

多孔淀粉黄原酸酯的制备及其性能研究

徐晓尧

(历城第二中学, 山东 济南 250105)

摘要:为增加改性淀粉比表面积,降低结晶度,提高对污染物的去除能力,采用溶胶凝胶法对可溶性淀粉进行预处理后,再制备多孔淀粉黄原酸酯,并对其性能进行测试。结果表明:成功制备了大比表面积、低结晶度的多孔淀粉黄原酸酯,其比表面积为 $53 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,与未改性的多孔淀粉相比,结晶度进一步降低。通过考察多孔淀粉黄原酸酯对 Pb^{2+} 离子的吸附性能可知,随着 pH 的增大, Pb^{2+} 去除率也随之增大,当 $\text{pH}=7$ 时,处理效果最佳。多孔淀粉黄原酸酯对 Pb^{2+} 离子的饱和吸附量为 $1.54 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,与 Pb^{2+} 的螯合反应非常迅速,在 25 min 时基本达到吸附平衡。

关键词:溶胶凝胶;多孔淀粉;改性;吸附

中图分类号:TQ424 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-2767(2016)07-0097-05 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2016.07.0097

淀粉黄原酸酯是淀粉经交联剂作用形成交联淀粉后再与二硫化碳在碱性环境中进行黄原酸化反应而得到的一种淀粉衍生物。作为一种天然高分子水处理剂,淀粉黄原酸酯用于处理重金属废水具有原料来源广、成本低、毒性小,产品易降解等优点,虽然相比于其它改性淀粉重金属捕集剂而言,淀粉黄原酸酯产品不稳定,且有难闻的气味,不利于储存运输,但合成工艺相对简单,且对重金属离子的去除效果很好,可谓是一种经济环保的吸附剂。但淀粉黄原酸酯是直接对淀粉进行交联反应和黄原酸化反应,所得产品比表面积很小,不能充分发挥螯合基团的作用。所以,为了提高化学改性的效率,使更多的螯合基团成为有效的吸附位点,本试验首先用溶胶凝胶法对可溶性淀粉进行预处理,从而大幅度提高淀粉的比表面积,在此基础上再对其化学改性,以期有效提高所得淀粉黄原酸酯处理重金属废水的能力。

1 材料与方法

1.1 材料

试验所用试剂均购自中国医药集团上海化学试剂公司。包括玉米淀粉、可溶性淀粉、乙醇、叔丁醇、聚乙二醇、氯化钠、氢氧化钾、盐酸、氢氧化钠、环氧氯丙烷、二硫化碳、硫酸镁、丙酮、高氯酸、无水碳酸钠、二乙烯三胺和硝酸铅等。所用仪器有 DZF-6050 型真空干燥箱(上海一恒科技有限公司)、AL204 型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)、SHZ-B 水浴恒温振荡器(上海博讯实

业有限公司医疗设备厂)、PHS-25CpH 计(上海三信仪器有限公司)、3510 原子吸收分光光度计(安捷伦科技上海有限公司)、TriStar 3000 比表面积和孔隙度分析仪(美国);FD-1A-50 真空冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司)、SHZ-III B 循环水式多用真空泵(临海市谭氏真空设备有限公司)、Agilent-8453 紫外可见分光光度计(安捷伦科技上海有限公司)、85-2 型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器厂)、DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海圣欣科学仪器有限公司)。

1.2 方法

1.2.1 多孔淀粉黄原酸酯的制备 首先,对可溶性淀粉进行溶胶凝胶处理^[1],制备得到多孔淀粉,再以环氧氯丙烷为交联剂对多孔淀粉进行交联改性,得到多孔交联淀粉,最后,在碱性条件下,加入二硫化碳发生黄原酸化反应,得到产品多孔淀粉黄原酸酯。为了增加多孔淀粉黄原酸酯的稳定性,在反应结束时加入硫酸镁,使其生成淀粉黄原酸酯的镁盐。合成路线见图 1。

