

硫化聚间氨基苯硫酚/淀粉复合材料的制备 及其对 Hg(II) 的高效吸附

庄鳳龙^{1,2}, 曹联君^{1,2}, 戴蓝兰², 尹何琨², 王基伟^{1,2}, 艾克拜尔·热合曼^{1*}

(1. 宁德师范学院 毒物化学重点实验室, 宁德 352100;

2. 宁德师范学院 闽东畲医药福建省高校工程研究中心, 宁德 352100)

摘要:本文以可再生马铃薯淀粉(PS)为原料,通过巯基偶联剂修饰,获得巯基功能化淀粉(PS-SH);然后,间氨基苯硫酚在过硫酸铵作为引发剂的作用下发生聚合反应,得到聚间氨基苯硫酚(PMAT);接着,以单质硫为交联剂,获得硫化聚间氨基苯硫酚/淀粉复合物(PS-S-PMAT),最后对材料的化学组成、结构、形貌进行表征同时探究了各种变量对汞离子的吸附性能的影响。研究发现,在常温下,当 pH 值为 4,初始浓度为 100mg/L,吸附时间为 360min 时,材料的吸附量和去除率分别为 226.29mg/g 和 90.52%。通过对实验数据进行拟合和分析,汞离子去除过程遵循准二级动力学模型和 Langmuir 模型,该材料对 Hg(II) 的最大理论吸附容量是 387.60mg/g。干扰离子和吸附剂再生实验表明:干扰离子并没有明显影响材料对汞离子的吸附,同时,材料经过五次吸附-脱吸附循环后,吸附量仍然为 200.73mg/g,说明材料具有较好再生和重复使用的性能。

关键词:淀粉; 聚间氨基苯硫酚; 硫磺; 吸附; Hg(II)

当前由于现代工业的迅速发展,导致水体重金属的污染日益加剧,需紧急开发新型廉价的材料,以便高效、快速地去去除重金属^[1]。尤其是,汞这种对环境和人类健康具有高风险的重金属,释放到水系统中,即使浓度很低也会对生活生物和人类健康构成严重威胁^[2,3]。Hg(II)是汞的一种常见且剧毒的形式,很容易通过生物和非生物方式转化为 MeHg,并且它可以在食物链中生物积累,最终在人体中积累,从而可能对生命器官造成严重损害,包括大脑、肝脏和肾脏,导致免疫、神经和内分泌系统以及基因异常损伤和有丝分裂受损^[4]。同时,摄入人体中的 Hg(II)难以去除^[5]。随着 2017 年“水俣公约”全面展开,对汞排放的监管日益严格。为了符合这些法规,寻找一种通用且廉价的汞吸附剂是十分必要的。

面对如此迫切的形势,目前已经采用了多种方法来处理水体中的 Hg(II),例如,化学沉淀、电化学处理、凝结和絮凝、离子交换、吸附和膜分离。对比以上现有方法,吸附法由于其效率高、操作简单等优点而被广泛使用^[6~8]。

硫磺是石油炼制工业的主要副产品之一,全球每年产生 70Mt,但是它在商品化学品生产和橡胶硫化中的现有使用量少于其年产量重量的 5%~10%^[9]。因此,近来,未使用的硫作为危险的不可压缩废物实体堆积的担忧日益增加。硫磺虽然可以捕获并稳定 Hg(0),但是它具有一些局限性,例如,其物理性能差,使其难以加工成耐用颗粒,并且其在水中的分散性差,导致废水处理中的混合不均匀,同时,它可能分解为水中有害的硫化物和杂质。此外,硫磺在去除 Hg(II)离子方面没有表现出良好的性能^[10,11]。

最近,通过逆硫化法制备的多硫聚合物是一类新的高硫含量聚合物。在逆硫化过程中,硫充当主链材料,乙烯基单体与硫链结合形成稳定的多硫聚合物^[12]。根据软硬酸碱理论,多硫聚合物凭借其结构中的—S—S—对某些重金属具有较好的亲和力,可用于重金属污染修复,尤其是它在汞污染修复和检测的应用^[13]。然而,多硫聚合物在水中的分散性较差,这阻碍了溶液中汞离子的进一步吸附^[10]。在此,为了提高多硫聚合物的吸附能力和亲水性,本文引入淀粉作为复合吸附剂的主要成分,因为它具有可以螯合

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.03.007

收稿:2021-03-09;修回:2021-08-15;

基金项目:宁德师范学院科研项目(2020Z02,2019ZX405,2020ZX502,2018Y06,2018T02),大学生创新创业项目(202010398004),福建省教育厅中青年项目(JAT160530),福建省科技厅项目(2021J011150);

* 通讯联系人:艾克拜尔·热合曼教授,研究方向为毒物化学。E-mail:akbarphd@126.com.

