

# 预辐射接枝包埋法制备 NWF-g-DMC@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂及其对亚氯酸盐的去除

饶璐<sup>1,2,3</sup> 刘东亮<sup>1,3</sup> 付婵丽<sup>1,2,3</sup> 王智俊<sup>1,3</sup> 陈黄琴<sup>2</sup> 李月生<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>(湖北科技学院药学院 咸宁 437100)

<sup>2</sup>(湖北科技学院口腔与眼视光医学院 咸宁 437100)

<sup>3</sup>(辐射化学与功能材料湖北省重点实验室 咸宁 437100)

<sup>4</sup>(湖北省智慧康养产业技术研究院 湖北科技学院 咸宁 437100)

**摘要** 亚氯酸盐等消毒副产物,已经被国际癌症研究中心列为致癌物,对其进行有效的处理,成为饮用水净化过程中的当务之急。本文以水为溶剂,通过预辐射接枝包埋反应,成功合成了系列无纺布-甲基丙烯酸酯基三甲基氯化铵-纳米三氧化二铝(NWF-g-DMC@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)吸附材料,并系统探讨了吸收剂量、单体浓度等多种因素对增重率的影响,进而探讨不同增重率、包埋率、溶液pH对吸附率的影响,获得了完整的静态吸附平衡曲线。利用红外光谱仪(IR)、扫描电镜(SEM)、热重分析仪(TG)、X射线衍射仪(XRD)、水质分析仪等表征手段对该制得的样品的结构与吸附性能等进行表征与测试。结果表明:单体浓度为40%时,增重率最大。吸收剂量为100 kGy、包埋量为4%、pH为2、初始浓度为10 mg/L时的吸附率最高,NWF-g-DMC@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附剂对消毒剂副产物亚氯酸盐的脱除率高达89%。该吸附剂有望在饮用水、工业用水领域得到广泛的应用。

**关键词** 无纺布,纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,预辐射接枝包埋,吸附,亚氯酸盐

**中图分类号** TL13

**DOI:** 10.11889/j.1000-3436.2022-0096

**引用该文:**

饶璐,刘东亮,付婵丽,等.预辐射接枝包埋法制备NWF-g-DMC@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附剂及其对亚氯酸盐的去除[J].辐射研究与辐射工艺学报,2023,41(03):030202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0096.

RAO Lu, LIU Dongliang, FU Lili, *et al.* Preparation of NWF-g-DMC@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbent by preradiation grafting-embedding and its application for removal of chlorite[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, 41(03): 030202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0096.



## Preparation of NWF-g-DMC@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbent by preradiation grafting-embedding and its application for removal of chlorite

基金资助:湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队项目(T2020022)、咸宁市科技研究与开发(高新类研发重点专项)项目(2021GXYP021)、湖北省科技厅科技重点研发计划(2022BCE026)和湖北科技学院科学发展基金(2022TD01, 2022FH09)资助

第一作者:饶璐,女,1998年出生,2020年毕业于湖南交通工程学院,现为硕士研究生

通信作者:李月生,教授, E-mail: frank78929@163.com; 陈黄琴,副教授, E-mail: chenhuaqin@163.com

收稿日期:初稿 2022-09-09; 修回 2022-11-13

Supported by Outstanding Young and Middle-aged Science and Technology Innovation Team Project of Hubei Universities (T2020022), Xianning Science and Technology Research and Development (High-tech Research and Development Key Project) Project (2021GXYP021), the Key R&D Plan of Hubei Provincial Department of Science and Technology (2022BCE026), and Science Development Fund of Hubei University of Science and Technology (2022TD01, 2022FH09)

First author: Rao Lu (female) was born in 1998, graduated from Hunan Institute of Communications Engineering in 2020. Now she is a graduate student

Corresponding author: LI Yuesheng, professor, E-mail: frank78929@163.com; CHEN Huangqin, associate professor, E-mail: chenhuaqin@163.com

Received 09 September 2022; accepted 13 November 2022

RAO Lu<sup>1,2,3</sup> LIU Dongliang<sup>1,3</sup> FU Lili<sup>1,2,3</sup> WANG Zhijun<sup>1,3</sup> CHEN Huangqin<sup>2</sup> LI Yuesheng<sup>3,4</sup><sup>1</sup>(School of Pharmacy, Hubei University of Science and Technology, Xianning 437100, China)<sup>2</sup>(School of Stomatology and Optometry, Hubei University of Science and Technology, Xianning 437100, China)<sup>3</sup>(College of Nuclear Technology and Chemical Biology, Hubei University of Science and Technology, Xianning 437100, China)<sup>4</sup>(Hubei Industrial Technology Research Institute of Intelligent Health, Hubei University of Science and Technology, Xianning 437100, China)

**ABSTRACT** Chlorite and other disinfection byproducts have been listed as carcinogens by the International Center for Research on Cancer. The effective treatment of chlorite is imperative for the drinking water purification process. A series of Non-woven fabric - ethyl methacrylate trimethyl ammonium chloride - nano aluminum oxide (NWF-g-DMC@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) adsorbent materials were synthesized using the pre-radiation grafting - embedding reaction. In this study, water was used as the solvent to systematically discuss the effects of adsorption dose, monomer concentration, and other factors on the weight gain rate and subsequently evaluate the effects of different weight gain rates, embedding rates, and solution pH on the adsorption rate to obtain a complete static adsorption equilibrium curve. Infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, and X-ray diffraction analysis were used to characterize the structure and adsorption properties of the synthesized samples. The results showed that the weight gain rate was the highest at a monomer concentration of 40 %. The adsorption rate was the highest at an adsorption dose of 100 kGy, embedding amount 4 %, pH of 2, and initial concentration of 10 mg/L. The chlorite removal rate of the NWF-g-DMC@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbent was 89%. The new adsorbent is expected to be extensively used in the purification of drinking and industrial water.

