

综合实验设计：浒苔基磁性吸附剂的制备及其净化重金属废水性能测试

钟倩倩^{1,*}, 郝玉翠¹, 于国涛², 赵丽娟², 王京甫³, 刘剑¹, 任小花⁴

¹唐山学院新材料与化学工程学院, 河北 唐山 063000

²唐山城市排水有限公司滦南运营分公司, 河北 唐山 063500

³唐山成联电子商务有限公司, 河北 唐山 063000

⁴济南大学水利与环境学院, 济南 250022

摘要: 设计开发了“以浒苔为原料制备磁性吸附剂, 进行结构表征及净化重金属离子废水性能测试”的综合实验。该实验将“物理化学、分析化学、无机化学和仪器分析”课程中的基础理论知识、实验技能与“化学、材料学、环境科学与工程”学科的前沿学术研究相结合, 有助于学生深刻理解并实践“结构决定性质, 性质决定功能”这一自然科学的重要思想, 实现了学生从夯实理论和实践基础到提升创新意识的跨越。同时, 本综合实验中体现的“以废治废”的理念, 将生态文明的思想“润物细无声”地植入学生的心中。

关键词: 综合实验设计; 浒苔; 磁性吸附剂; 净化重金属废水

中图分类号: G64; O6

Comprehensive Experimental Design for the Preparation of the Magnetic Adsorbent Based on *Enteromorpha Prolifera* and Its Utilization in the Purification of Heavy Metal Ions Wastewater

Qianqian Zhong^{1,*}, Yucui Hao¹, Guotao Yu², Lijuan Zhao², Jingfu Wang³, Jian Liu¹, Xiaohua Ren⁴

¹ School of New Materials and Chemical Engineering, Tangshan University, Tangshan 063000, Hebei Province, China.

² Luannan Operation Branch of Tangshan Urban Drainage Co., Ltd., Tangshan 063500, Hebei Province, China.

³ Tangshan Chenglian E-Commerce Co., Ltd., Tangshan 063000, Hebei Province, China.

⁴ School of Water Conservancy and Environment, University of Jinan, Jinan 250022, China.

Abstract: This study introduces a comprehensive experiment for the preparation of a magnetic adsorbent using *Enteromorpha prolifera*, focusing on its structural characterization and efficacy in purifying heavy metal-contaminated wastewater. Integrating fundamental theoretical knowledge and experimental skills from courses in physical chemistry, analytical chemistry, inorganic chemistry, and instrumental analysis, this experiment bridges these foundations with cutting-edge research in chemistry, materials science, environmental science and engineering. It enables students to deeply comprehend and apply the critical scientific principle that “structure determines properties, and properties dictate function”, facilitating a transition from solidifying theoretical and practical foundations to enhancing innovative thinking. Moreover, this experiment embodies the principle of “treating waste with waste”, subtly instilling the concept of ecological cultivation in students’ minds.

收稿: 2023-12-04; 录用: 2023-12-29; 网络发表: 2024-01-29

*通讯作者, E-mail: zhqq@tsc.edu.cn

基金资助: 河北省科技特派员服务项目; 唐山市应用基础研究项目(22130210G); 唐山市水环境绿色降解新材料基础创新团队(22130218G); 唐山学院课程思政示范课建设项目; 唐山学院教育教学改革研究与实践项目(JG23334)

Key Words: Comprehensive experimental design; *Enteromorpha prolifera*; Magnetic adsorbents; Purifying heavy metal-containing wastewater

化学综合实验是一门具有深层次、多学科性特点的，融综合性实验技能训练为一体的化学类实验课程^[1]，针对高年级本科生开设。它不同于传统基础实验，不局限于将某个特定独立的模块让学生进行简单机械的验证，而是要在教学过程中，体现学生的主动性和创造性，培养学生的创新性、应用性思维^[2,3]，使学生能完成一个完整的研究工作，了解科学研究的基本过程；同时，培养学生的动手能力、操作技能以及分析和解决问题的能力^[4]。因此，“化学综合实验”应以科教融合创新为指导思想，基于问题导向性、工程应用性和学科交叉性进行实验教学设计^[5]。

