

微米级 SPS 微球的制备及对 Pb^{2+} 的快速吸附

杨小翠¹, 龚斌¹, 彭尧天², 肖凯军¹

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

(2. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 以苯乙烯为单体, 运用分散聚合法制备微米级聚苯乙烯微球 (PS), 通过浓硫酸改性制备微米级磺化聚苯乙烯微球 (SPS), 并应用于吸附重金属 Pb^{2+} 。通过 SEM、FIRT、TG、XRD、XPS、元素分析对制备的 PS 微球与 SPS 微球进行结构表征; 同时研究了浓硫酸改性过程中 PS 微球与浓硫酸料液比 (g:mL)、磺化时间对微球磺化度的影响; 并探讨了吸附时间、溶液 pH、底物初始浓度对 SPS 微球吸附 Pb^{2+} 的影响以及研究了 SPS 微球的吸附稳定性和吸附 Pb^{2+} 后的脱附性能。结果表明: 制备的 PS 微球粒径均一, 平均粒径大小为 1.2 μm 。在 40 $^{\circ}\text{C}$ 、反应 48 h、料液比为 1:40 g/mL 条件下进行磺酸化改性, 得到具有良好水溶性、单分散性、粒径均一的 SPS 微球, 平均粒径大小为 1.4 μm , 磺化度为 0.560 ± 0.01 mmol/g; SPS 微球吸附和脱附 Pb^{2+} 平衡时间分别为 5 min、1 min, 脱附率达 99.81%, 循环 4 次使用后, 吸附性能保持不变。

关键词: 分散聚合法; 磺化聚苯乙烯微球; Pb^{2+} ; 吸附

文章篇号: 1673-9078(2019)04-166-173

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.4.023

Preparation of Micro-sized Sulfonated Polystyrene Microspheres and Rapid Adsorption of Pb^{2+}

YANG Xiao-cui¹, GONG Bin¹, PENG Yao-tian², XIAO Kai-jun¹

(1.College of Food Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2.School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Micron-sized polystyrene (PS) microspheres were prepared *via* dispersion polymerization using styrene as the monomer. Micron-sized sulfonated polystyrene (SPS) microspheres were produced *via* modification with concentrated sulfuric acid before being applied to adsorb heavy metal Pb^{2+} . The structural characterization of PS and SPS microspheres were performed by SEM, FIRT, TG, XRD, XPS and elemental analysis. In the meantime, the effect of the ratio of PS microspheres to concentrated sulfuric acid (g : mL), and the sulfonation degree of microspheres as a function of sulfonation time, were also studied. Moreover, the effects of adsorption time, solution pH and initial substrate concentration on the adsorption of Pb^{2+} on SPS microspheres were investigated, along with the adsorption stability and desorption properties of SPS microspheres. The results showed that the prepared PS microspheres had uniform particle size and an average particle size of 1.2 μm . The sulfonation modification performed at 40 $^{\circ}\text{C}$ for 48 h and a solid-to-liquid ratio of 1:40 (g : mL) yielded SPS microspheres with good water solubility, monodispersity and uniform particle size, along with an average particle size of 1.4 μm and degree of sulfonation of 0.560 ± 0.01 mmol/g. The adsorption and desorption equilibrium times for Pb^{2+} -SPS microspheres were 5 min and 1 min, respectively, with a desorption rate of 99.81% and unchanged adsorption performance after four cycles.

Key words: dispersion polymerization; sulfonated polystyrene microspheres; Pb^{2+} ; rapid adsorption

近年来, 我国重大水污染事件频发, 其中重金属污染占一半以上, 如 2005 年的韶关镉污染事件, 2014

收稿日期: 2018-08-02

基金项目: 广东省应用型科技研发专项资金 (2015B02023001); 教育部国家级大学生创新创业训练计划项目 (201710561055)

作者简介: 杨小翠 (1993-) 女, 硕士研究生, 研究方向: 高分子纳米材料技术及应用

通讯作者: 肖凯军 (1969-), 男, 教授, 研究方向: 高分子纳米材料技术及应用

广西大新事件等。“十三五”期间, 我国将重点解决重金属污染、饮水安全等环境问题。目前, 饮用水中去除重金属的研究最多的技术之一是吸附法^[1,2], 但由于吸附剂对重金属的处理存在处理速度慢、对于低浓度的重金属离子难处理等问题, 造成重金属吸附剂的实际使用效果不尽人意^[3]。因此, 研究和开发新型吸附剂, 实现对重金属铅的高效吸附是解决饮用水重金属污染的有效途径之一。

随着功能性聚合物材料的快速崛起, 越来越多的

聚合物材料进入重金属处理领域。聚苯乙烯微球因原料丰富、价格低廉、刚性大、化学性质稳定等特点而在众多聚合物材料中脱颖而出,成为了近年来各学者的研究热点^[4-6]。由于聚苯乙烯微球表面缺乏功能性基团,疏水性太强,在很大程度上限制了聚苯乙烯微球的发展与应用^[7,8],因此,通常将一些拥有特定功能的基团或者物质嫁接到聚苯乙烯微球表面,以此获取具有亲水性功能化 PS 微球。目前功能性 PS 微球的获得途径主要有三种^[9]:一是利用苯乙烯的苯环;二是充分利用侧链苯环上剩余的悬挂乙烯双键;三是采用某种所需的特定官能团或者目标物的单体进行共聚。其中 PS 微球支链上的苯环具有很强的活性,可采用合适的试剂对其进行亲电取代反应,如引入卤素的卤化反应^[10]、引入硝基的硝化反应^[11]、引入金属离子的金属化反应^[12]、引入磺酸基团的磺化反应^[13]、引入烷基或酰基的傅-克反应^[14]等,通过以上几种反应,可制备具有各种功能特性的聚苯乙烯微球。如 Hanqin Weng 等^[15]将微米级 PS 微球进行磺酸化接枝,之后将磺化后的聚苯乙烯微球进行多孔化处理得到笼状微球,最后制得具有负载 CdS 纳米粒子的笼状的磺酸化 PS 微球,该微球具有强大的亲水性及比表面积。Mohamed E. Mahmoud 等^[16]通过将废弃的聚苯乙烯泡沫回收,分别进行硝基化、磺酸化处理并用作一种效果显著的阳离子交换器,硝基化、磺酸化后的聚苯乙烯泡沫对 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 最高吸附量可分别达到 1.95~2.45 mmol/g、0.75~1.10 mmol/g、0.45~0.60 mmol/g。通过对 PS 微球的功能化改性可增强其与某些活性物质如酶的固定化、基因标识或者对重金属离子等的吸附处理^[17,18]。

