

表面铜离子印迹聚胺硅胶材料的吸附行为

范忠雷, 李瑞瑞

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 采用先物理负载后表面交联的方法合成铜离子印迹聚烯丙基胺硅胶材料(IIP-PAA/SiO₂) , 测定了 IIP-PAA/SiO₂ 对 Cu(II) 的吸附热力学、吸附动力学和选择性能. 结果表明: IIP-PAA/SiO₂ 对铜离子的吸附量和选择性随温度升高而减小; 测定的吸附平衡数据可用 Langmuir 方程拟合, 计算得到过程的吸附焓变 ΔH^0 为 $-12.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 吉布斯自由能 ΔG^0 为 $-16.5 \sim -17.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这也表明该吸附过程放热, 因此, 升高温度不利于吸附; 吸附过程的吸附动力学可用拟二级动力学方程描述, 拟合的吸附动力学常数和平衡吸附容量与溶液初始浓度有关.

关键词: 聚烯丙基胺; 硅胶; 表面印迹; Cu(II)

中图分类号: O647.3

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1671-6833.2015.06.006

0 引言

聚胺硅胶杂化材料是通过偶合接枝、物理负载和表面官能团改性等方法将聚胺分子负载到硅胶表面, 使其对重金属离子的强螯合特性与硅胶的高比表面、优良的机械性能相结合而制备的一类新型吸附材料. 已报道的文献中, 一般采用先硅胶硅烷化后偶合接枝的途径将聚胺分子接枝到硅胶表面, 合成的聚胺硅胶杂化材料对 Cu(II)、Zn(II)、Ni(II) 等重金属离子表现出优良的吸附性能^[1-2], 然后根据实际用途并针对不同的金属离子, 通过表面官能团修饰^[3-4] 或表面印迹^[5-7] 提高材料对特定离子的选择性吸附. 但是, 这种方法合成的聚胺硅胶杂化材料工艺路线长, 聚胺分子在合成过程中受反应条件的影响易交联凝聚, 原材料消耗大. 后来, 笔者通过物理方法将聚烯丙基胺(PAA) 负载到硅胶表面, 并以 Cu(II) 为模板离子、环氧氯丙烷(ECH) 为交联剂, 利用物理负载和表面印迹技术制备了表面印迹聚烯丙基胺硅胶材料(IIP-PAA/SiO₂)^[8]. 在这个工作中, 研究侧重于聚胺硅胶材料的合成方法、表面结构与吸附性能的关系、合成条件对材料吸附选择性影响等方面, 没有涉及吸附过程和条件对材料吸附性能的影响. 因此, 笔者在前期的基础上, 拟通过静态

吸附法研究 IIP-PAA/SiO₂ 材料对铜离子的吸附条件、吸附热力学和吸附动力学, 为新型吸附剂的应用提供依据.

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

层析硅胶(粒径 0.18 ~ 0.25 mm, 表面积 431 m² · g⁻¹), 工业级, 青岛美晶化工有限公司; 聚烯丙基胺溶液(PAA, 质量分数 15%), 工业级, 日本日东纺织公司; 环氧氯丙烷(ECH), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 五水硫酸铜, 分析纯, 天津市科密欧试剂厂; 其他试剂均为分析纯.

UV-2102PC 型紫外可见分光光度计, 上海尤尼柯仪器有限公司; PHS-3C 型酸度计, 上海大中分析仪器厂.

1.2 表面印迹材料的制备

按照文献[8]的方法, 采用物理负载方式制备聚烯丙基胺硅胶材料(PAA/SiO₂), 然后将 10 g 螯合铜离子的 PAA/SiO₂ 材料加入到 0.82 g ECH 与 100 mL 的甲醇溶液中, 在 323 K 条件下搅拌反应 3 h, 反应结束后用盐酸、氨水和蒸馏水依次洗涤, 烘干后制得铜表面印迹聚烯丙基胺硅胶材料(IIP-PAA/SiO₂). 按照文献[7-8]的方法, 测得 IIP-PAA/SiO₂ 的胺基含量为 1.133 mmol · g⁻¹.