**KEYWORDS** Non-woven fabric, Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Preradiation grafting-embedding, Adsorption, Chlorite**CLC** TL13

水是生命之源,水质好坏对人的健康至关重要。如果水质受到污染,长期使用可导致发育不良、免疫力低下、结石症、流行性疾病感染等危害<sup>[1-2]</sup>。早在英国霍乱大爆发时,氯气首次作为消毒剂对水进行消毒。到目前为止,氯气杀菌依然是最成熟、应用最普遍的杀菌技术。然而,氯气本身不安全且氯气和水中的有机物反应产生各种消毒副产物,如氯仿、三卤甲烷等<sup>[3]</sup>,其含量增多易致癌<sup>[4-5]</sup>。二氧化氯作为第四代消毒剂,是世界卫生组织(WHO)推荐的处理饮用水最安全的化学药剂<sup>[6]</sup>。在消毒、去味、除铁等许多方面都比氯气效果好<sup>[7]</sup>,而且不产生三氯甲烷类致癌物质。但二氧化氯也有缺点,二氧化氯会和水中有机物无机物反应产生亚氯酸盐和氯酸盐<sup>[8]</sup>。若亚氯酸盐在水中含量过高,将会使摄入者出现肝坏死,心肌营养不良等状况,威胁人们身体健康<sup>[9]</sup>。国家标准亚氯酸根在水中含量不超过4 mg/L,因此生产一种高效的吸附剂将饮用水中亚氯酸盐的含量降到国家标准以下十分有必要<sup>[10]</sup>。

早期,人们通过添加一些化学物质实现对亚氯酸盐的去除,如 Gordon 等<sup>[11]</sup>使用二氧化硫-亚硫酸盐离子将亚氯酸盐离子定量去除至低于0.1 mg/L水

平;Iatrou 等<sup>[12]</sup>使用亚铁(Fe<sup>2+</sup>)还原降低亚氯酸盐浓度,实验表明,还原1 mg ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>需要3.0~3.1 mg Fe<sup>2+</sup>,但其副反应产生氢氧化铁固体沉淀。Li 等<sup>[13]</sup>研究了碳酸钙在不同反应时间、不同氯酸盐和亚氯酸盐浓度、不同pH、不同温度等因素下对氯酸盐和亚氯酸盐的吸附效率,结果表明,3 h内可吸附水中16.7%~28.7%的氯酸盐和23.8%~41.3%的亚氯酸盐。这些去除亚氯酸盐的方法,常见缺点是增加了额外的化学物质,这可能会在水系统中引入新的副产物。此外,有人用粒状活性炭去除亚氯酸盐,研究了粒状活性炭去除亚氯酸盐和有机物对其活性位点的干扰以及“化学再生”工艺的适用性<sup>[14]</sup>。虽然活性炭对小的、中性的、疏水的分子具有很高的吸附效率,但对带电的、亲水的分子的吸附能力相对较低。后来,Ding 等<sup>[15]</sup>通过探讨了磁离子交换树脂(MIEX)作为吸附剂去除亚氯酸盐的可行性,发现随着MIEX用量的增加,对亚氯酸盐的去除率提高。MIEX是通过离子交换机理实现对氯离子的去除。此外,还能有效去除水中溶解的有机碳、氯酸盐。Wang 等<sup>[16]</sup>发现二氧化氯消毒后的紫外光解能有效地消除两者的消毒副产物亚氯酸盐以及新出现的污染物。然而,

紫外/二氧化氯去除亚硝酸盐的动力学机制还不清楚。Fu等<sup>[17]</sup>用中试规模的两级生物过滤工艺对废水中36种消毒副产物前体的去除进行了评估,生物过滤工艺对消毒副产物具有良好的去除能力,平均总去除率为24%,表明生物过滤是去除无机消毒副产物亚硝酸盐的有效方法。但是该生物过滤工艺吸附量小,限制了推广应用。

无纺布是聚丙烯材质,相当于一种离子交换纤维,当纤维浸入到含有离子的溶液里面时,较自由的离子可以和相同符号的离子发生替换,从而实现离子的交换<sup>[18]</sup>。由于一些倍半氧化物,特别是三氧化二铁和三氧化二铝,在水溶液中是很好的吸附剂,因为其电离后带有正电荷,通过静电作用可以在氧化物表面发生阴离子吸附。而纳米材料因为其重要的物理化学性质(大的比表面积、提高反应活性等),是水净化中有效的分离介质。在30 nm级时,纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的比表面积为180 m<sup>2</sup>/g,纳米Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的比表面积为90 m<sup>2</sup>/g,纳米Ti<sub>2</sub>O的比表面积为50 m<sup>2</sup>/g,可以知道纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有较大的比表面积,且其可以提供较强的吸附能力和较短的扩散路径,因此,选择纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为包埋物<sup>[19]</sup>。本实验运用了接枝技术,即利用高能电子轰击基材,从而引发接枝反应,并且在接枝的同时完成纳米颗粒的包埋<sup>[20-21]</sup>,避免了化学法加入引发剂引起污染等种种问题。以无纺布(NWF)作为纤维基体,预辐照后接枝甲基丙烯酸乙酯基三甲基氯化铵(DMC)单体并包埋纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, DMC单体含有季铵离子,且其聚合物对阴离子物质有亲和性,三者合成对亚硝酸盐具有高效吸附性的离子交换纤维<sup>[22]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料及仪器

无纺布(NWF,聚丙烯材质),香河华鑫造布有限公司;甲基丙烯酸乙酯基三甲基氯化铵(DMC),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> γ相20 nm,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;亚硝酸钠80%,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;亚硝酸盐标准试剂,分析纯,吉林小天鹅有限公司。

1 MeV电子加速器,美国Wasik公司;真空干燥箱(型号:DZF-6030),上海一恒科学仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(型号:FTIR-650),港东科技股份有限公司;粉末X射线衍射仪(型号:XRD-