针对以上问题,本文以价格低廉的苯乙烯为原料,采用分散聚合法制备微米级聚苯乙烯微球,通过浓硫酸对聚苯乙烯微球苯环进行磺酸化改性,在苯环上引进磺酸基团,并探讨磺酸化改性条件,制备具有单分散、粒径均一、高度亲水的微米级 SPS 微球,并探究其对水溶液中 Pb^{2+} 的吸附效果,以期对重金属废水处理领域提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

苯乙烯,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;氢氧化钠、PVP-30,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;无水乙醇、偶氮二异丁腈、浓硫酸(质量分数为 98%)、0.01 mol/L 盐酸标准液、0.01 mol/L 氢氧化钠标准液、硝酸铅,分析纯,南京化学试剂有限公司;氮气,广

州英莱气体有限公司。

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器,上海凌科实业发展有限公司;DHG-9030A 型电热鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司;SZ-100Z 型纳米颗粒分析仪,日本 HORIBA 公司;VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;JSM-7600F 型高分辨场发射扫描电子显微镜,日本 JEOL 公司;DTG-60H 型热重分析仪,日本岛津公司;DSC214 型差示扫描量热仪,德国 NETZSCH 公司;PW1830 型 X 射线多晶衍射仪,荷兰 Philips 公司;Kratos AXIS Ultra DLD 型多功能光电子能谱仪,英国 Kratos 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 苯乙烯前处理

配置质量分数为 5% 的 NaOH 溶液,按照 1:1 的体积比分别加入苯乙烯与 5% NaOH 溶液,进行震荡摇摆,静置,待溶液分层后将下层水液排出,按此方法重复洗脱 3~4 次后,改用蒸馏水继续洗脱,直至排出的下层水液呈现中性。洗脱完全后苯乙烯呈淡黄色,取出,在 60 °C 进行旋蒸处理 2~3 h,苯乙烯由淡黄色变为无色透明液体。

1.2.2 分散聚合法制备 PS 微球

加入 2 g PVP-30 至含有 200 mL 无水乙醇的三口烧瓶中,超声分散,搅拌 30 min,并充氮保护,升温至 74 °C,加入 50 mL 苯乙烯、0.4 g 偶氮二异丁腈,在 200 r/min 下反应 24 h,所得聚合物微球用无水乙醇洗涤三次以上,在 50 °C 下真空干燥 24 h。

1.2.3 PS 微球的磺化处理

称取 2 g PS 微球加入至含有 80 mL 96% H_2SO_4 的圆底烧瓶,超声分散,在 40 °C 条件下机械搅拌反应一段时间。反应完成后,所得磺化 PS 微球用蒸馏水、乙醇交替洗涤数次,并于 40 °C 真空干燥 24 h。

1.2.4 Micro-SPS 微球的磺化度测定

采用滴定法测定磺酸基含量来表示磺化度,具体操作为:称取 0.050 mg 磺酸化聚苯乙烯微球,超声分散于 50 mL 0.01 mol/L 的 NaOH 标准溶液中,加入 2 滴酚酞指示剂,以 0.01 mol/L 的盐酸标准液进行标定,通过消耗的盐酸标准溶液体积计算 SPS 微球的磺化度,计算公式(1)如下:

$$DS = [0.01 \times 0.05 - 0.01 \times V(\text{HCl})] / 0.05 \quad (1)$$

其中:DS:表示磺化度,单位为 mmol/g; $V(\text{HCl})$:表示消耗的 0.01 mol/L 的盐酸标准液体积,单位为 L。

1.2.5 Micro-PS 微球/Micro-SPS 微球的表征

SEM 观测:以无水乙醇为分散剂,制备一定浓度的 PS、SPS 微球,滴于制样台铝箔上面,干燥后进行

喷金处理, 然后进行 SEM 观察形貌。FT-IR 测定: 将 PS、SPS 微球按照与 KBr 1:100 的比例于玛瑙研钵中充分研磨, 压片, 以 KBr 为参照物, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描 32 次, 测定波长为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。TG 分析: 称取 5~10 mg 的 PS、SPS 微球, 以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 从 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在空气中测定其热分解变化情况。热重分析: 称取一定量的微米 SPS、PS 微球, 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 从 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在空气中测定其热分解变化情况。XRD 分析: 取一定量的 PS、SPS 微球, X 射线采用铜靶 ($\lambda=1.54\text{ \AA}$), 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描范围为 $5\sim 90^{\circ}$, 步长为 0.02° , 扫描速率为 $15.0\text{ 秒}/\text{步}$ 。XPS 分析: 分别取一定量的 PS、SPS 微球, 采用英国 Kratos 公司的 Kratos AXIS Ultra DLD 型多功能光电子能谱仪对样品进行测定。