收稿日期: 2015-06-30; 修订日期: 2015-08-26

基金项目: 河南省重点科技攻关计划项目(152102310063)

作者简介: 范忠雷(1972—), 男, 河南沁阳人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事功能材料研究, E-mail: zhlfan@zzu.edu.cn.

IIP-PAA/SiO₂ 的 FT-IR 红外谱图显示: 1 066 cm⁻¹ 和 3 405 cm⁻¹ 处分别是 Si—O—Si 和 —Si—OH 的红外吸收峰, 2 962.5 cm⁻¹ 处出现了一 CH₂ 键的伸缩振动吸收峰。相比采用先硅烷偶联后接枝方法合成聚烯丙基胺硅胶材料^[2], IIP-PAA/SiO₂ 的 FTIR 谱图在 698.2 cm⁻¹ 处没有出现 —C—Cl 键的伸缩振动吸收峰, 表明该材料表面印迹的 PAA 是以物理方式负载在硅胶表面。

1.3 静态吸附性能测定

按文献[2]的方法, 称取待测材料 0.15 g, 加入 25 mL pH = 4 的待吸附铜离子溶液、锌离子溶液或其混合溶液, 298 K 下静态吸附 24 h, 测定溶液中 Cu(II) 和 Zn(II) 的平衡浓度 C_e 。按照式 (1) ~ (2) 来计算材料的平衡吸附量 Q_e (mmol · g⁻¹) 和选择性系数 k :

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$k = \frac{Q_{eCu(II)}}{C_{eCu(II)}} \cdot \left(\frac{Q_{eZn(II)}}{C_{eZn(II)}} \right)^{-1} \quad (2)$$

式中: Q_e 为材料的铜或锌吸附量, mmol · g⁻¹; C_0 和 C_e 分别是吸附前、吸附后溶液中铜离子或锌离子的浓度, mmol · L⁻¹; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂质量, g。

2 结果与讨论

2.1 pH 的影响

图 1 为溶液 pH 对 PAA/SiO₂ 和 IIP-PAA/SiO₂ 材料铜吸附量的影响。从图 1 可以看出, PAA/SiO₂ 和 IIP-PAA/SiO₂ 吸附量随铜溶液 pH 的变化趋势相似。pH 值小于 2.0 时, 材料表面氮原子在强酸性条件下易质子化, 抑制了材料对 Cu(II) 的吸附, 吸附量很小; pH 值大于 2.0 时, 材料表面的伯胺官能团对 Cu(II) 的螯合作用逐渐起主导作用, 吸附量开始迅速增加; 当 4.0 ≤ pH 值 ≤ 5.0 时, PAA/SiO₂ 和 IIP-PAA/SiO₂ 材料的吸附量基本恒定, 分别为 0.599 mmol · g⁻¹ 和 0.625 mmol · g⁻¹; 溶液 pH 再升高, 铜离子易沉淀而影响吸附操作。因此, 吸附操作控制铜溶液的 pH 值为 4.0。