6100),日本岛津;热重分析仪(型号:TG209F3),德国NETZSCH;钨灯丝热发射扫描电镜(型号:VEGA),捷克TESCAN公司。

### 1.2 实验内容

将NWF剪成10 cm×15 cm的小块装入相应大小薄膜袋中抽真空封口,防止充入单体后接枝不均匀,将处理好的样品预辐射后冷冻。分别取20%、30%、40% DMC单体与1%、2%、3%、4%、5%的纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与去离子水配置成25 mL溶液,震荡,充入过量氮气。将溶液注入到预辐射后的薄膜袋中,挤出气泡并封口标号,放入超声仪中,温度设为60 °C。反应2 h后取出接枝后的无纺布加入到清水中,放入超声仪中清洗并反应均匀。超声振荡后的样品放入培养皿中编号,放入真空干燥箱中,先抽真空,后升温至60 °C以防止氧化,干燥6 h后取出,得到离子交换纤维,并称重计算增重率*D*,见式(1)。

$$D = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:*W*<sub>1</sub>、*W*<sub>2</sub>分别为纤维接枝前后的质量,g。

### 1.3 结构表征

红外光谱(IR)。将水凝胶样品烘干,研磨至粉末,和KBr按照一定比例掺杂,研磨混匀,压成可以透光的片子,测定其吸收峰,分析含有的官能团,判断接枝后的产物是否成功接枝。

X射线衍射仪(XRD)。将水凝胶样品冷冻干燥去除水分,研磨至粉末,压片,测试样品晶型和结晶度,可判断DMC是否成功接枝,纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是否成功包埋。

热重分析(TG)。将水凝胶样品粉末以10 °C/min的升温速率从20 °C加热到800 °C,测得样品热重曲线,可以求出包埋的纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量。

扫描电镜(SEM)。将水凝胶样品用液氮冷冻定型,并冷冻干燥去除水分,喷金,测试样品微观结构,观察样品接枝后表面的变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外图谱分析

图1是NWF原样、NWF接枝DMC和NWF接枝DMC并包埋纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>样品的红外光谱图。由图1可以看出,A、B、C三条曲线在3 385 cm<sup>-1</sup>处均出现

羟基,但是B、C曲线的峰强比A曲线弱,这可能是由于接枝过程中破坏了NWF表面的氢键,从而导致接枝与包埋后的NWF纤维羟基大量减少,羟基的峰强度较弱,并且在图1可以看出,接枝、包埋后与原样NWF的红外谱图相比,B和C曲线代表的NWF的红外谱图中,在 $943\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 骨架振动吸收峰,并且 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动向高波数方向移动,在 $1755\text{ cm}^{-1}$ 处出现很强的尖锐的酯羰基吸收峰,在 $1184\text{ cm}^{-1}$ 处也出现了较强的 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 键吸收峰。我们知道单体DMC中含有 $-\text{N}(\text{NH}_3)_3$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 键和 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 键,而NWF没有这些键。因此减弱的 $-\text{OH}$ 键与新增的这些键都可以说明NWF成功接枝了DMC单体。

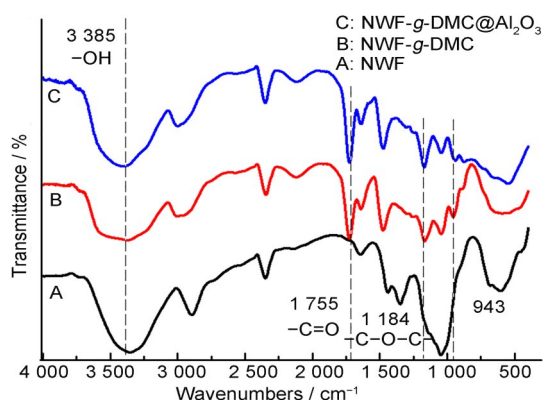


图1 不同样品的红外光谱图  
Fig.1 IR spectra of different samples

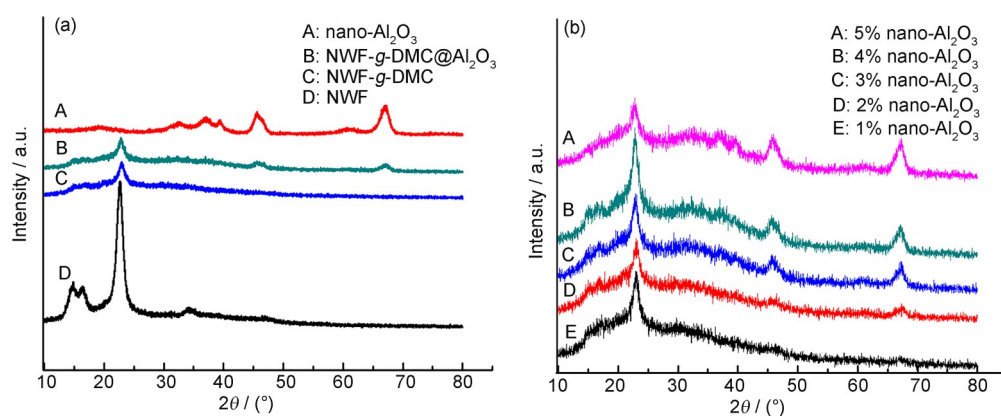


图2 XRD图谱:(a)NWF、NWF接枝DMC并包埋纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;(b)不同纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量的NWF-g-DMC@ $\text{Al}_2\text{O}_3$   
Fig.2 XRD patterns: (a) NWF and NWF grafted with DMC and embedded nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  and nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
(b) different nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  content of NWF-g-DMC@ $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 2.3 热重分析

图3中A、B、C分别为NWF原样、NWF接枝DMC及包埋纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 后的热重图。从A曲线可以看出,NWF充分干燥,从 $20\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 时重量一直不

