

## 含咪唑啉基偕胺肟化聚合物合成 及其对 Cu(II) 吸附性能

苟绍华<sup>1,2</sup>, 周艳婷<sup>1,2</sup>, 来安康<sup>1,2</sup>, 王金<sup>1,2</sup>, 周荣彪<sup>3</sup>, 刘通义<sup>4</sup>

(1. 油气田应用化学四川省重点实验室 西南石油大学 化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室 西南石油大学, 四川 成都 610500; 3. 中石油海洋公司钻井事业部, 天津 300280; 4. 成都佰椿石油科技有限公司, 四川 成都 610500)

**摘要:** 以丙烯酰胺 (AM)、丙烯腈 (AN)、1-(2-*N*-烯丙基氨基乙基)-2-油酸基咪唑啉 (NIPA) 为原料, 制备了咪唑啉基偕胺肟化聚合物 AM/AO/NIPA。对其进行了 FTIR、SEM 和 TG 表征。通过静态吸附实验考察了 pH、吸附时间、溶液初始浓度对聚合物 AM/AO/NIPA 和吸附剂聚丙烯酰胺 (PAM) 吸附低浓度 Cu<sup>2+</sup> 过程的影响, 并探讨了吸附机理。结果表明: 聚合物 AM/AO/NIPA 的 Cu<sup>2+</sup> 吸附容量受溶液 pH 影响不大; 当聚合物 AM/AO/NIPA 加入量为 0.05 g 时, 在 30 °C、pH=5、吸附 3 h 后, 对 Cu<sup>2+</sup> 质量浓度为 100 mg/L 的溶液吸附达到平衡, 此时吸附容量为 37.32 mg/g; 整个吸附过程符合准二级动力学模型, 以化学吸附为主; 对 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型均能较好拟合。通过 Langmuir 模型拟合计算得到, 偕胺肟化聚合物 AM/AO/NIPA 的 Cu<sup>2+</sup> 饱和吸附量为 267.38 mg/g, 是相同条件下吸附剂 PAM 饱和吸附量的 3 倍以上。AM/AO/NIPA 循环使用 4 次后, 吸附量保留率高达 92.99%。

**关键词:** 偕胺肟化聚合物; 重金属; 吸附; 水处理技术与环境保护

中图分类号: TQ424.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)09-1594-07

## Synthesis of Amidoxime Modified Polymer Containing Imidazolinyl and Its Adsorption Performance for Cu(II)

GOU Shao-hua<sup>1,2</sup>, ZHOU Yan-ting<sup>1,2</sup>, LAI An-kang<sup>1,2</sup>,  
WANG Jin<sup>1,2</sup>, ZHOU Rong-biao<sup>3</sup>, LIU Tong-yi<sup>4</sup>

(1. Southwest Petroleum University, Sichuan Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Field Applied Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 2. National Key Laboratory of Reservoir Geology and Development Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 3. CNPC Offshore Engineering Co., Ltd. Drilling Division, 300280, Tianjin, China; 4. Chengdu Baichun Petroleum Technology Co., Ltd., Chengdu 610500, Sichuan, China)

**Abstract:** Amidoxime modified polymer containing imidazolinyl (AM/AO/NIPA) was synthesized by using acrylamide (AM), acrylonitrile (AN) and 1-(2-*N*-allyl ammonia ethyl)-2-oleic acid imidazole (NIPA) as raw materials. The resultant product was characterized by FTIR, SEM and TG. Subsequently, the static adsorption experiments were used to investigate the effects of pH value, adsorption time, and initial concentration of solution on the adsorption capability of AM/AO/NIPA and polyacrylamide (PAM) for low concentration Cu<sup>2+</sup>, respectively. Finally, the adsorption mechanism was discussed. The results showed that the adsorption capacity of AM/AO/NIPA for Cu<sup>2+</sup> was not affected by the pH value of the solution. When the additive amount of AM/AO/NIPA was 0.05 g and the adsorption was performed at 30 °C, pH 5 and 100 mg/L initial concentration of Cu<sup>2+</sup>, the equilibrium was reached at 3 h, and the adsorption capacity of Cu<sup>2+</sup> was 37.32 mg/g. The pseudo-second-order kinetic model could well describe the adsorption process, and the chemical adsorption controlled the whole adsorption rate. Both Langmuir and Freundlich isotherm

收稿日期: 2017-08-16; 定用日期: 2017-11-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170575

基金项目: 油气田应用化学四川省重点实验室开放基金 (YQKF201404); 四川省科技支撑计划 (2016GZ0274); 四川省大学生创新创业训练计划项目 (201610615090); 西南石油大学课外开放实验 (KSZ16093)

作者简介: 苟绍华 (1974—), 男, 教授, 电话: 028-83037306, E-mail: shaohuagou@swpu.edu.cn。

models were fitted well to the experimental data. Through the fitting calculation, the maximum adsorption capacity of AM/AO/NIPA for  $\text{Cu}^{2+}$  was 267.38 mg/g, which was three times higher than that of PAM. Furthermore, the amidoxime polymer AM/AO/NIPA exhibited an excellent cycling stability of four cycles with 92.99% capacity retention.