1.2.6 SPS 吸附重金属的研究

1.2.6.1 吸附效率计算

称取 0.050 g 样品加入至 100 mL 含有一定浓度 Pb^{2+} 的溶液, 摇匀并超声分散, 在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $150\text{ r}/\text{min}$ 条件下吸附处理, 每次间隔一定时间进行取样, 每次约 2 mL, 离心, 上清液过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 过滤器, 测定 Pb^{2+} 离子浓度。吸附效率的计算如式 (2):

$$\eta = (C_0 - C_f) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

其中, C_f 为 Pb^{2+} 最终浓度, 单位为 mg/L ; C_0 为 Pb^{2+} 初始浓度, 单位为 mg/L 。

1.2.6.2 吸附时间对 SPS 微球吸附 Pb^{2+} 的影响

在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $150\text{ r}/\text{min}$ 条件下, 取相同质量的 SPS 微球分别对 $25\text{ mg}/\text{L}$ Pb^{2+} 溶液进行吸附, 通过在不同时间点进行取样, 离心, 上清液过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 过滤器, 测定 Pb^{2+} 浓度。

1.2.6.3 SPS 微球在不同 pH 值下对吸附 Pb^{2+} 的影响

称取 0.020 g SPS 微球, 加入至 40 mL 含有一定浓度的 Pb^{2+} 溶液中, 摇匀并超声分散, 在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $150\text{ r}/\text{min}$ 条件下吸附 3 h 后分别取样约 3 mL, 离心, 上清液过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 过滤器, 测定 Pb^{2+} 浓度。

1.2.6.4 Pb^{2+} 初始浓度对吸附量的影响

在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $150\text{ r}/\text{min}$ 恒温条件下, 通过改变底物初始浓度, 分析 SPS 微球对 Pb^{2+} 吸附量与底物初始浓度间的关系。

1.2.6.5 SPS 微球的吸附稳定性分析

取 40 mL $50\text{ mg}/\text{L}$ Pb^{2+} 溶液, 加入 0.100 g SPS 微球, 摇匀并超声分散, 在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $150\text{ r}/\text{min}$ 条件下吸附 1 h, 然后在 $10000\text{ r}/\text{min}$ 下离心 30 min, 取上清液, 过膜, 测定 Pb^{2+} 浓度 C_1 , 留下的沉淀加入 40 mL $1\text{ mol}/\text{L}$ 稀硝酸, 在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $150\text{ r}/\text{min}$ 条件下脱附 1 h, 超声, 洗脱, 离心, 取上清液, 测定 Pb^{2+} 浓度 C_2 。

1.2.6.6 SPS 微球的脱附性能分析

取 100 mL $50\text{ mg}/\text{L}$ Pb^{2+} 溶液, 加入 0.100 g SPS 微球, 摇匀并超声分散, 在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $150\text{ r}/\text{min}$ 条件下吸附 3 h, 然后在 $10000\text{ r}/\text{min}$ 下离心 30 min, 留下的沉淀加入 100 mL 稀硝酸 $1\text{ mol}/\text{L}$, 超声, 洗脱, 离心, 取上清液 C_2 , 每隔一定时间取样测定 Pb^{2+} 浓度 C_t , 做出 C_t 与 t 之间的关系曲线。

1.2.7 数据统计分析

数据来源于 3 次平行试验的平均值, 结果以 $X \pm S$ 形式表示, 利用 Origin 8.5 软件进行数据处理与分析。

2 结果与讨论

2.1 磺化条件对磺化度的影响

2.1.1 磺化时间对磺化度的影响

在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、PS 微球与浓硫酸比例为 1:30 mg/mL 、转速为 $600\text{ r}/\text{min}$ 条件下进行机械搅拌下搅拌反应, 通过改变磺化时间探究磺化度与磺化时间之间的关系。结果如图 1 所示, 随着磺化时间的增大, 磺化度逐渐增大, 随着时间的推移, 增速逐渐放缓。在 8 h 前 PS 微球磺化度急速增大, 之后平缓增加, 但仍有上升趋势, 在反应 48 h 时达磺化度达到 $0.56 \pm 0.01\text{ mmol}/\text{g}$ 。因此, 本实验选择反应 48 h。

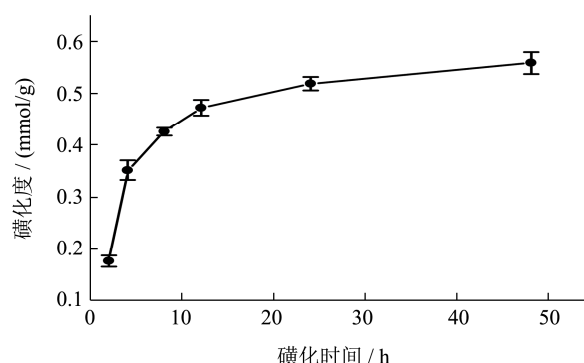


图 1 微米级 SPS 微球磺化度随时间的变化图

Fig.1 The relationship between the degree of sulfonation and the time on Micro-SPS microspheres

2.1.2 磺化比例对磺化度的影响

在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、转速为 $600\text{ r}/\text{min}$ 条件下机械搅拌反应 48 h, 通过改变 PS 微球与浓硫酸比例探究磺化度与料液比之间的关系。结果如图 2 所示, 微米级 SPS 微球的磺化度随着料液比中浓硫酸用量的加大逐渐增大, 在料液比 1:20~1:30 (g/mL) 之间增加较大, 而在料液比 1:30~1:40 (g/mL) 之间的变化则较小, 这可能是浓硫酸在此区间已接近甚至是处于过量状态。综合考虑, 本实验选择料液比为 1:40 (g/mL) 作为最佳比例。

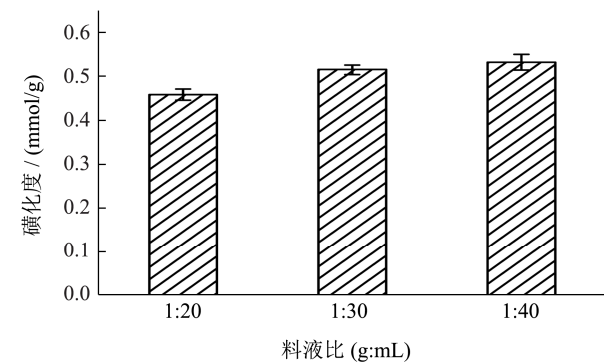


图2 微米级 SPS 微球磺化度随料液比的变化图

Fig.2 The relationship between the degree of sulfonation and solid-liquid ratio on Micro-SPS microspheres