### 2.2 XRD图谱分析

图2(a)为NWF、NWF接枝DMC、NWF接枝DMC并包埋纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 三种样品及纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的XRD图谱。图2(a)中A曲线为纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,D曲线为NWF,C曲线为NWF接枝DMC的样品纤维,B曲线为NWF接枝并包埋纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品纤维的图谱。可以很明显地发现,在 $22^\circ$ 时,B、C、D曲线都有一峰,但是B、C曲线的峰弱于D曲线。这可能是由于DMC在NWF表面接枝聚合后,NWF表面的晶体形态被大量破坏,结晶度远远降低,因此,接枝后的峰也降低了。同样可以发现,A、B曲线在 $45^\circ$ 及 $67^\circ$ 处存在两个峰,而B曲线峰强明显低于A。这是因为A曲线为纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的XRD图谱,B曲线为NWF接枝包埋后的样品图谱,可以证明纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 被成功包埋,且由于包埋量较少,因此峰强较低。图中减弱的峰与新增的峰很好地说明了制成的样品纤维成功接枝了DMC并包埋了纳米颗粒。

图2(b)中A、B、C、D、E曲线分别代表纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的加入量为5%、4%、3%、2%、1%。在 $45^\circ$ 与 $67^\circ$ 处的两峰则明显随纳米颗粒的加入量而增大,这表明纳米颗粒加入得越多,成功被包埋量则越多,即包埋率随着包埋加入量而增加。图中 $45^\circ$ 与 $67^\circ$ 逐渐增加的峰可以说明NWF接枝后成功包埋了纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,且随加入量的增加,成功包埋量也增加。

变,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始分解,在 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 左右分解至残余率为25%左右后不再继续分解。曲线B为NWF接枝DMC,可以看出,可能是水分未完全去除,在 $25\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ ,由于水分蒸发导致纤维失重5%左右。且

由于接枝了DMC,纤维的热稳定性变差,分解出现多个平台,在100~200 °C时出现台阶,在200~250 °C时快速分解,失重率达到45%。在250~450 °C时分解速率减缓,且在450 °C后均达到平衡,失重30%,最后出现明显平台,接枝后纤维最后残余率为25%。可以明显看出,接枝后的NWF纤维残余率低于原NWF,这是由于接枝引入大量氢氧键,高温易分解。因此,可以认为DMC成功接枝于NWF上。从曲线C中可以看出。其250 °C前的状态与B相同,在250~450 °C时,失重率为25%,在最后达到稳定时残余率为35%,高于原NWF的残余率,这是由于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的热稳定性好,在高温下也不易分解,因此我们可以认为纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成功包埋。

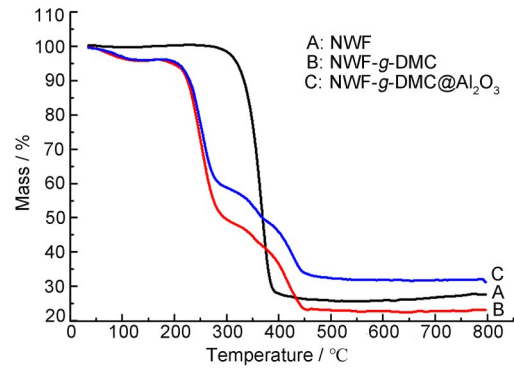


图3 不同样品的热重图  
Fig.3 TG curves of different samples

## 2.4 扫描电镜分析

图4为将样品分别放大200倍、1 000倍与2 000倍扫描电镜下的表现图。

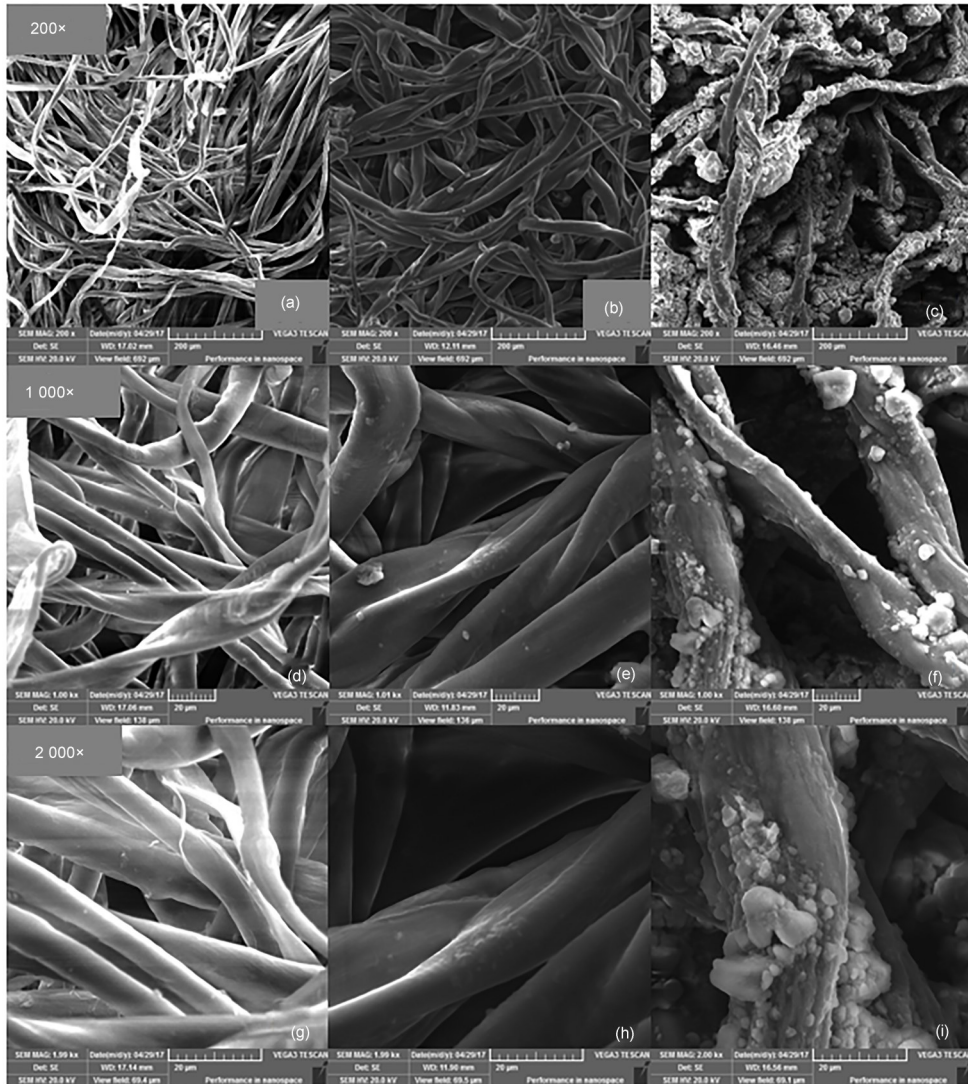


图4 NWF接枝DMC并包埋纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的扫描电镜图:  
(a, d, g) NWF; (b, e, h) NWF-g-DMC; (c, f, i) NWF-g-DMC@nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Fig.4 SEM of NWF grafted DMC and embedded nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
(a, d, g) NWF; (b, e, h) NWF-g-DMC; (c, f, i) NWF-g-DMC@nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