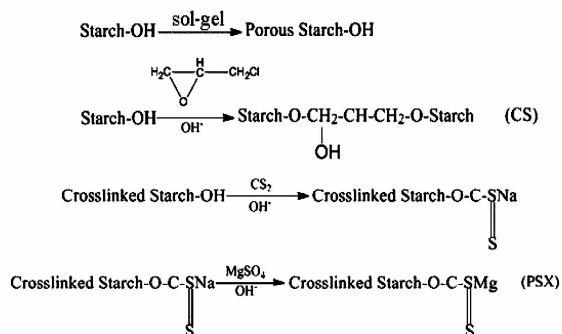


图 1 多孔淀粉黄原酸酯的合成路线

Fig. 1 The synthetic route of Porous Starch Xanthate

收稿日期:2016-05-30

作者简介:徐晓尧(1999-),男,山东省德州市人,从事环境科学研究。E-mail:ycxhw@163.com。

(1)多孔淀粉的制备:参考文献[2]的合成方法,称取 17.65 g 可溶性淀粉置于盛有 100 mL 蒸馏水的烧杯中,用玻璃棒搅拌,制成质量分数为 15% 的淀粉悬浊液。将此白色淀粉悬浊液置于 100 ℃沸水浴中加热 10 min,加热过程不断搅拌。经过该糊化过程,白色的淀粉悬浊液变为透明度很高的淀粉溶胶。向此淀粉溶胶液中加入 4 g 片状的聚乙二醇(20000)固体,用玻璃棒快速搅拌,使聚乙二醇固体全部均匀溶解。将此淀粉溶胶混合液立即放入 4 ℃的低温环境(冰箱)中进行回生,回生 1 d 后取出。此时,透明度很高的淀粉溶胶变成了具有一定弹性和韧性的白色块状固体。将此白色块状固体用研钵研磨充分后倒入烧杯中,加入液态的叔丁醇至烧杯口边缘,后置于 40~60 ℃的恒温水浴中进行溶剂置换,溶剂置换过程要不断搅拌,且应置换多次。溶剂置换充分后,抽滤,将滤饼放入冰箱中冷冻。待滤饼中的叔丁醇全部凝结成固态后,将滤饼放置于真空冷冻干燥机中进行干燥。干燥充分后研磨,即得粉末状的多孔淀粉,同时进行扫描电子显微镜观察。

(2)多孔淀粉黄原酸酯的制备:参考文献[3]的合成方法,称取已制备且干燥充分的多孔淀粉 15 g,置于 50 mL 质量浓度为 1% 的 NaCl 溶液中,继续加入 130 mL 蒸馏水,搅拌均匀,将此白色淀粉悬浊液置于 25 ℃的恒温水浴中。向混合液中滴加 15% 的 KOH 溶液 6 mL,搅拌均匀后,继续向混合液中滴加环氧氯丙烷(ECH)1 mL。反应 16 h 后,滴加 27% 的 NaOH 溶液 4 mL,再滴加二硫化碳 5.5 mL,继续反应 2 h。然后,加入质量浓度为 5.5% 的硫酸镁溶液 30 mL,反应 1 h 后取出。用 1% 的稀盐酸和 1% 的稀氢氧化钠溶液将反应液调至中性,抽滤,用乙醇和蒸馏水反复洗涤滤饼后,再用液态的叔丁醇清洗滤饼多次。将滤饼放入冰箱中冷冻。待滤饼中的叔丁醇全部凝结成固态后,将滤饼放置于真空冷冻干燥机中进行干燥。干燥充分后研磨,即得黄色的粉末状多孔淀粉黄原酸酯,再对其进行扫描电子显微镜观察和制作 N₂ 吸附-脱附曲线。

1.2.2 对重金属离子的吸附试验 (1) pH 对多孔淀粉黄原酸酯吸附 Pb²⁺ 的影响:室温下配制浓度为 1 mmol·L⁻¹ 的 Pb(NO₃)₂ 溶液,各量取 100 mL Pb²⁺ 溶液分别置于 8 个锥形瓶中,用稀盐酸和氢氧化钠溶液调节 pH 分别为 2、3、4、5、6、7、8、9,准确称量已充分干燥的多孔淀粉黄原酸酯各 0.1 g 投加于锥形瓶中,25 ℃恒温水浴振荡 1 h 后取出,过滤,用原子吸收光谱仪测定滤液中 Pb²⁺ 的剩余浓度。去除率按公式计算:

$$E(\%) = 100(C_0 - C)/C_0 \quad (1)$$

式中: E 为去除率,%; C₀ 为溶液中重金属离子的起始浓度,mg·L⁻¹;

