

功能化膨润土复合材料吸附水中硒和六价铬及六价铬快速检测的研究

黄丽

指导教师
郭祥群 教授

厦门大学

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520060153214

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

功能化膨润土复合材料吸附水中硒和六价铬及六价铬快速检测的研究

Adsorption of Selenium and Cr(VI) and rapid detection of Cr(VI) in aqueous solution using composite materials based on functionalizing bentonite

黄 丽

指导教师姓名: 郭祥群 教授

专业名称: 分析化学

论文提交日期: 2015 年 5 月

论文答辩时间: 2015 年 5 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 5 月

**Adsorption of Selenium and Cr(VI) and rapid detection of
Cr(VI) in aqueous solution using composite materials based
on functionalizing bentonite**



A Dissertation Submitted to
Xiamen University

in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Doctor of Philosophy

By

Huang Li

Supervisor: **Prof. Xiangqun Guo**

Department of Chemistry, Xiamen University
May, 2015

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	IV
第一章 前言	1
1.1 水体重金属污染研究现状.....	1
1.1.1 水体中常见的重金属污染.....	3
1.1.1.1 汞、镉、铅和砷	3
1.1.1.2 六价铬 (Cr(VI))	3
1.1.1.3 硒(Se)	4
1.1.2 我国对生活饮用水中重金属的限量规定.....	5
1.1.3 水体中重金属污染物质的检测方法.....	6
1.2 膨润土材料的改性方法及在处理水中重金属应用概述.....	7
1.2.1 膨润土的改性方法.....	9
1.2.1.1 活化改性膨润土.....	9
1.2.1.2 无机改性膨润土.....	11
1.2.1.3 有机改性膨润土.....	11
1.2.1.4 无机-有机复合改性膨润土.....	13
1.2.2 改性膨润土材料在处理水中重金属的应用.....	14
1.3 论文选题的意义与研究内容设计.....	15
第二章 膨润土复合材料的表征技术及吸附理论	17
2.1 引言	17
2.2 膨润土及其改性材料的常用表征技术.....	17
2.2.1 零点电位.....	18
2.2.2 扫描电镜(SEM).....	18
2.2.3 透射电镜(TEM)	19
2.2.4 X-射线衍射(XRD)	19
2.2.5 X-射线光电子(XPS)	19
2.2.6 其他表征技术.....	19

2.3 膨润土复合材料的吸附理论	20
2.3.1 单分子层吸附理论(Langmuir 吸附理论).....	20
2.3.2 多分子层吸附理论(Freudlich 吸附理论).....	21
2.3.3 孔容吸附理论(Dubinin 吸附理论).....	22
2.3.4 配位理论.....	22
2.3.5 离子交换理论.....	22
2.3.6 静电吸附理论.....	23
2.3.7 表面络合模型.....	24
2.4 本章小结.....	24
第三章 羟基铁锆改性膨润土对水中硒的吸附-脱附研究	25
3.1 引言	25
3.2 实验部分	25
3.2.1 试剂和仪器.....	25
3.2.2 羟基铁锆改性膨润土的制备.....	26
3.2.3 批量试验.....	26
3.2.4 样品等电点的测定(pHzpc).....	26
3.2.5 样品微观分析.....	27
3.3 结果与讨论	27
3.3.1 样品的表面零点电荷与表征.....	27
3.3.1.1 零点电荷分析.....	27
3.3.1.2 SEM-EDS 分析.....	28
3.3.1.3 XRD 分析.....	29
3.3.1.4 TEM 分析.....	30
3.3.2 羟基铁-锆改性膨润土对水中硒吸附条件的优化.....	33
3.3.2.1 初始 pH 值的影响.....	33
3.3.2.2 投加量的影响.....	35
3.3.2.3 初始浓度的影响.....	36
3.3.2.4 反应温度的影响.....	38
3.3.2.5 综合实验.....	39