从放大200倍的图中可以看出,图4(b)即接枝DMC后的样品纤维比图4(a)中NWF纤维密集。这是由于DMC成功接枝后形成的接枝链放大后形状也为纤维状,则放大后的纤维显得更多,更为密集,表明DMC成功接枝在NWF上。而图4(c)中则很明显可以看出,纤维表面与图4(a)、(b)图中的光滑相比,则布满了许多球状物,这些球状物为包埋成功的纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。而放大1 000倍与2 000倍的图中更加清楚地看到,图4(e)、(h)图中的纤维直径比图4(d)、(g)图中粗许多,而图4(f)、(i)图中也更加清楚看到光滑的纤维表面生长出许多絮状物质。因此,进一步印证了之前所述,接枝链在引发接枝后不断增长而后缠绕,将附近的纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 缠绕进接枝链中,因此纤维变粗,而未完全包裹进入的颗粒则夹裹在纤维表面,即如放大2 000倍的图4(i)所示。SEM图直观地观察到NWF、NWF-g-DMC、NWF-g-DMC@ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 三种样品纤维的表面性状,且充分证明

样品纤维制备成功。

## 2.5 不同影响因素与增重率的关系

在60~140 kGy的5个不同剂量下辐照,向预辐射材料中分别充入20%、30%、40%浓度的单体溶液,探讨其增重率以得出最佳单体浓度。图5(a)显示为20%、30%、40%浓度的DMC分别在60 kGy、80 kGy、100 kGy、120 kGy、140 kGy剂量下反应后的增重率。可以看出,A、B、C曲线都随着吸收剂量呈增长之势,说明吸收剂量越大,接枝率就越高,导致总体增重率增加。而C曲线明显高于A、B曲线,即单体浓度为40%时,增重率最高,说明单体浓度越大,接枝成功的链段越多,从而增重率相应也越高。但是当超过40%时,浓度过大会导致单体的接枝量过多,从而导致NWF的裂解。所以,在NWF基材本身不发生裂解的前提下单体浓度达到40%时的增重率是最大的。

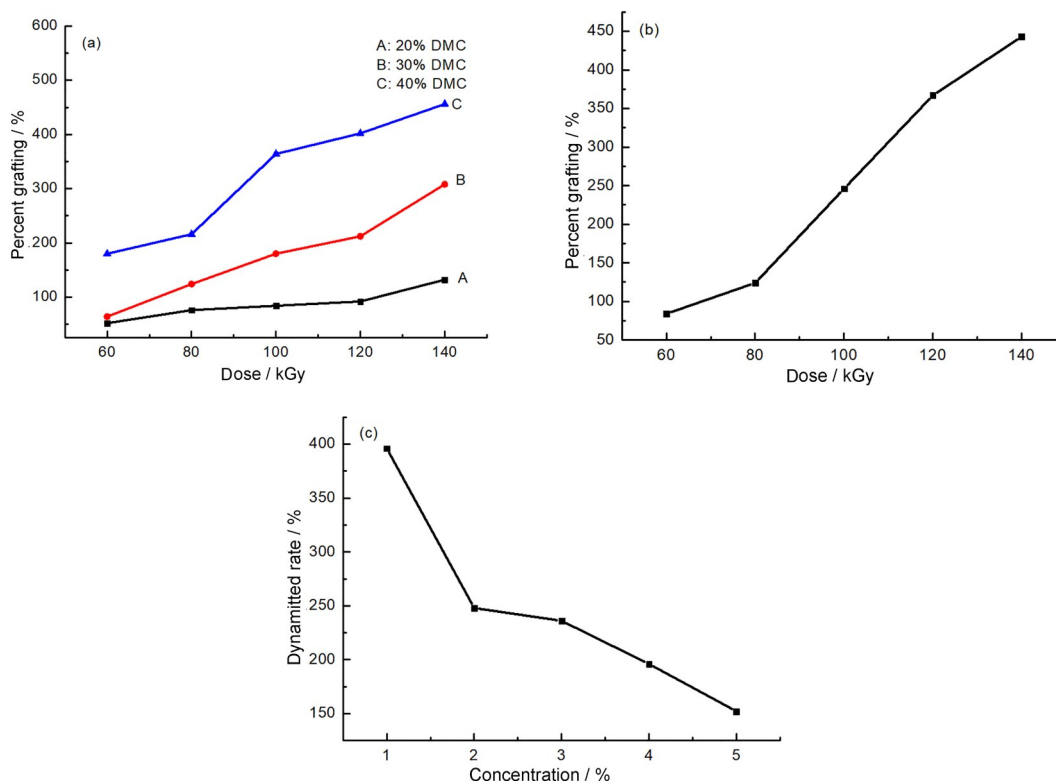


图5 不同影响因素与增重率的关系:

(a) 单体浓度与增重率的关系; (b) 吸收剂量与增重率的关系; (c) 包埋含量与增重率的关系

Fig.5 Relationship between different influencing factors and weight gain rate:

(a) relationship between monomer concentration and weight gain rate; (b) relationship between adsorbed dose and weight gain rate; (c) relationship between embedding content and weight gain rate