C 为滤液中重金属离子的剩余浓度,mg·L⁻¹。

(2) 投加量对多孔淀粉黄原酸酯吸附 Pb²⁺ 的影响:室温下配制浓度为 1 mmol·L⁻¹ 的 Pb(NO₃)₂ 溶液,各量取 100 mL Pb²⁺ 溶液分别置于 8 个锥形瓶中,用稀盐酸和氢氧化钠溶液调节 pH=7,分别称量已充分干燥的多孔淀粉黄原酸酯 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08 g 投加于锥形瓶中,25 ℃恒温水浴振荡 1 h 后取出,过滤,用原子吸收光谱仪测定滤液中 Pb²⁺ 的剩余浓度。吸附容量按公式计算:

$$Q = V \cdot (C_0 - C) / W \quad (2)$$

式中: Q 为吸附容量,mmol·g⁻¹; C₀ 为溶液中重金属离子的起始浓度,mmol·L⁻¹; C 为滤液中重金属离子的剩余浓度,mmol·L⁻¹; V 为溶液体积,L; W 为吸附剂质量,g。

(3) 吸附时间对多孔淀粉黄原酸酯吸附 Pb²⁺ 的影响:室温下配制浓度为 1 mmol·L⁻¹ 的 Pb(NO₃)₂ 溶液,各量取 50 mL Pb²⁺ 溶液分别置于 10 个锥形瓶中,用稀盐酸和氢氧化钠溶液调节 pH=7,准确称量已充分干燥的多孔淀粉黄原酸酯各 0.05 g 投加于锥形瓶中,在设定的时间点从相应的锥形瓶中取样并过滤,用原子吸收光谱仪测定滤液中 Pb²⁺ 的剩余浓度。

2 结果与分析

2.1 多孔淀粉黄原酸酯的表征

2.1.1 扫描电子显微镜分析 从图 2 可看出,可溶性淀粉经溶胶凝胶处理及交联、黄原酸化化学改性后,原有的圆形或椭圆形颗粒结构被破坏,颗粒破坏后产生的碎片呈簇状结构,碎片大小不均一。局部放大后可以看到,颗粒碎片的表面非常疏松,且分布着孔径不均匀的孔洞。

2.1.2 比表面积分析 从图 3 看出吸附-脱附曲线出现了滞后环,滞后环是由于 N₂ 在多孔淀粉黄原酸酯内产生毛细凝聚的结果,环越大表示孔径越大,可见多孔淀粉黄原酸酯具有多孔结构。根据吸附曲线,当相对压力(平衡吸附压力/饱和蒸汽压力)较高时,吸附量急剧增大,符合 III 型吸附等温线的特征。说明,经过交联和黄原酸化两步化学改性后,所得改性产物依然保持着多孔淀粉