许多重金属离子和容易通过化学方法改性的羟基官能团。同时,淀粉是自然界当中含量最丰富的生物聚合物之一,是对环境十分友好的新型生物材料^[14,15]。然而,淀粉在水体中稳定性较差,易发生溶解,因此,需要对其进行改性。本文利用淀粉的羟基与 3-巯丙基三乙氧基硅烷反应,获得巯基官能团。该官能团不仅可以整合汞离子,重要的是,它可以与开环的单质硫发生硫化反应,获得多硫聚合物。

基于以上分析,本论文首先以马铃薯淀粉(PS)为原料,并对其进行巯基功能化,获得 PS-SH,同时,以间氨基苯硫酚为单体,通过过硫酸铵引发,得到聚间氨基苯硫酚(PMAT),接着,引入廉价的单质硫,获得硫化聚间氨基苯硫酚/淀粉复合物(PS-S-PMAT)。随后,系统地表征吸附剂,探究吸附剂对 Hg(Ⅱ)吸附性能的研究、动力学分析、吸附模型及再生性能的研究等。

1 实验部分

1.1 药品与原料

马铃薯淀粉,升华硫,3-巯丙基三乙氧基硅烷,间氨基苯硫酚,过硫酸铵,二甲基亚砷,硝酸汞等试剂。实验室所用的水是去离子水。

1.2 测试仪器

红外光谱分析(FT-IR, Shimadzu8400S),热重分析(TGA)(TG-209C, NETZSCH),扫描电镜分析(SEM, HITACHI S-3400N),双光束紫外可见分光光度计(UV, TU-1901)。

1.3 硫化聚间氨基苯硫酚/淀粉复合物的制备

1.3.1 巯基功能化淀粉 PS-SH 的制备 将 0.6g 的马铃薯淀粉(PS)和 20mL 二甲基亚砷(DMSO)加入到三口烧瓶中,在油浴 90℃下加热 1h,形成均一溶液,然后,在氩气氛围保护下,向溶液中加入 0.8mL 3-巯丙基三乙氧基硅烷,在该条件下,反应 12h,得到浅黄色粘稠溶液,即巯基功能化淀粉 PS-SH。

1.3.2 聚间氨基苯硫酚 PMAT 的制备 取 0.45mL 间氨基苯硫酚单体,加入到含有 90mL 去离子水和 0.4mL 浓度为 37%的盐酸的圆底烧瓶中,以过硫酸铵溶液(0.8248g, 10mL)为引发剂,在氩气氛围和冰浴条件下,滴加到上述反应体系,反应 6h,得到黑色固体。通过离心洗涤,收集底部黑色沉淀物质,冷冻干燥后得到黑色粉末状的聚间氨基苯硫酚(PMAT)。

1.3.3 硫化聚间氨基苯硫酚/淀粉复合物(PS-S-PMAT)的制备 向三口烧瓶中加入 0.5g 升华硫单质和 0.5g 聚间氨基苯硫酚粉末,上述修饰后的淀粉溶液,在氩气氛围下,加热到 170℃,持续搅拌 8h。反应结束后,冷却,向反应体系中加入去离子水,抽滤水洗,直到洗出液为无色透明,收集产物冷冻干燥,研磨得到棕褐色粉末状硫化聚间氨基苯硫酚/淀粉复合物(PS-S-PMAT)。硫化聚间氨基苯硫酚/淀粉复合物的制备流程如图 1 所示。

1.4 吸附和再生实验

以 1000mg/L Hg(NO₃)₂ 标准储备液,配置成浓度 50mg/L~300mg/L Hg(NO₃)₂ 溶液,添加 0.02g 吸附剂,搅拌一定量的时间。取吸附后的溶液于离心管中,在转速 7000r/min 离心机中离心 10min,用双硫脲分光光度法测定上清液中 Hg(Ⅱ)的浓度。据式(1,2)测定吸附剂对 Hg(Ⅱ)的吸附量和去除率。

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

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

Q_e 为吸附量(mg/g); C_0 为吸附前溶液中汞离子的浓度(mg/L); C_e 为吸附后溶液中汞离子的浓度(mg/L); V 为溶液体积(L); m 为吸附剂的质量(g); R 为去除率(%)。

吸附结束后,通过离心收集吸附剂,冷冻干燥。取冷冻干燥后的吸附剂加入至盛有 50mL 0.1mol/L HNO₃ and 0.1mol/L 硫脲洗脱液的烧杯,搅拌 5 h,收集溶液吸附剂并用水洗涤,待干燥后进行下一步吸

