

文章编号:1671-6833(2017)03-0035-04

吸附剂浓度对 Cu(II)/IIP-PAA/SiO₂ 吸附体系的影响

范忠雷, 马翔宇, 李瑞瑞, 乔欢欢

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要:通过表面印迹技术合成了铜离子印迹聚烯丙基胺硅胶材料(IIP-PAA/SiO₂),通过静态实验研究了吸附剂浓度(W_0)对 Cu(II)离子在 IIP-PAA/SiO₂材料上吸附的影响.结果表明,随着 W_0 增加, Cu(II)/IIP-PAA/SiO₂体系的吸附等温线下降,吸附体系具有明显的吸附剂浓度效应.实验数据显示吸附剂的平衡吸附量 Q_e 与液相平衡浓度 C_e 和吸附剂浓度 W_0 之间具有相关性,通过 C_e/W_0 (液相平衡离子浓度与吸附剂浓度的比值)因子来修正经典 Langmuir 模型参数,所得的修正 Langmuir 等温式能描述和预测不同吸附剂浓度 W_0 水平下的平衡吸附量 Q_e ,表明该修正模型具有合理性.

关键词:聚烯丙基胺;硅胶;浓度效应;Cu(II)

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2017.03.003

0 引言

经典吸附模型常被用于描述液/固离子吸附系统的吸附特性,具体方法是在给定吸附温度和吸附剂浓度条件下,通过改变溶液金属离子浓度,从而得到平衡吸附量 Q_e 与溶液平衡浓度 C_e 之间的吸附等温曲线,然后对实测数据进行拟合,根据拟合曲线相关系数值的大小来确定该吸附过程是否能用经典方程来描述^[1].近年来,不少实验发现 Q_e - C_e 曲线随吸附剂浓度的增大而降低,依据经典吸附方程得到的模型参数与吸附剂浓度 W_0 有关,有文献将这种现象称为“吸附剂浓度效应”或“粒子浓度效应”^[2-5],并且提出了多种吸附模型,如粒子间相互作用模型^[2]、亚稳平衡态吸附理论^[3]、四组分吸附模型^[4]和表面组分活度模型^[5]等,来解释这种吸附剂浓度效应现象及本质.

近年来,常有报道通过偶合接枝^[6-8]和物理沉积^[9]等方法将聚胺高分子负载到多孔介质硅胶表面,然后根据实际用途进行表面官能团修饰^[10]或表面印迹^[1,9],以提高材料对特定离子的选择性吸附.在这些工作中,研究侧重于材料的合成方法、表面结构与吸附性能的关系、宏观吸附动力学和热力学以及吸附选择性等方面^[1,9-11],对吸附过程中发生在固液界面的吸附现象及吸附剂浓度效应,即吸附等温

线或吸附平衡常数随固体浓度升高而降低的现象,则少有涉及.因此,笔者在合成表面印迹聚烯丙基胺硅胶材料(IIP-PAA/SiO₂)^[9]的基础上,拟通过静态吸附法研究 IIP-PAA/SiO₂材料对铜离子吸附的固体浓度效应,通过修正的 Langmuir 等温式对不同吸附剂浓度水平下的吸附数据进行描述,为新型吸附剂的应用提供依据.

1 实验部分

1.1 实验原料

层析硅胶(0.178~0.250 mm),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;CuSO₄·5H₂O,分析纯,天津市科密欧试剂厂;其他试剂均为分析纯.

1.2 表面印迹聚烯丙基胺硅胶材料的制备

按照文献[9],采用物理负载的方法制得聚烯丙基胺负载硅胶(PAA/SiO₂).测得 PAA/SiO₂材料的胺基含量为1.468 mmol·g⁻¹.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 甲醇的溶液中,在323 K、搅拌条件下反应3 h,反应结束后用盐酸、氨水和蒸馏水依次洗涤,烘干后制得铜印迹聚烯丙基胺硅胶材料

收稿日期:2016-07-08;修订日期:2016-10-18

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). IIP-PAA/SiO₂ 的红外谱图显示 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^[1,8],IIP-PAA/SiO₂的 FT-IR 谱图在 698.2 cm⁻¹处没有出现—C—Cl 键的伸缩振动吸收峰,表明该材料表面的 PAA 是以物理方式负载在硅胶表面.

