

苦荞茶对水溶液中铅、铜、镉、锌、铬离子吸附作用的研究

杨立志, 贺丽, 何旭, 彭胜寒, 王荣, 陈朝琼, 杨晓虹, 刘新*

成都医学院公共卫生学院, 四川 成都 610500

摘要 生物吸附法以其材料易得、吸附效果好、易解析、环境友好等优点而被广泛的应用于水溶液中低浓度重金属离子的吸附去除。光谱学显示苦荞茶含有多种基团且表面结构疏松, 对水溶液中金属离子具有一定吸附潜力。探讨苦荞茶对水溶液中铅、铜、镉、锌、铬离子吸附作用光谱分析。采用扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)、傅里叶红外光谱(FIR)对苦荞茶吸附铅、铜、镉、锌、铬前后进行表征, 初步解析苦荞茶对水溶液中铅、铜、镉、锌、铬离子吸附作用。使用等温吸附方程(Langmuir, Freundlich, Temkin 和 Dubinin-Radushkevich) 与动力学方程(准一级、准二级和颗粒内扩散)来评价苦荞茶对水溶液中铅、铜、镉、锌、铬离子吸附方式及行为。响应面法是一种数学建模的优化方法, 能回归拟合各因素与实验结果之间的函数关系, 从而确定实验因素及其交互作用对目标值的影响程度。采用响应面法考察目标离子初始浓度(A)、吸附剂颗粒大小(B)、吸附剂投加量(C)和吸附时间(D)四个因素对苦荞茶吸附水溶液中铅、铜、镉、锌、铬离子能力的影响作用及程度。等温吸附方程显示, 苦荞茶对水溶液中铅、铜、镉、锌、铬离子吸附方式以多层吸附方式为主, 伴有其他吸附类型, 苦荞茶对目标重金属吸附量排序为: 铅>镉>铜>锌>铬, 即为: $30.67 > 16.18 > 13.85 > 10.81 > 8.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。动力学方程与苦荞茶扫描电镜(SEM)提示, 苦荞茶对水溶液中铅、铜、镉、锌、铬离子吸附过程符合准二级动力学, 其吸附速率由液膜扩散和颗粒内扩散作用共同控制, 而且苦荞茶表面疏松的结构出现表面趋于平滑, 孔洞出现融合的现象。能谱分析(EDS)与傅里叶红外光谱(FIR)证实了水溶液中铅、铜、镉、锌、铬离子被苦荞茶所吸附, 苦荞茶中—OH, —CH₂, —CH₃, —C=O, —NH, —C—O, =C—H 基团参与水溶液中铅、铜、镉、锌、镉离子结合吸附作用并存在同一类型的基团吸附结合不同目标离子的现象。响应面法构建考察因素影响苦荞茶对水溶液中铅、铜、镉、锌、铬离子去除能力模型, 其调整回归决定系数分别为 $\text{Adj } R_{\text{Pb}}^2 = 97.10$, $\text{Adj } R_{\text{Cu}}^2 = 98.44$, $\text{Adj } R_{\text{Cd}}^2 = 94.55$, $\text{Adj } R_{\text{Zn}}^2 = 92.71$, $\text{Adj } R_{\text{Cr}}^2 = 97.02$, 说明非线性模型可用来评价考察因素对苦荞茶吸附水溶液中铅、铜、镉、锌、铬离子影响作用。响应面法分析表明, 考察因素[离子初始浓度(A)、吸附剂颗粒大小(B)、吸附剂投加量(C)和吸附时间(D)]对铅、铜、镉、锌、铬离子去除率影响作用大小排序为: 铅离子(A>D>B>C)、铜离子(A>C>D>B)、镉离子(A>B>C>D)、锌离子(B>C>A>D)、铬离子(C>B>D>A)。研究结果说明, 苦荞茶对水溶液中铅、铜、镉、锌、铬离子具有良好的吸附作用, 为苦荞茶拓展新的应用途径提供了参考依据。

关键词 生物吸附; 苦荞茶; 响应面法; 重金属离子

中图分类号: X703.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)01-0269-09

引言

采矿、冶炼、造纸、造船、电镀等行业所排废水中含有多种重金属元素, 其中铅、铜、镉、锌、铬是工业废水最常见的重金属元素。当重金属元素在生态环境中积累到一定浓度

时可对人类和动物神经、肝脏、骨骼和酶的正常功能造成紊乱与损害^[1-4]。生物吸附法与物理化学处理方法相比, 具有材料易得、吸附效率高、无二次污染、环境友好的优势而成为工业废水中重金属离子去除的研究热点^[1-7]。国内外学者常用玉米秸秆、甘蔗渣、花生壳、稻草秸秆、茶叶废渣等材料对铅、汞、铜、镉、锌、铬重金属离子进行吸附, 呈现出较

收稿日期: 2017-12-17, 修订日期: 2018-04-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(41501112), 四川省教育厅项目(17ZA0116), 国家大学生创新训练项目(201513705004)资助

作者简介: 杨立志, 1995年生, 成都医学院公共卫生学院本科生 e-mail: 760281501@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: liuxin834@163.com

好的吸附性能^[1-7]。

中国每年苦荞麦总产量达 14 万吨,四川凉山州所产苦荞麦就占全国总产量的一半^[8]。资料显示,苦荞壳中含有羟基、羧基和氨基等基团,对废水中汞离子吸附具有很强结合能力^[9]。那么,苦荞茶除了含有丰富的类黄酮物质芦丁,具有抗氧化、降血糖、降血脂、软化血管、改善微循环等保健功能之外,能否对水溶液中重金属离子有良好吸附作用,目前缺乏相关文献支持。我们预实验发现,苦荞麦制品苦荞茶不仅含有多种基团且表面结构疏松,可以将其制备成吸附剂。为此,采用市售黑苦荞全株茶作为吸附剂,探讨影响苦荞茶吸附铅、铜、镉、锌、铬离子的能力因素及作用,评价苦荞茶对目标重金属离子的吸附行为,为苦荞茶拓展新的应用途径提供参考依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