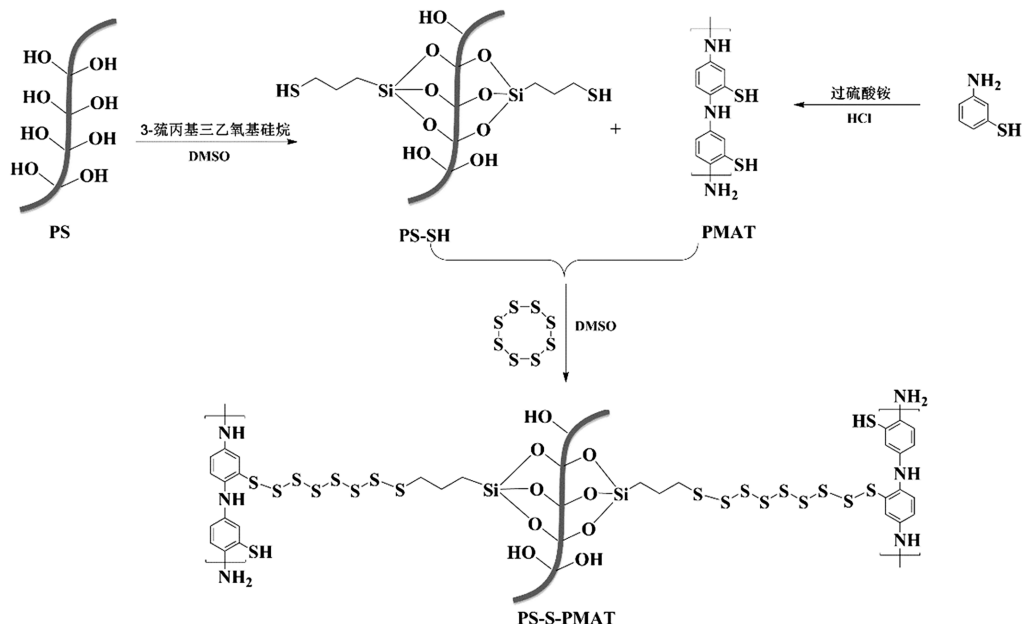


图 1 硫化聚间氨基苯硫酚/淀粉复合物的制备流程示意图

Figure 1 Schematic depiction of the preparation of the vulcanized poly(m-aminothiophenol)/starch complex

附过程,如此重复实验,观察材料吸附性能变化。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 材料的 FT-IR 分析 图 2(a)是 PS-SH、PMAT 和 PS-S-PMAT 的红外谱图。由 PS-SH 的 FT-IR 图可知, 3423cm^{-1} 归属于淀粉的 —OH 特征峰,在 2557cm^{-1} 附近属于 —SH 的红外特征峰以及在 1080cm^{-1} 附近属于 Si—O 伸缩振动,证明巯基已经成功修饰到淀粉^[16]。在 PMAT 的红外谱图中, 3451cm^{-1} 附近属于 —NH— 的特征峰,在 2557cm^{-1} 附近属于 —SH 的红外特征峰,在 1617cm^{-1} 附近属于苯环的 C=C 的伸缩振动,在 1309cm^{-1} 附近属于 C—N 的伸缩振动。在硫化聚间氨基苯硫酚/淀粉复合物的红外谱图中, —SH 的红外特征峰消失,证明二者已经发生硫化交联反应。

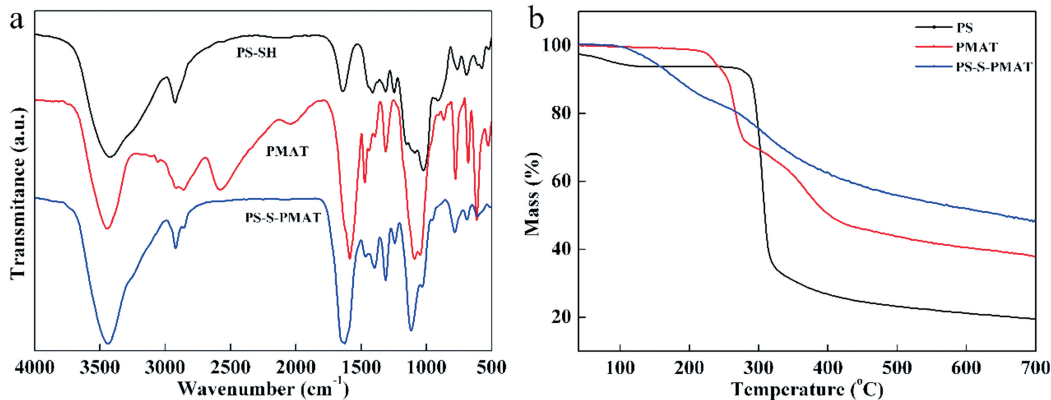


图 2 (a) PS-SH、PMAT 和 PS-S-PMAT 的 FT-IR 谱图; (b) PS、PMAT 和 PS-S-PMAT 的 TGA 曲线

Figure 2 (a) FT-IR spectra of PS-SH, PMAT and PS-S-PMAT; (b) TGA curves of PS, PMAT and PS-S-PMAT

2.1.2 材料的 TGA 分析 如图 2(b)是 PS、PMAT 和 PS-S-PMAT 的 TGA 曲线。对比 PS 和 PMAT,

PS-S-PMAT 的 TGA 曲线在 150℃~350℃ 的下降,是由 PS 和 PMAT 质量损失叠加的结果,同时,在 350℃~700℃ 之间,主要是 PMAT 的质量损失。