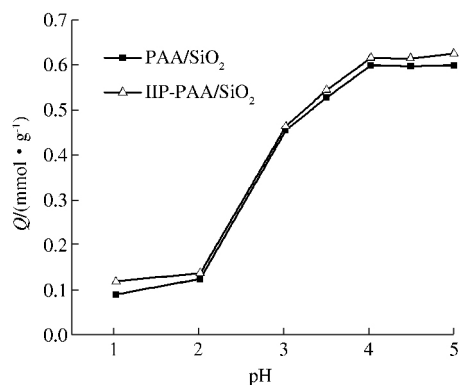


图 1 pH 对材料 Cu(II) 吸附量的影响

Fig. 1 Effect of pH on the Cu(II) adsorption capacity of the materials

2.2 温度的影响

在溶液 pH = 4、金属离子浓度为 5.0 mmol · L⁻¹、25 mL 条件下, 温度对材料吸附量和选择性系数的影响见表 1。由表 1 可知, PAA/SiO₂ 和 IIP-PAA/SiO₂ 吸附特性是不同的。随着温度的升高, PAA/SiO₂ 的平衡吸附量 Q_{PAA/SiO_2-Cu} 逐渐增大, 而 IIP-PAA/SiO₂ 的平衡吸附量 Q_{IIP-Cu} 随温度的升高而减小。在铜锌离子竞争吸附过程中, PAA/SiO₂ 的选择性系数 k_{PAA/SiO_2} 基本维持不变, 处于 5.22 ~ 7.06, 这表明温度对该材料的铜锌离子选择性影响不大。而 IIP-PAA/SiO₂ 的选择性系数 $k_{IIP-PAA/SiO_2}$ 随温度的增大而显著减小, 这表明温度升高降低了印迹材料对铜离子的选择性。两种材料吸附性能的差异可能原因是 IIP-PAA/SiO₂ 制备过程中表面的 PAA 分子被交联固定在硅胶表面, 高分子表面形态的改变造成两种材料吸附性能的变化。

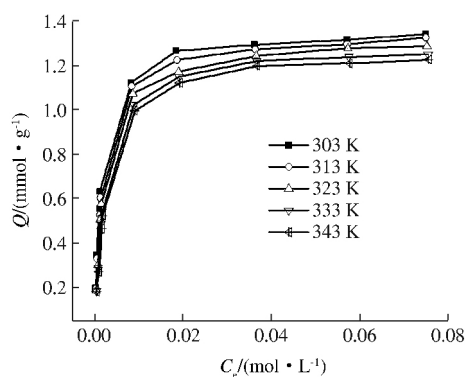
2.3 吸附等温线

在 25 mL pH = 4 硫酸铜溶液中, 印迹材料浓度 6 g · L⁻¹, 吸附温度分别为 303, 313, 323, 333, 343 K 时的吸附等温线见图 2。可以看出, 相同温度下 IIP-PAA/SiO₂ 的平衡吸附量在稀铜溶液中随平衡浓度的增加而增加, 随后在较高铜浓度下逐渐趋于稳定值, 而且吸附等温线具有 I 型等温线特征。

表 1 温度对材料吸附性能的影响

Tab. 1 Effect of temperature on the adsorption properties of the materials

材料	参数	303K	313K	323K	333K	343K
PAA/SiO ₂	Q_{PAA/SiO_2-Cu}	0.596	0.605	0.615	0.632	0.656
	Q_{PAA/SiO_2-Zn}	0.107	0.140	0.146	0.140	0.138
	k_{PAA/SiO_2}	6.60	5.22	5.25	6.43	7.06
IIP-PAA/SiO ₂	Q_{IIP-Cu}	0.638	0.601	0.581	0.551	0.533
	Q_{IIP-Zn}	0.011	0.013	0.016	0.017	0.021
	$k_{IIP-PAA/SiO_2}$	61.70	50.55	38.41	29.55	20.58

图2 IIP-PAA/SiO₂对Cu(II)的吸附等温线Fig. 2 Adsorption isotherm of Cu(II) on IIP-PAA/SiO₂

Langmuir 吸附等温式^[2]为

$$C_e = Q_m \frac{C_e}{Q_e} - \frac{1}{K_L} \quad (3)$$

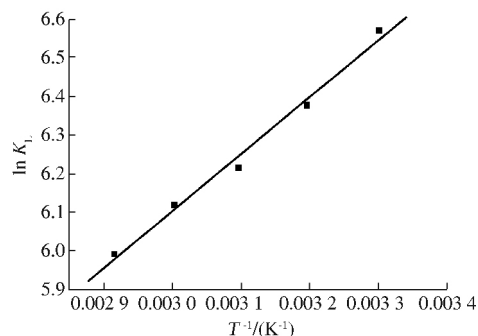
表2 IIP-PAA/SiO₂吸附铜的Langmuir方程和热力学参数Tab. 2 Langmuir equation and thermodynamic parameters of IIP-PAA/SiO₂ for Cu(II)