2.2 Micro-PS 微球/ Micro-SPS 微球的表征

2.2.1 SEM 分析

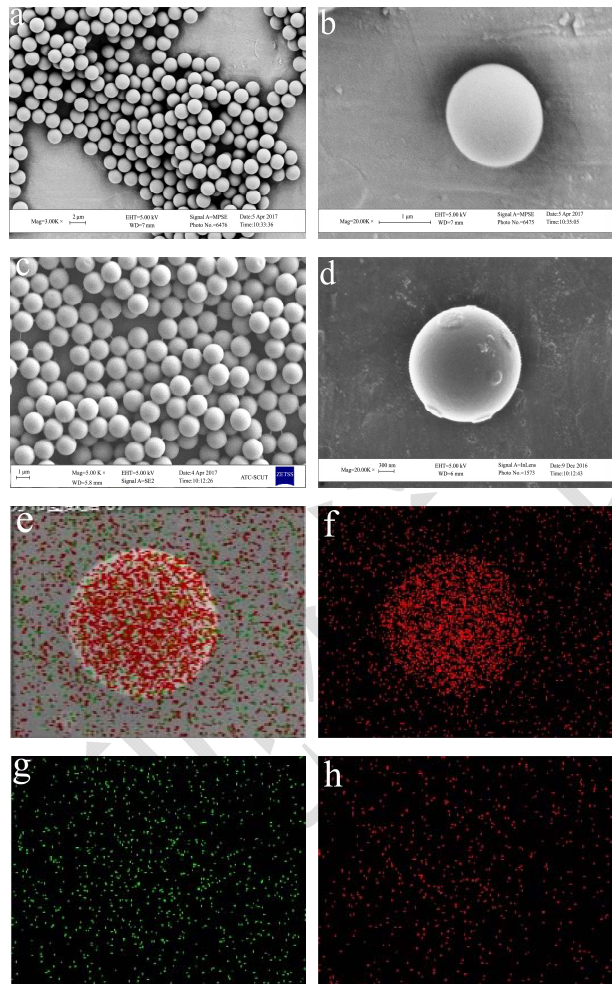


图3 微米级 PS、SPS 微球的 SEM 图

Fig.3 The SEM of Micro-PS and Micro-SPS

注：a、b 均为 PS 微球，c、d 均为 SPS 微球，e-h 为 SPS 面扫图。

图3 为通过 SEM 观察 PS、SPS 微球的形貌特征图。由图 3a、3b 可看出分散聚合法制备的 PS 聚合物

均呈球形，且颗粒大小均一，球面光滑，平均粒径大小为 1.200 μm 。在与 PS 相同放大倍数下，从图 d~f 可看出，PS 微球经磺酸化改性后，聚苯乙烯微球粒径稍微变大，单分散性良好，平均粒径为 1.400 μm ，说明 PS、SPS 微球属于微米级材料，大小均一且分散均匀。为进一步确认磺酸基团是否成功引入 PS 微球表面，通过面扫以及 EDS 对其进行分析，由图 3 和表 1 所示，SPS 中出现了大量 PS 微球元素组成中不存在的 S、O 元素，表明磺酸基团已被成功接枝在 PS 微球上。

表 1 元素分析

Table 1 The elemental analysis

Element	w.t. %	Atomic %
C	91.01	93.34
O	8.30	6.39
S	0.69	0.26

2.2.2 红外分析

通过傅里叶红外光谱仪对 PS、SPS 微球的结构进行测定分析，测定结果见图 4。从 PS 微球的红外谱图可以看出，在 3088、3060、2850 cm^{-1} 处的三个吸收峰对应 PS 微球侧链苯环上 C-H 键的伸缩振动；在 2922 cm^{-1} 以及 2850 cm^{-1} 上的两个吸收峰对应主链上-CH₂-中 C-H 键的伸缩振动；在 1602、1492、1450 cm^{-1} 上的三个吸收峰对应主链骨架中的 C-C 键的刚性振动；在 754、697 cm^{-1} 处的两个强吸收峰对应的是侧链苯环上 C-H 键的弯曲振动，表明在该改性过程为苯环单取代；综合以上红外分析结果，该反应成功合成 PS 微球^[19]。对比 PS 微球的红外谱图，SPS 微球多出三个吸收峰，其中 3472 cm^{-1} 是由磺酸基团上的-OH 引起的振动，1191、1055 cm^{-1} 处的两个吸收峰是由磺酸基团上的 C-S 键引起的振动，通过以上表征结果进一步表明聚苯乙烯微球已成功接枝上磺酸基团。

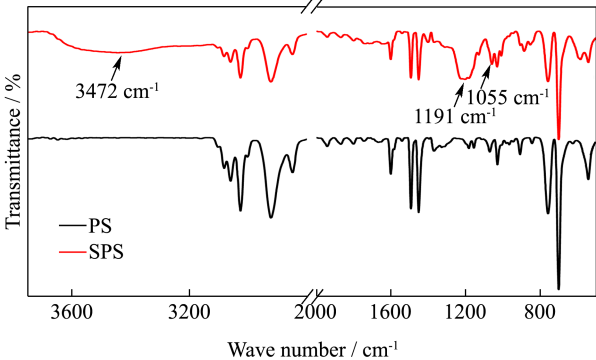


图4 微米级 PS、SPS 微球的红外谱图

Fig.4 The infrared spectra of Micro-PS and Micro-SPS Microspheres

2.2.3 TG 分析

通过热损失变化分析分散聚合法制备的 PS 微球及 SPS 微球的热稳定性,结果如图 5 所示,从图 5b 可以看出,PS 微球仅有一个热分解阶段,分解温度在 410 °C,在此阶段 PS 微球失重严重,这一失重是由于聚合物主链断裂分解引起的。相比于 PS 微球,SPS 微球最大的一个热分解阶段提升至 427 °C 附近,表明经磺酸基团的引入有助于提高 PS 微球的热稳定性;且 SPS 微球在 120~180 °C 也有一段微弱的重量损失,这一阶段可能是由于磺酸基团的热分解引起的^[20]。