1.1.1 吸附剂

黑苦荞全株茶(批号:QS510114020211),四川某科技开发有限公司。吸附剂制备:用粉碎机将黑苦荞全株茶粉碎后,过 2, 0.85, 0.35, 0.25 和 0.18 mm 的药典筛,分别得到大小均匀的五种直径的颗粒。之后,置于 40 °C 的环境中干燥 24 h,保存到 EP 管中,备用。

1.1.2 试剂

硝酸铅、硝酸锌、氯化镉、氯化铬、硝酸铜,分析纯,购于成都市科龙化工试剂厂;铅、铜、镉、锌、铬元素标准储备溶液(1 000 mg · L⁻¹),国家有色金属及电子材料分析测试中心;实验用水为高纯水(电阻率为 18.25 MΩ · cm)。

1.1.3 仪器

ZEEnit 700P 型石墨炉-火焰原子吸收光谱仪,德国耶拿分析仪器股份公司;PHS-320 型酸度计,成都世纪方舟科技有限公司;Nicolet iN10 型傅里叶变换显微红外光谱仪,赛默飞世尔科技公司;Zeiss Gemini 500 型扫描电子显微镜,德国蔡司股份公司。

1.2 方法

1.2.1 实验流程

通过单因素实验考察溶液 pH、目标离子初始浓度、吸附剂颗粒大小、吸附剂投加量和吸附时间对苦荞茶吸附目标离子的影响。准确称取一定量不同颗粒直径的苦荞茶,分别投入 30 mL 不同 pH 值的初始浓度为 100 mg · L⁻¹ 的铅、铜、镉、锌、铬溶液中,在温度 20 °C、转速 350 r · min⁻¹ 的条件下水平振荡一定时间,之后,过 0.45 μm 滤膜,用原子吸收仪检测滤液中吸附前后铅、铜、镉、锌、铬的质量浓度,分别按式(1)和式(2)计算其去除率与吸附量。

$$p = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

式中: p 为目标离子去除率(%), c_0 为离子质量浓度(mg · L⁻¹), c_t 为 t 时间离子质量浓度(mg · L⁻¹), q_t 为目标离子

吸附量(mg · g⁻¹), V 为目标离子溶液体积(mL), m 为苦荞茶投加量(g)。

1.2.2 等温吸附方程拟合

为探究苦荞茶对水溶液中铅、铜、镉、锌、铬离子的吸附行为,分别用 Langmuir, Freundlich, Temkin 和 D-R 等温吸附方程^[10-13]对苦荞茶吸附铅、铜、镉、锌、铬离子的实验数据进行拟合并评价其吸附行为,方程线性表达式如式(3)~式(6)所示:

Langmuir 等温吸附方程表达式

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} c_e + \frac{1}{k_L q_{\max}} \quad (3)$$

Freundlich 等温吸附方程表达式

$$\lg q_e = \lg k_F + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (4)$$

Temkin 等温吸附方程表达式

$$q_e = B \ln A + B \ln c_e \quad (5)$$

Dubinin-Radushkevich (D-R)等温吸附方程表达式

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \epsilon^2, \quad \epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (6)$$

式中: q_{\max} 为最大吸附量(mg · g⁻¹), q_e 为平衡吸附量(mg · g⁻¹), c_e 为平衡时溶液中重金属离子的浓度(mg · L⁻¹), K_L 为 Langmuir 系数, K_F 为 Freundlich 系数, n 为 Freundlich 模型指数, A 为 Temkin 等温方程常数(L · g⁻¹), B 为吸附热常数(J · mg⁻¹), β 为吸附能常数(mol² · kJ⁻¹), R 为一般气体常数 8.314 J · (mol · K)⁻¹, T 为绝对温度。

1.2.3 动力学方程拟合

为了评价苦荞茶对铅、铜、镉、锌、铬离子吸附动力学行为,采用准一级动力学方程、准二级动力学方程、颗粒扩散方程^[10-13]分别对苦荞茶吸附铅、铜、镉、锌、铬离子的实验数据进行拟合并阐明其吸附行为,方程线性表达式如式(7)~式(9)所示:

准一级动力学方程

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.30} t \quad (7)$$

准二级动力学方程

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

颗粒内扩散方程

$$q = k_p t^{0.5} + c \quad (9)$$

式中: q_e 为平衡吸附量(mg · g⁻¹), q_t 为 t 时刻吸附量(mg · g⁻¹), k_1 为准一级动力学速率常数[g · (mg · min)⁻¹], k_2 为准二级动力学速率常数[g · (mg · min)⁻¹], k_p 为颗粒内扩散速率常数[mg · (min^{0.5} · g)⁻¹], c 为常数。

1.2.4 光谱学分析

使用 SEM, EDS 和 FTIR 光谱学技术对苦荞茶吸附目标离子前后的样品进行表征,通过对比苦荞茶吸附铅、铜、镉、锌、铬离子前后光谱学上的变化,初步分析和推断苦荞茶对目标离子的吸附作用及机理。

1.2.5 回归方程建立与影响因素分析

在考察离子初始浓度、吸附剂颗粒大小、吸附剂投加量和吸附时间 4 个因素影响苦荞茶吸附铅、铜、镉、锌、铬离

子作用时,在预实验基础上将目标离子溶液 pH 统一设定为 5.0。以铅、铜、镉、锌、铬离子的最大去除率为响应目标(Y),选定离子初始浓度、吸附剂颗粒大小、吸附剂投加量和吸附时间作为考察因素(x),考察因素与水平范围设定,如表 1 所示。

表 1 考察因素与水平
Table 1 The various factors and Levels

考察因素 x	水平		
	-1	0	1
A=离子初始浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	100	200	300
B=吸附剂颗粒大小/目	10	45	80
C=吸附剂投加量/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.5	2.0	3.5
D=吸附时间/min	5	120	235

2 结果与讨论

2.1 等温吸附方程与动力学方程评价

2.1.1 等温吸附方程

用 Langmuir, Freundlich, Temkin 和 D-R 四个等温吸附方程来拟合苦荞茶吸附不同质量浓度目标离子的实验数据,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,根据方程回归决定系