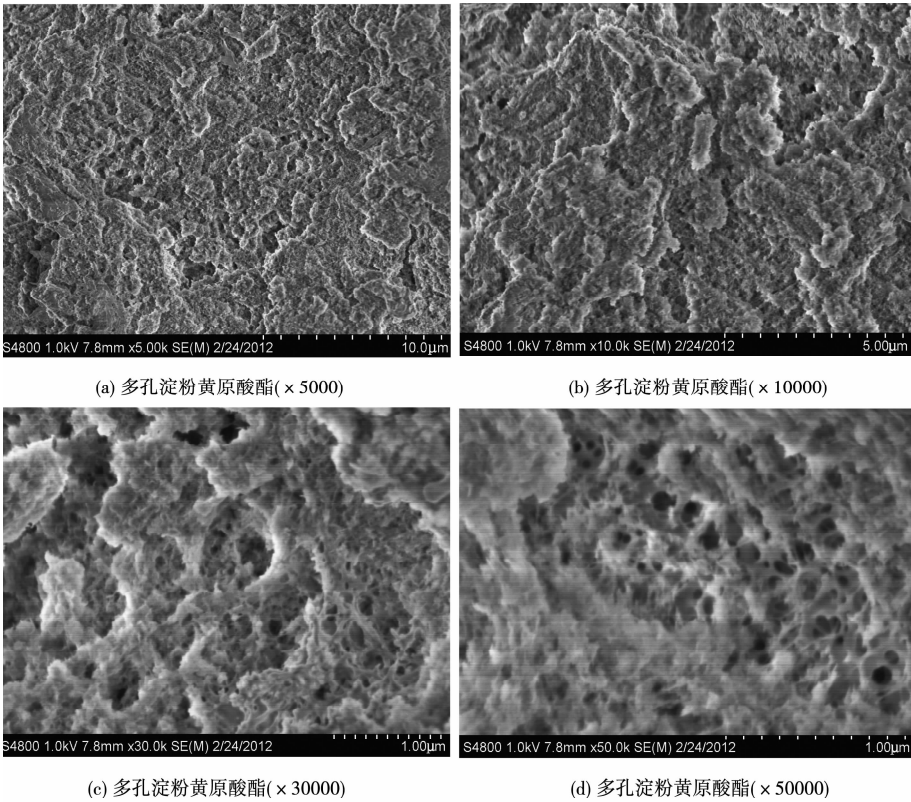


图 2 多孔淀粉黄原酸酯的扫描电子显微镜图

Fig. 2 Scanning electron micrographs of porous starch xanthate

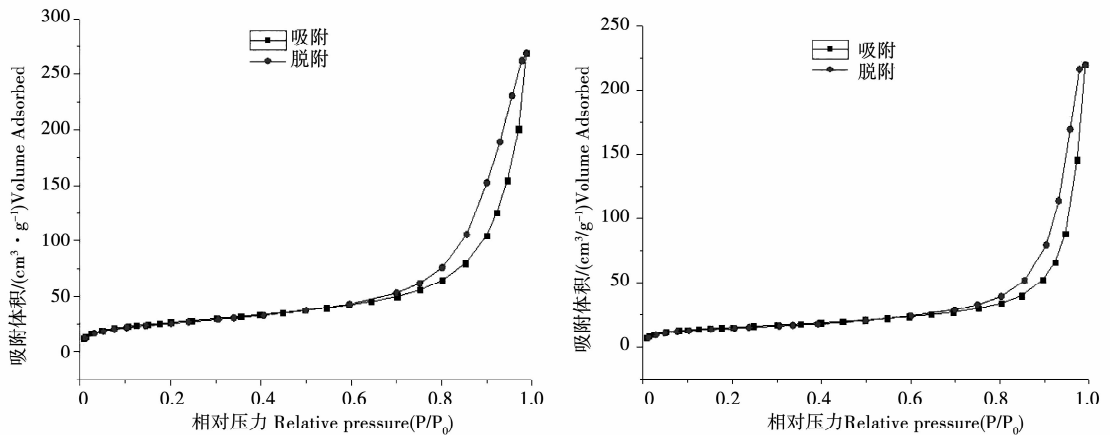


图 3 多孔淀粉(左)及多孔淀粉黄原酸酯(右)的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 3 N₂ adsorption- stripping isotherm of porous starch (left) and porous xanthate(right)

的孔结构,但经过 BET 多点法计算可知,多孔淀粉黄原酸酯的比表面积为 $53\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,相比于比表面积为 $96\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的未改性的多孔淀粉而言,比表面积减小了很多。由此推断,化学改性过程中化学试剂和反应条件的引入会破坏多孔淀粉的孔结构。这可能因为,在化学反应中,碱性物质的引入使得淀粉分子被激活,即使 O-H 键亲质子化并促

进形成 St-O-,激活后,淀粉分子之间氢键的连接变得更弱或被破坏,此时,如果再有外界干扰(如高温作用、机械剪切作用等)存在的话,支撑多孔结构的骨架就会发生坍塌,从而使比表面积减小。