1.3 吸附实验

用 CuSO₄ · 5H₂O 配置不同初始离子浓度的溶液.依次加入准确称取的 IIP-PAA/SiO₂ 材料和 25 mL、pH 4 铜溶液于密闭吸附瓶中,在恒温水浴(303 K)中震荡 24 h,吸附结束后过滤,用 UV-2102PC 型紫外可见分光光度计测定滤液中铜离子浓度,按式(1)计算材料的铜吸附量^[8-9].

$$Q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}, \tag{1}$$

式中:Q 为吸附剂平衡吸附量,mmol · g⁻¹; V 为铜溶液体积,L; C₀ 为铜溶液初始浓度,mmol · L⁻¹; C_e 为吸附液中铜离子浓度,mmol · L⁻¹; m 为 IIP-PAA/SiO₂ 材料质量,g.

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

图 1 是吸附温度 303 K 时不同吸附剂浓度(W₀ = 3.0,6.0,12.0,18.0 g · L⁻¹)下 Cu(II) 在 IIP-PAA/SiO₂ 材料上的吸附等温线.可以看出,当给定吸附温度和吸附剂浓度 W₀ 时,随着 Cu(II) 浓度的增大,IIP-PAA/SiO₂ 材料的吸附量逐渐增大,Q_e 是 C_e 的单一变量函数,且吸附曲线形状符

合 Langmuir 曲线.Langmuir 吸附方程为^[1]:

$$C_e = Q_m \frac{C_e}{Q_e} - \frac{1}{K_L}, \tag{2}$$

式中:Q_e 为平衡吸附量,mmol · g⁻¹; C_e 为离子平衡浓度,mmol · L⁻¹; Q_m 为饱和吸附容量,mmol · g⁻¹; K_L 为 Langmuir 吸附系数,L · mol⁻¹. 对不同吸附剂浓度 W₀ 下的 C_e 与 C_e/Q_e 作图,用等温式(2)进行拟合,根据拟合方程的斜率(Q_m)和截距(1/K_L)计算出不同 W₀ 下的 Langmuir 模型参数,结果见表 1. 结果表明,在给定 W₀ 水平下,Cu(II) 的吸附符合 Langmuir 模型,拟合方程具有线性相关性,相关系数 R² 均大于 0.99. 同时,表 1 数据也显示 Langmuir 模型参数(Q_m 和 K_L) 随吸附剂浓度 W₀ 变化而变化,随 W₀ 增大,饱和吸附容量 Q_m (mmol · g⁻¹) 降低,说明传统 Langmuir 方程不能用于描述不同吸附剂浓度水平上的实际离子吸附过程^[4-5].

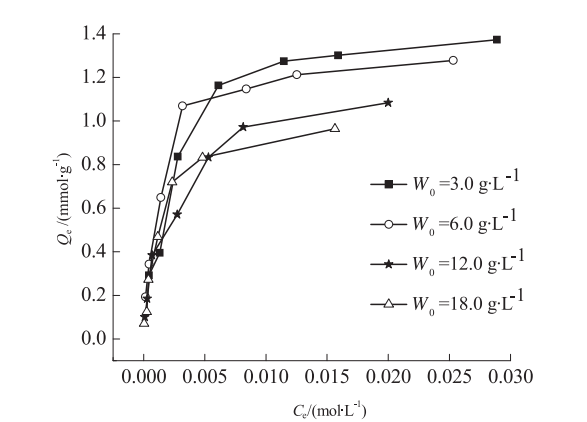


图 1 不同吸附剂浓度下 Cu(II) 的吸附等温线
Fig. 1 Adsorption isotherm of Cu(II) at different W₀ level