**Key words:** amidoxime polymer; heavy metal; adsorption; water treatment technology and environmental protection

**Foundation items:** Opening Project of Oil & Gas Field Applied Chemistry Key Laboratory of Sichuan Province (YQKF201404); Science and Technology Supporting Program of Sichuan Province (2016GZ0274); Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program of Sichuan Province (201610615090); Open Extracurricular Experiment of Southwest Petroleum University (KSZ16093)

水污染问题令人担忧, 不少水体重金属污染事件骇人听闻。在如此大的环境压力下, 对重金属废水的处理问题已经得到初步解决, 例如: 利用氧化还原、吸附、离子交换、膜分离等方法去除废水中重金属<sup>[1-3]</sup>。与其他方法相比, 吸附法是关注度较高的处理方法之一, 因为它的可操作性相对较强, 成本低廉, 易于工业应用, 其在常规重金属废水处理中获得了较好的成效。不过随着人们环保意识的增强, 对重金属污水的处理标准越来越高, 常见的吸附剂不能很好地满足需求, 尤其是对极低或者极高重金属浓度水样的吸附处理效果亟待改善<sup>[4]</sup>。

目前, 国内外用于处理废水中重金属的吸附材料主要有碳基吸附剂、天然吸附剂和合成吸附剂等<sup>[5]</sup>。其中, 利用羟基、羧基、氨基等活性基团与重金属离子螯合, 进而有效吸附重金属的天然或合成类聚合物吸附剂有壳聚糖、聚丙烯酰胺类等, 且该类吸附剂具有易脱附、重复利用率高、制备工艺成熟、吸附效率高等特点<sup>[6]</sup>。近年来, 有研究发现, 偕胺肟基  $[-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NOH}]$  改性的聚合物吸附剂对稀溶液中多种稀土及重金属离子具有很强的螯合作用, 即使在海水中提取极低质量浓度(约  $3.3 \mu\text{g/L}$ ) 铀酰离子也表现非常突出<sup>[7]</sup>; 聚合物吸附剂中若同时含有偕胺肟基和其他具有强螯合能力的基团如氨基、羟基、咪唑啉、咪唑等, 能明显提高其在稀溶液中金属离子的吸附量<sup>[8]</sup>。然而, 相应聚合物的机械强度不够, 进一步加工性能较差, 在不同 pH 环境下稳定性不理想, 不能达到实际应用要求。

因此, 本文利用聚丙烯酰胺为吸附剂基本骨架, 在聚合物链上引入在一定 pH 范围内性质相对稳定,

且具有刚性结构的咪唑啉单元, 并通过丙烯酰胺-丙烯腈共聚物中氰基与盐酸羟胺的偕胺肟化反应在聚合物上导入偕胺肟基团<sup>[9]</sup>, 制备出一种咪唑啉基偕胺肟化聚合物 AM/AO/NIPA, 对其进行了 FTIR、SEM 和 TG 表征, 通过静态吸附实验考察了 pH、吸附时间、溶液初始浓度对聚合物 AM/AO/NIPA 和吸附剂 PAM 吸附低浓度  $\text{Cu}^{2+}$  过程的影响, 并拟合吸附动力学和等温吸附曲线探讨了吸附机理。为聚合物吸附剂在废水中重金属吸附研究提供了一定的借鉴, 为相应聚合物吸附剂的进一步工业化发展提供参考。

## 1 实验部分

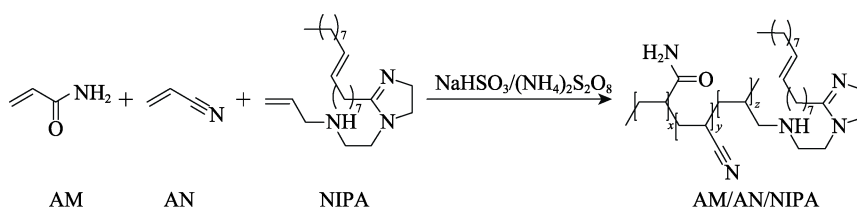
### 1.1 药品和仪器

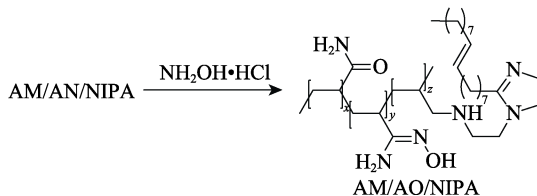
丙烯酰胺 (AM)、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、质量分数 33% 戊二醛、乙醇、甲醇、盐酸羟胺、氢氧化钠、盐酸等均为 AR, 成都市科隆化工试剂厂; 丙烯腈 (AN), AR, 成都化夏化学试剂有限公司; PAM, 工业品, 大庆炼化公司; 咪唑啉单体, 即 1-(2-*N*-烯丙基氨基乙基)-2-油酸基咪唑啉 (NIPA) 参照文献<sup>[10]</sup> 制备。

WQF-510A/520A 傅里叶变换红外光谱仪, 北京瑞利分析仪器(集团)公司; AA7020 原子吸收分光光度计, 北京东西分析仪器有限公司; ULTRA-55 扫描电子显微镜, 德国 Carl Zeiss Jena 公司; DSC823 TGA/SDTA 热分析仪, 瑞士 Mettler Toledo 公司。

### 1.2 偕胺肟化聚合物 AM/AO/NIPA 的制备

咪唑啉基偕胺肟化共聚物的合成路线见下式。聚合物结构式中  $x$ 、 $y$ 、 $z$  为结构单元的摩尔分数,  $x=74.02\%$ ,  $y=25.92\%$ ,  $z=0.06\%$ 。