数 R^2 值大小来判断,铅、铜、镉离子的吸附行为更符合 D-R 方程($R_{\text{D-R}}^2=0.97$ 、 $R_{\text{D-R}}^2=0.98$ 、 $R_{\text{D-R}}^2=0.96$),锌与铬离子的吸附行为更符合 Freundlich 方程($R_{\text{F}}^2=0.90$ 、 $R_{\text{F}}^2=0.93$)。这表明苦荞茶对铅、铜、镉、锌、铬离子吸附过程不是简单的表面吸附,而是以多层吸附为主。

2.1.2 动力学方程

采用准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散速率方程来拟合苦荞茶吸附铅、铜、镉、锌、铬离子行为与吸附时间之间的关系,结果示于表 3。回归决定系数 R^2 数值表明,苦荞茶对目标离子的吸附行为更符合二级动力学方程($R_{\text{II}}^2=0.995$ 、 $R_{\text{II}}^2=0.998$ 、 $R_{\text{II}}^2=0.999$ 、 $R_{\text{II}}^2=0.996$ 、 $R_{\text{II}}^2=0.940$),且苦荞茶对水溶液中目标离子吸附量排序为:铅($30.67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)>镉($16.18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)>铜($13.85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)>锌($10.81 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)>铬($8.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。由于准一级动力学、准二级动力学难以解释目标离子在苦荞茶内部吸附过程,使用颗粒内扩散方程对其吸附行为继续进行拟合与评价。颗粒内扩散方程中截距(C 值)表示其值接近于零时,吸附过程的速率主要受颗粒内扩散控制^[12]。从表 3 可以看出,方程截距(C 值)分别为 16.716, 11.353, 11.046, 8.786 和 7.246 5, 远高于零值,这表明其吸附速率不受颗粒内扩散控制,而是受液膜扩散和颗粒内扩散共同作用所控制,这是由苦荞茶表面多孔结构所致。

表 2 等温吸附方程拟合参数

Table 2 Fitting parameters of three adsorption isotherms

目标离子	Langmuir			Freundlich			Temkin			D-R		
	q_{max}	K_1	R^2	n	K_F	R^2	A	B	R^2	q_{max}	β	R^2
铅	34.25	0.012	0.90	1.383	0.45	0.76	5.101	1.145	0.69	24.88	0.000 2	0.97
铜	38.31	0.005	0.63	1.77	1.26	0.78	4.123	0.859	0.79	20.89	0.000 2	0.98
镉	17.63	0.009	0.94	1.85	0.65	0.88	3.279	3.468	0.95	12.50	0.000 4	0.96
锌	17.54	0.003	0.50	1.34	0.12	0.90	2.515	0.070	0.89	5.73	0.000 2	0.60
铬	-44.20	-0.001	0.35	0.876	0.037	0.93	0.451	0.071	0.88	13.04	0.000 2	0.56

表 3 动力学方程拟合参数

Table 3 The kinetic parameters of three equations

目标离子	准一级动力学			准二级动力学			颗粒扩散	
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	K_1	R^2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	K_2	R^2	K_p	C
铅	11.33	0.011 7	0.53	30.67	0.005 5	0.995 2	1.029 2	16.716
铜	5.328 4	0.010 3	0.22	13.85	1.408 0	0.998 0	0.220 4	11.353
镉	3.328 8	0.010 5	0.59	16.18	0.019 9	0.999 2	0.391 2	11.046
锌	1.921 7	0.005 2	0.27	10.81	0.029 2	0.996 5	0.136 3	8.786
铬	2.979 2	0.004 1	0.26	8.43	0.013 6	0.940 0	0.030 4	7.246

苦荞茶扫描电镜结果显示,苦荞茶吸附目标离子前[图 1(a)]表面粗糙、且排布大量的孔洞,提示苦荞茶吸附目标离子时,目标离子不仅被吸附剂表面吸附,而且会随着时间的增加不断向吸附剂微孔内扩散,这正是其吸附速率受液膜扩

散与颗粒内扩散作用共同控制的原因。当苦荞茶吸附目标离子后[图 1(b)]表面趋于平滑,孔洞出现融合的现象,这是因为吸附剂中大量基团作为配位体与目标离子结合,从而引起吸附剂表面结构发生变化^[17-18]。

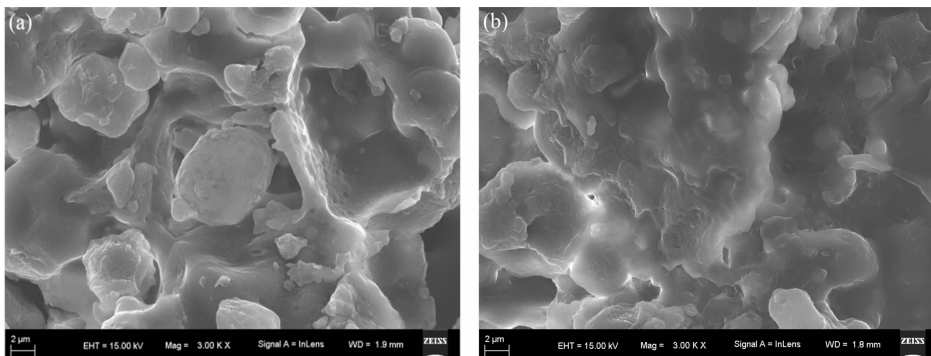


图 1 苦荞茶吸附目标离子前(a)后(b)扫描电镜图(×3 000 倍)

Fig. 1 SEM graphs of tartary buckwheat tea powders before (a) and after (b) the adsorption of heavy metal ions (×3 000 times)

2.2 苦荞茶吸附目标离子前后 EDS 与 FTIR 表征

图 2(f1)显示,苦荞茶含有 C, O, N, Mg, P, S, K 元素,当苦荞茶吸附目标离子后在 EDS 图上出现了 Pb, Cu,

Cd, Zn, Cr 元素(a1, b1, c1, d1, e1),说明溶液中目标离子确实被苦荞茶所吸附。采用 FTIR 方法来进一步分析苦荞茶基团参与吸附目标离子的类型。