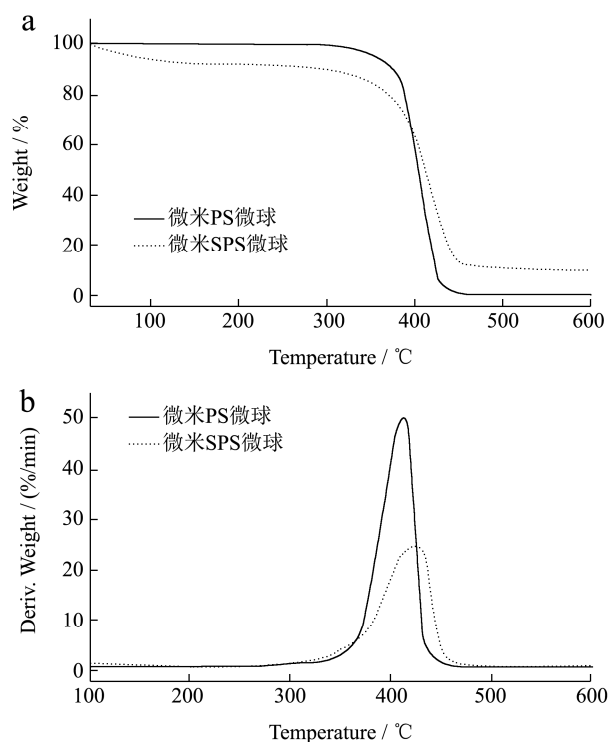


图 5 微米级 PS、SPS 微球的热重分析图

Fig.5 TG analysis of Micro-PS and Micro-SPS Microspheres

注: a 为热重曲线, b 为相应的导数曲线。

2.2.4 XRD 分析

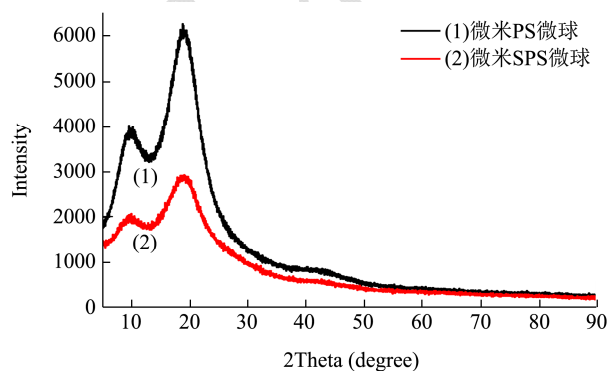


图 6 微米 PS、SPS 微球的 XRD 谱图

Fig.6 XRD patterns of Micro-PS and Micro-SPS Microspheres

如图 6 所示,通过利用 X 射线多晶衍射仪对 PS、SPS 的晶型结构进行分析。结果表明,在 2θ 为 19.1° 时出现馒头峰,与 JCPDF 标准卡片中的聚苯乙烯相