2.1.3 材料的 SEM 分析 PS、单质硫、PMAT 和 PS-S-PMAT 的扫描电镜如图 3 所示。根据扫描电镜可以看出,PS(图 3a)的形貌呈现球形或椭圆形,粒径大小基本在 20μm~60μm 左右,而单质硫(图 3b)是不规则的块状固体。对比 PMAT 的扫描电镜(3c,3d),在硫化交联作用下,产物 PS-S-PMAT(3e,3f)颗粒分散均匀,表明产物是一个均一的复合物。

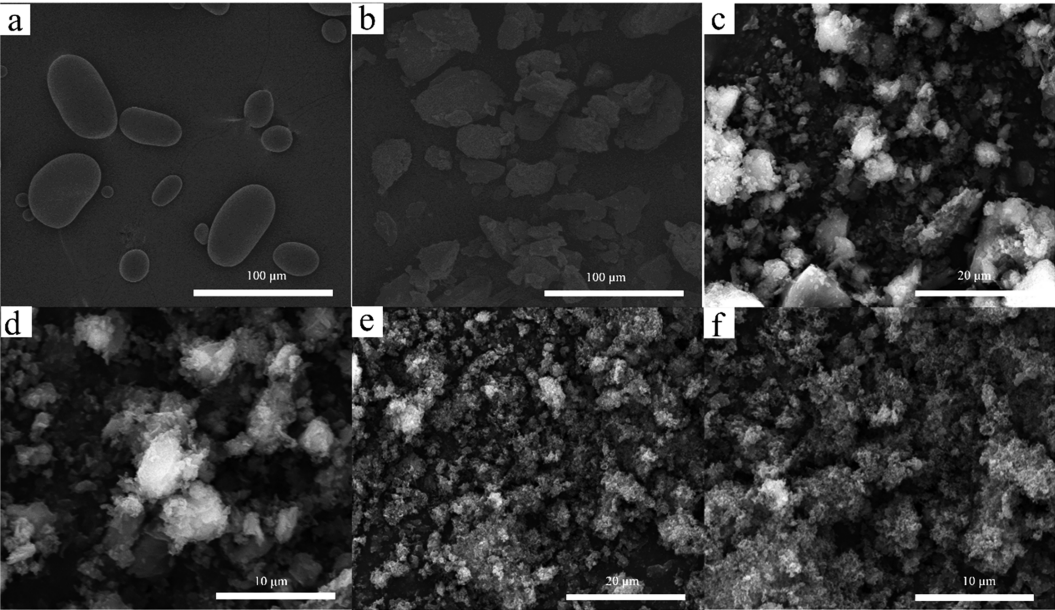


图 3 PS(a)、单质硫(b)、PMAT (c,d)和 PS-S-PMAT(e,f)的 SEM 图片
Figure 3 SEM images of PS (a), elemental sulfur (b), PMAT (c,d) and PS-S-PMAT(e,f)

2.2 材料的吸附性能研究

2.2.1 pH 值对汞离子吸附的影响 据报道,溶液的 pH 会干扰功能材料的电离度以及表面电荷,从而影响到重金属离子的去除能力。因此,我们探究了溶液的 pH 对 PS-S-PMAT 吸附 Hg(Ⅱ)离子的影响。由图 4(a)可知:随着 pH 从 1 增加到 4,PS-S-PMAT 的吸附量快速增加,然而,当 pH 大于 4 时,对 Hg(Ⅱ)的去除明显减少。因此,吸附的最佳 pH 为 4。pH 值对 Hg(Ⅱ)去除的影响可以用材料在碱性和酸性溶液中的表面电荷来解释。当溶液 pH 较低时,存在大量的 H⁺,导致材料的活性基团质子化,而且,此时的 H⁺的竞争能力远远强于 Hg(Ⅱ),Hg(Ⅱ)失去结合活性基团的机会,导致吸附率和去除率很低。同时,在较低 pH 下,材料通过质子化获得带正电的表面,这通常会削弱活性官能团与 Hg(Ⅱ)之间的静电吸引力^[17,18]。随着 pH 的升高,H⁺浓度降低,活性基团被逐渐释放出来,吸附率和去除率逐渐增加。然而,当 Hg(Ⅱ)离子在 pH 大于 4 时水解成复合物 Hg(OH)⁺和 Hg(OH)₂,pH 值增大,形成的氢氧化汞沉淀物附着在材料表面,阻碍进一步汞离子的去除。

2.2.2 初始浓度对汞离子吸附的影响 图 4(b)是探究不同 Hg(Ⅱ)浓度对材料吸附能力的影响,随着 C₀ 的升高,PS-S-PMAT 对 Hg(Ⅱ)的吸附能力增加。当 Hg(Ⅱ)的浓度从 50mg/L 到 250mg/L 时,吸附量随 Hg(Ⅱ)浓度的升高而快速增长,这是因为 PS-S-PMAT 上的活性吸附位点丰富,几乎所有 Hg(Ⅱ)与材料的结合位点相互作用的结果。当 Hg(Ⅱ)的 C₀ 达到 250mg/L 时,吸附剂的活性位点慢慢被 Hg(Ⅱ)填充,大量的 Hg(Ⅱ)竞争可用的结合位点。随着浓度的进一步增加,吸附量几乎不变,最后在 C₀=400mg/L(Hg(Ⅱ))时,吸附达到饱和,相应的饱和吸附量为 374.91mg/g。也就是说,随着金属离子浓度的增加,活性吸附位点逐渐被填满,吸附剂内外浓度差也减小,因此吸附趋势减慢,吸附驱动力减小,