2.1.3 X 射线衍射图谱分析 从图 4 可知,多孔淀粉在 2θ 为 17.1° 处有较尖锐的特征衍射峰,在 2θ 为 19.5° 和 22.1° 处有微弱的衍射峰。经交联

和黄原酸化反应得到的多孔淀粉黄原酸酯在 2θ 为 19.5° 和 22.1° 处的衍射峰已经完全消失,只保留有在 2θ 为 17.1° 处的衍射峰,且强度有所降低。交联过程和黄原酸化反应会破坏多孔淀粉分子链间(内)的氢键作用,破坏分子链的规整性,形成的交联键和醚化键又限制了淀粉分子的活动能力,从而使淀粉分子的结晶能力下降。多孔淀粉黄原酸酯的低结晶度有助于更多的金属离子进入淀粉颗粒的内部与吸附位点结合,能有效地增加吸附剂的吸附容量。

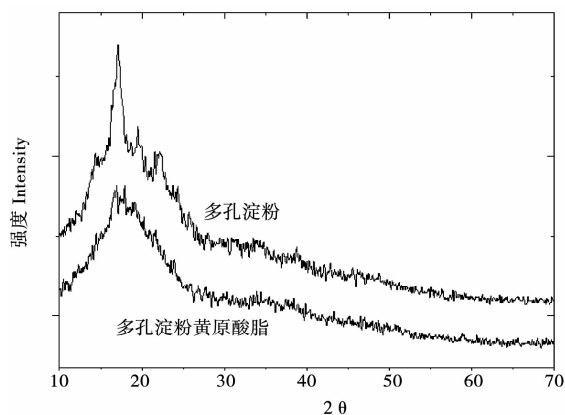


图4 多孔淀粉及多孔淀粉黄原酸酯的X射线衍射谱图

Fig. 4 X-ray diffraction spectra of porous starch and porous xanthate

2.2 多孔淀粉黄原酸酯对重金属离子的吸附分析

2.2.1 pH对多孔淀粉黄原酸酯去除率的影响

由图5可得,随着pH的增大, Pb^{2+} 去除率也随之增大,当 $pH=7$ 时,去除率达到最大。这是因为在pH较小的环境中,多孔淀粉黄原酸酯的黄原酸基团处于质子化状态,淀粉分子链上对 Pb^{2+} 有吸附效果的基团被溶液中大量的质子包围,使其对带正电荷的金属离子的吸附能力降低。当pH增大时,黄原酸基团所处的质子化环境逐步得到改善,对 Pb^{2+} 的吸附能力逐渐增大,去除率也随之增大。与文献不同的是,随着pH的继续增大,去除率并没有稳定在最大值,而是呈降低的趋势,这可能是因为,当pH较大时,部分 Pb^{2+} 在碱性环境下生成的 $Pb(OH)_2$ 白色沉淀附着在多孔淀粉黄原酸酯的表面和孔道内,增大了 Pb^{2+} 进入淀粉颗粒内部与黄原酸基团整合的阻力,从而使去除率降低。但总体来讲,随着pH的变化,多孔淀粉黄原酸酯对 Pb^{2+} 的去除率并没有太大的变化,总能保持在一个较高的水平,这说明多孔淀粉黄原酸