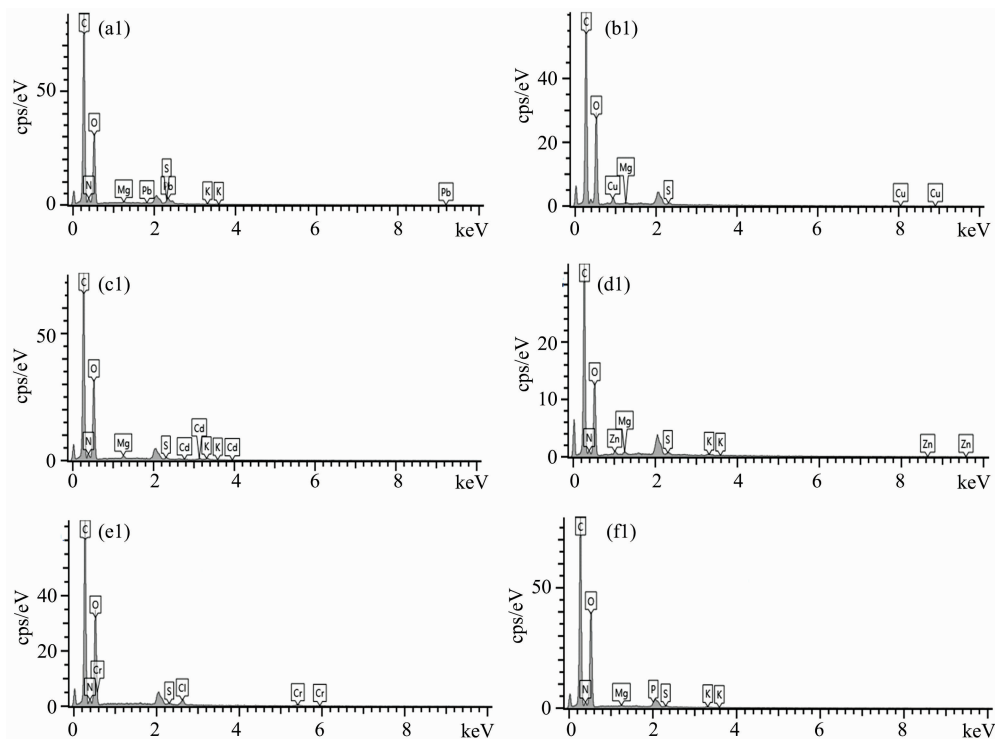


图 2 苦荞茶吸附铅、铜、镉、锌、铬离子前后 EDS 图

苦荞茶吸附前 EDS(f1)图,苦荞茶吸附铅离子后 EDS(a1)图,苦荞茶吸附铜离子后 EDS(b1)图,苦荞茶吸附镉离子后 EDS(c1)图,苦荞茶吸附锌离子后 EDS(d1)图,苦荞茶吸附铬离子后 EDS(e1)图

Fig. 2 The EDS graphs of tartary buckwheat tea powders before (f1) and after the adsorption of heavy metal ions

(a1): lead ions; (b1): copper ions; (c1): cadmium ions; (d1): zinc ions; (e): chromium ions

图 3(f2)说明,苦荞茶含有—OH(3 421 cm^{-1}), —CH₂(2 925, 1 416 cm^{-1}), —CH₃(2 854, 1 385 cm^{-1}), —C=O(1 745, 1 732 和 1 650 cm^{-1}), —NH(1 574 cm^{-1}), —C—O(1 157, 1 080, 1 051 和 1 018 cm^{-1}), =C—H(763 和 702 cm^{-1})基团^[9, 12-13, 17-18]。苦荞茶吸附铅、铜、镉、锌、铬离子后基团发生了吸收峰位移、增强、减

弱、新峰出现的改变。图 3(a2)显示,苦荞茶吸附铅离子后—OH吸收峰由 3 421 cm^{-1} 位移到 3 442 cm^{-1} , —CH₂吸收峰从 2 925 和 1 416 cm^{-1} 位移到 2 924 和 1 413 cm^{-1} 处,尤其是一C—O吸收峰变化最大,并且在 996 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰。图 3(b2)表明,苦荞茶吸附铜离子后 —C=O 吸收峰(1 745, 1 732 和 1 650 cm^{-1})中的 1 745 与 1 732 cm^{-1}

处吸收峰消失, $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 位移至 $1\ 658\ \text{cm}^{-1}$ 处。 $-\text{NH}$ 吸收峰由 $1\ 574\ \text{cm}^{-1}$ 位移到 $1\ 562\ \text{cm}^{-1}$ 处, 且吸收峰强度减弱。 $-\text{C}-\text{O}$ 基团 $1\ 051\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰的消失。图 3(c₂) 显示, 苦荞茶吸附镉离子后变化最大的基团是 $=\text{C}-\text{H}$ 吸收峰 (763 和 $702\ \text{cm}^{-1}$), 出现吸收峰消失。图 3(d₂) 表明, 苦荞茶吸附锌离子后基团的变化情况与苦荞茶吸附镉离子后的情况

类似, 变化最大的基团仍然是 $=\text{C}-\text{H}$ 吸收峰 (763 和 $702\ \text{cm}^{-1}$)。图 3(e₂) 显示, 苦荞茶吸附铬离子后 $-\text{CH}_2$ 吸收峰强度降低, 而 $-\text{CH}_3$ 吸收峰强度明显加强, 且波数由 $2\ 854\ \text{cm}^{-1}$ 位移到 $2\ 900\ \text{cm}^{-1}$, $-\text{C}-\text{O}$ 基团 $1\ 051\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰位移至 $1\ 049\ \text{cm}^{-1}$ 处, 吸收峰形状改变明显, 强度增强。

