

文章编号:1671-6833(2015)05-0001-05

胺基化杂化微球对溶液中 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附

张 婕, 尚成江, 陈卫航, 王景涛

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 通过蒸馏共沉淀聚合反应和酰胺反应制备胺基功能化核-壳型有机/无机杂化二氧化硅微球 P(DETA-co-EGDMA)/SiO₂, 该杂化微球无机内核直径约为 400 nm, 有机高分子外壳厚度约为 33 nm. 元素分析表明胺基化杂化微球上 N 元素的含量为 2.91%. 将所制备的胺基化杂化微球用于吸附污水中 Cu(II) 和 Pb(II). 结果表明: 胺基化杂化微球较甲基丙烯酸化杂化微球 P(MAA-co-EGDMA)/SiO₂ 和未改性 SiO₂ 微球对 Cu(II) 和 Pb(II) 有更好的吸附性能; 吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型, 在 298 K 时对 Cu(II) 和 Pb(II) 的最大吸附容量分别为 45.50 mg/g 和 70.75 mg/g; 吸附动力学行为符合准二级动力学模型; 三次脱附再生实验后胺基化杂化微球仍具有良好的再生率.

关键词: 杂化微球; 重金属离子; 吸附; 再生

中图分类号: O647.3 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2015.05.001

0 引言

以无机微粒为核, 以功能高分子聚合物为壳的核-壳型有机/无机杂化材料集无机材料良好的稳定性与有机材料特殊的功能性于一身, 具有优异的综合性能. 这种新型材料在吸附分离、非均相催化、太阳能电池、生物医学等众多领域具有广泛的应用^[1-4].

水体中的重金属污染物毒性大, 难以降解, 一直严重威胁着人类的生存和生活环境, 开发具有优异性能的吸附剂具有重要的环保意义. 本研究以有机硅烷偶联剂 3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)修饰的二氧化硅微球为种子, 以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 以二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)为交联剂, 以甲基丙烯酸(MAA)为高分子聚合单体, 通过蒸馏共沉淀法合成核-壳型有机/无机杂化二氧化硅微球 P(MAA-co-EGDMA)/SiO₂, 再以 N,N'-二环己基碳化二亚胺(DCC)为脱水剂, 以二乙烯三胺(DETA)为改性剂, 通过酰胺反应改性上述杂化微球制备表面富含胺基基团的胺基化杂化二氧化硅微球 P(DETA-co-EGDMA)/SiO₂. 将所制备的胺基化杂化微球用于吸附溶液中 Cu(II) 和 Pb(II), 并对

其吸附机理和再生性能进行研究.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nicolet IR200 傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, 美国热电公司); Vario EL III 元素分析仪(德国元素分析系统公司); Tecnai G2 F30 S-Twin 透射电子显微镜(美国 FEI 公司); TAS-986F 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器公司); SHY-2A 数显水浴恒温振荡器(常州普天仪器厂).

正硅酸乙酯(TEOS, 纯度 ≥ 98%, 阿拉丁试剂); 3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(纯度 ≥ 97%, 阿拉丁试剂); 乙二醇二甲基丙烯酸酯(纯度 ≥ 98%, 阿拉丁试剂); 甲基丙烯酸(化学纯, 国药试剂); 二乙烯三胺(化学纯, 阿拉丁试剂); 偶氮二异丁腈(分析纯, 上海试四赫维化工有限公司); N,N'-二环己基碳化二亚胺(分析纯, 阿拉丁试剂).

1.2 SiO₂-MPS 微球的制备

将 11 mL 正硅酸乙酯(TEOS)、10 mL 氨水(25 wt. %)、10 mL 去离子水分散于 200 mL 无水乙醇中, 室温下搅拌 24 h 后向其中加入 1 mL MPS, 继续搅拌 24 h 后将产物经去离子水、无水

收稿日期: 2015-05-11; 修订日期: 2015-06-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21206151)

作者简介: 张婕(1970—), 女, 河南郑州人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事化学分离工程研究, E-mail: zhanglianbi@zzu.edu.cn.