酯吸附离子可在较宽的pH范围内适用。

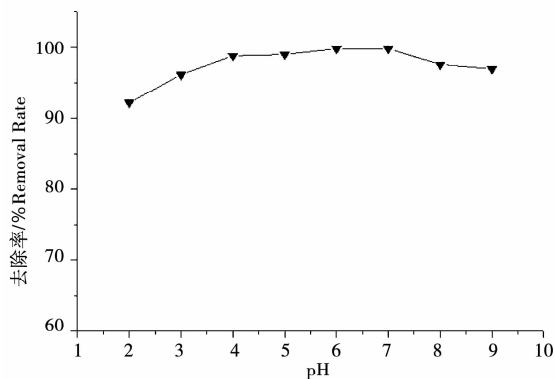


图5 pH对多孔淀粉黄原酸酯吸附 Pb^{2+} 的影响

Fig. 5 Effect of pH on Pb^{2+} adsorption of porous starch xanthate

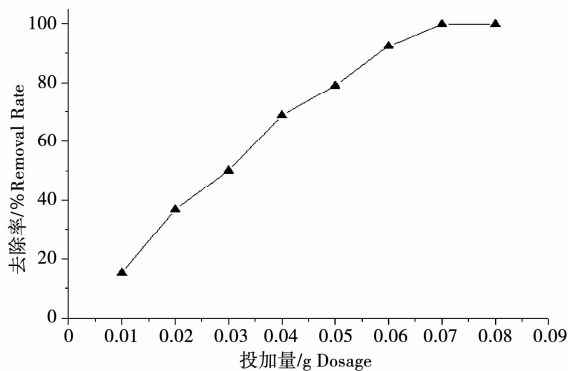


图6 多孔淀粉黄原酸酯的投加量对吸附 Pb^{2+} 的影响

Fig. 6 Effect of porous starch xanthate amount on Pb^{2+} adsorption

2.2.2 投加量对去除率的影响 图6为 Pb^{2+} 去除率与多孔淀粉黄原酸酯投加量的关系曲线。可知在多孔淀粉黄原酸酯投加量较小时,对 Pb^{2+} 的去除率也较低,说明吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附已经达到饱和,此时的吸附量即为多孔淀粉黄原酸酯对 Pb^{2+} 的饱和吸附量。随着多孔淀粉黄原酸酯投加量的增加,对 Pb^{2+} 去除率也逐渐增大,且去除率的提高与吸附剂投加量的增加基本呈线性关系。当投加量为0.07g时,去除率达到最大,为99.8%。再继续增加多孔淀粉黄原酸酯的投加量,去除率也不再增大,说明此时影响去除率的因素已不再是吸附剂量的多少。经计算, $pH=7$ 的条件下,多孔淀粉黄原酸酯的吸附容量为 $1.54 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该吸附容量比文献^[4]的参考数值大很多,其原因是经溶胶凝胶过程,淀粉的比表面积有了极大程度的增大,虽然交联和黄原酸化反应使比表面积有一定程度的减小,但相比未经

溶胶凝胶法处理的淀粉而言,改性产物的比表面积仍然很大。比表面积的增大使得整合重金属离子的吸附位点增多,从而提高了去除率。

将多孔淀粉黄原酸酯(PSX)、不溶性淀粉黄原酸酯(SX)、二硫代氨基甲酸改性淀粉(DTCS)和二硫代氨基甲酸酶解淀粉(DTCES)对 Pb^{2+} 的吸附容量进行对比(见图 7)可知,多孔淀粉黄原酸酯对 Pb^{2+} 的吸附容量相比其它三种重金属捕集剂大很多,这是因为多孔淀粉黄原酸酯较高的比表面积使得整合 Pb^{2+} 的位点增多,从而提高了吸附量。

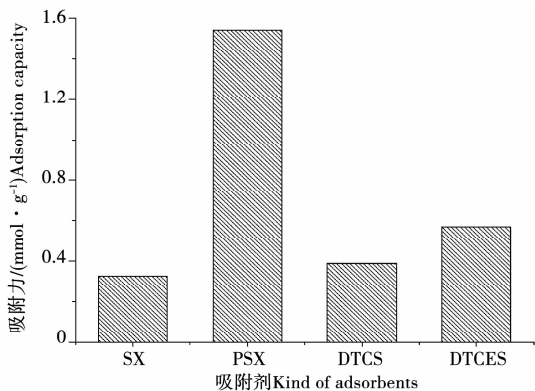


图 7 不同种吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附容量对比图

Fig. 7 Comparison on Pb^{2+} adsorption of different kinds of adsorbent

2.2.3 吸附时间对去除率的影响 图 8 为多孔淀粉黄原酸酯对 Pb^{2+} 的去除率与反应时间的关系曲线。由此可得,多孔淀粉黄原酸酯与 Pb^{2+} 的整合反应非常迅速,在吸附反应的前 10 min,反应速率很大,在 5 min 时,去除率已经达到了 66%,而在 10 min 时,去除率接近 90%,之后,反