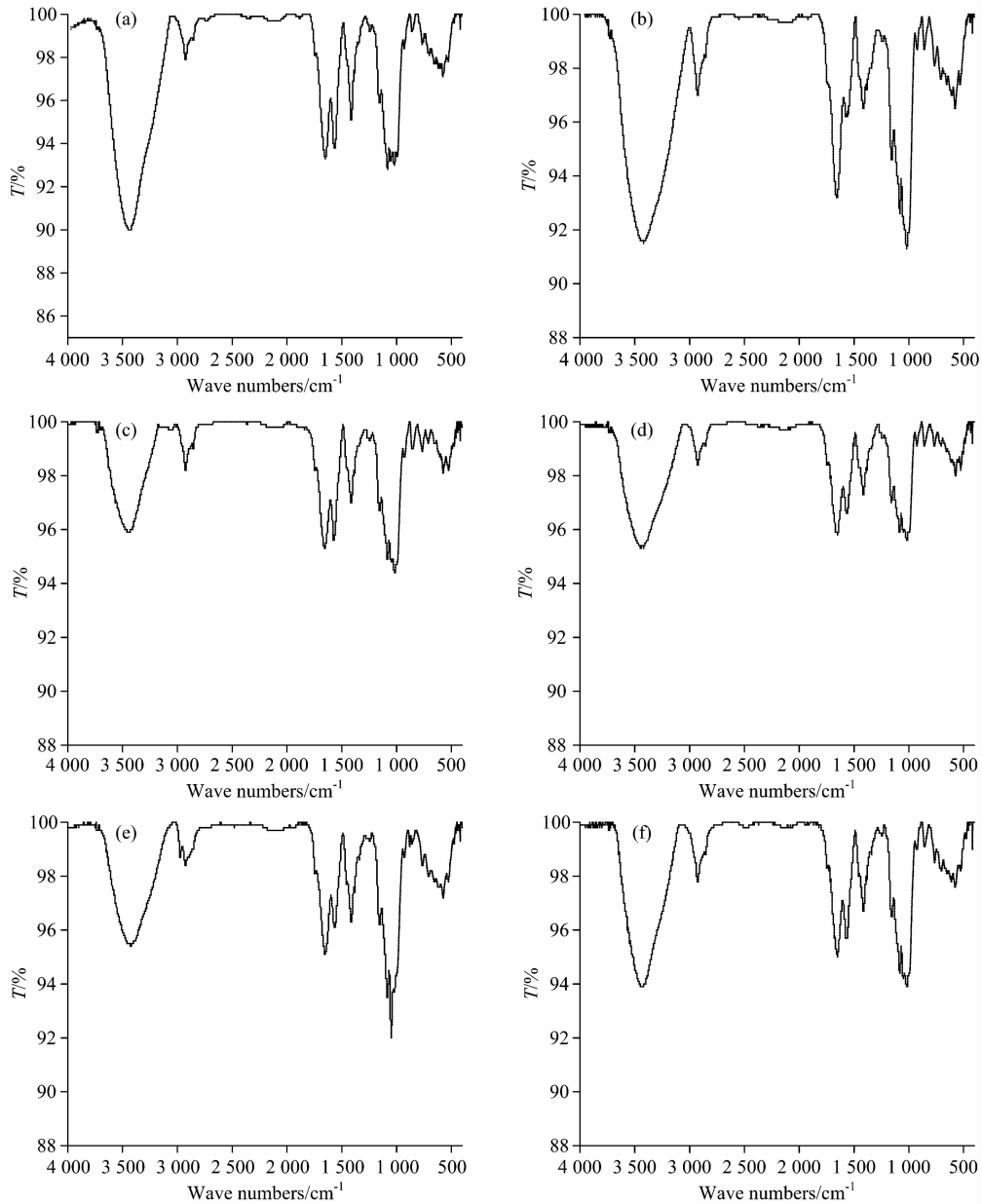


图 3 苦荞茶吸附铅、铜、镉、锌、铬离子前后 FTIR 图

苦荞茶吸附前 FTIR(f₂)图, 苦荞茶吸附铅离子后 FTIR(a₂)图, 苦荞茶吸附铜离子后 FTIR(b₂)图, 苦荞茶吸附镉离子后 FTIR(c₂)图, 苦荞茶吸附锌离子后 FTIR(d₂)图, 苦荞茶吸附铬离子后 FTIR(e₂)图

Fig. 3 FTIR spectra of tartary buckwheat tea powders before (f₂) and after the adsorption of heavy metal ions

(a₂): lead ions; (b₂): copper ions; (c₂): cadmium ions; (d₂): zinc ions; (e₂): chromium ions

从苦荞茶吸附铅、铜、镉、锌、铬离子前后基团变化情况来看, 苦荞茶中的 $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{C}-\text{O}$ 基团主要参与铅离子的结合; $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{NH}$, $-\text{C}-\text{O}$ 基团主要参与铜

离子的结合; $=\text{C}-\text{H}$ 基团主要参与镉和锌离子的结合; $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}-\text{O}$ 基团主要参与铬离子的结合。以上基团通过采用配位的方式与目标重金属离子进行络合, 实现

对目标离子的吸附^[9, 17]。在用苦荞茶吸附目标离子时, 存在同一类型的基团吸附结合不同目标离子的现象, 可以推测在多元离子混合液中用苦荞茶来对目标离子吸附时离子之间会出现竞争吸附作用。

2.3 回归方程建立与考察因素分析

2.3.1 多元回归方程建立

根据考察因素水平设定的范围, 使用 Design-Expert V8.0.6 设计随机得到 Box-Behnken Design 实验组合, 共计 29 组。其中 5 次为重复实验用以估计实验过程中随机误差, 实验组合及结果如表 4 所示。

