

支化聚乙烯亚胺功能化磁性纳米吸附剂的制备 及对 Cu^{2+} 的吸附研究

崔 灿¹, 牛姣姣¹, 谢雅典¹, 胡海良¹, 张建辉¹, 林 森^{2,*}

(1. 贵州民族大学 化学工程学院, 贵阳 550025;

2. 中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵阳 550081)

摘 要: 为解决水体中重金属 Cu^{2+} 污染, 本研究首先采用水热法制备得到超顺磁四氧化三铁纳米粒子, 然后使用对 Cu^{2+} 具有强络合作用的含有丰富氨基官能团的支化聚乙烯亚胺接枝到纳米粒子表面, 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{BPEI}$ 磁性纳米吸附剂。采用红外光谱 (FTIR)、X 射线粉末衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 等对其结构、尺寸及形貌进行表征。研究了不同吸附因素对吸附剂吸附 Cu^{2+} 的影响, 确定了最佳吸附条件, 并通过吸附动力学模型和吸附等温线模型进一步探讨吸附机理。结果表明: 支化聚乙烯亚胺成功接枝到四氧化三铁纳米粒子表面。最佳吸附条件为 $\text{pH} = 6.0$ 、吸附平衡时间为 40 min、吸附剂用量为 10 mg。通过实验数据拟合, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PEI}$ 吸附 Cu^{2+} 的过程符合 Langmuir 等温吸附方程和拟二级动力学模型, 表明吸附过程为化学吸附控制的单分子层覆盖, 在 303 K 时, 模型理论饱和吸附量为 141.24 mg/g。表明支化聚乙烯亚胺修饰的磁性纳米吸附剂对 Cu^{2+} 具有较强的吸附能力, 对水体中 Cu^{2+} 的去除具有一定的应用前景。

关键词: 支化聚乙烯亚胺; 四氧化三铁纳米粒子; 吸附; Cu^{2+}

中图分类号: P599; O61 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2022)04-0593-08 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2022.50.101

有色金属冶炼、电镀、纺织、造纸等行业生产过程产生的废水中通常含有大量的重金属离子, 造成多种水体中存在重金属污染, 如江河、湖泊、地下水等^[1-3]。重金属剧毒、难降解, 会严重破坏生态环境, 并且可以通过食物链进入人体, 在体内累积, 最终对人类健康造成严重威胁^[4]。近年来对重金属污染水体的治理方法主要包括: 吸附法、氧化还原法、膜分离法、离子交换法及沉淀法等^[5-9]。其中吸附法具有操作简便、成本低廉、环保等优点而受到广泛关注和应用。因此寻找一种合适的吸附剂是该领域的研究重点。

近些年涌现出多种类型的吸附材料, 包括活性炭、生物吸附剂、纳米材料等^[10-12]。磁性纳米粒子具有比表面积大、成本低、环保、吸附效率高等优点, 并且在外加磁场作用下易于分离回收, 成为重金属废水处理领域的研究热点^[13]。超顺磁四氧化

三铁 (Fe_3O_4) 纳米粒子由于独特的物理化学性质和良好的生物相容性广泛应用于生物医药、催化、磁性记录材料等领域^[14-15], 并且以优越的磁分离特性和高的吸附效率, 在水环境中重金属离子分离和富集方面也展现出良好性能^[16]。然而未改性的 Fe_3O_4 纳米粒子在空气中易被氧化、在溶液中易团聚, 分散性差, 降低其吸附性能^[17]。通常在 Fe_3O_4 纳米粒子表面修饰具有特定活性功能基团的物质, 常见的活性功能基团主要包括氨基、含氧基团(羧基、羟基)以及含硫基团(巯基、磺酸基)等^[18-20]。这些基团的存在一方面可以提高纳米粒子的稳定性, 防止团聚; 另一方面功能基团可以通过络合效应、静电吸引或者离子交换的作用形式来对特定重金属离子选择性吸附, 并且提高吸附效率。

支化聚乙烯亚胺 (BPEI) 是一种典型的含有伯胺、仲胺及叔胺的支链水溶性高分子聚合物,

收稿日期: 2021-06-30; 改回日期: 2021-09-07

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合基础[2018]1173); 贵州省科技计划项目(黔科合基础[2020]1Y163); 贵州省科技计划项目(黔科合基础[2018]1170); 国家自然科学基金(52062005); 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2021]326)。

第一作者简介: 崔 灿(1985-), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为功能型纳米材料的制备及对环境中重金属离子的分离与富集。E-mail: ccals@163.com.