图5(b)是单体浓度为40%时,改变不同的吸收剂量,增重率的变化。可以看出,增重率随着吸收剂量而增加。这是由于吸收剂量越大,击打在NWF表

面的高能电子越多,产生的活性位点越多,从而引发的接枝反应越多,接枝效率大,接枝链的增加导致样品重量的急剧增加。当吸收剂量高于120 kGy,

NWF基材本身发生破裂,因此,120 kGy时的增重率是最大的。

图5(c)是吸收剂量为100 kGy,单体浓度为40%时包埋含量对增重率的影响。由于接枝的进行,高分子材料的比表面积会增加,吸附性能增加,且在材料表面接枝的分子链类似在材料表面长出小刷子。这种长链的长度相似,彼此之间存在斥力,且形成的孔径大小均一。因此,根据这种结构进行进一步的修饰。选择一些体积较小,易于包埋的纳米无机物,与单体混合加入到预辐照后的材料中,当材料表面的分子链开始增长时,长链发生弯曲,缠绕,进而把溶于单体中的无机物给包埋进去。图中可以看出,增重率随着纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的增加而下降。这是因为在40%的单体溶液中加入不同含量的纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒混合后注入预辐照后的NWF时,首

先由于纳米颗粒含量越多,容易遮挡活性位点,致使接枝链引发率降低。其次由于单体DMC被引发接枝后,接枝链增长时,纳米颗粒的含量越多,接枝链增长时遇到的阻碍越大,接枝链增长包裹的纳米颗粒越多,链的增长越困难,导致增长链变短。因此,当包埋的纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>越多,纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的包埋率越高,但是接枝率降低,导致总体增重率下降。

## 2.6 吸附性能

图6(a)为亚硝酸盐初始浓度为20 mg/L时,DMC浓度分别为20%、30%、40%,吸收剂量分别为60 kGy、80 kGy、100 kGy、120 kGy、140 kGy时样品对亚硝酸盐的吸附率,可以看出,DMC浓度为40%,吸收剂量为100 kGy时的吸附率最好。

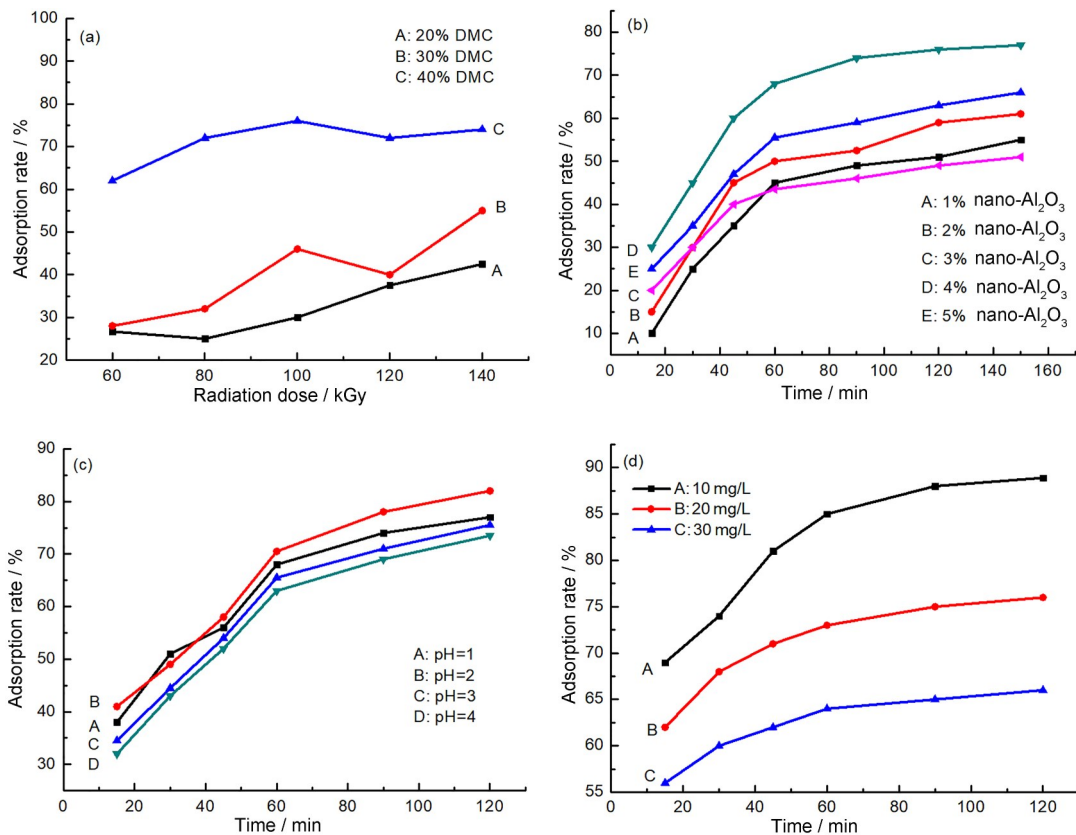


图6 不同影响因素对吸附率的影响:(a)单体浓度与吸收剂量和吸附率之间的关系;(b)纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>包埋量与吸附率的关系;(c)pH与吸附率的关系;(d)初始浓度与吸附率的关系

Fig.6 Influence of different factors on adsorption rate:

- (a) relationship between monomer concentration, absorbed dose and adsorption rate;
- (b) relationship between the amount of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> embedding and the adsorption rate;
- (c) relationship between pH and adsorption rate;
- (d) relationship between initial concentration and adsorption rate

图6(b)是吸收剂量为100 kGy、单体浓度为40%、亚硝酸盐初始浓度为20 mg/L、加入的纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量不同时,样品吸附率在2 h内的变化曲线。

从图6(b)中可以看出,当包埋的纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为4%时的吸附率最高,即吸附效果最好。一般认为纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>包埋量越高,对亚氯酸根的吸附效果越好,