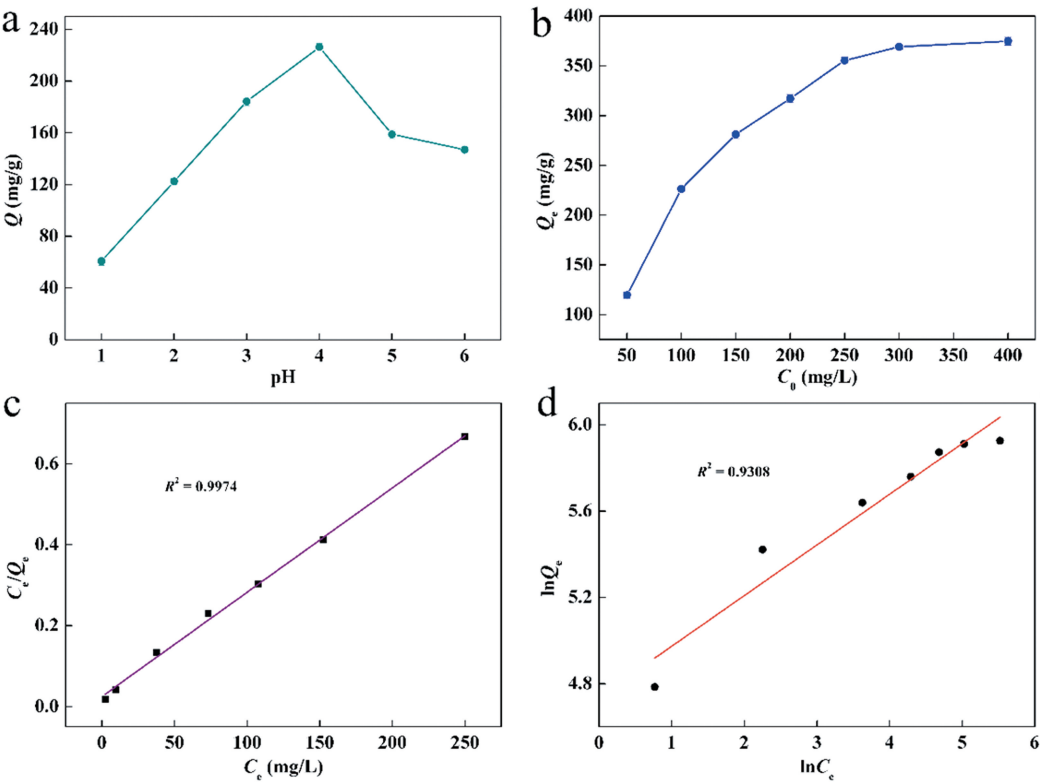


图 4 (a)溶液 pH 对 Hg(Ⅱ)离子吸附效果的影响 (0.02 g PS-S-PMAT, 50mL 100mg/L Hg(Ⅱ)溶液, 360min);
(b) 初始浓度对 Hg(Ⅱ)离子吸附效果的影响 (0.02g PS-S-PMAT, 50mL Hg(Ⅱ)溶液, 360min);(c)Langmuir 模型;
(d)Freundlich 模型

Figure 4 (a) Effect of solution pH on Hg(Ⅱ) ion adsorption (0.02 g PS-S-PMAT; 50mL 100mg/L Hg(Ⅱ) solution, time; 360min); (b) Effect of initial concentration of Hg(Ⅱ) ion on adsorption (0.02g PS-S-PMAT; 50mL Hg(Ⅱ) solution; time; 360min); (c) Langmuir isotherm; (d) Freundlich isotherm

最终达到平衡。随后,为了进一步探究 PS-S-PMAT 对 Hg(Ⅱ)的去除过程,线性 Langmuir 方程和 Freundlich 方程(式(3,4))处理上述数据,如图 4(c,d)所示,相应的参数列在表 1 中。

表 1 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型参数

Table 1 Parameters of Langmuir, Freundlich and Tempkin isotherm

模型	参数	数值
Langmuir	Q_m (mg/g)	387.60
	K_L (min^{-1})	0.10
	R^2	0.9974
	K_F	114.32
Freundlich	n	4.26
	R^2	0.9308

Langmuir:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \tag{3}$$

Freundlich:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{4}$$

其中 $C_e(\text{mg/L})$ 为平衡态 $\text{Hg}(\text{II})$ 浓度, $Q_e(\text{mg/g})$ 为平衡态吸附量。 K_L 和 Q_m 是代表吸附-结合能和理论最大吸附量的 Langmuir 模型参数。 K_F 为 Freundlich 模型的经验常数, $1/n$ 为异质性因子。