3.3.2.6 改性前、后对水中硒的吸附效果比较.....	39
3.3.2.7 羟基铁错改性膨润土吸附水中硒的饱和吸附容量.....	40
3.3.3 水中常见离子的影响.....	42
3.3.4 吸附动力学研究.....	43
3.3.5 可能吸附机理研究.....	44
3.3.6 洗脱条件试验.....	45
3.3.6.1 洗脱剂的选择.....	45
3.3.6.2 洗脱时间的影响.....	46
3.3.6.3 洗脱溶液 pH 值的影响.....	47
3.3.6.4 超声波辅助脱附试验.....	48
3.4 本章小结.....	49
第四章 有机改性膨润土对水中六价铬离子吸附研究.....	51
第一节 有机改性膨润土的制备和表征.....	51
4.1.1 前言.....	51
4.1.2 实验部分.....	52
4.1.2.1 主要试剂.....	52
4.1.2.2 主要仪器.....	52
4.1.2.3 实验方法.....	53
4.1.3 结果与讨论.....	53
4.1.3.1 钠化改性膨润土的影响因素.....	53
4.1.3.1.1 不同钠化改性剂对改性效果的影响.....	53
4.1.3.1.2 pH 值的影响.....	55
4.1.3.1.3 温度的影响.....	56
4.1.3.1.4 液固比的影响.....	57
4.1.3.1.5 改性剂投加量的影响.....	58
4.1.3.1.6 反应时间的影响.....	59
4.1.3.1.7 不同粒度的影响.....	60
4.1.3.2 有机改性膨润土制备条件的优化.....	60
4.1.3.2.1 有机改性剂的用量的影响.....	60

4.1.3.2.2 反应温度的影响	62
4.1.3.2.3 反应时间的影响	62
4.1.3.2.4 初始 pH 值的影响	63
4.1.3.3 有机改性膨润土的微观表征	64
4.1.3.3.1 改性膨润土中钠、钙元素含量的变化	64
4.1.3.3.2 有机膨润土水浸润性	65
4.1.3.3.3 SEM 分析	65
4.1.3.3.4 XRD 分析	66
4.1.3.3.5 蒙脱石结构层间距分析	67
4.1.4 本节小结	69
第二节 有机改性膨润土吸附水中六价铬的研究	69
4.2.1 前言	69
4.2.2 实验部分	70
4.2.2.1 试剂及仪器	70
4.2.2.2 有机改性膨润土的制备	70
4.2.2.3 实验方法	70
4.2.3 结果与讨论	71
4.2.3.1 时间的影响	71
4.2.3.2 初始 pH 值的影响	71
4.2.3.3 初始浓度的影响	73
4.2.3.4 反应温度的影响	73
4.2.3.5 吸附动力学	74
4.2.3.6 吸附等温度线	77
4.2.3.7 吸附热力学	79
4.2.3.8 CTAC-Bent 吸附水中六价铬的可能吸附机理	80
4.2.4 本节小结	80
第五章 功能化改性膨润土在水中六价铬的快速检测研究	81
5.1 前言	81

5.2 实验部分	82
5.2.1 主要试剂和材料.....	82
5.2.2 主要仪器.....	82
5.2.3 实验方法.....	82
5.2.3.1 新型复合材料的制备.....	82
5.2.3.2 复合膜片的制备.....	83
5.2.3.3 六价铬的测定过程.....	83
5.2.3.4 检测六价铬的方法确证.....	84
5.3 结果与讨论	84
5.3.1 膨润土材料的选择.....	84
5.3.1.1 显色剂二苯碳酰二肼与不同的膨润土材料的相溶性.....	84
5.3.1.2 不同膨润土复合膜片的制备.....	85
5.3.2 显色剂用量的条件试验.....	86
5.3.3 溶液 pH 值对膜片显色的影响.....	87
5.3.4 复合材料对水中六价铬的截留能力.....	89
5.3.5 CCD 数码成像系统主要部件的选择.....	90
5.3.5.1 CCD 数码相机.....	90
5.3.5.2 专门的图像处理软件.....	90
5.3.6 共存物质的影响.....	92
5.3.7 标准比色卡的制作.....	95
5.3.8 工作曲线、标准方程.....	95
5.3.9 精密度实验.....	96
5.3.10 机理研究.....	97
5.3.10.1 漫反射紫外-可见光谱分析.....	97
5.3.10.2 溶液中铬离子的种类分析.....	98
5.3.10.3 XPS 分析.....	99
5.3.10.4 机理探讨.....	100
5.4 实际水样中六价铬的检测应用	101
5.4.1 水样的水质检测.....	101