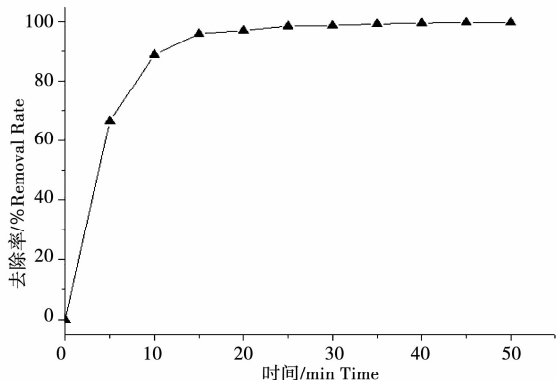


图 8 反应时间对多孔淀粉黄原酸酯吸附 Pb^{2+} 的影响

Fig. 8 Effect of time on Pb^{2+} adsorption of porous starch xanthate

应速率逐渐降低,15 min 后,去除率的变化已不明显,在 25 min 时,多孔淀粉黄原酸酯对 Pb^{2+} 的吸附已基本达到平衡。随着反应时间的继续延长,去除率不再变化。

3 结论与讨论

3.1 结论

多孔淀粉经过交联和黄原酸化两步反应后,所得到的改性产物多孔淀粉黄原酸酯具有疏松的三维网络结构,经 BET 多点法计算可知,其比表面积约为 $53 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

多孔淀粉经过交联和黄原酸化两步反应后,所得产物的结晶度进一步降低,有助于更多的金属离子进入淀粉颗粒的内部与吸附位点结合,从而有效地增加吸附剂的吸附容量。

在探讨 pH 对多孔淀粉黄原酸酯吸附 Pb^{2+} 离子的影响时,随着 pH 的增大, Pb^{2+} 去除率也随之增大,当 $\text{pH}=7$ 时,去除率达到最大,pH 继续增大,去除率却有所降低。这可能是因为碱性环境下生成的 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 白色沉淀附着在多孔淀粉黄原酸酯的表面和孔道内,从而使整合阻力增大的缘故。

在探讨多孔淀粉黄原酸酯的投加量对吸附 Pb^{2+} 离子的影响时,随着多孔淀粉黄原酸酯投加量的增加,对 Pb^{2+} 离子的去除率也逐渐增大,当投加量为 0.07 g 时,去除率达到最大,为 99.8%。经计算, $\text{pH}=7$ 的条件下,多孔淀粉黄原酸酯对 Pb^{2+} 离子的吸附容量为 $1.54 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

通过探讨反应时间对多孔淀粉黄原酸酯吸附 Pb^{2+} 离子的影响可知,多孔淀粉黄原酸酯与 Pb^{2+} 的整合反应非常迅速,10 min 时,去除率已接近 90%,25 min 时,多孔淀粉黄原酸酯对 Pb^{2+} 的吸附已基本达到平衡。随着反应时间的继续延长,去除率不再变化。

3.2 讨论

在后续工作中,能够对影响多孔淀粉比表面积的因素进行一系列探讨,以期进一步增大多孔淀粉的比表面积。

本试验中,经溶胶凝胶法处理得到的多孔淀粉,孔径分布不均匀,所以,如何制备孔径分布均匀且孔径可控的多孔淀粉有待深入地研究。

在多孔改性淀粉的制备过程中,多孔淀粉经化学改性后,其比表面积减小很多,如何优化改性条件,使多孔淀粉的孔结构在改性过程中尽量不受到破坏,同时又能保证化学改性的效率,是后续工作中需要深入研究的内容。

蓝莓果酱加工工艺技术研究

王少娟,党 娅,赵 桦

(陕西理工学院 生物科学与工程学院,陕西 汉中 723000)