1.2.1 中间体 AM/AN/NIPA 的制备

依次加入咪唑啉单体 NIPA、AM 和 AN (质量分别为 0.04 g, 8.0 g 和 2.0 g) 于适量去离子水中, 充分混合形成质量分数为 20% 的混合单体水溶液, 在 N<sub>2</sub> 气氛、50 °C 的水浴中搅拌 15 min, 然后迅速加入引发剂,  $n(\text{NaHSO}_3) : n[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1 : 1$  (引发剂总质量占单体总质量的 0.4%), 恒温反应 8 h, 经无水乙醇洗涤, 粉碎, 烘干后, 得到淡黄色共聚物 AM/AN/NIPA (8.1563 g, 产率 81.23%)。

1.2.2 共聚物 AM/AO/NIPA 的制备

通过脎化反应将中间体 AM/AN/NIPA 中的氰基转化成偕胺脎基获得偕胺脎化产物<sup>[9]</sup>。取 1.0 g AM/AN/NIPA 共聚物于质量分数 3% 的盐酸羟胺溶液中 [ $n(-\text{C}\equiv\text{N}) : n(\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}) = 1 : 2 \sim 1 : 3$ ], 80 °C 下回流反应 4~6 h, 无水乙醇洗涤后, 45 °C 下真空干燥 12 h, 得到终产物咪唑啉基偕胺脎化共聚物 AM/AO/NIPA (0.7937 g, 产率 79.37%)。

1.3 测试方法

FTIR 表征: 采用傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片法进行测试, 波长范围 400~4000 cm<sup>-1</sup>。微观结构表征: 样品充分干燥, 用导电胶粘于硅片上, 喷金, 再转移到具有低温样品台的扫描电子显微, 变化电压下进行扫描, 加速电压 (EHT) 为 5.00 kV, 工作距离 (WD) 为 6.0~6.2 mm, 放大倍数视情况而定。热稳定性测试: 采用热分析仪进行测定, 样品充分干燥, 测试温度 40~600 °C, 升温速率 10 °C/min, 40 mL/min 氮气保护。

1.4 水溶液中重金属吸附实验

取 0.05 g 吸附剂 (偕胺脎化聚合物 AM/AO/NIPA) 置于具塞管中, 其中装有 25 mL 初始质量浓度为 100 mg/L 的 Cu<sup>2+</sup> 溶液 (若无特殊说明,  $\rho_0 = 100 \text{ mg/L}$ ), 用 0.1 mol/L 氢氧化钠和 0.1 mol/L 盐酸溶液调节溶液 pH 环境, 在 20 r/min 下恒温搅拌吸附一定时间, 静置离心, 取上层清液, 用原子吸收分光光度计测定吸附后溶液中 Cu<sup>2+</sup> 质量浓度。考察了吸附剂聚合物 AM/AO/NIPA 对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附性能, 其吸附量 ( $Q_e$ ) 按式 (1) 计算。

$$Q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

式中:  $Q_e$  为吸附量, mg/g;  $\rho_0$  和  $\rho_e$  分别为吸附前和

吸附后溶液中 Cu<sup>2+</sup> 质量浓度, mg/L;  $V$  为吸附溶液的体积, L;  $m$  为吸附剂质量, g。

1.5 吸附剂再生与重复利用实验

将使用后离心得到的吸附剂浸在 50 mL 1 mol/L 盐酸溶液中, 振荡 3 h, 用纯水洗涤至中性, 烘干称重, 然后用再生后的吸附剂继续吸附 Cu<sup>2+</sup> 质量浓度为 100 mg/L 的溶液, 如此进行多次吸脱附循环实验。

2 结果与讨论

2.1 单体比对 AM/AO/NIPA 吸附性能的影响

不同 AM 与 AN 质量比对吸附剂吸附量的影响结果见图 1。聚合物 AM/AO/NIPA 制备方法同 1.2 节, 吸附实验方法同 1.4 节 (其中, 吸附温度为 30 °C, pH 为 5, 吸附时间为 3 h)。

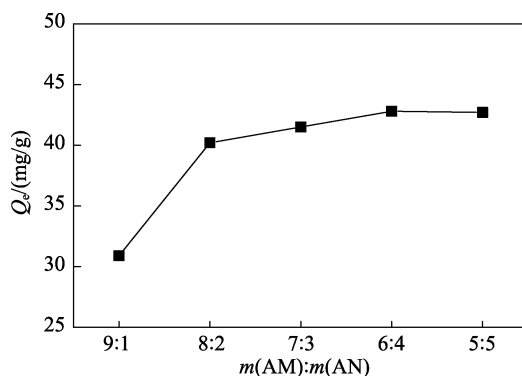


图 1 丙烯酰胺与丙烯腈的质量比对聚合物吸附性能的影响

Fig. 1 Effect of mass ratio of AM to AN on the adsorption capability of product

由图 1 可知, 随着 AN 所占比例的增加,  $Q_e$  急剧增加, 在丙烯酰胺与丙烯腈质量比为 8 : 2 时,  $Q_e$  增加开始变缓。对 1.2 节中得到的较优聚合物的组成通过高效液相色谱进行测定, 结果列于表 1。由表 1 可知, 共聚反应中丙烯酰胺、丙烯腈和咪唑啉单体的转化率分别为 81.892%、85.561% 和 76.107%, 在产物中相应的质量分数为 78.989%、20.645% 和 0.366%。