乙醇洗涤 3 次后于 30 ℃ 真空干燥箱中干燥 24 h, 即可获得 SiO_2 -MPS 微球。

1.3 P(MAA-co-EGDMA)/ SiO_2 微球的制备

将 0.3 g 的 SiO_2 -MPS 微球、0.02 g 的 AIBN、0.4 mL 的 EGDMA、0.6 mL 的 MAA 均匀分散到含有 80 mL 乙腈的 100 mL 单口烧瓶中, 加热使反应体系沸腾, 当体系蒸出 40 mL 乙腈时停止加热, 冷却后将产物经乙腈、无水乙醇洗涤 3 次后于 30 ℃ 真空干燥箱中干燥 24 h, 即可获得甲基丙烯酸杂化微球 P(MAA-co-EGDMA)/ SiO_2 。

1.4 P(DETA-co-EGDMA)/ SiO_2 微球的制备

将 1.0 g 的 P(MAA-co-EGDMA)/ SiO_2 微球置于盛有 30 mL DETA 的烧瓶中, 室温下超声 1 h 后加入 1.0 g DCC, 在 90 ℃ 油浴下回流 48 h, 产物经无水乙醇和蒸馏水反复冲洗数次后于 30 ℃ 真空干燥箱中干燥 24 h, 即可获得胺基化杂化微球 P(DETA-co-EGDMA)/ SiO_2 。胺基化杂化微球合成路线如图 1 所示。

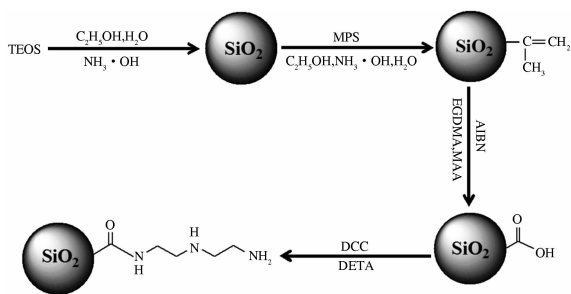


图 1 P(DETA-co-EGDMA)/ SiO_2 合成路线

Fig.1 Synthetic routes of P(DETA-co-EGDMA)/ SiO_2

1.5 吸附实验

胺基化杂化微球对 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$ 的单组分静态吸附实验在室温条件下进行, 吸附剂用量为 40 mg, 吸附后溶液中的重金属离子浓度通过原子吸收分光光度计测定。胺基化杂化微球的吸附容量与再生率可分别按下式进行计算。

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} V; \quad (1)$$

$$\eta = \frac{q_i}{q_b} \times 100\%. \quad (2)$$

式中: q_e 为吸附剂单位吸附容量, mg/g; C_o 和 C_e 分别为 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$ 的初始浓度和吸附平衡时的浓度, mg/L; V 为溶液的体积, L; m 为吸附剂的用量, g; η 为吸附剂的再生率; q_i 、 q_b 分别为再生第 i 次和初次吸附剂在相同条件下的单位吸附容量, mg/g。对 pH 因素考察时, 取浓度均为 100

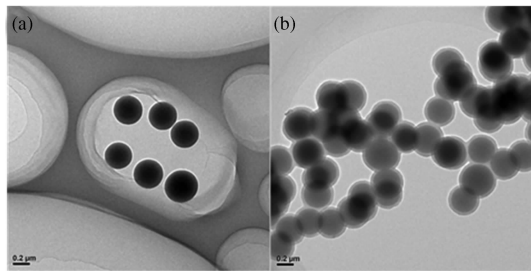
mg/L 的 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$ 溶液各 50 mL, 用盐酸将 pH 控制在 1.0 ~ 6.0, 在 298 K 下震荡 120 min 后测定溶液中 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$ 的浓度, 设定振荡速率为 130 r/min。对时间考察时, 分别取 50 mL 浓度均为 100 mg/L 的 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$ 溶液, 在 298 K 下震荡 0 ~ 180 min, 定时测定各自浓度。对初始浓度影响考察时, 控制初始浓度为 20 ~ 150 mg/L, 在 298 K 下震荡 120 min 后测定溶液中重金属离子的浓度。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 透射电镜分析