同,进一步表明基底为聚苯乙烯微球,经过磺酸化处理后的 PS 微球晶型几乎不变,这也从侧面表明整个磺化仅发生在 PS 微球表面。

2.2.5 XPS 分析

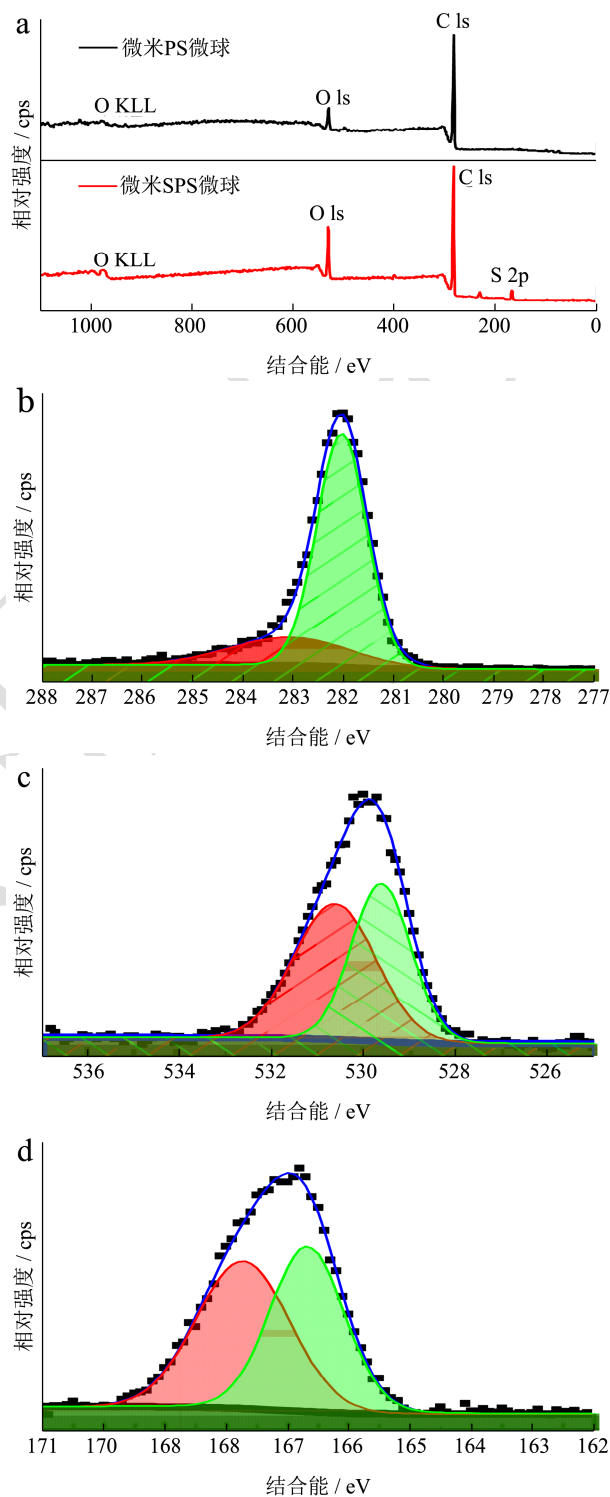


图 7 微米 PS、SPS 微球的 XPS 分析谱图

Fig.7 The XPS spectrum of Micro-PS and Micro-SPS Microspheres

注: a:微米 PS、SPS 微球 XPS 全谱图, b、c、d 分别为微米 SPS 微球中 C 1s、O 1s、S 2s 的分峰图。

通过对微米 SPS 微球表面元素、结构进行 XPS 分析,并于 PS 微球进行比较,结果如图 7 所示。由图 7a 可以了解到,相比于 PS 微球,SPS 微球在 165.7 eV 处有一个明显的 S 元素特征峰,表明磺酸基已成功接枝至 PS 微球表面,为进一步分析 SPS 微球的结构,分别对 282.2 eV (C 1s) 碳原子特征峰、528.1 eV (O 1s) 氧原子特征峰、165.7 eV (S 2p) 硫原子特征峰进行分峰处理,结果如图 7b、7c、7d 所示。

由图 7b 可知,282.3 eV 的峰值表示主链上 C-C 键的结合方式,283.2 eV 处的峰值表示苯环上的 C。

在图 7c 中,把氧原子分为两个峰,529.6 eV 处的表示磺酸基上 O-H 的特征峰,530.6 eV 处为 O=S 的特征峰,而在图 7d 中,在 166.7 处的峰值表示 S=O 中的 S 元素,在 167.7 处的峰值表示 S-C 中的 S 元素。综上所述,经浓硫酸改性后微米 PS 微球在表面成功接枝磺酸基团。

2.3 SPS 微球吸附重金属的研究

2.3.1 吸附时间对 SPS 重金属吸附的影响

表 2 吸附剂吸附重金属的研究现状

Fig.2 Research status of heavy metals by adsorbent

Sampe	Metal ions	Adsorption capacities / (mg/g)	Time	Lowest Concentration	References ^[21-23]
D001-Polyethyleneimine	Cu ²⁺	99	1.0 h		Chen et al., Environ. Sci. Tech. 2010, 44, 3508-13.
Sulfonated crushed polystyrene	Pb ²⁺	60	1.5 h		Bekri-Abbes et al., J. Polym. Environ. 2006, 14, 249-256.
Sulfonated polystyrene	Cu ²⁺	48.8	2.0 h	>50 ppb	Wieslaw et al., J. Appl. Poly. Sci. 2013, 128, 2611-2617.
Sulfonated expanded polystyrene	Cu ²⁺	49.5	2.0 h		Wieslaw et al., J. Appl. Poly. Sci. 2013, 128, 2611-2617.
Sulfonated waste Styrofoam	Pb ²⁺	45.5 (pH=3)	0.5 h		Mahmoud et al., ACS Sustain. Chem. Eng. 2015, 4, 819-827.
SPS microspheres	Pb ²⁺	47.5	1~5 min	<50 ppb	This work

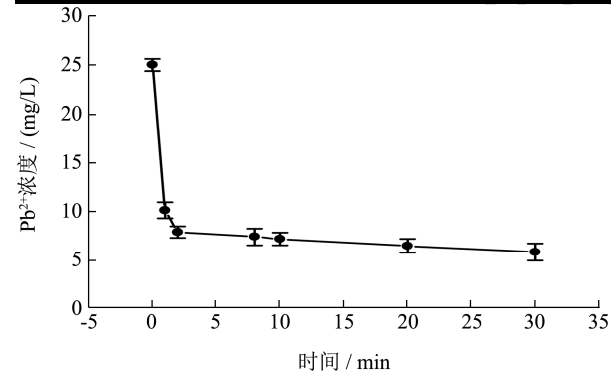


图 8 Pb²⁺吸附量随吸附时间的变化图

Fig.8 The adsorption amount of Pb²⁺ with adsorption time

在 30 ℃、150 r/min 条件下,相同质量的 SPS 微球分别对 25 mg/L Pb²⁺溶液进行吸附,通过对不同时间点进行取样,分析重金属 Pb²⁺浓度以及 Pb²⁺的吸附量随时间的变化,结果如图 8 所示。随着吸附时间延长,Pb²⁺浓度逐渐变小,微米 SPS 微球对 Pb²⁺的吸附量逐渐变大,最后均趋于稳定状态。从图 8 可以看出,整个吸附过程在 5 min 内基本完成,吸附速度非常快。如表 2 所示,为其他 PS 类微球处理重金属的国内外研究现状,可知,本研究制备的 SPS 微球吸附铅离子

的吸附量介于中间值,但在相同层次吸附量时,SPS 微球对 Pb²⁺的吸附时间远低于其他类似吸附剂,在 1~5 min 可完成吸附,这主要是由于 SPS 微球表面接枝有大量的磺酸基团,具有很强的电负性,能够快速捕捉重金属阳离子。

2.3.2 溶液 pH 对 SPS 微球吸附量的影响

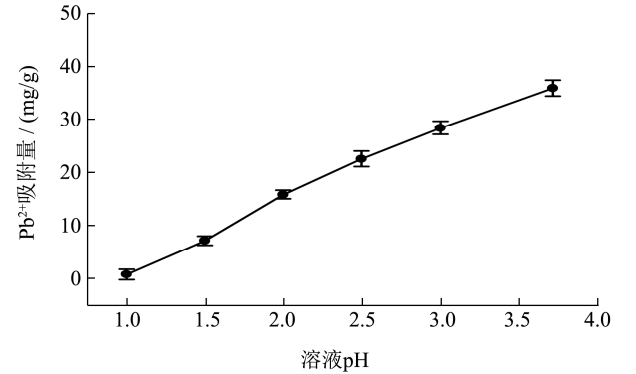


图 9 溶液 pH 对 Pb²⁺吸附量的影响

Fig.9 Effects of solution pH on adsorption of Pb²⁺

在 30 ℃、150 r/min 恒温条件下,配制一定浓度 Pb²⁺溶液,通过 HCl 调节溶液 pH,加入 SPS 微球进行吸附,分析在不同 pH 下,微米 SPS 微球对 Pb²⁺吸