2.2 偕胺脎化聚合物 AM/AO/NIPA 的 FTIR 表征

偕胺脎化前、后聚合物 AM/AN/NIPA 与 AM/AO/NIPA 的 FTIR 光谱图见图 2。

表 1 聚合物中各组分质量分数

投入质量/g	单体转化率/%	产物中理论质量分数/%	产物中实际质量分数/%
AM	7.9998	81.892	79.672
AN	2.0012	85.561	19.930
NIPA	0.0399	76.107	0.394

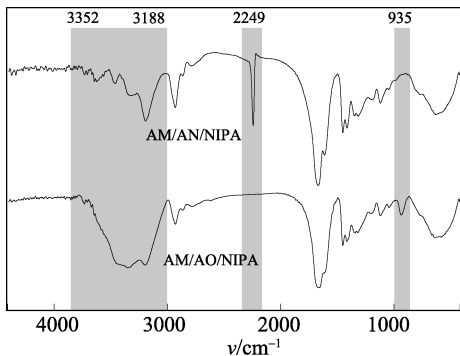


图 2 AM/AN/NIPA 和 AM/AO/NIPA 的红外光谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of AM/AN/NIPA and AM/AO/NIPA

由图 2 可知, 3352 cm<sup>-1</sup> 处为 N—H 的伸缩振动吸收峰, 3188 cm<sup>-1</sup> 对应 O—H 的伸缩振动吸收峰, C—H 不对称和对称伸缩振动峰分别在 2935 和 2863 cm<sup>-1</sup> 处, 1448 cm<sup>-1</sup> 处为 —CH<sub>2</sub>— 的弯曲振动峰, 1350 cm<sup>-1</sup> 处为仲胺 C—N 伸缩振动吸收峰, 2249 cm<sup>-1</sup> 处的尖峰为 AM/AN/NIPA 中 C≡N 的伸缩振动吸收峰, 当进行偕胺肼化反应后, 产物 AM/AO/NIPA 的红外光谱发生明显变化, 3352 cm<sup>-1</sup> 附近峰强增加, 且 2249 cm<sup>-1</sup> 处的 C≡N 特征峰消失, 主要是因为发生了偕胺肼化反应, 即聚合物中氰基转化成了偕胺肼基。此外, 在 935 cm<sup>-1</sup> 处发现 N—O 伸缩振动特征吸收峰<sup>[8]</sup>。综上, 成功进行了偕胺肼化反应, 并制备得到咪唑啉基偕胺肼化聚合物 AM/AO/NIPA。

2.3 偕胺肼化聚合物 AM/AO/NIPA 的微观形貌测定

聚合物粉末 AM/AO/NIPA 的 SEM 图见图 3, a 和 b 分别为不同放大倍数下拍摄所得。

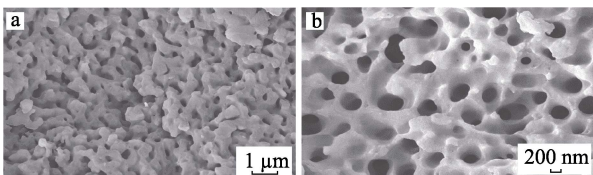


图 3 咪唑啉基偕胺肼化聚合物 AM/AO/NIPA 的微观结构  
Fig. 3 SEM images of AM/AO/NIPA

由图 3 可知, AM/AO/NIPA 表面相对粗糙, 致密多孔, 但孔尺寸均匀性有待提高。偕胺肼化聚合物 AM/AO/NIPA 呈现的多孔结构使其比表面积增加, 为进行高效吸附提供了可能。

2.4 偕胺肼化聚合物 AM/AO/NIPA 的热重分析

AM/AO/NIPA 的热重曲线见图 4。

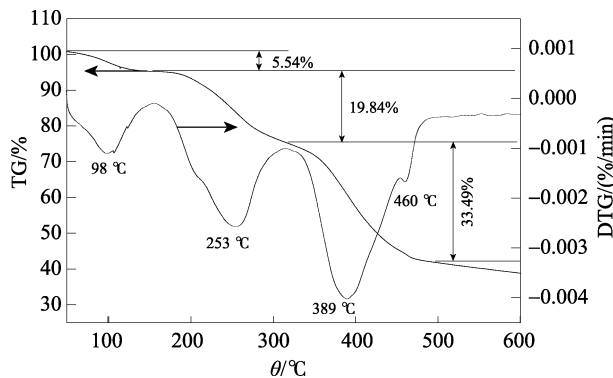


图 4 咪唑啉基偕胺肼化聚合物 AM/AO/NIPA 的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of AM/AO/NIPA

如图 4 所示, AM/AO/NIPA 主要有 3 个失重区间。第一阶段失重出现在 98 °C 附近, 该段失重 5.54%, 可能是因为脱去共聚物中 (分子内及分子间) 水分所致; 155~314 °C 出现第二次失重, 失重为 19.84%, 其中, 在 253 °C 时 AM/AO/NIPA 热解速率最大, 可能是发生了 N—O、C—N 或 C—O 的断裂; 314~530 °C 是第三失重区间, 共聚物热解速率最大点对应温度 (T<sub>max</sub>) 为 389 °C, 该阶段失重 33.49%; DTG 曲线分别在 389 和 460 °C 出峰, 可能分别是 C=N、C=O 断裂以及咪唑啉基团开始分解引起的。超过 530 °C 后, 聚合物颗粒发生碳化反应。综上可知, 偕胺肼化聚合物 AM/AO/NIPA 具有较好的热稳定性。