透射电镜下未改性 SiO_2 微球和胺基化杂化 SiO_2 微球的形貌特征如图 2 所示, 从图 2(a) 中可看到未改性 SiO_2 微球粒度分布均匀, 表面光滑呈现规则的球形, 微球直径约为 400 nm, 从图 2(b) 中可看到接枝改性后的 SiO_2 微球依然保持良好的单分散性和规则的球形, 且从图中能清晰地看到胺基化杂化微球的无机内核和有机高分子外壳, 从中可知有机高分子外壳的厚度约为 33 nm。



(a) SiO_2 (b) P(DETA-co-EGDMA)/ SiO_2

图 2 SiO_2 和 P(DETA-co-EGDMA)/ SiO_2 透射电镜图

Fig.2 TEM of SiO_2 and P(DETA-co-EGDMA)/ SiO_2

2.1.2 红外光谱分析

未改性 SiO_2 和胺基化杂化 SiO_2 微球的红外光谱图如图 3 所示。在曲线 a 中, 476 cm^{-1} 处为 SiO_2 中 Si 的特征峰, 1 000 ~ 1 150 cm^{-1} 处的宽峰对应的是 Si—O—Si 的横向和纵向对称收缩振动峰, 3 000 ~ 3 600 cm^{-1} 处的宽峰对应的是硅羟基的振动峰^[5]; 曲线 b 中出现了三处明显的新吸收峰, 1 563 cm^{-1} 处为 C—N 伸缩振动峰和 C—H 弯曲振动峰, 1 665 cm^{-1} 处为酰胺中的 C=O 的伸缩振动峰^[6], 1 720 cm^{-1} 处峰为交联剂 EGDMA 中的 C=O 振动峰^[7], 故可初步判定 DETA 成功接枝到 SiO_2 微球表面。

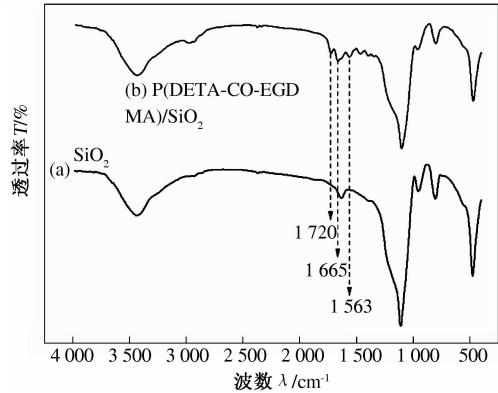


图 3 SiO₂ (a) 和 P(DETA-co-EGDMA)/SiO₂ (b) 红外光谱图

Fig.3 FT-IR of SiO₂ (a) and P(DETA-co-EGDMA)/SiO₂ (b)

2.1.3 元素分析

分别对不同类型的 SiO₂ 微球进行元素分析, 结果如表 1 所示.

表 1 不同类型 SiO₂ 微球元素分析结果

Tab.1 Elemental analysis of different types of SiO₂ microspheres

样品	质量分数/%		
	C	H	N
SiO ₂	15.53	3.78	0
SiO ₂ -MPS	16.28	3.89	0
P(MAA-co-EGDMA)/SiO ₂	23.67	4.45	0
P(DETA-co-EGDMA)/SiO ₂	25.32	4.63	2.91

据表 1 数据可知, SiO₂、SiO₂-MPS、甲基丙烯酸杂化 SiO₂ 微球中 N 元素含量均为 0, 胺基功能化后的 SiO₂ 微球中 N 元素的含量为 2.91%, 故可进一步判定二乙烯三胺成功修饰到 SiO₂ 微球表面.