5.4.2 实际水样中六价铬的检测.....	102
5.4.3 加标回收实验.....	103
5.5 本章小结.....	104
第六章 论文的创新点.....	106
本文涉及的缩略词.....	108
参考文献.....	109
攻读博士学位期间获得的科研成果.....	131
致 谢.....	132

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Content

Abstract in Chinese	I
Abstract	IV
Chapter 1 introduction	1
1.1 Current status of chemical pollutants in water	1
1.1.1 Common pollution of heavy metals in water	3
1.1.1.1 Hg, Cd, Pb and As	3
1.1.1.2 Hexavalent chromium (Cr(VI))	3
1.1.1.3 Selenium (Se)	4
1.1.2 National standard of heavy metals in drinking water	5
1.1.3 Detection methods for chemical pollutants in waters	6
1.2 Summary of modifying methods and application based on bentonite	7
1.2.1 Modifying methods for bentonite	9
1.2.1.1 Active modifying methods	9
1.2.1.2 Inorganic modifying methods	11
1.2.1.3 Organic modifying methods	11
1.2.1.4 Inorganic-organic modifying methods	13
1.2.2 Modifying bentonite applied in treatment for heavy metals	14
1.3 Meaning and design of reserch content for this dissertation	15
Chapter 2 Characterization technologies and adsorption theory of bentonite	17
2.1 Introduction	17
2.2 Characterization technologies for prestine and modifying bentonite.....	17
2.2.1 Determination of Zero-point charge	18
2.2.2 Scannig electron microscope(SEM)	18
2.2.3 Transmission electrion micropce(TEM)	19
2.2.4 X-ray diffraction scopy (XRD)	19
2.2.5 X-ray photoeletron scopy (XPS).....	19
2.2.6 Others charaterization technologies	19

2.3 Adsorption theories of bentonite composite	20
2.3.1 Adsorption theory of mono-molecule layer (Langmuir model).....	20
2.3.2 Adsorption theory of multi-molecule layer (Freudlich model).....	21
2.3.3 Adsorption theory of entrance (Dubinin model).....	22
2.3.4 Coordination theory.....	22
2.3.5 Ion-exchange theory.....	22
2.3.6 Electostatic theory.....	23
2.3.7 Surface complexation models.....	24
2.4 Conclusion of this chapter	24
Chapter 3 Adsorption-desorption of selenium using Fe/Zr-Bent	25
3.1 Introduction	25
3.2 Experiment	25
3.2.1 Chemical agents and instruments.....	25
3.2.2 Preparation procedure of Fe/Zr-Bent.....	26
3.2.3 Batch experiment.....	26
3.2.4 Determination of Zero-point charge (pHzpc).....	26
3.2.5 Micro-structure characterization of bentonite samples.....	27
3.3 Results and discussion	27
3.3.1 Zero-point charge and characterization of bentonite samples.....	27
3.3.1.1 Determination of Zero-point charge.....	27
3.3.1.2 SEM-EDS analysis.....	28
3.3.1.3 XRD analysis.....	29
3.3.1.4 TEM analysis.....	30
3.3.2 Effect of factors on adsorption of selenium in aqueous solution.....	33
3.3.2.1 Effect of initial pH value.....	33
3.3.2.2 Effect of dosage.....	35
3.3.2.3 Effect of initial concentration.....	36
3.3.2.4 Effect of contact temperature.....	38
3.3.2.5 Adsorption performance in optimal condition.....	39

3.3.2.6 Adsorption between bentonite before and after modification.....	39
3.3.2.7 Determination of maximum adsorption capacity of Fe/Zr-Bent	40
3.3.3 Effect of common ions in water	42
3.3.4 Adsorption kinetics.....	43
3.3.5 Possible adsorption mechanism	44
3.3.6 Optimalization of desorption experiment	45
3.3.6.1 Effect of desorption agents	45
3.3.6.2 Effect of desorption time	46
3.3.6.3 Effect of pH value in desorption solution.....	47
3.3.6.4 Desorption test aided by ultrasonic wave.....	48
3.4 Conclusion of this chapter.....	49
Chapter 4 Adsorption of Cr(VI) in aqueous solution using organo-bentonite...51	
Section 1 preparation and chareterization of organo-bentonite	51
4.1.1 Introduction.....	51
4.1.2 Experiment.....	52
4.1.2.1 Chemical agents	52
4.1.2.2 Main intruments	52
4.1.2.3 Experimental methods	53
4.1.3 Results and discussion.....	53
4.1.3.1 Optimization of factors on sodium modifying bentonite	53
4.1.3.1.1 Effect of sodium-agents	53
4.1.3.1.2 Effect of initial pH value	55
4.1.3.1.3 Effect of contact temperature.....	56
4.1.3.1.4 Effect of ratio of liquid vs solid	57
4.1.3.1.5 Effect of modifying agent dosage	58
4.1.3.1.6 Effect of contact time.....	59
4.1.3.1.7 Effect of particles size	60
4.1.3.2 Optimization of factors on organo-bentonite	60
4.1.3.2.1 Effect of organo-bentonite dosage	60