2.5 偕胺肼化聚合物 AM/AO/NIPA 的吸附实验

2.5.1 溶液 pH 对聚合物 AM/AO/NIPA 吸附 Cu<sup>2+</sup>性能的影响

吸附过程中水环境的 pH 非常重要, 不仅影响金属离子在溶液中的存在形态, 而且影响吸附剂的表面性质, 如表面电荷等。为了清晰观察 pH 的影响情况, 吸附过程使用 Cu<sup>2+</sup>初始质量浓度为 500 mg/L 的溶液, 对比了偕胺肼化前、后产物 AM/AN/NIPA、AM/AO/NIPA 与典型吸附剂 PAM 在不同 pH 环境下的吸附情况, 结果见图 5。

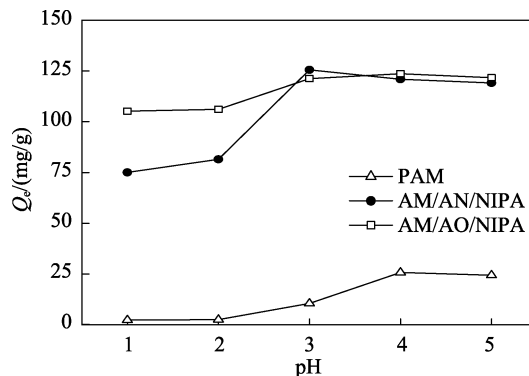


图 5 pH 对 PAM、AM/AN/NIPA 和 AM/AO/NIPA 的铜离子吸附量的影响

Fig. 5 Effect of pH on the adsorption capacity of PAM, AM/AN/NIPA and AM/AO/NIPA for Cu<sup>2+</sup>

由图 5 可知,偕胺肟化聚合物 AM/AO/NIPA 的吸附量高于偕胺肟化前 AM/AN/NIPA。特别在低 pH 环境 (pH=2) 下,偕胺肟化聚合物 AM/AO/NIPA 比偕胺肟化前 AM/AN/NIPA 的吸附量提高了 30.26%。3 种吸附剂的 Cu<sup>2+</sup>吸附量均随着 pH 升高而增大,且吸附量受 pH 影响的变化范围从小到大依次为 AM/AO/NIPA、PAM、AM/AN/NIPA。AM/AN/NIPA 和 AM/AO/NIPA 在 pH 达到 3 以后吸附趋于平缓,吸附平衡时 Q<sub>e</sub> 分别为 120.94 和 123.64 mg/g,而吸附剂 PAM 在 pH 大于 4 之后达到稳定, Q<sub>e</sub> 最高为 25.78 mg/g,可能是由于 pH 较低时,溶液中大量 H<sup>+</sup> 占据了吸附剂表面的吸附位点,而 pH 逐渐升高后,由于偕胺肟基团与溶液中 Cu<sup>2+</sup> 的配位作用强于氨基的配位作用,即偕胺肟基团更利于重金属 Cu<sup>2+</sup> 与 H<sup>+</sup> 对吸附位点的竞争<sup>[9,11]</sup>,因此,偕胺肟化聚合物 AM/AO/NIPA 的 Cu<sup>2+</sup> 吸附效果相比于传统吸附剂 PAM 对溶液 pH 不敏感。而在 pH=6 时 Cu<sup>2+</sup> 溶液会出现氢氧化物沉淀,故控制溶液 pH 为 5 进行后续 Cu<sup>2+</sup> 的吸附实验。

2.5.2 吸附动力学考察

研究吸附剂的吸附动力学,目的在于比较偕胺肟化聚合物与传统吸附剂的吸附速率,并进一步探讨吸附机理。PAM 和 AM/AO/NIPA 的吸附动力学曲线见图 6。吸附实验方法同 1.4 节(其中,吸附温度为 30 °C,溶液 pH 为 5)。

由图 6 可知,前 90 min, AM/AO/NIPA 对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附非常迅速,之后,随着反应时间的继续增加,吸附量增加缓慢并趋于平稳。AM/AO/NIPA 和 PAM

的平衡吸附量实测值 (Q<sub>e,exp</sub>) 分别为 37.32 mg/g 和 6.29 mg/g。

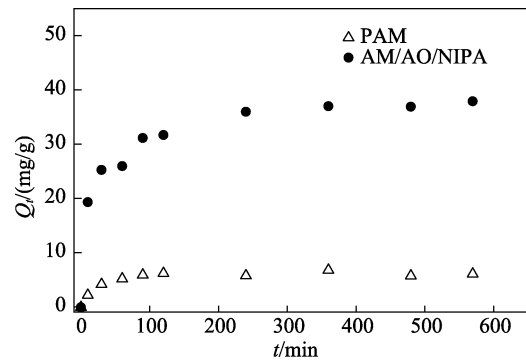


图 6 PAM 和 AM/AO/NIPA 对水溶液中 Cu<sup>2+</sup> 的吸附动力学曲线

Fig. 6 Adsorption kinetics of PAM and AM/AO/NIPA for Cu<sup>2+</sup>

分别用准一级动力学模型〔式(2)〕和准二级动力学模型〔式(3)〕对两种吸附剂(AM/AO/NIPA 和 PAM)的吸附过程进行拟合,结果列于表 2,相应的准一级动力学和准二级动力学的拟合曲线见图 7、8。