T/K	平衡方程	$Q_m /$ (mmol · g ⁻¹)	$K_L /$ (L · mol ⁻¹)	$\Delta H^0 /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta S^0 /$ (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	$\Delta G^0 /$ (kJ · mol ⁻¹)
303	$C_e = 1.3595 C_e / Q_e - 0.0014$	1.360	714.29			-16.50
313	$C_e = 1.3466 C_e / Q_e - 0.0017$	1.347	588.24			-16.63
323	$C_e = 1.3213 C_e / Q_e - 0.0020$	1.321	500.00	-12.29	13.87	-16.77
333	$C_e = 1.2893 C_e / Q_e - 0.0022$	1.289	454.55			-16.91
343	$C_e = 1.2677 C_e / Q_e - 0.0025$	1.268	400.00			-17.05

Langmuir 吸附系数 K_L 随温度 T (K) 的变化可由 van't Hoff 等式^[2]来表示:

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (6)$$

式中: ΔH^0 (kJ · mol⁻¹) 和 ΔS^0 (J · mol⁻¹ · K⁻¹) 分别为吸附过程的焓变和熵变; T 为绝对温度; R 为理想气体常数. $\ln K_L$ 随参数 $1/T$ 的变化具有较好的线性关系, 见图 3. 其拟合方程为: $\ln K_L = 1478.5/T + 1.669$ ($R^2 = 0.990$). 根据拟合方程的斜率和截距可获得吸附过程的焓变和熵变, 由

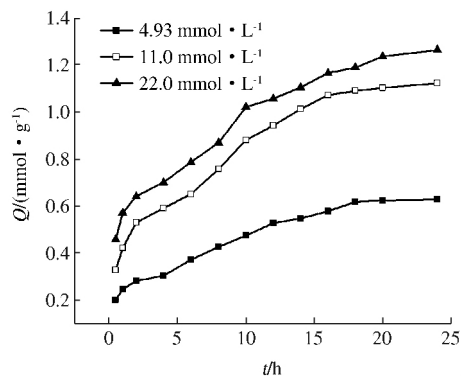
图3 IIP-PAA/SiO₂的 $\ln K_L$ 随 $1/T$ 的变化曲线Fig. 3 Plot of $\ln K_L$ against $1/T$ of IIP-PAA/SiO₂

式中: Q_e 为平衡吸附量, mmol · g⁻¹; Q_m 为饱和吸附容量, mmol · g⁻¹; C_e 为离子平衡浓度, mol · L⁻¹; K_L 为 Langmuir 吸附系数, L · mol⁻¹. 用 Langmuir 吸附等温式对图 2 数据进行拟合, 不同温度下的 C_e/Q_e 与 C_e 作图可得系列直线. 根据拟合直线的斜率 (Q_m) 和截距 ($-1/K_L$) 可求出不同温度下的饱和吸附容量和 Langmuir 吸附系数, 拟合方程和参数计算值见表 2. 计算结果和图 2 显示: Cu(II) 在 IIP-PAA/SiO₂ 表面的吸附具有明显的温度效应. 随着温度的升高, IIP-PAA/SiO₂ 的吸附等温线逐渐降低, 拟合的饱和吸附量 Q_m 由 1.360 mmol · g⁻¹ 逐渐降低到 1.268 mmol · g⁻¹, 吸附系数 K_L 由 714.29 L · mol⁻¹ 依次降低到 400.00 L · mol⁻¹, 可见, 升高温度不利于吸附.

吉布斯自由能公式可得到吸附过程自由能 ΔG^0 , 计算结果列于表 2. 在实验温度下 ΔG^0 为 -16.5 ~ -17.05 kJ · mol⁻¹, 是负值, 这说明该吸附可自发进行; ΔH^0 为 -12.29 kJ · mol⁻¹, 这表明该吸附过程放热, 因此, 升高温度不利吸附.

2.4 吸附动力学

溶液初始浓度分别为 4.93, 11.0, 22.0 mmol · L⁻¹, 其他吸附条件相同时的动力学曲线见图 4.