摘要:以新鲜蓝莓为原料,辅以白砂糖、柠檬酸,在不添加防腐剂、色素的情况下,通过单因素试验、正交优化试验及其感官评价,研究料液比、糖浆添加次数等对蓝莓果酱品质的影响,从而确定出低糖蓝莓果酱的最佳加工工艺技术。结果表明:采用40%的原果浆40 g,40%的糖浆10 mL,0.10 g的柠檬酸得到的果酱品质最好。产品固形物含量37%,总酸(柠檬酸计)1.58%,无返砂、析水、霉变现象,成品含果肉丰富、酸甜适口、色泽鲜亮自然、风味独特、涂抹性佳、稳定性好,具有较好的营养保健功能。

关键词:蓝莓;果酱;加工工艺

中图分类号:TS255 文献标识码:A 文章编号:1002-2767(2016)07-0102-06 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2016.07.0102

蓝莓(*Blueberry*)属于杜鹃花科越桔属植物,学名越桔。其果实为浆果,呈深蓝色,色泽美丽悦

目、披白霜,近圆形,皮薄籽小。蓝莓单果重0.5~2.5 g,最大的重5 g,其果肉细腻,既可以直接食用,也可作为加工品原料。其口感酸甜,具有香爽宜人的香气,鲜食效果最佳。蓝莓含有丰富的营养物质^[1],据测定,每100 g蓝莓鲜果中花青素含量高达163 mg,蛋白质400~700 mg、脂肪500~600 mg、碳水化合物12.3~15.3 mg,维生素A高达81~100国际单位、维生素E2.7~9.5 μg、超氧化物歧化酶5.39国际单位,各种维生素都高

收稿日期:2016-06-16
基金项目:黑龙江省农业科技创新工程资助项目(2012ZD026)
第一作者简介:王少娟(1992-),女,陕西省榆林市人,在读硕士,从事食品质量与安全、生物教育研究。E-mail:1048775022@qq.com。
通讯作者:赵桦(1957-),男,陕西省汉中市人,硕士,教授,从事槲的资源开发利用研究。E-mail:zhaohuazh@126.com。

在多种污染物共存体系下,多孔结构的吸附剂与污染物之间的吸附行为有待进一步研究。

参考文献:

[1] Vitaly Budarin, James H. Clark, et al. New Starch-Derived Mesoporous Carbonaceous Materials with Tunable Properties[J]. *Angewandte Chemie*, 2006, 118(23): 3866-3870.

[2] Chang Xinhong, Chen Dairong, Jiao Xiuling. Starch-derived carbon aerogels with high-performance for sorption of cationic dyes[J]. *Polymer*, 2010, 51: 3801-3807.

[3] 刘汝锋, 尚小琴, 罗楠, 等. 淀粉黄原酸酯的合成及捕集重金属离子性能研究[J]. *粮食与饲料工业*, 2009 (6): 22-23, 27.

[4] 赵立杰, 王丽华. 淀粉黄原酸酯去除重金属废水中Pb²⁺的研究[J]. *齐齐哈尔大学学报*, 2006, 22(6): 31-33

Preparation and Performance Study on the Porous Starch Xanthate

XU Xiao-yao

(Shandong Jinan Licheng No. 2 High School, Jinan, Shandong 250105)

Abstract: In order to increase the specific surface area of the modified starch, reduce the crystallinity and improve the removal ability of the pollutants, the soluble starch was pretreated by sol-gel method. The results showed that the porous starch xanthate with high specific surface area and low crystallinity was successfully synthesized by chemical modification of the obtained porous starch. According to the testing results, the specific surface area of the porous starch xanthate was 53 m²·g⁻¹, and the crystallinity was further decreased compared with the unmodified porous starch. By investigating the adsorption properties for Pb²⁺ ions, it concluded that with the increasing of pH value, the removal rate also increased and reached the maximum when the pH value was 7, in this case, the saturated adsorption amount for Pb²⁺ ions was 1.54 mmol·g⁻¹. Moreover, the chelating reaction of porous starch xanthate with Pb²⁺ ions was very rapid and almost reached the adsorption equilibrium after 25 minutes.

Keywords: sol-gel; porous starch; modification; adsorption