准一级动力学模型公式:

$$-\ln \frac{(Q_e - Q_t)}{Q_e} = k_1 t \quad (2)$$

准二级动力学模型公式:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

式中: Q<sub>t</sub> 和 Q<sub>e</sub> 分别表示 t 时刻和吸附平衡时的吸附量, mg/g; k<sub>1</sub> 表示准一级吸附速率常数, min<sup>-1</sup>; k<sub>2</sub> 表示准二级吸附速率常数, g/(mg·min)。

表 2 PAM 和 AM/AO/NIPA 吸附 Cu<sup>2+</sup> 的准一级动力学和准二级动力学模型参数  
Table 2 Kinetics parameters of the adsorption process of PAM and AM/AO/NIPA for Cu<sup>2+</sup>

	Q <sub>e,exp</sub> /(mg/g)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		k <sub>1</sub> /min <sup>-1</sup>	Q <sub>e</sub> /(mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> / [g/(mg·min)]	Q <sub>e</sub> /(mg/g)	R <sup>2</sup>
PAM	6.29	0.00245	93.32	0.2750	0.1363	6.26	0.9911
AM/AO/NIPA	37.32	0.00733	274.11	0.8798	0.03529	38.91	0.9989

如表 2、图 7、8 所示,偕胺肟化聚合物 AM/AO/NIPA 和吸附剂 PAM 吸附 Cu<sup>2+</sup> 的准二级动力学模型拟合的相关系数 R<sup>2</sup> 分别为 0.9989 和 0.9911,明显优于准一级动力学模型拟合结果,且 AM/AO/NIPA 和 PAM 的 Cu<sup>2+</sup> 吸附量的计算值与实测值更加吻合。因此,偕胺肟化聚合物 AM/AO/NIPA 用准二级吸附动力学模型描述更合理,其对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附全过程极可能主要受吸附剂表面官能团(如偕胺肟基、咪唑啉基、氨基)数量或表面化学吸附所控制<sup>[12]</sup>。对比 AM/AO/NIPA 和 PAM 的吸附速率常数 k<sub>2</sub> 发现, k<sub>2</sub>(PAM) > k<sub>2</sub>(AM/AO/NIPA), 表明 AM/AO/NIPA 对 Cu<sup>2+</sup> 的吸

附速率相比于 PAM 稍慢。但是,从图 6 可以看到,吸附 10 min 时, AM/AO/NIPA 的 Q<sub>t</sub> 已远远超过 PAM 的 Q<sub>e</sub>, 约为 PAM 平衡吸附量的 9 倍。

2.5.3 吸附等温模型考察

不同 Cu<sup>2+</sup> 初始质量浓度溶液对吸附剂 Q<sub>e</sub> 的影响见图 9。Cu<sup>2+</sup> 质量浓度范围为 0~500 mg/L, 实验方法同 1.4 节, 吸附剂用量为 0.05 g、吸附温度为 30 °C、溶液 pH 为 5、吸附时间为 3 h。

由图 9 可知,当 Cu<sup>2+</sup> 初始质量浓度逐渐增大时, PAM 与 AM/AO/NIPA 的铜离子吸附量呈近似直线的上升趋势。

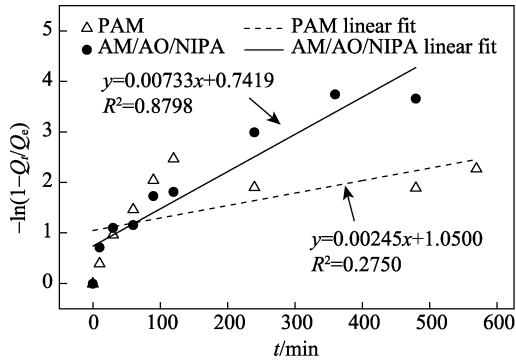


图 7 PAM 和 AM/AO/NIPA 吸附 Cu<sup>2+</sup> 的准一级动力学模拟  
Fig. 7 Pseudo first-order kinetic plots for the adsorption of Cu<sup>2+</sup> onto PAM and AM/AO/NIPA

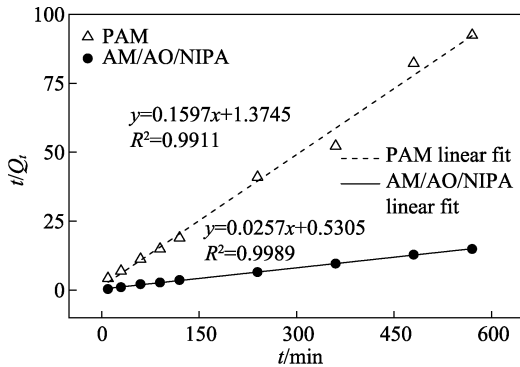


图 8 PAM 和 AM/AO/NIPA 吸附 Cu<sup>2+</sup> 的准二级动力学模拟  
Fig. 8 Pseudo second-order kinetic plots for the adsorption of Cu<sup>2+</sup> onto PAM and AM/AO/NIPA

