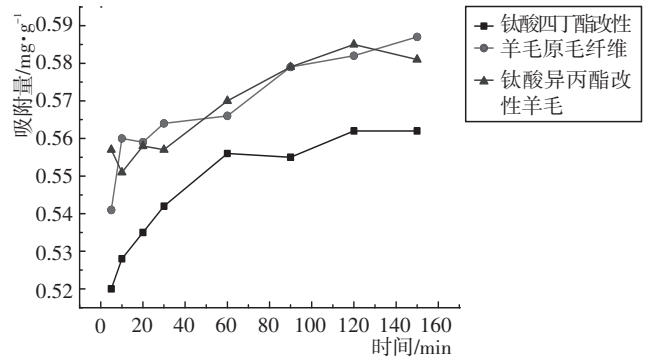


图3 铜离子吸附能力比较

1.3.3 扫描电镜和X射线能谱图(图4~图7)

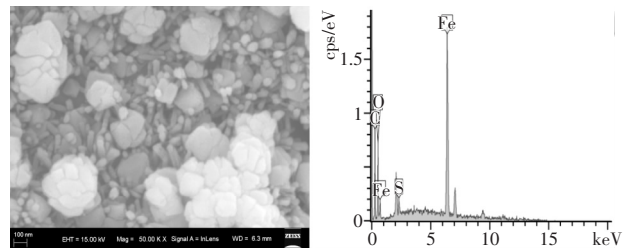


图4 四氧化三铁改性涤纶非织造布扫描电镜和能谱图

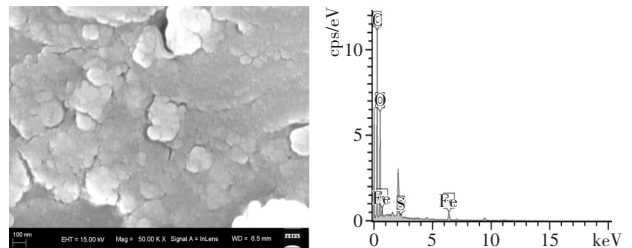


图5 四氧化三铁掺杂羊毛改性涤纶非织造布扫描电镜和能谱图

2 结果与讨论

2.1 铜离子标定曲线

从图1给出的标定曲线可得0.12~1.08 μg/mL

铜的标准溶液吸光度 A 与 Cu^{2+} 浓度 C 回归方程为: $A = 0.3843C + 0.0035$, 相关系数 $R^2 = 0.998$, 表观摩尔吸光系数为 $2.459 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。可以看出, 在 $0.12 \sim 4.80 \mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内, 硫酸铜溶液的吸光度与浓度符合比尔定律。

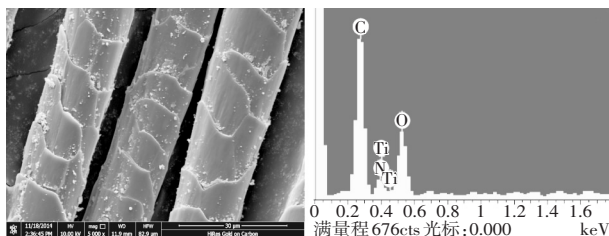


图6 钛酸异丙酯改性羊毛纤维扫描电镜和能谱图

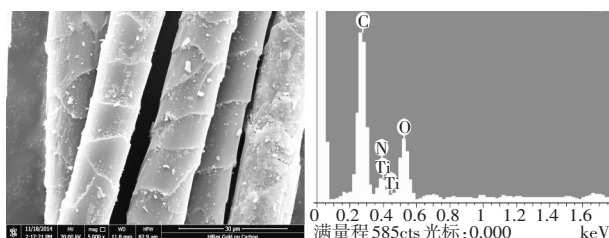


图7 钛酸四丁酯改性羊毛纤维扫描电镜照片和能谱图

2.2 吸附能力分析

从图2可知, 掺杂羊毛四氧化三铁改性涤纶织物吸附铜离子的能力明显好于未四氧化三铁掺杂羊毛改性涤纶织物。

从图3可知, 原毛纤维的吸附能力最强, 钛酸异丙酯次之, 钛酸四丁酯最差。同时, 也说明了对羊毛纤维进行二氧化钛水热法改性处理, 并没有破坏其吸附性能, 只是使得吸附性能有所减弱。