显然, Langmuir 的拟合常数 ($R^2=0.9974$) 的值都大大高于 Freundlich 的相关参数 ($R^2=0.9308$), 并且获得理论最大吸附容量 ($Q_m=387.60$), 表明 Langmuir 更适合描述 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附过程, 吸附模式倾向于空隙或表面吸附, 并且在 PS-S-PMAT 表面均匀的单层吸附。

2.2.3 时间对汞离子吸附的影响 时间对 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子吸附效果影响如图 5(a) 所示, 由图可知, 在 $0\text{min}\sim90\text{min}$, $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附量和去除率急剧增加, 这可能是由于吸附剂中有大量可用的吸附位点^[49]。随后, 当时间 $90\text{min}\sim270\text{min}$ 期间, $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附和去除速度减慢趋于平缓, 当吸附 360min 时, 吸附达到基本平衡, 相应的 PS-S-PMAT 的吸附量和去除率分别为 226.29mg/g 和 90.52% 。

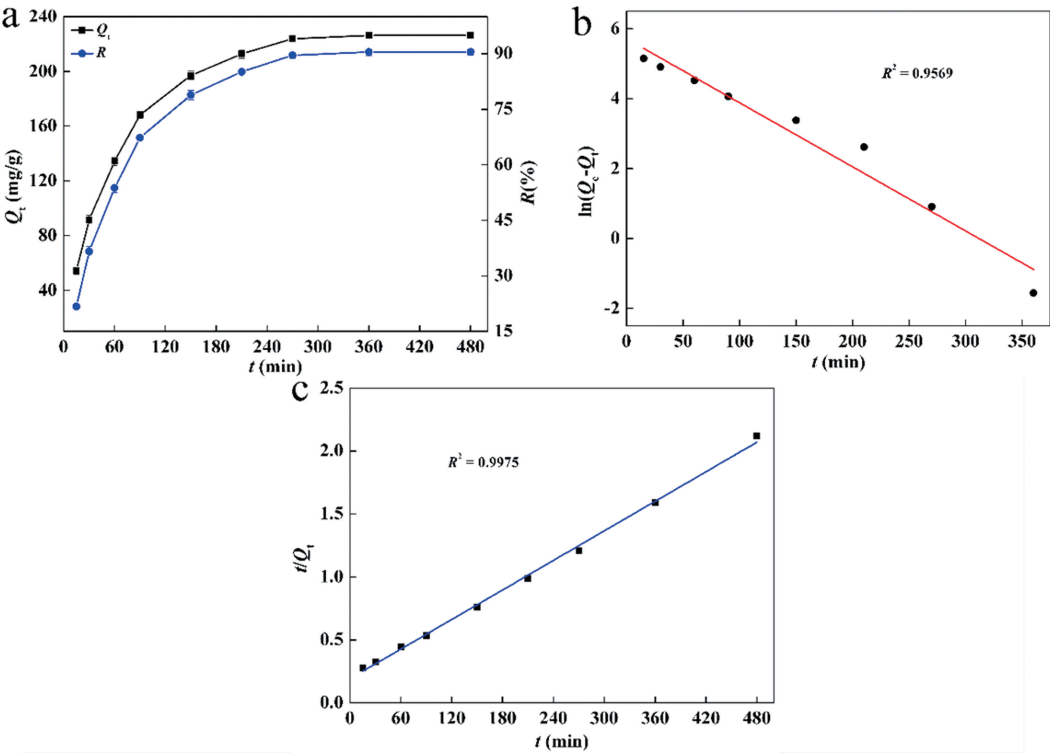


图 5 (a) 时间对 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子吸附效果的影响 (0.02g PS-S-PMAT, 50mL 100mg/L $\text{Hg}(\text{II})$ 溶液);
(b) 准一级动力学模型; (c) 准二级动力学模型

Figure 5 (a) Effect of time on $\text{Hg}(\text{II})$ ion adsorption; (b) pseudo-first-order model;
(c) pseudo-second-order model

为了进一步准确地描述吸附机理, 分别采用准一级动力学、准二级动力学处理吸附汞离子时间数据。线性一级动力学方程:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_{e, \text{cal}} - k_1 t \tag{5}$$

线性二级动力学方程:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{e, \text{cal}}^2} + \frac{1}{Q_{e, \text{cal}}} t \tag{6}$$

式中: Q_t 、 Q_e 、 $Q_{e, \text{cal}}$ (mg/g) 分别为 t 时刻的吸附容量、平衡时的吸附容量和计算得到的吸附容量。 k_1 和 k_2 分别为准一级、准二级的速率常数。