目前，国内部分院校已开展了固-液吸附实验教学，所选吸附剂多为活性炭^[6]。但是活性炭制备过程需要消耗大量能源，其成本较高，而且不易于分离回收、再生困难。浒苔是一种大型绿藻，近年来在我国东海、黄海等部分海域浒苔绿潮频频暴发。政府每年耗费大量的人力物力进行打捞清理后的浒苔大部分于郊区露天堆放，待其风干后焚烧，造成资源能源浪费，引起环境二次污染^[7,8]。而浒苔细胞壁的多糖和蛋白质等成分所含的氨基、羧基、羟基等功能基团，能促进污染物结合到藻体表面或内部^[9]。

因此，本综合实验中，将浒苔磁化后制备成一种可以通过磁分离技术实现固液快速分离的生物磁性吸附剂(简称MEP)，进行结构表征，并用于净化重金属离子废水中，进行吸附性能测试。实验中体现的“以废治废”的理念，将生态文明的思想“润物细无声”地植入学生的心中。同时，本综合实验的设计结合了我校建设“地方性有特色”、“应用型”大学的办学定位和目标，充分依托我院的省级实验教学示范中心、3个市级重点实验室以及1个市级公共技术服务平台，结合教师科研项目，将“物理化学、分析化学、无机化学和仪器分析”课程中的基础理论知识、实验技能与“化学、材料学、环境科学与工程”学科的前沿学术研究相结合，有助于学生深刻理解并实践“结构决定性质，性质决定功能”这一自然科学的重要思想，实现学生从夯实理论和实践基础到提升创新意识的跨越。

1 实验教学设计

1.1 实验教学模块及培养目标

本实验教学模块及对应的培养目标如表1所示。

表1 实验教学模块、学时分配及培养目标

实验模块设计	实验流程	学时分配	对应的培养目标
实验前预习	查阅文献，制定磁性材料的合成路线，熟悉吸附原理	实验前课外时间	培养文献检索与阅读、分析与归纳，以及实验研究方案设计的能力
MEP合成	根据给定的合成方案制备目标产品MEP	6学时(1天内完成)	掌握MEP的制备方法和流程，培养提升材料合成的基本实验操作技能
MEP表征	用振动样品磁强计(VSM)、扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对MEP结构进行表征	6学时(1天内完成)	了解振动样品磁强计、扫描电镜、红外光谱仪的工作原理和操作方法
MEP吸附性能测试	MEP对溶液中重金属离子的吸附性能	12学时(2天内完成)	掌握水浴恒温振荡器、分光光度计的使用方法；掌握静态吸附实验的操作步骤
实验笔试考试及答辩	问答题及教师提问	1.2学时(1天内完成)	培养深入观察实验现象、理解实验规律的能力、提升综合运用所学知识拓展实验的技能、培养初步科研能力
实验讨论总结	实验报告的撰写，对实验现象的描述和解释	实验后课外时间	探究产品微观结构与其宏观性质和功能的关系，培养深入思考和分析解决问题的能力

此综合实验,需要在一周(即5个教学工作日)内完成。采用小组团队形式完成,4人一组。由团队成员内部决定各自的分工。为协调大型测试分析仪器及水浴恒温振荡器的合理使用,总体实验流程分为2种:合成→表征→吸附;合成→吸附→表征。具体安排为:

(1) 实验前预习:提示学生重点查阅“利用共沉淀法合成磁性材料的方法”以及关于“生物质材料用作吸附剂”的期刊文献及论文,重点复习“物理化学”课程中学过的“固体表面的吸附”一章的内容,熟悉吸附原理。

(2) MEP合成:合成MEP操作为此综合实验的教学重点和难点环节。固液搅拌的等待时间进行“镍标准曲线绘制”及吸附性能测试的准备工作。

(3) MEP表征:利用大型仪器测试工作在我院的石墨烯应用技术公共服务中心进行,由我院材料、化工、环境专业教师负责。测试前,由教师讲解仪器操作方法及注意事项。由学生参与试样的制备操作。如红外光谱仪测试前,用压片法进行试样的制备,经教师演示后,完全可以由学生独立操作。大型仪器测试运行时,由学生全程观摩仪器操作流程。

(4) MEP吸附性能测试:该环节为此综合实验的重点。在吸附振荡的等待时间,学生可以完善实验报告,或者去做样品的表征。

(5) 实验笔试考试及答辩环节:笔试考试时间为1小时,全部为问答题。答辩环节每人10 min。经过这些环节的考核,教师可以进一步深入了解每组各成员在实验中起到的实质性作用和各自的工作量。以此作为评分依据。