但由于纳米颗粒的含量越高,DMC单体的接枝率会下降,导致整体吸附作用不好,因此在含量为4%时是最适宜的包埋含量,此时整体的吸附效果最好。

图6(c)是吸收剂量为100 kGy、单体浓度为40%、包埋纳米颗粒含量为4%、亚氯酸盐初始浓度为20 mg/L时,调节溶液pH分别为1、2、3、4后吸附2 h的曲线情况。从图6(c)中可以看出,pH为2时的吸附率最高,因此,在吸附时调节pH为2吸附效果最好。

图6(d)是吸收剂量为100 kGy、单体浓度为40%、纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为4%的情况下制备的样品纤维,在pH为2时,亚氯酸盐初始浓度分别为10 mg/L、20 mg/L和30 mg/L时,吸附2 h后的吸附率情况。由图6(d)可以明显看出,当亚氯酸盐的初始浓度为10 mg/L时,吸附率可以达到90%。

### 2.7 最佳条件下的静态吸附

在吸收剂量为100 kGy、单体浓度为40%、包埋量为4%、pH为2、初始浓度为10 mg/L时,为吸附最佳条件,在此条件下加入0.1 g纤维样品振荡吸附,并记录在2 h内的静态吸附情况。从图7可以看出,

在前1 h内吸附率几乎呈直线上升,后1 h吸附趋向平衡,最终达到89%的吸附率。图8为NWF-g-DMC@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附剂的可能吸附脱附机制图。NWF-g-DMC@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附剂致力于在NWF本身的物理吸附能力的基础上,接枝DMC聚合物对亚氯酸根的离子交换作用,及包埋的纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对亚氯酸根的静电吸附作用,从而达到由里及外三重吸附。由于亚氯酸盐形成的氢键在酸性环境下容易断裂,该吸附剂还能达到回收循环利用的目的,符合绿色环保发展理念。

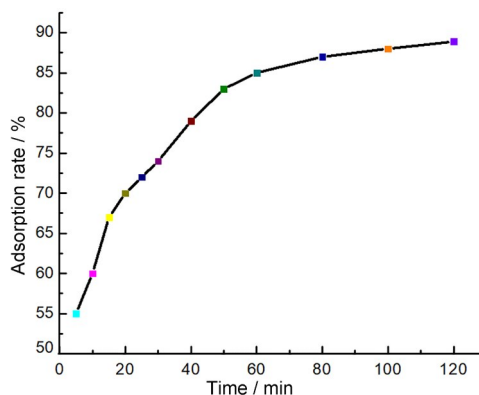


图7 时间与吸附率的关系  
Fig.7 Relationship between the adsorption rate and time

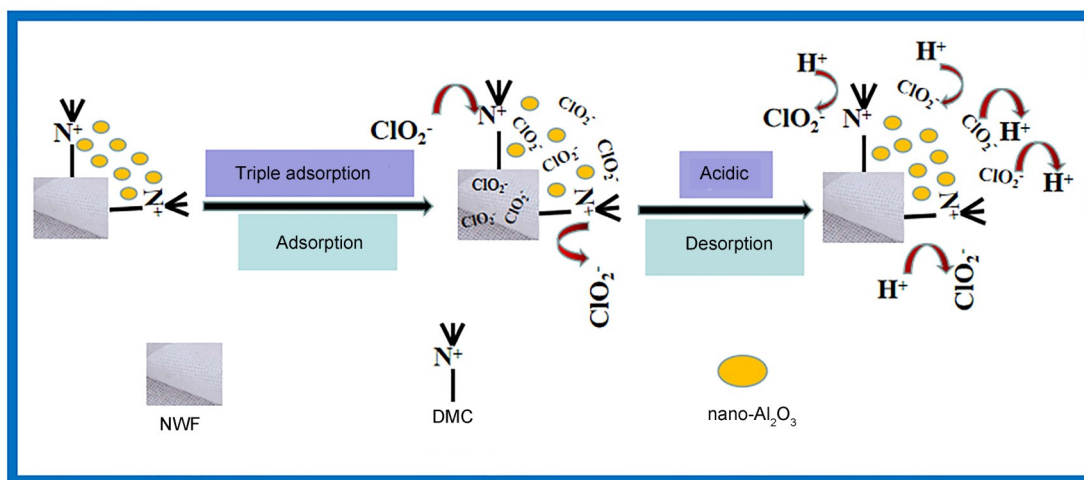


图8 NWF-g-DMC@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附剂的可能吸附脱附机制图  
Fig.8 Diagram of possible adsorption and desorption mechanism of NWF-g-DMC@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbent

### 3 结论

本文针对亚氯酸盐的去除提出了辐射接枝包埋法合成了NWF-g-DMC@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附材料,并探讨了最佳吸附条件及对所得产物进行相关表征。IR图谱发现,在943 cm<sup>-1</sup>处有-N(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>的吸收峰,在1755 cm<sup>-1</sup>处出现-C=O的吸收峰,在1184 cm<sup>-1</sup>处出现

-C-O-C-键的吸收峰,这些可以说明DMC成功接枝于NWF上。从XRD图谱可以看出,接枝后的曲线与未接枝时的出现了相同的峰,但强度减弱,且包埋纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后的纤维在45°与67°处出现了和纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>同样的峰,表明成功接枝包埋。TG分析显示接枝后的纤维残余率低于原NWF,接枝包埋后的残余率高于原NWF的,说明了DMC接枝成功,且纳米



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>包埋成功。SEM可以放大倍数,直观地观察到NWF、接枝后NWF、接枝并包埋NWF的表面情况。吸附实验发现,在吸收剂量为100 kGy、单体浓度为40%、包埋量为4%、pH为2、初始浓度为10 mg/L时,NWF-g-DMC@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附剂对消毒剂副产物亚氯酸盐的吸附率最佳,可达89%。该吸附剂具有吸附以二氧化氯为消毒剂消毒时产生的副产物亚氯酸盐的功能。

**作者贡献声明** 李月生提出了本文的研究思路和实验方案;饶璐完成了本工作中NWF-g-DMC@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附剂的制备;李东亮完成了NWF-g-DMC@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附剂的全部表征工作;付婵丽完成了NWF-g-DMC@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附剂对亚氯酸盐的吸附工作;王智俊对本工作的所有实验数据进行了分析并作图;陈黄琴完成了文章撰写;所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