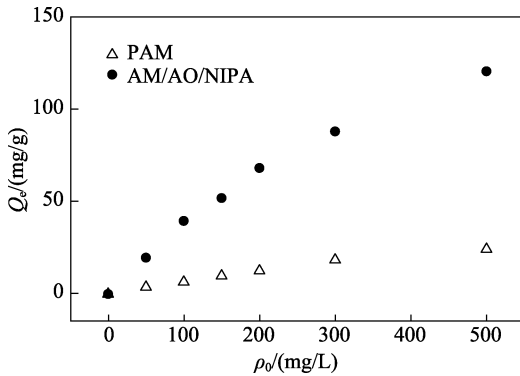


图 9 初始 Cu<sup>2+</sup> 质量浓度对吸附容量的影响  
Fig. 9 Effect of initial mass concentration on the adsorption capacity

选择 Langmuir 和 Freundlich 模型对单组分吸附体系的吸附等温线进行拟合, 结果见表 3。

Langmuir 吸附等温方程和 Freundlich 吸附等温方程如下所示。

Langmuir 吸附等温方程:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L \rho_e}{1 + K_L \rho_e} \quad (4)$$

Freundlich 吸附等温方程:

$$Q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (5)$$

式中:  $Q_e$  和  $Q_{\max}$  分别为吸附平衡时的吸附量和吸附

剂对 Cu<sup>2+</sup> 的饱和吸附量, mg/g;  $\rho_e$  为吸附平衡时 Cu<sup>2+</sup> 的质量浓度, mg/L;  $K_L$  和  $K_F$  分别为与吸附有关的 Langmuir 常数和 Freundlich 常数,  $K_L$  与位点亲和性有关,  $K_F$  与吸附量有关, L/mg;  $n$  为常数, 与吸附强度有关<sup>[13]</sup>。

表 3 PAM 和 AM/AO/NIPA 吸附 Cu<sup>2+</sup> 的两种等温吸附模型  
Table 3 Langmuir and Freundlich parameters for the adsorption of PAM and AM/AO/NIPA for Cu<sup>2+</sup>

	Langmuir			Freundlich		
	$K_L / (\times 10^{-3} \text{ L/mg})$	$Q_{\max} / (\text{mg/g})$	$R^2$	$K_F / (\text{L/mg})$	$n$	$R^2$
PAM	1.1259	69.11	0.9034	0.1485	1.2004	0.9917
AM/AO/NIPA	1.6593	267.38	0.9796	1.0109	1.2782	0.9854

Langmuir 方程拟合曲线和 Freundlich 方程拟合曲线分别见图 10 和 11。

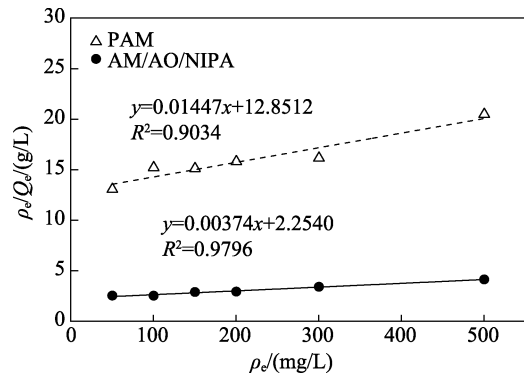


图 10 PAM 和 AM/AO/NIPA 吸附 Cu<sup>2+</sup> 的 Langmuir 等温吸附拟合曲线  
Fig. 10 Equilibrium adsorption isotherms for Cu<sup>2+</sup> onto PAM and AM/AO/NIPA fitted with Langmuir isotherms model

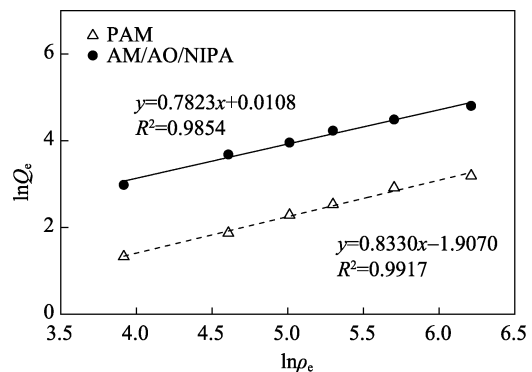


图 11 PAM 和 AM/AO/NIPA 吸附 Cu<sup>2+</sup> 的 Freundlich 等温吸附拟合曲线  
Fig. 11 Equilibrium adsorption isotherms for Cu<sup>2+</sup> onto PAM and AM/AO/NIPA fitted with Freundlich isotherms model

从图 10 及 11 可以发现, 偕胺肟化聚合物 AM/AO/NIPA 对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附过程能较好地符合 Langmuir 和

Freundlich 等温吸附模型,由此判断其吸附过程十分复杂,吸附剂可能既有表面上的单分子层吸附,又伴有多分子层吸附。由表 3 可知,30 °C 下,聚合物 AM/AO/NIPA 的饱和吸附量为 267.38 mg/g。此外,Langmuir 等温吸附模型拟合结果显示, $K_L(\text{AM/AO/NIPA}) > K_L(\text{PAM})$ ,表明 AM/AO/NIPA 对  $\text{Cu}^{2+}$  的亲合力更强。Freundlich 等温吸附模型中,AM/AO/NIPA 比 PAM 的  $K_F$  大一个数量级,说明 AM/AO/NIPA 的吸附量远大于 PAM。