图4 IIP-PAA/SiO₂对不同浓度Cu(II)的吸附动力学曲线Fig. 4 Kinetic curve for Cu(II) adsorption on IIP-PAA/SiO₂ at different concentration

Ho 等^[9]提出的拟二级动力学方程为

$$\frac{t}{Q_1} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (5)$$

式中: t 为吸附时间 h ; Q_1 和 Q_e 为时间 t 时材料的吸附量和平衡吸附容量 $mmol \cdot g^{-1}$; k_2 为拟二级

吸附速率常数 $g \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1}$. 用拟二级动力学方程拟合 IIP-PAA/SiO₂ 对不同铜浓度的吸附动力学数据,可得到系列线性拟合方程. 根据拟合直线的斜率和截距可求得拟二级吸附动力学参数,拟合方程和计算结果见表 3.

表 3 不同浓度下 IIP-PAA/SiO₂ 吸附 Cu(II) 的动力学参数

Tab. 3 Kinetic parameters for Cu(II) adsorption on IIP-PAA/SiO₂ at different concentration

$C_0/(mmol \cdot L^{-1})$	Equation	R^2	$Q_e/(mmol \cdot g^{-1})$	$Q_{e,exp}/(mmol \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1})$
4.93	$t/Q_1 = 1.4096t + 5.1090$	0.970	0.709	0.631	0.389
11.0	$t/Q_1 = 0.7909t + 2.7443$	0.974	1.264	1.124	0.228
22.0	$t/Q_1 = 0.7325t + 2.0717$	0.980	1.365	1.265	0.259

从表 3 可以看出,IIP-PAA/SiO₂ 的实验数据可以用拟二级吸附动力学方程描述. 拟合得到的平衡吸附容量 Q_e 与实验条件下的实验值 $Q_{e,exp}$ 相近;若提高溶液初始铜离子浓度,其拟合值 Q_e 与实验值 $Q_{e,exp}$ 都随之增加,变化情况类似. 吸附速率常数拟合值 k_2 与溶液的初始浓度有关,这表明 k_2 并不直接反映吸附速度的快慢,这与文献[7]的报道一致.

3 结论

采用先物理负载后表面交联的方法制得一种铜表面印迹聚烯丙基胺硅胶材料,并通过静态吸附法研究了印迹材料 IIP-PAA/SiO₂ 对溶液中铜离子的吸附条件、吸附热力学和吸附动力学等问题. 结果表明,在实验范围内 IIP-PAA/SiO₂ 吸附 Cu(II) 的平衡数据可用 Langmuir 方程拟合;通过 Langmuir 吸附系数与温度的关系得到该吸附过程的吉布斯自由能 ΔG^0 为 $-16.5 \sim -17.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,焓变 ΔH^0 为 $-12.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表明该吸附可自发进行,是一个放热过程,升高温度不利吸附进行. 另外,IIP-PAA/SiO₂ 材料对 Cu(II) 的吸附动力学数据可用拟二级动力学方程描述,得到的吸附动力学常数 k_2 与溶液初始浓度有关,拟合的平衡吸附容量 Q_e 与实验值 $Q_{e,exp}$ 相近,且都随溶液初始铜离子浓度增加而增加.

参考文献:

- [1] BEATTY S T, FISCHER R J, ROSENBERG E, et al. Comparison of novel and patented silica-polyamine composite materials as aqueous heavy metal ion recovery materials[J]. Separation Science and Technology,