表 1 不同 W₀ 水平上的 Langmuir 模型参数

Tab. 1 Model parameters of Langmuir isotherm at different W₀ level

W ₀ /(g · L ⁻¹)	Langmuir Equation	Q _m /(mmol · g ⁻¹)	K _L /(L · mol ⁻¹)	R ²
3.0	C _e = 1.486C _e /Q _e - 0.002 2	1.486	454.6	0.996
6.0	C _e = 1.360C _e /Q _e - 0.001 4	1.360	714.3	0.999
12.0	C _e = 1.158C _e /Q _e - 0.001 7	1.158	588.2	0.993
18.0	C _e = 1.029C _e /Q _e - 0.001 1	1.029	909.1	0.994
综合数据	C _e = 1.302C _e /Q _e - 0.001 7	1.302	588.2	0.971

注:综合数据是 4 个 W₀ 水平数据的线性分析结果.

2.2 吸附剂浓度效应

对于 Cu(II)/IIP-PAA/SiO₂ 吸附体系,图 1 显示不同吸附剂浓度 W₀ 水平下,吸附等温线随着吸附剂固体浓度的升高而明显下移,即在给定的平衡离子浓度 C_e 点有多个对应的平衡吸附量 Q_e 点,而 Q_e 只在给定的 W₀ 水平上才与 C_e 具有唯一对应

的值,可见 Q_e 是与 C_e 和 W₀ 有关的函数,这一现象被称为吸附剂浓度效应,该效应与文献[12-13]报道的规律具有相似性.

传统 Langmuir 等温式的 Q_m 代表吸附剂的饱和吸附容量,其大小只与吸附剂的性质有关,与吸附剂浓度无关;吸附系数 K_L 只与吸附温度有关,

也与吸附剂浓度无关. 而表 1 的 Q_m 和 K_L 值随吸附剂浓度变化而变化,说明传统方式得到的 Langmuir 方程不能用于描述不同吸附剂浓度水平上的离子吸附规律. 为了去除 Cu(II)/IIP-PAA/SiO₂ 吸附体系中的吸附剂浓度效应,使用相同数据,绘制体系平衡吸附量 Q_e 与溶液离子浓度与吸附剂浓度的比值 (C_e/W_0)^[4] 曲线,见图 2. 对比图 1 和图 2 发现,当用 C_e/W_0 比值代替 C_e 时,图 1 中原本分离的 4 条曲线在图 2 中基本重叠在一起,表明 Q_e 与 C_e/W_0 具有相关性, Q_e 不是 C_e 而是 C_e/W_0 的单变量函数.

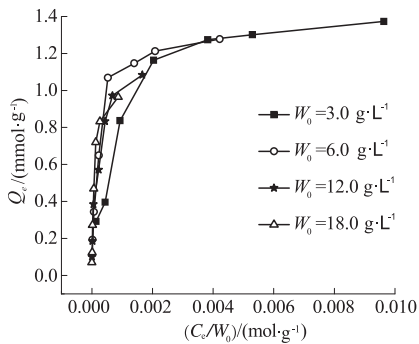


图 2 Q_e 与 C_e/W_0 的关系
Fig. 2 Relationship between Q_e and the ratio of C_e/W_0

结合 Langmuir 等温式,综合上述 4 个 W_0 水平的吸附数据,可得到综合数据 C_e 随 C_e/Q_e 的变化关系见图 3. C_e 与 C_e/Q_e 有较好的线性关系,其线性拟合方程为: $C_e = 1.302 * C_e/Q_e - 0.0017$ ($R^2 = 0.971$),由方程的斜率和截距得到不同吸附剂浓度下的综合吸附数据:铜离子的 $Q_m = 1.302 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, $K_L = 588.24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$,结果见表 1. 由此综合吸附数据可以建立 Cu(II) 与 IIP-PAA/SiO₂ 吸附体系修正的 Langmuir 等温吸附模型. 根据修正 Langmuir 模型可以验证和预测该吸附体系的吸附过程,相关计算结果见表 2.