* 通讯作者: 林 森(1985-), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为实验地球化学。E-mail: linsen@mail.gyig.ac.cn.

具有良好的反应活性以及生物相容性。丰富的氨基基团对重金属离子具有很强的络合作用,可与重金属离子形成稳定的配位键,在特定条件下,还与重金属离子有静电吸引作用,因此 BPEI 可有效吸附重金属离子。但由于其本身是水溶性的而无法直接作为吸附剂使用^[21-22]。鉴于此,本研究设计制备一种支化聚乙烯亚胺接枝到四氧化三铁纳米粒子表面的超顺磁纳米吸附剂($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{BPEI}$),对其结构和组成进行表征分析,系统探究了溶液 pH、吸附时间、吸附剂用量、温度以及初始金属离子浓度对该吸附剂吸附 Cu^{2+} 的性能影响,确定最佳吸附条件,并通过吸附热力学模型和吸附动力学模型进一步研究了吸附剂的吸附机理。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、四水合氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、二水合柠檬酸钠、1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳酰二亚胺盐酸盐(EDC·HCl)、N-羟基丁二酰亚胺(NHS),均为分析纯级别,购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;硫酸铜标准溶液(0.1 mol/L)购自上海麦克林生化科技有限公司;支化聚乙烯亚胺(BPEI, $M_w = 1800$)购自玫碧克新材料科技(上海)有限公司。

pH 计(PHS-3E 型,上海雷磁);真空干燥箱(DZF 型,上海舍岩);恒温培养摇床(THZ-100 型,上海一恒);原子吸收分光光度计(GTA120AA 240 型,北京海光);超纯水机(VE-A 型,深圳宏森)。

1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{BPEI}$ 的制备

将 2.7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.0 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 超纯水中,然后将 40 mL 1.5 mol/L 的氢氧化钠水溶液(含有 0.01 mol 的柠檬酸钠)快速加入

其中(剧烈搅拌下加入),氮气保护下 80 °C 搅拌 1 h。在外加磁场作用下,收集黑色产物,使用超纯水洗涤三次,冷冻干燥收集,制得 Fe_3O_4 纳米粒子。

取 3.0 g Fe_3O_4 纳米粒子分散于 60 mL 超纯水中,用 1 mol/L 的 HCl 将 pH 调至为 6.0,然后加入 3.8 g EDC·HCl 和 2.3 g NHS。此时溶液的 pH 约为 5.5,室温氮气保护下搅拌 1 h,使用 1 mol/L NaOH 溶液调节反应液 pH 至 7 左右,然后加入 60 mL BPEI($M_w = 1800$, 10 g) 水溶液。此时溶液的 pH 约为 10.0,用 1 mol/L 的 HCl 将 pH 调至 9.6。然后室温氮气保护下搅拌 24 h,在外加磁场作用下,收集黑色产物,使用超纯水洗涤三次,冷冻干燥收集,制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{BPEI}$ 。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{BPEI}$ 的合成路线示意图见图 1。

1.3 样品表征与测试

采用溴化钾压片法在傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)上对样品的化学组成进行测定,仪器扫描波数为 4000 ~ 400 cm^{-1} ;利用 X 射线衍射分析仪(XRD, EMPYREAN)对样品的晶体结构进行分析,工作电压为 40 KV,工作电流为 40 mA,在 4° ~ 70° 范围内进行测试,步长 0.026°,每步 30 s;利用透射电子显微镜(TEM, JEM-100CXII)对样品的形貌和尺寸进行测试,加速电压为 200 KV。

1.4 对 Cu^{2+} 的吸附实验研究

在设定的 pH(4.0 ~ 9.0)、温度(15 ~ 35 °C)、吸附时间(10 ~ 120 min)、吸附剂投加量(2 ~ 15 mg)以及初始金属离子浓度(8 ~ 60 mg/L)等条件下使用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{BPEI}$ 磁性吸附剂进行吸附实验。以 pH 对吸附性能的影响为例:使用 0.1 mol/L NaOH 溶液和 0.1 mol/L HCl 溶液调节 Cu^{2+} 溶液的 pH 分别为 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 以及 9.0,取 10 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{BPEI}$ 磁性吸附剂与不同 pH 的 50 mL 质量浓度为