2.2 pH 的影响

溶液 pH 对胺基化杂化 SiO₂ 微球、甲基丙烯酸杂化 SiO₂ 微球和未改性 SiO₂ 微球吸附 Cu(II) 和 Pb(II) 的影响如图 4 所示. 由图可知, 胺基化杂化 SiO₂ 微球对 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附性能均明显优于甲基丙烯酸杂化 SiO₂ 微球和未改性 SiO₂ 微球. 在 pH 为 6 时, 胺基化杂化 SiO₂ 微球达到最大吸附容量, 对 Cu(II) 为 45.50 mg/g, 对 Pb(II) 为 70.75 mg/g, 换算为 mmol/g 单位计, 对 Cu(II) 为 0.72 mmol/g, 对 Pb(II) 为 0.34 mmol/g. 胺基化杂化微球对 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附容量各不相同, 造成这种差异的原因可能是不同重金属离子与胺基基团形成的配合物稳定性不同.

由图 4 还可发现, 随着溶液 pH 的减小, 胺基化杂化微球对 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附容量也逐渐减小, 这是由于溶液 pH 过低会引起胺基基团中的 N 原子发生质子化作用, 从而失去整合能力导致胺基化杂化微球吸附容量降低.

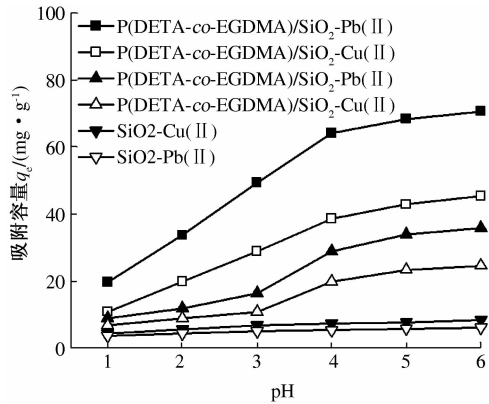


图 4 pH 对吸附的影响

Fig.4 Effect of pH on adsorption

2.3 溶液初始浓度的影响

溶液初始浓度对胺基化杂化微球吸附 Cu(II) 和 Pb(II) 的影响如图 5 所示, 从图中可看出, 胺基化杂化微球的吸附容量随着 Cu(II) 和 Pb(II) 初始浓度的增大而增大, 当溶液初始浓度增大到一定值后, 吸附容量不再增大, 这是因为随着重金属离子初始浓度的增大, 胺基化杂化微球与溶液中重金属离子发生碰撞相遇吸附的概率增加, 从而引起吸附容量增大, 但吸附剂用量一定, 当胺基化杂化微球被重金属离子完全覆盖时, 吸附过程达到饱和, 吸附容量不再增大.

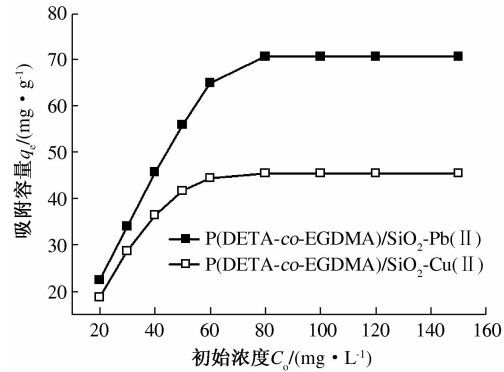


图 5 初始浓度对吸附的影响

Fig.5 Effect of initial concentration on adsorption

2.4 吸附时间的影响

吸附时间对胺基化杂化微球吸附 Cu(II) 和 Pb(II) 的影响如图 6 所示. 据图可知, 在吸附起始阶段, 吸附容量增幅均较大, 到 60 min 时吸附均达到平衡状态.

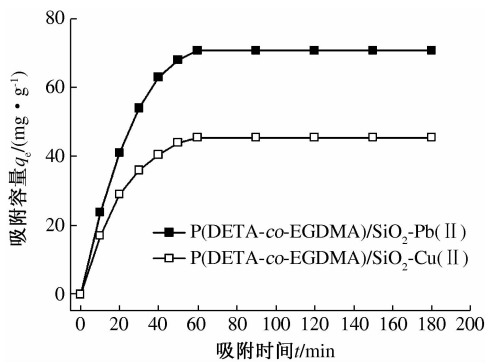


图 6 吸附时间对吸附的影响
Fig. 6 Effect of adsorption time on adsorption

2.5 等温吸附模型

采用 Langmuir 和 Freundlich 方程对等温吸附模型进行分析,方程线性表达式分别为

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}; \tag{3}$$

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e. \tag{4}$$

式中: q_e 和 q_m 分别为吸附平衡时和饱和时胺基化杂化微球的吸附容量,mg/g; C_e 为吸附平衡时重金属离子的浓度,mg/L; K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数; K_F 为 Freundlich 吸附平衡常数; n 为 Freundlich 常数. 将实验数据依式(3)和(4)进行线性拟合,所得等温吸附模型参数见表 2.