4.1.3.2.2 Effect of contact temperature.....	62
4.1.3.2.3 Effect of contact time.....	62
4.1.3.2.4 Effect of initial pH value	63
4.1.3.3 Charaterization of organo-bentonite.....	64
4.1.3.3.1 Change of sodium and cadium amonge organo-bentonite.....	64
4.1.3.3.2 Wettability of organo-bentonite	65
4.1.3.3.3 SEM analysis.....	65
4.1.3.3.4 XRD analysis.....	66
4.1.3.3.5 Layer spacing analysis for bentonite samples	67
4.1.4 Conclusion in this chapter.....	69
Seciton 2 Adsorption of Cr(VI) in aqueous solution using organic bentonite..	69
4.2.1 Introduction	69
4.2.2 Experiment	70
4.2.2.1 Chemical agents and instruments.....	70
4.2.2.2 Preparation of organo-bentonite.....	70
4.2.2.3 Experimental methods	70
4.2.3 Results and discussion.....	71
4.2.3.1 Effect of contact time	71
4.2.3.2 Effect of initial pH value.....	71
4.2.3.3 Effect of initial concentration.....	73
4.2.3.4 Effect of temperature	73
4.2.3.5 Adsorption kinetics	74
4.2.3.6 Adsorption isotherm.....	77
4.2.3.7 Adsorption thermodynamics	79
4.2.3.8 Possible mechanism of adsorption of Cr(VI) using CTAC-Bent.....	80
4.2.4 Conclusion in this chapter.....	80
Chapter 5 Rapid detection of Cr(VI) using fuctional modifying bentonite.....	81
5.1 Introduction.....	81
5.2 Experiment	82

5.2.1 Chemical agents	82
5.2.2 Main instruments	82
5.2.3 Experimental methods	82
5.2.3.1 Preparation of novel complex materials	82
5.2.3.2 Preparation of composite membrane	83
5.2.3.3 Detection process of Cr(VI).....	83
5.2.3.4 Experiment of method selected for detection of Cr(VI).....	84
5.3 Results and discussion.....	84
5.3.1 Optimisation of different kind of bentonite	84
5.3.1.1 Intermiscibility between color agent and different bentonite	84
5.3.1.2 Preparation of composite membrane based on bentonite	85
5.3.2 Condition experiment of color agent dosage	86
5.3.3 Effect of solution pH value on coloration for composite membrane.....	87
5.3.4 Retention performance of Cr(VI) by complex material.....	89
5.3.5 Main components of imaging system of CCDdigital camera	90
5.3.5.1 CCD digital camera	90
5.3.5.2 Special image processing software.....	90
5.3.6 Effect of co-existing ions.....	92
5.3.7 Preparation of standard color card.....	95
5.3.8 Working line and standard equation	95
5.3.9 Precision experiment.....	95
5.3.10 Mechanism study	97
5.3.10.1 Diffuse Uv-vis spectra analysis	97
5.3.10.2 Analysis of Cr species before and after coloration	98
5.3.10.3 XPS analysis.....	99
5.3.10.4 Possible mechanism of detection for Cr(VI)	100
5.4 Actual application of detection of Cr(VI) using composite membrane	101
5.4.1 Water quality determination of environmental samples	101
5.4.2 Detection of Cr(VI) in environmental samples.....	102
5.4.3 Recovery test of standard addition	103

5.5 Conclusions in this chapter.....	104
Chapter 6 Innovations of the dissertation	106
Abbrviations	108
References.....	109
Publications and patents	131
Acknowledgements	132

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.