- 1999, 34(14): 2723-2739.
- [2] 范忠雷, 刘海龙, 慎金鸽. PAA/SiO₂ 材料对含铜废水吸附性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2012, 26(4): 679-684.
- [3] HUGHES M A, NIELSEN D, ROSENBERG E, et al. Structural investigations of silica polyamine composites: surface coverage, metal ion coordination, and ligand modification[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(19): 6538-6547.
- [4] ALLEN J, BERLIN M, HUGHES M, et al. Structural design at the polymer surface interface in nanoporous silica polyamine composites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 126: 973-982.
- [5] 朱琳琰, 张荣华, 朱志良. 金属离子印迹技术研究进展[J]. 化学通报, 2010, 73(4): 326-331.
- [6] FAN Zhonglei, SHEN Jing, LI Ruirui, et al. Synthesis and adsorption behavior of surface Cu(II) ionimprinted poly(allylamine)-silica gel material[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2012, 51(13): 1289-1295.
- [7] FAN Zhonglei, LI Shuai, LI Ruirui, et al. Adsorption of Cu(II) on surface ionimprinted poly(allylamine)-silica material from aqueous solution[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2014, 53(1): 30-37.
- [8] 范忠雷, 李瑞瑞, 王亚辉, 等. 表面印迹聚烯丙基胺硅胶材料的制备研究[J]. 化工新型材料, 2012, 40(8): 20-22.
- [9] HO Y S, MCKAY G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat[J]. Water Res, 2000, 34(3): 735-742.

(下转第 37 页)

- synthesis of Pd nanocrystals using a specific multifunctional peptide [J]. The Royal Society of Chemistry, 2010, 2(6): 927–930.
- [8] 邵东旭,郑冬梅,卓先勤,等. 铁钴纳米合金的制备及表征[J]. 甘肃冶金, 2013, 135(2): 12–21.
- [9] 王凤平,薛行华,马力胜,等. 铁钴纳米合金/天然橡胶复合材料的制备及性能研究[J]. 弹性体, 2011, 21(5): 22–25.
- [10] 朱志斌,王婧雯,廖明骏,等. PEG 模板控制水热法制备 BaTiO₃ 粉体[J]. 现代技术陶瓷, 2013, 112(4): 3–7.
- [11] WU Hao, XU Ming, WANG Yongchen, et al. Branched Co₃O₄/Fe₂O₃ nanowires as high capacity lithium-ion battery anodes [J]. Nano Research, 2013, 6(3): 167–173.

The Synthesis of Fe-Co Nano-materials Using Biological Templates

XIE Yinde¹, HOU Baosen¹, ZHAO Zhanzhong¹, ZHANG Bing², ZHAO Xia¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Fe-Co composited nanoparticles were synthesized by using apoferritin as a biological template, Co(NO₃)₂ · 6H₂O, Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6H₂O and NaBH₄ as the reactants. The prepared nanoparticles were further characterized by TEM, EDS and UV-visible spectroscopy. Experimental results show that iron-cobalt composite nanoparticles that use apoferritin as a biological template for the preparation are amorphous non-crystalline and highly monodisperse. They are about 5 ~ 7 nm in diameter and the distribution of their particle size is relatively uniform. The result of the study is a further indication that the apoferritin is a good template for preparing nanomaterials.

Key words: apoferritin; biological template; Fe/Co; nano-particle

(上接第33页)

Adsorption Behavior of Surface Ion-imprinted Poly(Allylamine)-Silica Material for Cu(II) from Aqueous Solution

FAN Zhonglei, LI Ruirui

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Surface ion-imprinted poly(allylamine)-silica material (IIP-PAA/SiO₂) was synthesized by physical load and surface imprinting technique. The thermodynamics, kinetics and selectivity of Cu(II) adsorption on IIP-PAA/SiO₂ were studied by static methods. The results showed that the adsorption capacity and selectivity of IIP-PAA/SiO₂ decreased with the increase of the temperature. Its adsorption equilibrium data for Cu(II) could be fit well by the Langmuir model. The adsorption thermodynamic parameters calculated showed that its enthalpy change ΔH^0 was $-12.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and ΔG^0 was among $-16.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $-17.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, which indicated that the adsorption was exothermic spontaneous process and increasing temperature was not conducive to Cu(II) adsorption. Adsorption kinetics data of Cu(II) on IIP-PAA/SiO₂ could be described by pseudo-second-order kinetics equation, and the fitting adsorption rate constant and balanced copper adsorption capacity were related to initial solution concentration.

Key words: poly(allylamine); silica gel; surface imprinting; Cu(II)