表 2 298 K 下胺基化杂化微球对 Cu(II) 和 Pb(II) 的等温吸附模型参数

Tab.2 Adsorption isotherm parameters of aminated hybrid microspheres on Cu(II) and Pb(II) at 298 K

等温模型	参数	Cu(II)	Pb(II)
Langmuir	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	47.62	72.99
	K_L	0.27	0.46
	R^2	0.998	0.999
Freundlich	K_F	18.35	29.89
	$1/n$	0.22	0.23
	R^2	0.677	0.669

据表 2 可知,Langmuir 方程拟合所得的 R^2 值较大,说明 Langmuir 等温吸附模型可较好地描述胺基化杂化微球对 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附行为. Freundlich 方程拟合所得的 $1/n$ 小于 1,说明吸附过程容易进行^[8].

2.6 吸附动力学

采用准一级和准二级动力学方程对动力学进行分析,方程式线性表达式分别为

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t; \tag{5}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}. \tag{6}$$

式中: $k_1(\text{min}^{-1})$ 为准一级动力学反应速率常数; $k_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 为准二级动力学反应速率常数; q_e 和 q_t 分别为吸附平衡时和时刻 t 时的吸附容量,mg/g. 将实验数据依式(5)和(6)进行线性拟合,所得动力学参数见表 3.

表 3 298 K 下胺基化杂化微球对 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附动力学参数

Tab.3 Adsorption kinetics parameters of aminated hybrid microspheres on Cu(II) and Pb(II) at 298 K

动力学模型	参数	Cu(II)	Pb(II)
准一级	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	67.27	113.39
	k_1	0.071	0.070
	R^2	0.967	0.974
准二级	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	49.26	77.52
	k_2	1.89×10^{-3}	1.00×10^{-3}
	R^2	0.994	0.992

据表 3 可知,准二级动力学方程拟合所得的 R^2 值较大,且拟合所得的平衡吸附容量与实验值较为接近,故准二级动力学模型可较好地描述胺基化杂化微球吸附 Cu(II) 和 Pb(II) 的行为,说明该吸附过程为化学吸附,这可能是溶液中的重金属离子与胺基化杂化微球外壳中 $-NH_2$ 上的 N 原子通过共用电子对形成了配位共价键.

2.7 离子强度的影响

取浓度均为 100 mg/L 的 Cu(II) 和 Pb(II) 溶液各 50 mL,加入 40 mg 胺基化杂化微球,用 NaCl 控制离子强度在 0 ~ 0.5 mol/L, 298 K 下震荡 120 min 后测定溶液中重金属离子的浓度,然后计算胺基化杂化微球吸附容量,结果如图 7 所示.

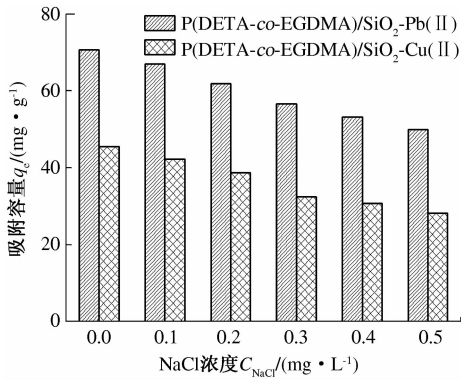


图 7 离子强度对吸附的影响
Fig.7 Effect of ionic strength on adsorption

从图 7 可看出,随着离子强度的增大,胺基化杂化微球的吸附容量逐渐减小,可能是由于离子

强度的增大影响了重金属离子的活度系数,阻碍了它们扩散到吸附剂的表面^[9]。

2.8 脱附再生实验

以 1.0 mol/L 的盐酸溶液作为洗脱剂进行脱附再生实验,循环进行 3 次后吸附 Cu(II) 胺基化杂化微球的再生率为 89.56%,吸附 Pb(II) 的再生率为 85.87%,均能达到 85% 以上,由此表明胺基化杂化微球具有良好的再生能力,是一种具有良好发展前景的吸附材料。