附的影响,结果如图9所示。随着溶液pH不断降低,SPS微球的吸附量均不断减小,最后在pH=1.0时对 Pb^{2+} 吸附量仅为0.84 mg/g,这是由于在低pH条件下,大量的 H^+ 与 Pb^{2+} 进行竞争,并且 H^+ 的正电性远大于其他重金属离子,因此,在低pH条件下,SPS微球表面的磺酸根离子均被溶液中的 H^+ 占据。

2.3.3 Pb^{2+} 初始浓度对吸附量的影响

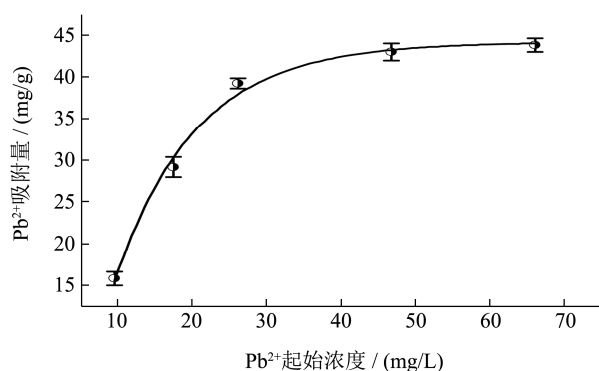


图10 底物起始浓度对 Pb^{2+} 吸附量的影响

Fig.10 Effect of initial concentration of substrate on adsorption of Pb^{2+}

在30℃、150 r/min恒温条件下,改变底物初始浓度,分析微米SPS微球对 Pb^{2+} 的吸附量与底物初始浓度间的关系。由图10可知,随着底物初始浓度的增加,SPS微球对 Pb^{2+} 的吸附量为先迅速增加之后再趋于平缓。结果表明,微米级的SPS微球对较低浓度的 Pb^{2+} 仍有一定的吸附能力,当浓度升高到30 mg/L之后,吸附量基本保持不变。

2.3.4 SPS微球的对 Pb^{2+} 的脱附分析

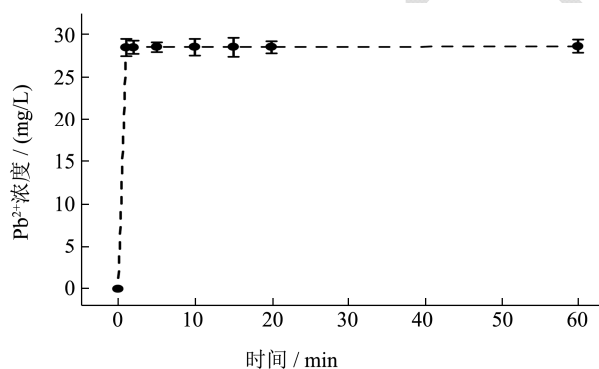


图11 SPS微球对 Pb^{2+} 的脱附曲线分析

Fig.11 The desorption curve analysis of Pb^{2+} by SPS microspheres

在30℃、150 r/min恒温条件下,SPS微球饱和吸附 Pb^{2+} 后经1 mol/L HNO_3 洗脱,结果见图11。在整个脱附过程中,仅1 min便达到脱附平衡,脱附率达99.81%。这是因为吸附 Pb^{2+} 后的SPS微球被暴露在大量 H^+ 中,使得 H^+ 与吸附在微球表面的 Pb^{2+} 进行位点竞争,由于磺酸基团对 H^+ 的亲合力远大于

Pb^{2+} ,因此, Pb^{2+} 在强酸性条件下可被快速洗脱。

2.3.5 SPS微球的吸附稳定性分析

可循环使用是评价吸附剂性能与否的重要指标,因此本实验通过循环使用SPS微球测试其性能稳定性。如图12所示,在30℃、150 r/min恒温条件下,通过循环使用SPS对比其吸附性能的变化情况,结果显示在经过四次循环使用后,其吸附性能依旧不变,具有良好的再生性。形貌稳定也是吸附剂性能稳定的一个重要参考指标,为探究吸脱附后对SPS微球的形貌影响情况,对循环使用4次后的SPS微球进行电镜分析,结果如图13所示,微米SPS微球,其形貌基本不变,整个吸脱附及循环使用过程均不影响其形貌,这一稳定性质主要源于聚苯乙烯的大体积侧基为苯环的无规排列结构。