表 4 Box-Behnken Design 组合及实验结果

Table 4 Results of Box-Behnken design

Run	x				Y/%				
	A	B	C	D	Y _{Pb}	Y _{Cu}	Y _{Cd}	Y _{Zn}	Y _{Cr}
1	0	0	0	0	7.31	5.92	12.42	11.17	5.60
2	-1	0	-1	0	12.87	20.12	18.30	18.04	6.86
3	-1	-1	0	0	32.67	26.83	20.70	27.60	0.19
4	0	-1	-1	0	68.97	49.93	20.86	20.20	10.05
5	-1	0	1	0	6.01	11.96	4.47	2.94	6.90
6	0	0	0	0	100.00	62.58	25.77	33.78	15.89
7	0	1	-1	0	7.46	3.86	12.72	11.85	1.19
8	0	0	1	-1	37.59	22.84	14.00	11.40	3.88
9	0	0	-1	1	5.95	7.72	19.78	17.43	7.11
10	0	-1	1	0	67.44	50.13	12.25	12.01	10.05
11	1	0	0	1	57.88	35.68	30.16	29.08	12.96
12	0	0	1	1	32.20	24.27	19.36	17.70	9.60
13	0	-1	0	1	18.63	21.82	15.85	12.43	13.80
14	-1	0	0	1	37.95	30.04	22.56	20.64	12.57
15	0	0	-1	-1	6.35	10.71	12.42	11.96	15.99
16	0	1	0	-1	46.80	47.13	21.90	29.29	11.52
17	0	1	0	1	52.03	30.65	16.20	18.11	10.07
18	0	0	0	0	6.50	6.42	13.73	14.90	3.36
19	1	0	1	0	10.95	13.56	6.51	0.09	10.46
20	1	0	-1	0	12.17	6.90	4.22	3.38	12.04
21	1	1	0	0	6.77	4.28	5.40	5.02	7.57
22	0	0	0	0	20.02	22.26	19.20	19.61	12.15
23	0	-1	0	-1	30.86	22.15	15.03	17.53	10.25
24	1	-1	0	0	17.13	15.97	12.92	9.92	9.98
25	-1	0	0	-1	32.58	23.23	19.67	15.75	9.21
26	-1	1	0	0	32.88	20.45	13.58	10.68	9.20
27	0	1	1	0	53.98	50.87	22.35	32.53	8.42
28	0	0	0	0	27.62	22.72	15.38	19.21	10.53
29	1	0	0	-1	27.69	24.54	17.24	17.88	10.85

将离子初始浓度(A)、吸附剂颗粒大小(B)、吸附剂投加量(C)和吸附时间(D)四个因素作为自变量(x), 铅、铜、镉、锌、铬五个离子去除率作为因变量(Y), 得到铅、铜、镉、锌、铬离子去除率影响作用多元回归模型, 如式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)所示

$$Y_{Pb}(\%) = +30.19 - 23.66A + 2.91B + 19.51C + 8.55D -$$

$$4.60AB - 10.30AC - 4.30AD + 3.56BC + 6.37BD + 9.33CD + 11.61A^2 - 5.54B^2 + 0.57C^2 - 6.50D^2 \quad (10)$$

$$Y_{Cu}(\%) = +23.38 - 17.86A - 0.67B + 12.22C + 3.15D - 0.21AB - 4.90AC + 1.57AD - 0.36BC + 2.61BD + 3.68CD + 9.27A^2 - 1.74B^2 - 3.71C^2 - 2.36D^2 \quad (11)$$

$$Y_{Cd}(\%) = +26.94 - 0.34A + 1.46B + 5.94C + 3.64D - 3.49AB - 2.37AC - 0.56AD + 0.49BC + 1.51BD - 2.75CD - 14.16A^2 - 4.95B^2 - 3.50C^2 + 1.21D^2 \quad (12)$$

$$Y_{Zn}(\%) = +17.61 - 10.28A - 2.33B + 3.66C - 0.15D + 5.84AB - 0.13AC + 3.91AD - 0.46BC + 1.26BD + 3.00CD - 1.38A^2 - 4.41B^2 + 2.67C^2 - 0.10D^2 \quad (13)$$

$$Y_{Cr}(\%) = +10.09 + 2.500 \times 10^{-3}A - 0.067B + 3.99C - 0.97D - 1.30AB - 3.52AC - 0.15AD - 1.73BC - 4.76BD + 1.14CD - 0.086A^2 - 0.90B^2 - 1.89C^2 + 0.84D^2 \quad (14)$$

式中: Y_{Pb} , Y_{Cu} , Y_{Cd} , Y_{Zn} , Y_{Cr} 分别代表铅、铜、镉、锌、铬离子的去除率(%), A, B, C 和 D 表示考察因素(离子初始浓度、吸附剂颗粒大小、吸附剂投加量和吸附时间)的一次项, A^2 , B^2 , C^2 和 D^2 表示考察因素的二次项, AB, AC, AD, BC, BD 和 CD 表示考察因素的交互项。

回归模型方差结果表明, 模型 F 值分别为: $F_{Pb} = 67.89$, $F_{Cu} = 127.35$, $F_{Cd} = 35.67$, $F_{Zn} = 26.44$, $F_{Cr} = 66.20$, 在检验水准 $\alpha = 0.05$ 水平上, 5 个模型都具有统计学意义($p < 0.0001$); 五个模型失拟项 F 值分别为: $F_{Pb} = 3.45$, $F_{Cu} = 4.80$, $F_{Cd} = 0.39$, $F_{Zn} = 4.44$, $F_{Cr} = 0.94$, 在 $\alpha = 0.05$ 检验水准上不具有统计学意义($p > 0.05$); 五个模型回归决定系数分别为 $Adj R_{Pb}^2 = 97.10$, $Adj R_{Cu}^2 = 98.44$, $Adj R_{Cd}^2 = 94.55$, $Adj R_{Zn}^2 = 92.71$, $Adj R_{Cr}^2 = 97.02$ 。以上结果说明, 回归模型构建成功, 可用来分析考察因素对铅、铜、镉、锌、铬离子去除率影响程度及作用^[14-15]。

2.3.2 考察因素分析

基于多元回归方程, 使用 Design-Expert V8.0.6 软件优化功能, 在考察因素条件统一固定为 A(离子初始浓度) = $118.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、B(吸附剂颗粒大小) = 0.4581 mm 、C(吸附剂投加量) = $3.50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、D(吸附时间) = 234.97 min 时, 以苦荞茶对铅、铜、镉、锌、铬离子去除率最大值为响应目标, 得到考察因素 A, B, C 和 D 对铅、铜、镉、锌、铬离子去除率影响的干扰作用图。可根据每条曲线倾斜弯曲程度来判断考察因素对响应目标的影响作用及程度^[16]。图 4(a, b, c, d, e)表明, 铅、铜、镉、锌、铬离子去除率随着离子初始浓度(A 因素)增加而出现降低的趋势, 且铅、铜、镉离子去除率降低趋势要明显强于锌、铬离子去除率降低的程度。说明在实验设计范围内, A 因素(离子初始浓度)对铅、铜、镉离子去除作用的影响程度要大于对锌、铬离子; 当 B 因素(吸附剂颗粒大小)在 50 目左右($0.250 \sim 0.335 \text{ mm}$), 铅、铜、镉、锌、铬离子去除率达到最大值。这是因为吸附剂颗