(6) 实验讨论总结:主要考察实验报告的撰写情况。实验报告中除了关于本综合实验中涉及的原理、仪器、实验步骤及结果讨论分析总结外,还应包括在前期文献调研时所各自拟定的合成实验方案。另外,报告中也可以介绍一下与实验相关的前沿拓展内容以及对于本实验的一些思考。学有余力的同学,可以利用业余时间去开展这些拓展实验(加分项)。

1.2 材料、试剂和仪器

材料和试剂:浒苔,产自浙江舟山。硝酸钴、硝酸镍、氯化铁、硫酸亚铁、25%氨水,均为分析纯,购于天津市永大化学试剂公司。钴标准溶液(GBW08613)、镍标准溶液(GBW08618),均购于中国计量科学研究院。实验用水为蒸馏水。

仪器:振动样品磁强计(JDAW-2000D,长春市英普磁电技术开发有限公司),场发射扫描电子显微镜(SIGMA300,德国Carl Zeiss公司),傅里叶红外光谱仪(TENSOR37,德国BRUKER光谱仪器公司),水浴恒温振荡器,紫外-可见分光光度计,pH计,电子天平等。

1.3 实验教学内容

1.3.1 浒苔基磁性吸附剂的制备

将原浒苔破碎、过筛,得到800 μm –1 mm的浒苔原料(简称Ep)。称取2 g Ep与200 mL $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 混合液混合(铁元素浓度为0.2 mol·L⁻¹, $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 的摩尔比为1:2),然后搅拌条件下加入17 mL 25%氨水,再在70 °C条件下,搅拌4 h。反应结束后,冷却至室温,抽滤,蒸馏水洗涤至中性,100–105 °C条件下干燥,得到浒苔基磁性吸附剂。制备工艺流程如图1所示。

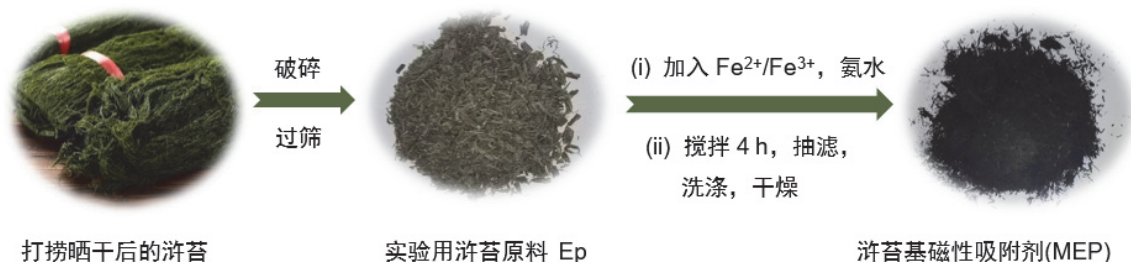


图1 浒苔基磁性吸附剂的制备工艺示意图

磁性材料合成实验环节综合运用了无机化学中的化学反应、材料科学基础、有机合成、化工工艺学中绿色化工等课程内容及知识点。通过浒苔改性前后色泽、形态的变化,引导学生思考:① 外观出现这种变化的原因是什么?② 样品合成过程中最关键的影响因素是什么?③ 如何能证明样品具有磁性?④ 合成磁性材料,除了本实验用到的共沉淀法,还有哪些方法?

1.3.2 MEP表征

(1) 扫描电镜(SEM)分析。SEM可以用来观察样品的表面形貌结构。原浒苔和浒苔基磁性吸附剂的SEM照片分别如图2(a)和(b)所示。可以看到,MEP的表面形态与原浒苔差别很大。原浒苔的表面上有大量堆积的细盐颗粒^[10],经过磁化后,原浒苔中的盐类、可溶性海藻酸盐、色素和水等组分被去除^[8,11]。磁化后MEP的不规则性和粗糙度增强,这将为吸附提供更多的活性位点。从这种显著变化的对比中,学生对浒苔基磁性吸附剂的表面形貌有了直观感受。