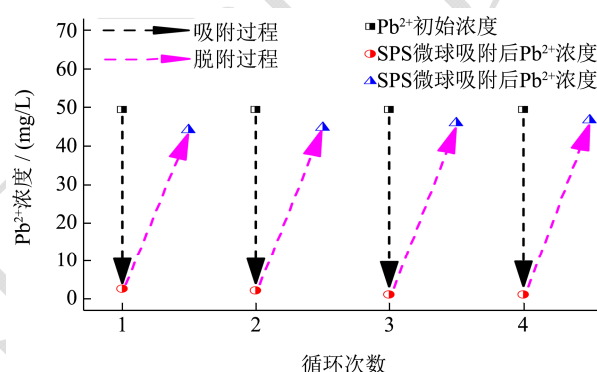


图12 SPS微球循环吸附性能图

Fig.12 Cyclic adsorption performance of SPS microspheres

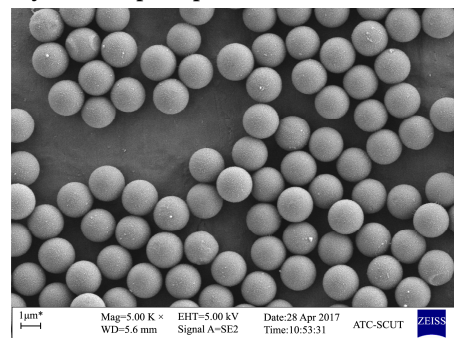


图13 洗脱后SPS微球SEM图

Fig.13 The SEM of SPS microspheres after elution

3 结论

3.1 采用分散聚合法合成微米PS微球,通过表征测试结果证明其被成功合成,且该微球具有良好单分散性、粒径均一等特点。

3.2 采用浓硫酸改性微米PS微球制备微米SPS微球,通过表征测试结果证明其被成功合成,在磺化时间为48 h,料液比为1:40 g/mL条件下制备的SPS微球磺化度达 0.560 ± 0.01 mmol/g,SPS微球的制备成功解决了PS微球的疏水性问题,具有较好的水溶性,

单分散性良好,热稳定性增强,且磺化仅发生在微球表面。

3.3 制备的 SPS 微球具有高效快速吸附 Pb^{2+} 能力,在 5 min 内能快速达到平衡,且具有快速脱附能力,1 min 内脱附完成,脱附率达 99.81%。可重复使用性能优良,循环 4 次使用后,吸附性能仍保持不变。

参考文献

- [1] Tan M X, Yin N S, Ying J Y, et al. A mesoporous poly-melamine-formaldehyde polymer as a solid sorbent for toxic metal removal [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(11): 3254-3259
- [2] He B, Wang X, Xue H. The performance of chitosan/gelatin composite microspheres in the wash-off procedure of reactive dyeing [J]. *Coloration Technology*, 2016, 132(5): 353-360
- [3] Chong Y T, Teo K M, Tang L C. A lifecycle-based sustainability indicator framework for waste-to-energy systems and a proposed metric of sustainability [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 56: 797-809
- [4] 乔红梅.单分散多孔聚合物微球的制备及其反相色谱应用[J].*精细化工*,2015,32(7):721-725
QIAO Hong-mei. Preparation of monodisperse porous polymer microspheres and their antiphase chromatographic application [J]. *Fine Chemicals*, 2015, 32(7): 721-725
- [5] 王莹莹,王斌,黄月文,等.聚苯乙烯/还原氧化石墨烯核壳微球的制备及表征[J].*精细化工*,2018,35(2):181-186
WANG Ying-ying, WANG Bin, HUANG Yue-wen, et al. Preparation and properties of polystyrene/reduced graphene oxide core-shell microspheres [J]. *Fine Chemicals*, 2018, 35(2): 181-186
- [6] 郭军红,许芬,包雪梅,等.磷杂化低聚物/聚苯乙烯材料的制备及阻燃性能[J].*精细化工*, 2018,35(4): 181-186
GUO Jun-hong, XU Fen, BAO Xue-mei, et al. Preparation and flame retardant properties of oligophosphate / polystyrene composite materials [J]. *Fine Chemicals*, 2018, 35(4): 181-186
- [7] Xie J, Zhong G, Cai C, et al. Rapid and efficient separation of glycoprotein using pH double-responsive imprinted magnetic microsphere [J]. *Talanta*, 2017, 169: 98-103
- [8] Tang Y, Li M, Gao X, et al. Preconcentration of the antibiotic enrofloxacin using a hollow molecularly imprinted polymer, and its quantitation by HPLC [J]. *Microchimica Acta*, 2016, 183(2): 589-596
- [9] Zhao C, Yu C, Liu S, et al. 3D porous n-doped graphene frameworks made of interconnected nanocages for ultrahigh-rate and long-life Li-O₂ batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 25(44): 6913-6920
- [10] Vanderkooy A, Pfefferkorn P, Taylor M S. Self-assembly of polymer nanostructures through halogen bonding interactions of an iodoperfluoroarene-functionalized polystyrene derivative [J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 3807-3817
- [11] Dolanský J, Henke P, Malá Z, et al. Antibacterial nitric oxide- and singlet oxygen-releasing polystyrene nanoparticles responsive to light and temperature triggers [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(5): 2639-2648
- [12] Yan W, Wang L, Chen C, et al. Polystyrene microspheres-templated nitrogen-doped graphene hollow spheres as metal-free catalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 188: 230-239
- [13] Gong C, Pinatti L, Lavigne G, et al. Thermal stability of endcapped and linear sulfonated polyimides, sulfonated polystyrene, and Nafion 117 [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135: 45694
- [14] Wang G, Wang R, Liu L, et al. Synthesis of hollow mesoporous carbon spheres *via* Friedel-Crafts reaction strategy for supercapacitor [J]. *Materials Letters*, 2017, 197: 71-74
- [15] Weng H, Huang X, Wang M, et al. Formation of cage-like sulfonated polystyrene microspheres *via* swelling-osmosis process and loading of CdS nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2013, 29(49): 15367-15374
- [16] Mahmoud M E, Abdou A E H, Ahmed S B. Conversion of waste styrofoam into engineered adsorbents for efficient removal of cadmium, lead and mercury from water [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 4(3): 819-827
- [17] Liu H, Zhou K, Chen X, et al. Graphene oxide-sensitized molecularly imprinted opto-polymers for charge-transfer fluorescent sensing of cyanoguanidine [J]. *Food Chemistry*, 2017, 235: 14-20
- [18] Jeon J W, Kim D G, Sohn E, et al. Highly carboxylate-functionalized polymers of intrinsic microporosity for CO₂-selective polymer membranes [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(20): 8019-8027
- [19] Qu J B, Huan G S, Chen Y L, et al. Coating gigaporous polystyrene microspheres with cross-linked poly (vinyl alcohol) hydrogel as a rapid protein chromatography matrix [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15): 12752-12760

现代食品科技