将实验数据代入准一、二级上述方程(式(5,6))进行线性拟合,相应的分析和参数如图 5(b,c)和表 2 所示,对比一级动力学拟合常数($R^2=0.9639$),PS-S-PMAT 对 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子的吸附符合准二级吸附动力学模型,因为二级线性拟合常数 $R^2=0.9985$ 更接近 1。因此,从水溶液中吸附 $\text{Hg}(\text{II})$ 的主要受活性官能团与 $\text{Hg}(\text{II})$ 之间电子共享或交换的化学吸附控制,即 $\text{Hg}(\text{II})$ 与—S—S—的络合反应,同时, $\text{Hg}(\text{II})$ 吸附也可能是由于氮、氧原子中的一对电子通过配位键形成—NH— $\text{Hg}(\text{II})$ 或—O— $\text{Hg}(\text{II})$ 络合物。

表 2 准一级动力学模型和准二级动力学模型参数
Table 2 Parameters of pseudo-first-order model pseudo-second-order model

模型	参数	数值
准一级动力学模型	$Q_{e,(\text{cal})}(\text{mg/g})$	303.03
	$k_1(\text{min}^{-1})$	0.0183
	R^2	0.9569
准二级动力学模型	$Q_{e,(\text{cal})}(\text{mg/g})$	255.75
	$k_2(\text{g/mg}\cdot\text{min})$	0.00009
	R^2	0.9975

2.2.4 干扰离子对汞离子吸附的影响 在工业废水中,共存阳离子可能会与 $\text{Hg}(\text{II})$ 竞争材料的活性位点,从而影响汞离子的去除。为了研究 PS-S-PMAT 的选择性吸附,探究存在初始浓度为 0.01M 不同阳离子对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的去除效果的影响。如图 6(a)所示。可以看出, $\text{K}(\text{I})$ 、 $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Mg}(\text{II})$ 、 $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 共存的阳离子对 PS-S-PMAT 的吸附能力没有明显的干扰作用,说明 PS-S-PMAT 对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的高亲和力和专一吸附性。

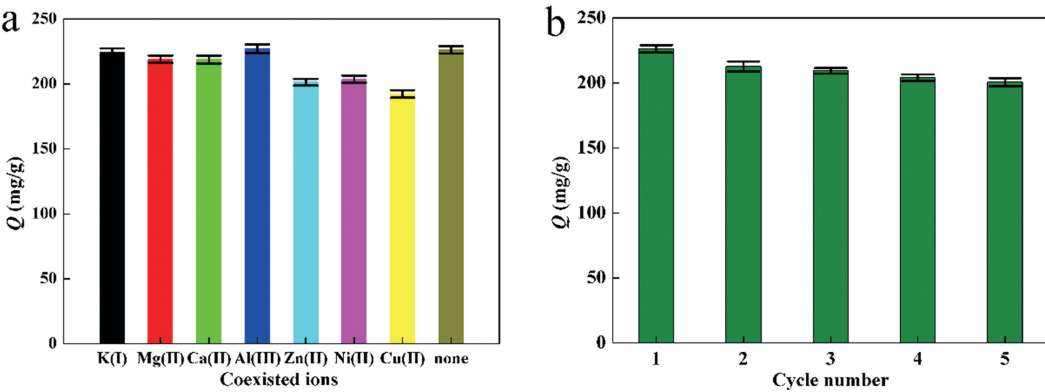


图 6 (a) 干扰离子对 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子吸附效果的影响;(b)循环次数对 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子吸附效果的影响

Figure 6 (a) Effect of coexisted ions on $\text{Hg}(\text{II})$ adsorption; (b) Effect of regeneration cycle on $\text{Hg}(\text{II})$ adsorption

2.2.5 吸附剂的再生 脱吸附实验考察了材料的再生情况,PS-S-PMAT 的再生分析如图 6(b)所示。由图 6(b)可知,随着循环次数的增加,PS-S-PMAT 对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的去除能力基本保持不变,经过吸附-脱吸附 5 次循环后,材料的吸附量仍然为 200.73mg/g,占最初吸附容量的 89%,突显 PS-S-PMAT 具有较好的可再生能力。

3 结论

本文以可再生马铃薯淀粉(PS)为原料,经巯基修饰,与过硫酸铵引发获得聚间氨基苯硫酚发生逆硫化反应,获得硫化聚间氨基苯硫酚/淀粉复合物(PS-S-PMAT),通过 FT-IR、TGA、SEM 对 PS-S-PMAT 的成分、结构形貌以及热稳定性系统地表征分析。研究表明在 pH 为 4,吸附时间为 360min,材料获得最

佳吸附效果。通过对数据进行分析,发现整个 Hg(Ⅱ)去除过程遵循准二级动力学模型,以化学吸附为主,同时,等温模型表明 PS-S-PMAT 对 Hg(Ⅱ)去除符合 Langmuir 模型,理论最大吸附量是 387.60mg/g。另外,PS-S-PMAT 经过 5 次脱附-吸附的使用,材料的吸附量占最初结果的 89%,体现材料的重复利用性很好。总之,本文成功制备了对 Hg(Ⅱ)离子的强亲和力的廉价多硫复合物,解决了传统吸附剂价格昂贵,去除效果差等问题,为以后的含汞工业废水提供了理论基础。

参考文献:

[1] 李林,陈蓓蓓,何锦林,谢源,谭红. 中国陶瓷, 2020, 56: 13~19.