(2) 振动样品磁强计(VSM)分析。经VSM测试分析可知,当磁场强度达到13725 Oe时,MEP的磁化强度为 $4.73 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,表明该产品具有磁性。此外,图2(c)表明通过施加外部磁体,该吸附剂可以被迅速收集,有效地从水溶液中分离出来,这解决了传统吸附材料难于从溶液中快速分离出来的难题。在实验过程中,无磁性的绿藻浒苔变成了具有磁性的材料,这种显著的视觉体验,增强了学生的实验成就感,提高了他们的学习兴趣。

(3) 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析。原浒苔和MEP的FT-IR光谱如图2(d)所示^[12]。在原浒苔的谱图中,在 $3250\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ 处有一个宽而强的谱带,这来源于碳水化合物和蛋白质中的 —OH 伸缩振动吸收峰^[13]。在 2930 cm^{-1} 处为碳水化合物中的 —CH_2 反对称伸缩振动峰, 1655 cm^{-1} 处代表 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动重叠峰^[13,14], 1545 cm^{-1} 处对应于 N—H 的弯曲振动吸收峰^[15], 1385 cm^{-1} 处为甲基(—CH_3)的变形振动峰^[14], 1035 cm^{-1} 处为浒苔细胞壁多糖中 C—O 的伸缩振动峰^[13,16]。

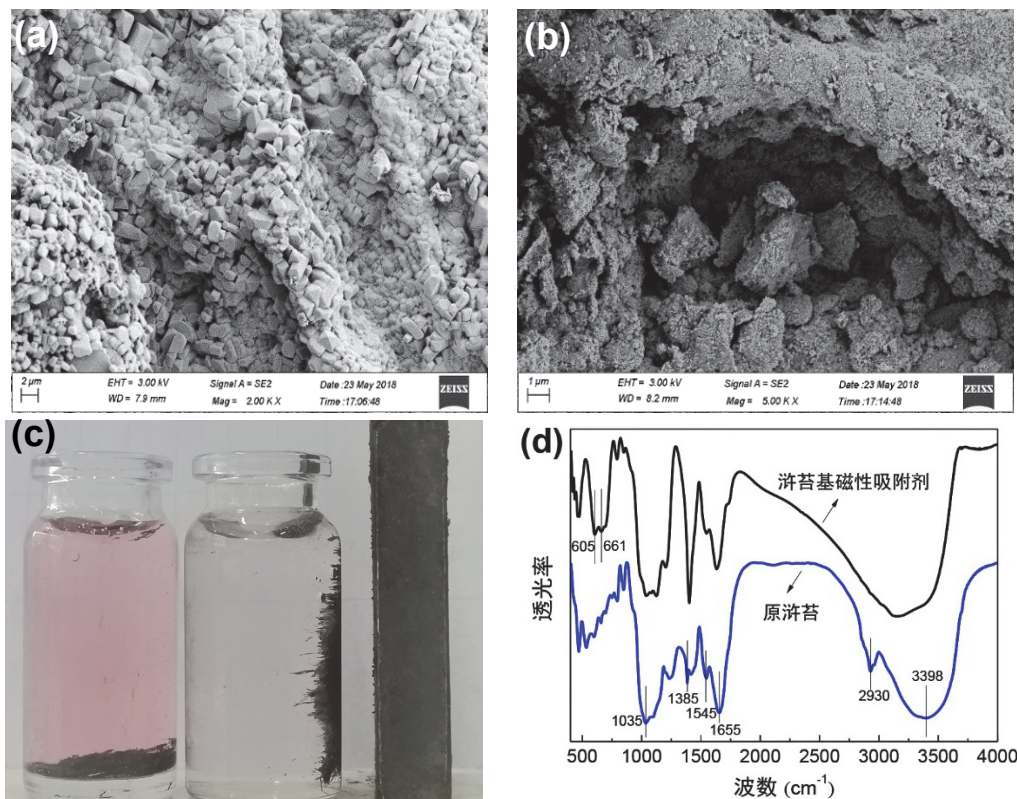


图2 (a) 原浒苔SEM图像; (b) 浒苔基磁性吸附剂的SEM图像; (c) 浒苔基磁性吸附剂分散在 Co(II) 溶液中,通过外部磁场快速进行磁分离; (d) 原浒苔和浒苔基磁性吸附剂的红外谱图^[12]