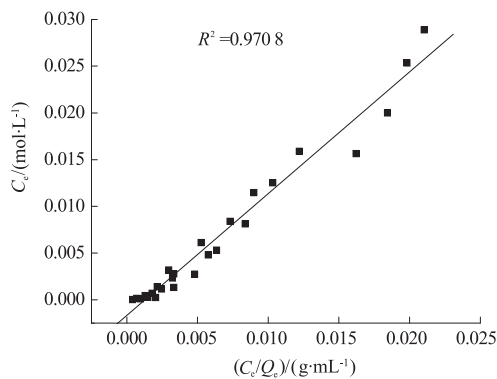


图 3 $C_e/Q_e - C_e$ 的线性关系
Fig. 3 Linear relationship between C_e/Q_e and C_e

表 2 IIP-PAA/SiO₂ 吸附铜的 Langmuir 模拟结果
Tab. 2 Langmuir simulation results of IIP-PAA/SiO₂ on Cu(II) adsorption

$W_0/$ (g · L ⁻¹)	$C_0/$ (mmol · L ⁻¹)	$C_e/$ (mmol · L ⁻¹)	$Q_{e, \text{exp}}/$ (mmol · g ⁻¹)	$Q_e/$ (mmol · g ⁻¹)	RD
3.0	1.3	0.425	0.291	0.260	-0.107
	5.3	2.783	0.837	0.808	-0.034
	9.6	6.115	1.163	1.019	-0.124
	15.3	11.466	1.275	1.134	-0.110
	19.8	15.896	1.301	1.176	-0.096
	33.0	28.890	1.374	1.230	-0.105
6.0	2.5	0.444	0.343	0.270	-0.213
	5.3	1.398	0.649	0.587	-0.095
	9.6	3.175	1.069	0.848	-0.207
	15.3	8.389	1.147	1.083	-0.056
	19.8	12.524	1.213	1.146	-0.055
	33.0	25.323	1.278	1.220	-0.045
12.0	1.3	0.098 6	0.100	0.071	-0.287
	2.5	0.276 0	0.185	0.182	-0.017
	5.3	0.689 0	0.384	0.375	-0.024
	15.3	5.292 0	0.833	0.985	0.183
	19.8	8.134	0.972	1.077	0.108
	33.0	19.992	1.084	1.200	0.107
18.0	2.5	0.254	0.145	0.169	0.142
	5.3	0.392	0.272	0.244	-0.104
	9.6	1.156	0.469	0.527	0.124
	15.3	2.332	0.719	0.753	0.047
	19.8	4.802	0.832	0.962	0.155
	33.0	15.641	0.964	1.174	0.218

注: $RD = (Q_e - Q_{e, \text{exp}})/Q_{e, \text{exp}}$, RD 为相对误差, Q_e 为 Langmuir 模拟值, $Q_{e, \text{exp}}$ 为实测值.

表 2 数据显示:通过上述方法得到的综合数据 Q_m 和 K_L 值可以用来修正 Langmuir 等温式,所得修正模型可以描述和预测不同吸附剂浓度 W_0 水平下的等温平衡吸附量 Q_e . 除个别数据外,由综合参数得到的模拟数据都在实验数据所允许的误差范围之内,这在一定程度上证明通过离子浓度与吸附剂浓度的比值 (C_e/W_0) 来修正 Langmuir 模型的 Q_m 和 K_L 参数、扩大吸附等温方程使用范围是可行的.