## 参考文献

- Qadri R, Faiq M A. Freshwater pollution: effects on aquatic life and human health[M]. Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation. Singapore: Springer Singapore, 2019: 15-26. DOI: 10.1007/978-981-13-8277-2\_2.
- Bhattarai K R, Bhasin D M. Water pollution is the main problem for human health[J]. Journal of Algebraic Statistics, 2022, **13**(2): 2812-2817.
- Jalil M F A, Hamidin N, Gunny A A N, *et al.* Potential risks assessment of trihalomethanes in drinking water supply[J]. Journal of Water Chemistry and Technology, 2021, **43**(6): 468-474. DOI: 10.3103/S1063455X21060060.
- Zhong X, Cui C W, Yu S L. Seasonal evaluation of disinfection by-products throughout two full-scale drinking water treatment plants[J]. Chemosphere, 2017, **179**: 290-297. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.03.103.
- Helte E, Säve-Söderbergh M, Ugge H, *et al.* Chlorination by-products in drinking water and risk of bladder cancer —a population-based cohort study[J]. Water Research, 2022, **214**: 118202. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118202.
- Qi M H, Huang L J, Xu X F, *et al.* Synthesis of chlorine dioxide stable solution by combined reduction and its decomposition kinetics[J]. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2020, **35**(3): 342-352. DOI: 10.1515/npprj-2020-0008.
- Akhlaghi M, Dorost A, Karimyan K, *et al.* Data for comparison of chlorine dioxide and chlorine disinfection power in a real dairy wastewater effluent[J]. Data in Brief, 2018, **18**: 886-890. DOI: 10.1016/j.dib.2018.03.117.
- Cheema W A, Kaarsholm K M S, Andersen H R. Combined UV treatment and ozonation for the removal of by-product precursors in swimming pool water[J]. Water Research, 2017, **110**: 141-149. DOI: 10.1016/j.watres.2016.12.008.
- 丁晓燕, 杨静红, 韩东海. 生活饮用水中亚氯酸盐的测定[J]. 职业与健康, 2011, **27**(7): 775. DOI: 10.13329/j.cnki.zyyjk.2011.07.011.  
DING Xiaoyan, YANG Jinghong, HAN Donghai, *et al.* Determination of chlorite in drinking water[J]. Occupation and Health, 2011, **27**(7): 775. DOI: 10.13329/j.cnki.zyyjk.2011.07.011
- 蔡虎, 毛瑞芳, 庞允. 二氧化氯的研究进展[J]. 药品评价, 2005, **2**(5): 383-385. DOI: 10.3969/j.issn.1672-2809.2005.05.019.  
CAI Hu, MAO Ruifang, PANG Yun. Research progress of chlorine dioxide[J]. Drug Evaluation, 2005, **2**(5): 383-385. DOI: 10.3969/j.issn.1672-2809.2005.05.019.
- Gordon G, Sloopmakers B, Tachiyashiki S, *et al.* Minimizing chlorite ion and chlorate ion in water treated with chlorine dioxide[J]. Journal - American Water Works Association, 1990, **82**(4): 160-165. DOI: 10.1002/j.1551-8833.1990.tb06947.x.
- Iatrou A, Knocke W R. Removing chlorite by the addition of ferrous iron[J]. Journal - American Water Works Association, 1992, **84**(11): 63-68. DOI: 10.1002/j.1551-8833.1992.tb05883.x.
- Li Y, Xu T F, Cui C W, *et al.* The adsorption of chlorite and chlorate by calcium carbonate in a drinking water pipe network[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, **53**(7): 1881-1887. DOI: 10.1080/19443994.2013.856347.
- Sorlini S, Collivignarelli C. Chlorite removal with granular activated carbon[J]. Desalination, 2005, **176**(1/2/3): 255-265. DOI: 10.1016/j.desal.2004.10.030.
- Ding L, Zhu Y H, Jin X P, *et al.* Removal of chlorite from aqueous solution by MIEX resin[J]. Desalination and Water Treatment, 2017, **77**: 264-273. DOI: 10.5004/dwt.2017.20846.
- Wang J, Wu Y T, Bu L J, *et al.* Simultaneous removal of chlorite and contaminants of emerging concern under UV

- photolysis: Hydroxyl radicals vs. chlorate formation[J]. Water Research, 2021, **190**: 116708. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116708.
- 17 Fu J, Lee W N, Coleman C, *et al.* Removal of disinfection byproduct (DBP) precursors in water by two-stage biofiltration treatment[J]. Water Research, 2017, **123**: 224-235. DOI: 10.1016/j.watres.2017.06.073.
- 18 Lee C G, Alvarez P J J, Nam A, *et al.* Arsenic(V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber: kinetic, equilibrium, and regeneration studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **325**: 223-229. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.12.003.
- 19 Bhatnagar A, Sillanpää M. Sorption studies of bromate removal from water by nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. Separation Science and Technology, 2012, **47**(1): 89-95. DOI: 10.1080/01496395.2011.606866.
- 20 Li Y S, Li T T, Song X F, *et al.* Enhanced adsorption-photocatalytic reduction removal for Cr(VI) based on functionalized  $\text{TiO}_2$  with hydrophilic monomers by pre-radiation induced grafting-ring opening method[J]. Applied Surface Science, 2020, **514**: 145789. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145789.
- 21 Li Y S, Qin J T, Han Y, *et al.* Controlled preparation and highly photocatalytic activity of portable MCC-g-GMA@ $\text{TiO}_2$  photocatalyst by pre-radiation grafting-embedding method[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, **218**: 101-110. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.03.083.
- 22 Farooq W, Hong H J, Kim E J, *et al.* Removal of bromate ( $\text{BrO}_3^-$ ) from water using cationic surfactant-modified powdered activated carbon (SM-PAC) [J]. Separation Science and Technology, 2012, **47**(13): 1906-1912. DOI: 10.1080/01496395.2012.664232.