负载磁性后,在-OH处的峰发生了红移,这可能是铁元素引入而形成的Fe-O、Fe-OH。与文献中报道的Fe₃O₄纳米颗粒的红外吸收特征峰相比较,MEP中605、661 cm⁻¹处两个蓝移的特征峰与Fe-O伸缩振动有关^[17,18]。结合VSM结果,表明Fe₃O₄磁性粒子已负载至浒苔中。

MEP表征环节涉及到“仪器分析”课程中关于红外吸收光谱分析、固体材料表面形貌结构分析、材料的磁性能分析等理论知识。此处通过官能团的变化,进一步印证了Fe₃O₄的成功引入。接下来可进一步引导学生利用“仪器分析”课程中所学的基础知识思考,还有哪些表征手段,能进一步证实无机粒子Fe₃O₄的存在?

1.3.3 MEP的吸附性能测试

为考察浒苔磁性吸附剂净化重金属废水的效果(以去除Ni(II)为例)。因对Co(II)的去除实验显色时需要加热,实验时间上较长,故作为选作实验。感兴趣的同学利用业余时间(与实验教师约时间开展),并测试MEP的吸附容量,取一定量的MEP置于锥形瓶中,加入Ni(II)溶液50 mL。20 °C时振荡一定时间,过滤,取滤液,于530 nm波长处测定其吸光度。根据Ni(II)标准曲线得到剩余浓度,并计算出MEP对Ni(II)的去除率或吸附量。此环节涉及到“无机与分析化学”课程中的“吸光光度法”一章的内容。学生实验的测试结果如图3所示。

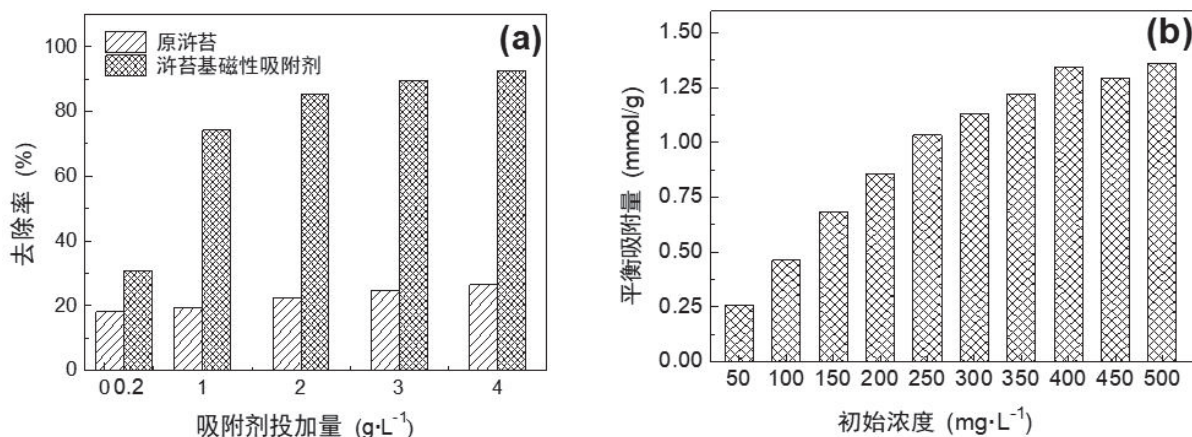


图3 MEP的吸附性能测试(a) MEP投加量的影响[振荡时间为2 h, Ni(II)初始浓度为10 mg·L⁻¹, 吸附剂投加量为0.2~4 g·L⁻¹]; (b) 吸附容量测试(MEP投加量为1 g·L⁻¹, 振荡时间为6 h)

由图3(a)所示,浒苔磁性吸附剂的去除率明显高于原浒苔。当投加量为2 g·L⁻¹时(即每升水样中仅需投加2 g浒苔磁性吸附剂),MEP对Ni(II)的去除率可达到85.4%。当投加量为4 g·L⁻¹时,MEP对Ni(II)的去除率达到92.7%。图3(b)显示MEP对Ni(II)的静态最大吸附量超过1.36 mmol·g⁻¹(即超过80 mg·g⁻¹)。图4比较了浒苔磁性吸附剂与其它新型吸附材料对Ni(II)的吸附容量^[19-23]。可见,本实验所制备的新型吸附剂MEP对Ni(II)的吸附容量较高,有较好的应用前景。