3 结论

胺基化杂化微球对 Cu(II) 和 Pb(II) 的具有良好的吸附性能,吸附能力明显优于甲基丙烯酸杂化微球和未改性 SiO₂ 微球,吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学模型,以化学吸附作用为主。3 次脱附再生实验后胺基化杂化微球的再生率仍能保持在 85% 以上,具有良好的再生性能。

参考文献:

- [1] REPO E, WARCHOL J K, BHATNAGAR A, et al. Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan-silica hybrid materials [J]. J. Colloid Interface Sci., 2011, 358(1): 261–267.
- [2] RAJ G, SWALUS C, GUILLET A, et al. Supramolecular organization in organic-inorganic heterogeneous hybrid catalysts formed from polyoxometalate and poly

- (ampholyte) polymer [J]. Langmuir, 2013, 29(13): 4388–4395.
- [3] HE Ming, QIU Feng, LIN Zhi-qun. Toward high-performance organic-inorganic hybrid solar cells: bringing conjugated polymers and inorganic nanocrystals in close contact [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(11): 1788–1796.
- [4] KIM S S, AHN K M, PARK M S, et al. A poly(lactide-co-glycolide)/hydroxyapatite composite scaffold with enhanced osteoconductivity [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2007, 80A(1): 206–215.
- [5] 符远翔,孙艳辉,葛杏心. 单分散纳米二氧化硅的制备与表征[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(1): 154–159.
- [6] 李翠,徐昕,鲍长利,等. 二乙烯三胺改性多壁碳纳米管对溶液中 Au(III) 和 Pd(II) 的吸附[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(3): 586–590.
- [7] KARA A, UZUN L, BESIRLI N, et al. Poly(ethylene glycol dimethacrylate-*n*-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal [J]. J. Hazard. Mater., 2004, 106(2): 93–99.
- [8] 邹卫华,周秀丽,刘静萱. 改性热解碳吸附水体中苯胺的热力学及动力学研究[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2014, 35(6): 27–30.
- [9] 吴志坚,刘海宁,张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. 环境化学, 2010, 29(6): 997–1003.

Adsorption of Cu(II) and Pb(II) in Solution of Aminated Hybrid Microspheres

ZHANG Jie, SHANG Cheng-jiang, Chen Wei-hang, WANG Jing-tao

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

Abstract: The aminated core-shell organic-inorganic hybrid silica microspheres P(DETA-co-EGDMA)/SiO₂ were prepared by distillation precipitation polymerization and amide reaction. The diameter of hybrid microspheres inorganic core was ca. 400 nm and the thickness of organic polymer shell was ca. 33 nm. The aminated hybrid microspheres were characterized by elemental analysis and it was found that N element content of microspheres was 2.91%. The adsorption behaviors of aminated hybrid microspheres on heavy metal ions Cu(II) and Pb(II) were investigated, which showed that aminated hybrid microspheres exhibited larger adsorption capacities than methacrylic acid hybrid microspheres P(MAA-co-EGDMA)/SiO₂ and unmodified silica microspheres. The adsorption isotherm of aminated hybrid microspheres followed the Langmuir model and the maximum adsorption capacities of aminated hybrid microspheres was 45.50 mg/g for Cu(II) and 70.75 mg/g for Pb(II) at 298 K, respectively. The adsorption kinetics were consistent with pseudo-second order model. The aminated hybrid microspheres still maintained excellent regeneration ratios through thrice desorption and regeneration experiment.

Key words: hybrid microsphere; heavy metal ion; adsorption; regeneration