粒过小时, 吸附剂表面会因为静电作用而团聚在一起, 以致其吸附位点减少, 导致去除率降低。不过, 当吸附剂颗粒较大时, 吸附剂也会由于吸附位点减少的缘故, 造成对目标离子去除率的降低^[12]; 目标离子去除率随着 C 因素(吸附剂量)增大而提高, 直至苦荞茶颗粒投加量为 $3.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 这是因为随着吸附剂投加量增加使得其提供更多的吸附位点, 从而提升目标重金属离子的去除效率^[11-12, 17-18]; D 因素(吸

附时间)在苦荞茶吸附铅、铜、镉、锌、铬离子时呈现出不同的趋势, 对铅、铜、镉离子去除起到促进的作用, 但是当吸附时间超过 30 min 后, 促进作用不明显。而对锌、铬离子去除作用影响甚微, 尤其是对铬离子的去除作用。考察因素对铅、铜、镉、锌、铬离子去除率影响作用大小排序为: 铅离子 ($A > D > B > C$)、铜离子 ($A > C > D > B$)、镉离子 ($A > B > C > D$)、锌离子 ($B > C > A > D$)、铬离子 ($C > B > D > A$)。

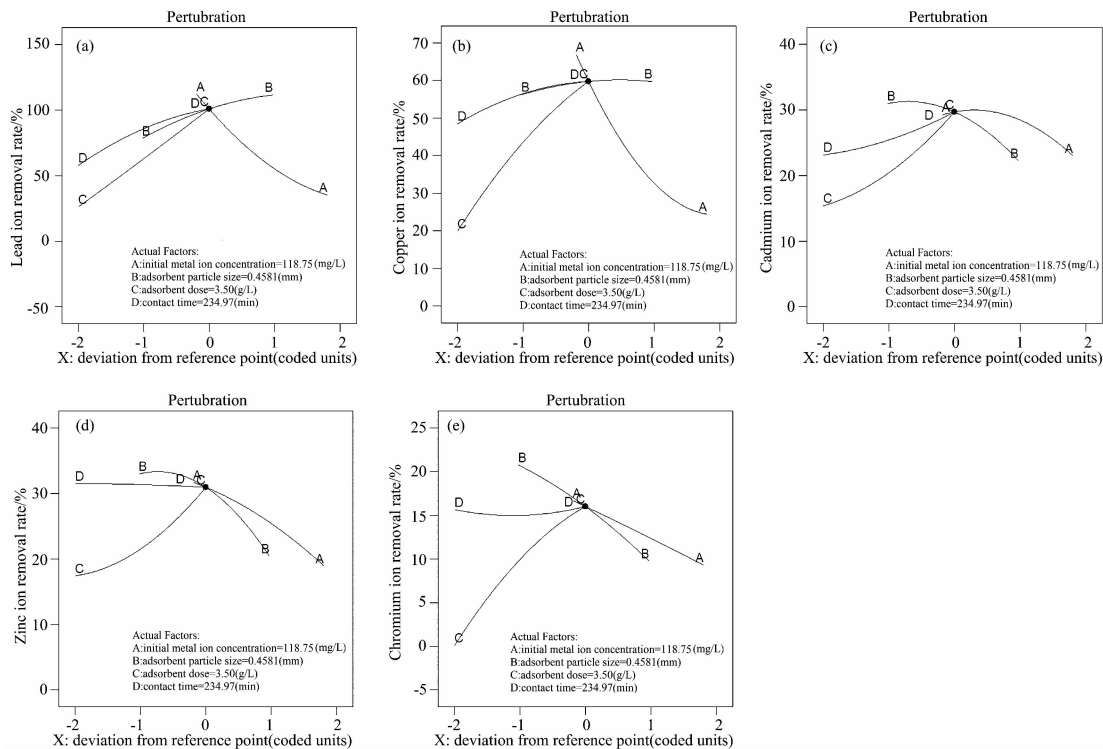


图 4 A, B, C 与 D 因素对铅 (a)、铜 (b)、镉 (c)、锌 (d) 和铬 (e) 离子去除率影响作用

Fig. 4 Effects of the various factors on removal rates of lead ion (a), copper ion (b), cadmium ion (c), zinc ion (d) and chromium ion (e) using tartary buckwheat tea powders in aqueous solution

3 结论

(1) 使用光谱学方法证实了水溶液中铅、铜、镉、锌、铬离子被苦荞茶吸附; 苦荞茶—OH, —CH₂, —CH₃, —C=O, —NH, —C—O, =C—H 基团参与了对水溶液中铅、铜、镉、锌、铬离子的结合吸附。苦荞茶吸附铅、铜、镉、锌、铬离子时, 是以多层吸附方式为主, 伴随其他吸附类型。苦荞茶对目标离子的吸附行为更符合二级动力学方

程, 苦荞茶对水溶液中目标离子吸附量大小排序为: 铅 > 铜 > 镉 > 锌 > 铬, 吸附速率受液膜扩散和颗粒内扩散协同作用所控制。

(2) 通过响应面 Box-Behnken Design 建立考察因素对苦荞茶吸附铅、铜、镉、锌、铬离子去除作用影响的多元回归模型。影响铅、铜、镉、锌、铬离子去除率作用大小排序为: 铅离子 ($A > D > B > C$)、铜离子 ($A > C > D > B$)、镉离子 ($A > B > C > D$)、锌离子 ($B > C > A > D$)、铬离子 ($C > B > D > A$)。

References

- [1] Ekere N R, Agwogie A B, Ihedioha J N. International Journal of Phytoremediation, 2016, 18(2): 116.
- [2] Manzoor Q, Nadeem R, Iqbal M, et al. Bioresource Technology, 2013, 132(2): 446.
- [3] Pillai S S, Mullassery M D, Fernandez N B, et al. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2013, 92(3): 199.
- [4] Areco M M, Hanela S, Duran J, et al. Journal of Hazardous Materials, 2012, 213-214(3): 123.
- [5] Lee Y C, Chang S P. Bioresour Technol, 2011, 102(9): 297.
- [6] WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, et al(万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 等). Environmental Science(环境科学), 2014, 35(10):