2.3 扫描电镜及能谱分析

由图4、图5所给出的扫描电镜和能谱图可知, 四氧化三铁改性后的涤纶非织造布完全被颗粒状物质包裹, 电镜照片显示微米级颗粒是由纳米级颗粒组成, 并出现一定程度的团聚现象。四氧化三铁掺杂羊毛改性后的涤纶非织造布表面完全被胶状物质包裹, 颗粒有

所减少, 表面相对较为平整, 该物质是由纳米颗粒组成。四氧化三铁掺杂羊毛与未掺杂羊毛的改性涤纶非织造布均由 C、O、S 和 Fe 元素构成, 但质量百分比和原子百分比有所不同, 掺杂羊毛改性非织造布的 C 和 O 元素所占比重明显增多, 说明羊毛水解并参与四氧化三铁合成从而沉积在涤纶纤维表面。

由图5、图6所给出的扫描电镜和能谱图可知, 钛酸异丙酯和钛酸四丁酯改性羊毛纤维表面有颗粒状物质附着。钛酸异丙酯和钛酸四丁酯改性羊毛纤维均由 C、O、N、S 和 Ti 元素构成, 但质量百分比和原子百分比有所不同。

3 结论

(1) 通过实验掌握了测定水中微量铜离子的测试方法, 即铜离子与双环己酮乙二酰二脲 (BCO) 和乙醛的显色反应。

(2) 在负载纳米四氧化三铁磁性颗粒过程中添加羊毛纤维, 可以大幅度提高铜离子的吸附能力。

参考文献:

- [1] 秦昆华, 马文石. 纳米 Fe_3O_4 磁性粒子的制备及其表面改性研究进展[J]. 中国粉体技术, 2008, 14(2): 59-63.
- [2] 李晓宜. 4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚光度法测定铜[J]. 邵阳学院学报(自然科学版), 2005, 2(3): 85-87.
- [3] 李慧芝, 张 瑾, 解文秀, 等. 4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚固相萃取分光光度法测定痕量铂[J]. 冶金分析, 2010, 30(6): 58-61.
- [4] 陈朝阳, 黄泽兴. 巯基棉分离富集测定水中痕量铜[J]. 中华预防医学杂志, 1990, (4): 227-229.
- [5] 罗川南, 杨 勇, 杨秀丽, 等. 微孔滤膜富集分光光度法测定铜[J]. 分析化学, 2000, (2): 28.
- [6] 杨惠成, 鄢国强. 新亚铜灵吸光光度法测定纯铝、铝合金及钢铁中铜[J]. 冶金分析, 1991, (2): 59-60.
- [7] 赵俊杰, 姚 伟, 沈卓身, 等. 镀镍液中铜的分光光度分析[J]. 材料保护, 2004, 37(8): 54-55.

Study on the Adsorption Properties of Modified Polyester Nonwoven Fabric and Wool for Copper Ions

SHI Yuan-yuan, ZHANG Hui

(School of Textile and Materials, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: In order to remove the copper ions in water, Fe_3O_4 was synthesized by hydrothermal method and then supported on the nonwoven polyester fabric with the addition of wool to modify. Another way was modification of wool fiber using tetrabutyl titanate and isopropyl titanate as the titanium source. The adsorption ability was tested. The test results showed that copper ions in water was adsorbed obviously by wool fiber and modified wool fiber. The adsorption ability of magnetic nanometer Fe_3O_4 fabrics addition with wool fibers could be obviously improved.

Key words: adsorption; magnetic; wool; copper ions