#### 2.5.4 再生与重复利用性测定

AM/AO/NIPA 的重复利用性结果见图 12,实验方法同 1.4 节和 1.5 节,吸附剂用量为 0.05 g、吸附温度为 30 °C、溶液 pH 为 5、吸附时间为 3 h。

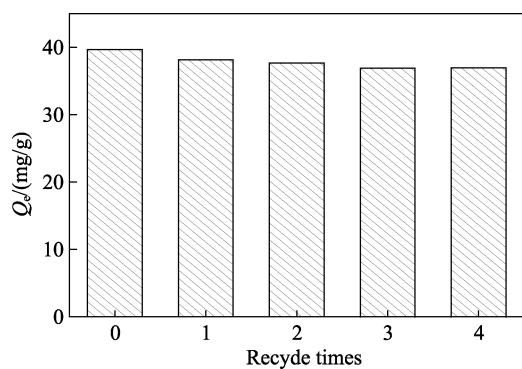


图 12 AM/AO/NIPA 的重复利用性能

Fig. 12 Recycling of AM/AO/NIPA for  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption

如图 12 所示,聚合物 AM/AO/NIPA 经过 4 次循环吸附后, $\text{Cu}^{2+}$  吸附量逐渐降低,但降低幅度很小,最后一次循环吸附后,其吸附效果保留了原始吸附效果的 92.99%,说明该聚合物具有很好的再生与重复利用性能。

### 3 结论

通过乳液聚合和偕胺脒化反应制备得到咪唑啉基偕胺脒化聚合物 AM/AO/NIPA。SEM 和 TG 表征结果显示,聚合物 AM/AO/NIPA 是疏松多孔结构,且具有良好的热稳定性。静态吸附实验表明,AM/AO/NIPA 对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附更符合准二级动力学模型 ( $R^2=0.9989$ ),吸附过程以化学吸附为主;其吸附过程对 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型均能较好拟合;AM/AO/NIPA 对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附十分复杂,既有表面的单分子层吸附,又伴有多分子层吸附。在 30 °C 下,吸附剂用量为 0.05 g、溶液 pH 为 5、吸附时间为 3 h 时,偕胺脒化聚合物 AM/AO/NIPA 的饱

和吸附量为 267.38 mg/g。AM/AO/NIPA 循环使用 4 次后,其  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量保留率高达 92.99%,具有很好的再生利用性能。综上所述,咪唑啉基偕胺脒化聚合物 AM/AO/NIPA 是一种极具应用价值的重金属吸附材料。

#### 参考文献:

- [1] Zhang W, Zhu S, Luque R, *et al.* Recent development of carbon electrode materials and their bioanalytical and environmental applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(3): 715-752.
- [2] Tavakoli O, Goodarzi V, Saeb M R, *et al.* Competitive removal of heavy metal ions from squid oil under isothermal condition by CR11 chelate ion exchanger[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 334: 256-266.
- [3] Zhang W, Aguila B, Ma S. Potential applications of functional porous organic polymer materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 8795-8824.
- [4] Liu Wanyi (刘宛宜), Yang Luze (杨璐泽), Yu Meng(于萌), *et al.* Preparation of poly(acrylate-acrylamide) hydrogel and its adsorption performance to heavy metal ions[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学)*, 2016, 44(5): 707-715.
- [5] Zou Y, Wang X, Khan A, *et al.* Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7290-7304.
- [6] Xiong Xingying (熊星滢), Pu Shengyan (蒲生彦), Ma Hui (马慧), *et al.* Review on removal of heavy metal ions from aqueous solution by hydrogel adsorption[J]. *Industrial Water Treatment (工业水处理)*, 2016, 36(5): 1-4.
- [7] Zhao H, Liu X, Ming Y, *et al.* A study on the degree of amidoximation of polyacrylonitrile fibers and its effect on their capacity to adsorb uranyl ions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(12): 3101-3106.
- [8] Dragan E S, Loghin D F A, Cocarta A I. Efficient sorption of  $\text{Cu}^{2+}$  by composite chelating sorbents based on potato starch-graft-polyamidoxime embedded in chitosan beads[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(19): 16577-16592.
- [9] Zhang M, Gao Q, Yang C, *et al.* Preparation of amidoxime-based nylon 66 fibers for removing uranium from low concentration aqueous solutions and simulated nuclear industry effluents[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(40): 10523-10532.
- [10] Gou S, Luo S, Liu T, *et al.* Thermally stable imidazoline-based sulfonate copolymers for enhanced oil recover[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(104): 85165-85173.
- [11] Chen J, Qu R, Zhang Y, *et al.* Preparation of silica gel supported amidoxime adsorbents for selective adsorption of Hg(II) from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 209(41): 235-244.
- [12] Yang Y, Wang J, Wu F, *et al.* Surface-initiated SET-LRP mediated by mussel-inspired polydopamine chemistry for controlled building of novel core-shell magnetic nanoparticles for highly-efficient uranium enrichment[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(13): 2427-2435.
- [13] Zhang H, Dang Q, Liu C, *et al.* Uptake of Pb(II) and Cd(II) on chitosan microsphere surface successively grafted by methyl acrylate and diethylenetriamine[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(12): 11144-11155.