此实验环节运用了“物理化学”课程中“固体表面的吸附”相关知识。此处可设置思考题:本实验中只考察了吸附剂投加量、吸附质初始浓度对吸附效果的影响,还有哪些环境介质因素影响溶液中Ni(II)的去除效果?如何影响?另外,本吸附剂对其它污染因子如:印染废水中的阴离子染料,硝酸盐、磷酸盐等引起水体富营养化的物质,某些地区地下水中的高氯酸盐、砷酸根、氟离子,去除效果如何?如要提高去除率,需对该材料如何进行改进?其依据是什么?如将该材料推广至工业化应用,还需要考虑哪些问题?

2 实验考核评价体系

本实验成绩评价体系及相应的毕业要求指标点如表2所示。

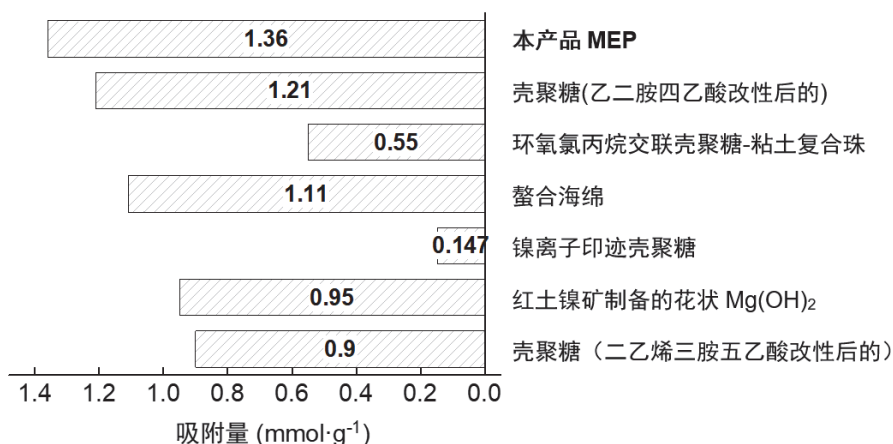


图4 各种新型吸附材料对Ni(II)的最大吸附量比较

表2 实验成绩评价体系及相应的毕业要求指标点

考核项目	占比	评分依据	毕业要求指标点
文献查阅、实验方案设计	10%	所设计实验方案的可行性、是否有一定创新	3.3 了解本学科领域的前沿; 4.3 能够基于科学原理并采用科学方法在本专业领域的实验和工艺设计中, 提出可行的、有一定创新的实验和设计方案
材料制备	15%	制备产品过程中基本实验操作的规范性、产品的产率	2.1 熟练掌握本专业及相关学科的基本实验操作技能
材料表征	15%	数据分析、处理、绘图的正确性和规范性	2.4 掌握与本学科相关的现代大型仪器的原理, 了解其操作方法, 并理解其准确度和局限性; 2.5 掌握数据处理绘图软件的使用方法
材料吸附性能测试	25%	实验中仪器使用、基本实验操作的规范性	2.1 提升与本专业相关的基本实验操作技能, 熟练使用常规化学实验仪器
实验笔试及答辩	10%	对问答题回答情况	6.2 能够利用所学理论知识对本专业领域的问题进行综合分析

3 结语

本文推荐的实验内容, 集研究性、实践性、趣味性为一体, 可操作性强。不仅可以作为相关专业大二、大三本科生在修完四大化学基础课程后的化学综合性实验, 也可作为环境工程专业、给排水科学与工程专业大三、大四本科生在学习环境工程原理、水污染控制工程等专业基础课、专业课程过程中的课内实验或实训周的综合实验, 亦可作为研究生新生实验。实验模块和思考题环节根据不同专业培养目标、不同课程教学大纲设置, 可适当进行调整。