3 结论

在实验范围 ($W_0 = 3.0 \sim 18.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 内,铜离子在 IIP-PAA/SiO₂ 材料上的吸附呈现显著的吸附剂浓度效应,即吸附等温线随着吸附剂浓度 W_0 的升高而降低. 在给定的 W_0 下, Cu(II) 的吸附等温线能用 Langmuir 等温式进行描述,但该模型

不能用来描述不同吸附剂浓度下的吸附行为. 吸附数据显示 IIP-PAA/SiO₂ 材料的平衡吸附量 Q_e 由液相平衡浓度 C_e 和吸附剂浓度 W_0 所决定, 通过离子浓度与吸附剂浓度比值 (C_e/W_0) 的方法来修正 Langmuir 模型参数, 所得的修正吸附等温式能描述和预测不同吸附剂浓度 W_0 水平下的平衡吸附量 Q_e , 表明该 Langmuir 修正模型是合理的.

参考文献:

- [1] FAN Z L, LI S, LI R R, SHEN J G. Adsorption of Cu (II) on surface ion-imprinted poly (allylamine) - silica material from aqueous solution [J]. Polym Plast Technol Eng, 2014, 53(1): 30 - 37.
- [2] DITORO D M, MAHONY J D, KIRCHGRABER P R, et al. Effects of nonreversibility, particle concentration, and ionic-strength on heavy-metal sorption [J]. Environmental science and technology, 1986, 20(1): 55 - 61.
- [3] PAN G, LISS P S. Metastable equilibrium adsorption theory I Theoretical [J]. Journal of colloid and interface science, 1998, 201: 71 - 76.
- [4] WU X F, HU Y L, ZHAO F, et al. Ion adsorption components in liquid/solid systems [J]. Journal of environmental sciences, 2006, 18(6): 1167 - 1175.
- [5] 赵凌曦, 宋淑娥, 杜娜, 等. 一个与吸附剂浓度有关的 Langmuir 等温式 [J]. 物理化学学报, 2012, 28(12), 2905 - 2910.
- [6] EL-NAHHAL I M, EL-ASHGAR N M. A Review on polysiloxane-immobilized ligand systems: synthesis, characterization and applications [J]. J Organomet Chem, 2007, 692: 2861 - 2886.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] HUGHES M A, ROSENBERG E. Characterization and applications of poly-acetate modified silica polyamine composites [J]. Separation science and technology, 2007, 42: 261 - 283.
- [11] 范忠雷, 王玲慧, 慎金鸽. 乙二胺硅胶复合材料对 Zn²⁺ 的吸附特性 [J]. 应用化学, 2010, 27(11): 1260 - 1263.
- [12] 徐丛, 李薇, 潘纲. Zn(II)/a-FeOOH 吸附体系的固体浓度效应 [J]. 物理化学学报, 2009, 25(9): 1737 - 1742.
- [13] FEHSE K U, BORG H, SORKAU E, et al. Correcting the effect of the sorbent to solution ratio on sorption isotherms from batch tests with soils and sediments [J]. Water air soil pollut, 2010, 210: 211 - 220.

Effect of Sorbent Concentration on Cu(II) Adsorption at Surface Ion-Imprinted Poly (Allylamine) -Silica Material

FAN Zhonglei, MA Xiangyu, LI Ruirui, QIAO Huanhuan

(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 surface imprinting technique. The effect of sorbent concentration (W_0) on Cu(II) adsorption was studied using batch experiments. The results showed that the adsorption system exhibited a significant sorbent concentration effect, and adsorption isotherms declined as W_0 increased. Results obtained from the tests also indicated that the equilibrium adsorption capacity Q_e was not a single function of the equilibrium ion concentration C_e but a function of both C_e and W_0 . A revised Langmuir model was obtained according to the factor of C_e/W_0 . Its applicability was examined, and the result showed that the equilibrium capacities under various particle concentrations could be described well by the revised Langmuir model.

Key words: poly (allylamine); silica gel; concentration effect; Cu(II)