- 3782.
- [7] Thines K R, Abdullah E C, Mubarak N M, et al. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, 67: 257.
- [8] DUAN Hao-ping, ZHANG Dong-ying, GONG Shu-jing, et al(段浩平, 张冬英, 龚舒静, 等). *Southwest China Journal of Agricultural Sciences(西南农业科学)*, 2014, 27(3): 1260.
- [9] Zengdi W, Ping Y, Rongjun Q. *Food Chem.*, 2013, 136(3-4): 1508.
- [10] Flouty R, Estephane G. *Journal of Environmental Management*, 2012, 111(6): 106.
- [11] Javid A, Bajwa R, Shafique U, et al. *Biomass & Bioenergy*, 2011, 35(5): 1675.
- [12] Ekere N R, Agwogie A B, Ihedioha J N. *International Journal of Phytoremediation*, 2016, 18(2): 116.
- [13] Cobas M, Sanromán M A, Pazos M. *Bioresource Technology*, 2014, 160: 166.
- [14] Ferreira S L, Bruns R E, Ferreira H S, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 597(2): 179.
- [15] Liu Xin, Chen Zhaoqiong, Han Bin, et al. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2018, 150: 251.
- [16] Boudechiche N, Yazid H, Trari M, et al. *Environmental Science & Pollution Research*, 2017, (62): 1.
- [17] HUANG Xue-qin, LI Tian-yong, GUO Shi, et al(黄雪琴, 李天勇, 郭 诗, 等). *China Environmental Science(中国环境科学)*, 2017, 37(9): 3363.
- [18] Ji Ze-hua, FENG Chong-ling, LI Liu-gang(冀泽华, 冯冲凌, 李刘刚). *Environmental Chemistry(环境化学)*, 2017, 36(1): 123.

Biosorption of Lead, Copper, Cadmium, Zinc and Chromium Ions from Aqueous Solutions by Tartary Buckwheat Tea Particles

YANG Li-zhi, HE Li, HE Xu, PENG Sheng-han, WANG Rong, CHEN Zhao-qiong, YANG Xiao-hong, LIU Xin*
Department of Public Health, Chengdu Medical College, Chengdu 610500, China

Abstract Biosorption, with many advantages such as low-cost of sources, good adsorption effect, easily desorption, good recycling and being environmental-friendly, has been regarded as a cost-effective technology for heavy metals uptake at low metal concentrations. In this paper, the potentials and mechanisms of biosorption of lead ion, copper ion, cadmium ion, zinc ion and chromium ion in the single-ion aqueous solution using tartary buckwheat tea powders were investigated by spectral analysis. Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive Spectrometer (EDS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIS) were used to characterize tartary buckwheat tea powders before and after the adsorption processes to identify the functional groups and elements which had changed, furthermore, to explore the possible mechanisms of the biosorption. The models of the adsorption isotherms (Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich) and the adsorption kinetics (pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion equation) were used to fit the adsorption behaviors. Response surface methodology is a collection of statistical and mathematical techniques based on fitting a polynomial equation to the experimental data. It can be well applied when a response or a set of responses of interest are affected by several factors. The response surface methodology was applied to evaluate the combined effects of various factors, namely initial metal ion concentration (A), adsorbent particle size (B), adsorbent dose (C) and contact time (D) on the removal rates of lead ion, copper ion, cadmium ion, zinc ion and chromium ion from aqueous solution using tartary buckwheat tea powders. The results of isotherm models indicated that the biosorption was mainly heterogeneous adsorption, accompanying other adsorption behaviors. The models of kinetic revealed that biosorption processes fitted a pseudo-second kinetic well, which suggests that the adsorption rates were controlled by effects of film diffusion and intraparticle process and the surface of tartary buckwheat tea powders changed into smoothed and melted. The lead ion, copper ion, cadmium ion, zinc ion and chromium ion onto surface of tartary buckwheat tea powders were confirmed by Energy Dispersive Spectrometer. The Fourier transform infrared spectra results exhibited that $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{NH}$, $-\text{C}-\text{O}$, $=\text{C}-\text{H}$ played major roles on removal lead ion, copper ion, cadmium ion, zinc ion and chromium ion using tartary buckwheat tea powders in single-ion aqueous solution. The results showed that the five values of the nonlinear models of coefficient constant were $\text{Adj } R_{\text{pb}}^2 = 97.10$, $\text{Adj } R_{\text{cu}}^2 = 98.44$, $\text{Adj } R_{\text{cd}}^2 = 94.55$, $\text{Adj } R_{\text{zn}}^2 = 92.71$ and $\text{Adj } R_{\text{cr}}^2 = 97.02$, respectively for removal rates of lead ion, copper ion, cadmium ion, zinc ion and chromium ion in the aqueous solution using tartary buckwheat tea powders under conditions of various factors, which could navigate the design space for various factors on effects of biosorption the metal ions from aqueous solution. The effects of factors were in order as $A > D > B > C$ on removal rate lead ion, $A > C > D > B$ on removal rate copper ion, $A > B > C > D$ on removal rate cadmium ion, $B > C > A > D$ on removal rate zinc ion and $C > B > D > A$ on removal rate chromium ion, respectively by tartary buckwheat tea powders from single-ion aqueous solution. The study of results provided evidences that tartary buckwheat tea powders can be used for removing lead ion,

copper ion, cadmium ion, zinc ion and chromium ion from single-ion aqueous solution.

Keywords Biosorption; Tartary buckwheat tea; Response surface methodology; Heavy metal ions

(Received Dec. 17, 2017; accepted Apr. 6, 2018)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者，本刊要求作者重写，这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文，要求言简意明、确切地论述文章的主要内容，**突出创新之处**。

2. 应拥有与论文同等量的主要信息，包括四个要素，即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素，例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下，英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围，以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据，如检测限、相对标准偏差等；结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。

3. 句型力求简单，尽量采用被动式，建议经专业英语翻译机构润色，与中文摘要相对应。用 A4 复印纸单面打印。

4. 摘要不应有引言中出现的内容，换言之，摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论，不得简单重复题名中已有的信息；不用非公知公用的符号和术语；不用引文，除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号，除相邻专业的读者也能清楚地理解外，在首次出现时必须加以说明，例如用括号写出全称。