实践教学结果证明, 依托教师课题项目, 将科研成果融入实验教学, 有助于形成科研促进教学、科教融合协同育人的良好氛围, 在实践中践行了我校“建设与现代产业体系紧密对接的应用型大学”的办学目标。以本实验为基础, 拓展同类创新实验项目, 近两年里, 成功申请到省级大学生创新创业训练计划项目4项, 并在挑战杯、节能减排大赛、创新方法大赛等多项学科竞赛中获得省级奖励。本实验涉及的磁性材料制备、形貌结构表征、固液界面的吸附等内容, 巩固了学生的理论课程基础知识, 有助于学生深刻理解并实践“结构决定性质, 性质决定功能”这一自然科学的重要思想, 培养学生的创新思维模式以及多维度分析和解决问题的能力。同时, 本综合实验中体现的“以废治废”的理念, 将生态文明的思想“润物细无声”地植入学生的心中。

参 考 文 献

- [1] 杜志强, 李宁, 封子先, 朱龙观, 雷群芳, 陈恒武, 王彦广. 大学化学, **2006**, (4), 15.
- [2] 张雁红, 王海燕. 化学教育(中英文), **2020**, 41 (6), 55.
- [3] 徐志霞, 孙杰, 杨勇, 丁利. 实验室研究与探索, **2022**, 41 (1), 226.
- [4] 刘秀军. 实验室科学, **2007**, No. 5, 40.
- [5] 张春辉, 赵春霞, 周郡, 李天一, 甄一尘, 梁淑轩. 实验技术与管理, **2022**, 39 (3), 57.
- [6] 邢宏珠, 孙文东, 李莉. 化学教育(中英文), **2022**, 43 (8), 77.
- [7] 高宝玉, 赵爽, 岳钦艳, 王燕, 李倩. 一种浒苔吸附剂及其制备工艺: 中国, 102989427A[P]. 2014-09-10.
- [8] 钟倩倩, 沈丽, 王磊, 罗望, 刘昆. 工业水处理, **2018**, 38 (1), 39.
- [9] 周游. 大型海藻浒苔对酸性染料和碱性染料吸附性能研究[博士学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [10] Gao, Y.; Zhang, W. L.; Yue, Q. Y.; Gao, B. Y.; Sun, Y. Y.; Kong, J. J.; Zhao, P. *J. Power Sources* **2014**, 270 (4), 403.
- [11] Lee, H. S.; Suh J. H.; Kim I. B. *Miner. Eng.* **2004**, 17 (4), 487.
- [12] Zhong, Q. Q.; Zhao, Y. Q.; Shen, L.; Hao, B.; Xu, X.; Gao, B. Y.; Shang, Y. N.; Chu, K. Z.; Zhang, X. H.; Yue, Q. Y. *Environ. Eng. Sci.* **2020**, 37 (3), 1.
- [13] Zhong, Q. Q.; Xu, X.; Shen, L.; Han, Y. J.; Hao, Y. C. *Environ. Eng. Sci.* **2018**, 35 (8), 864.
- [14] 朱明华, 胡坪. 仪器分析. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2008: 289–323.
- [15] Song, W.; Gao, B. Y.; Zhang, T. G.; Xu, X.; Huang, X.; Yu, H.; Yue, Q. Y. *Bioresour. Technol.* **2015**, 90, 550.
- [16] Jmel, M. A.; Messaoud, G. B.; Marzouki, M. N.; Mathlouthi, M.; Smaali, I. *Carbohydr. Polym.* **2016**, 135, 274.
- [17] Zhu, X. D.; Liu, Y. C.; Luo, G.; Qian, F.; Zhang, S. C.; Chen, J. M. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, 48, 5840.
- [18] Shang, Y. N.; Xu, X.; Jiang, P.; Qi, S. T.; Ren, Z. F.; Song, W.; Gao, B. Y. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, 5, 2471.
- [19] 邵鸿媚, 崔勇, 张伟, 徐文迪, 李学田, 邵忠财. 中国有色金属学报, **2021**, 31 (9), 2561.
- [20] 赫放. 镍离子印迹壳聚糖的制备及性能研究[博士学位论文]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2020.
- [21] Cheng, C.; Wang, J. N.; Yang, X.; Li, A. M.; Philippe, C. *J. Hazard. Mater.* **2014**, 264, 332.
- [22] Tirtom, V. N.; Dinçer, A.; Becerik, S.; Aydemir, T.; Çelik, A. *Chem. Eng. J.* **2012**, 197, 379.
- [23] Repo, E.; Warchol, J. K.; Kurniawan, T. A. *Chem. Eng. J.* **2010**, 161, 73.