[2] Hadavifar M, Bahramifar N, Younesi H, Li Q. Chem Eng J, 2014, 237: 217~228.

[3] 王秋实,贺军辉. 应用化学, 2020, 37: 103~110.

[4] Manna B, Raj C R. ACS Sustainable Chem Eng, 2018, 6: 6175~6182.

[5] Naushad M, Ahamad T, AlOthman Z A, Al-Mahtaseb A H. J Mol Liq, 2019, 279: 1~8.

[6] 姚聰,何天容,冉澍,王祖波,王衡. 工业水处理, 2020, 40: 67~71.

[7] Oveisi F, Nikazar M, Razzaghi M H, Mirrahimi M A, Jafarzadeh M T. Environ Nanotechnology Monit Manage, 2017, 7: 130~138.

[8] 侯成敏,李娜,张效林,曹从军,夏卫民,寇艳萍,王梅,张伟. 功能材料, 2019, 50: 10202~10207.

[9] Griebel J J, Glass R S, Char K, Pyan J. Prog Polym Sci, 2016, 58: 90~125.

[10] Worthington M J H, Kucera R L, Albuquerque I S, Gibson C T, Chalker J M. Chem Eur J, 2017 23: 16106~16106.

[11] 胡铭华,田华,贺军辉. 无机化学学报, 2020, 36: 695~702.

[12] Chung W J, Griebel J J, Kim E T, Yoon H, Simmonds A G, Ji H J, Dirlarm P T, Glass R S, Wie J J, Nguyen N A, Guralnick B W, Park J, Somogyi Á, Theato P, Mackay M E, Sung Y E, Char K, Pyun J. Nat Chem, 2013, 5: 518~524.

[13] Crockett M P, Evans A M, Worthington M J H, Albuquerque I S, Slattery A D, Gibson C T, Campbell J A, Lewis D A, Bernardes G J L, Chalker J M. Angew Chem Int Ed, 2015, 55: 1714~1718.

[14] Lappalainen K, Kärkkäinen J, Rusanen A, Wik T R, Niemelä M, Madariaga A G, Komulainen S, Keiski R L, Lajunen M. Starch-Starke, 2016, 68: 900~908.

[15] 李媛. 马铃薯淀粉接枝聚合合成高吸水树脂及其吸附重金属离子的性能研究. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2019.

[16] Rong L, Zhu Z, Wang B, Mao Z, Xu H, Zhang L, Zhong Y, Sui X. Cellulose, 2018, 25: 3025~3035.

[17] Wang J, Deng B, Wang X. Environ Eng Sci, 2009, 26(12): 1693~1699.

[18] Ahmad M, Manzoor K, Venkatachalam P. Int J Biol Macromol, 2016, 92: 910~919.

Preparation of Sulfurized Poly(m-aminothiophenol)/Starch Composite Material and Its Adsorption of Hg(Ⅱ)

ZHUANG Huang-long^{1,2}, CAO Lian-jun^{1,2}, DAI Lan-lan², YIN He-li²,

WANG Ji-wei^{1,2}, REHEMAN Aikebaier^{1*}

(1. Key Laboratory of Toxicology, medical college, Ningde Normal University, Ningde 352100, China;

2. Fujian Province University Engineering Research Center of Mindong She Medicine, Ningde Normal University, Ningde 352100, China)

Abstract: In this work, the renewable potato starch (PS) was used as a raw material and modified by sulfhydryl coupling agent to obtain sulfhydryl functionalized starch (PS-SH), then, the polymerization reaction of m-aminothiophenol occurred under the action of ammonium persulfate as an initiator to obtain poly(m-aminothiophenol) (PMAT), subsequently, elemental sulfur was used as a cross-linking agent to obtain a sulfurized poly(m-aminothiophenol)/starch complex (PS-S-PMAT), finally, the chemical composition, structure and morphology of the material were characterized, and the influence of various variables on the adsorption performance of PS-S-PMAT toward Hg(Ⅱ) ions was explored. The study found the adsorption capacity and removal rate of the material were 226.29mg/g and 90.52% at pH 4 with initial concentration of 100mg/L and 360min of adsorption time. By fitting and analyzing the adsorption data, the adsorption process followed the second-order kinetic model and Langmuir model. The maximum theoretical adsorption capacity of this material for Hg(Ⅱ) was 387.60mg/g. Interfering ions and adsorbent regeneration experiments showed that the interfering ions did not significantly affect the adsorption of Hg(Ⅱ) ions, meanwhile, the adsorption capacity of the material was still 200.73mg/g after five adsorption-desorption cycles, which indicated that the material was selective and reusable performance.

Key words: Starch; Poly(m-aminothiophenol); Elemental sulfur; Adsorption; Hg(Ⅱ)