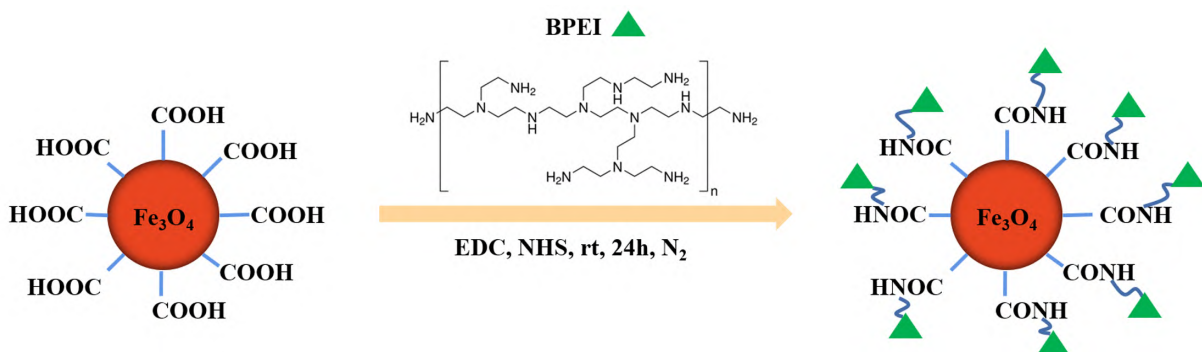


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{BPEI}$ 的合成路线示意图

Fig.1 Schematic of the synthesis pathway of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{BPEI}$

20 mg/L 的 Cu²⁺ 溶液混合均匀。在 30 °C 下恒温振荡 40 min, 振荡速率 150 r/min, 然后磁分离吸附剂, 取上清液, 过 450 μm 水相微孔滤膜, 使用原子吸收分光光度计测定 Cu²⁺ 浓度, 每组实验重复三次。根据吸附前后 Cu²⁺ 质量浓度的变化分别计算得到去除率(η) 和吸附量(q_e)。

去除率 η 的计算公式如下所示:

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

吸附量 q_e 的计算公式如下所示:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

其中 η 表示 Cu²⁺ 的去除率; q_e 表示吸附剂对 Cu²⁺ 的吸附量(mg/g); C₀ 表示吸附前 Cu²⁺ 离子的初始浓度(mg/L); C_e 表示吸附达到平衡后 Cu²⁺ 离子的浓度(mg/L); m 为吸附剂质量(g), V 为吸附溶液的体积(L)。

1.5 吸附动力学研究

吸附动力学研究吸附剂 Fe₃O₄@BPEI 对 Cu²⁺ 的吸附过程和机理, 本研究采用拟一级动力学方程和拟二级动力学方程对得到的实验数据进行拟合。

拟一级动力学方程如下所示:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

拟二级动力学方程如下所示:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (4)$$

其中 k₁ 为拟一级吸附速率常数(1/min); k₂ 为拟二级吸附速率常数(g/(mg·min)); t 为时间(min); q_e 为平衡吸附量(mg/g); q_t 为在 t 时的吸附量(mg/g)。

1.6 吸附等温线模型

本研究使用 Langmuir 和 Freundlich 这两个最常用的模型来研究吸附剂对 Cu²⁺ 的吸附行为, 所得实验数据用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程进行拟合。

Langmuir 等温吸附方程如下所示:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

Freundlich 等温吸附方程如下所示:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

其中 C_e 为平衡时 Cu²⁺ 的浓度(mg/L); q_e 为平衡吸附量(mg/g); q_m 为饱和吸附容量(mg/g); k_L 为

Langmuir 吸附平衡常数(L/mg); k_F 为 Freundlich 平衡吸附系数(mg/g); n 为特征常数。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 红外光谱分析

Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@BPEI 的红外谱图如图 2 所示。在 Fe₃O₄ 谱图中, 599 cm⁻¹ 处出现了 Fe-O 的振动吸收峰, 这一特征峰同样可以在 Fe₃O₄@BPEI 的谱图中观察到。在 3 420 cm⁻¹ 和 1 630 cm⁻¹ 处出现的弱吸收峰是样品中存在的少量游离水的 O-H 对称和反对称收缩吸收峰。与 Fe₃O₄ 比较, Fe₃O₄@BPEI 谱图中出现几处新的吸收峰, 979 cm⁻¹ 处的吸收峰是 C-N 的伸缩振动峰, 1 386 和 1 476 cm⁻¹ 两处吸收峰, 对应 C-N 的伸缩振动和 C-H 的对称弯曲, 这是由于 C-N 拉伸振动与 O-H、C-H 变形振动的重叠^[23], 1 560 cm⁻¹ 处是酰胺键中 N-H 的弯曲振动峰。结果表明, BPEI 通过酰胺化反应成功接枝到 Fe₃O₄ 纳米粒子表面。

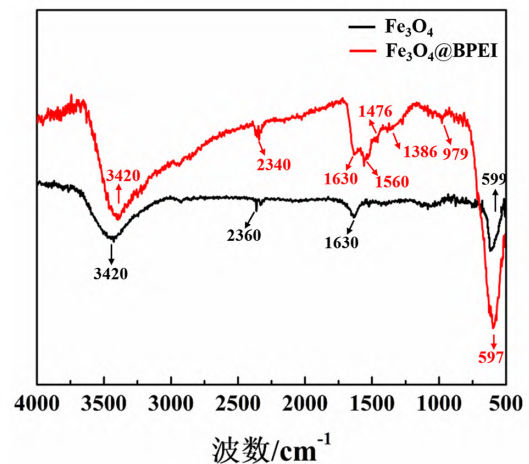


图2 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@BPEI 的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of Fe₃O₄ and Fe₃O₄@BPEI

2.1.2 XRD 谱图表征

为了表征 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@BPEI 的晶体结构, 采用 XRD 对其进行分析, 结果如图 3 所示, 两种样品在 2θ 为 30.12°、35.43°、43.09°、53.49°、57.18° 以及 62.63° 处出现特征衍射峰, 分别对应 Fe₃O₄ 的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 及 (440) 晶面, 与 Fe₃O₄ 标准卡(JCPDSNO: 72-2303) 相同, 为反尖晶石型。并且未观察到其他衍射杂峰, 表明样品纯度较高。此外, BPEI 改性后的样品图谱没有峰消

失或增加,峰强度也基本没有改变,表明 BPEI 接枝在 Fe_3O_4 纳米粒子表面不会对其晶体结构造成改变或破坏。

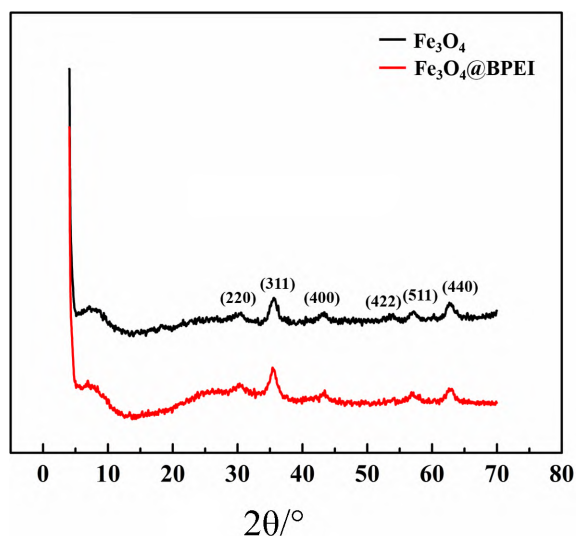


图3 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ BPEI 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ BPEI

2.1.3 TEM 表征

通过 TEM 对 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ BPEI 的形貌尺寸进行表征,结果如图 4 所示,图 4a 为 Fe_3O_4 纳米粒子,从图中可以看出,通过水热法制备得到的 Fe_3O_4 纳米粒子尺寸均一,约为 6~7 nm,呈球形。图 4b 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ BPEI 的 TEM 图,图中看不到聚合物 BPEI 的存在,这是因为聚合物无法显著衰减电子束。球形聚集体的粒径在 40~50 nm 之间,表明 Fe_3O_4 纳米粒子通过 BPEI 包裹形成了尺寸较大的

颗粒聚集体,进一步表明 BPEI 成功接枝到 Fe_3O_4 纳米粒子表面。

2.2 不同条件下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ BPEI 对 Cu^{2+} 吸附性能影响的研究

2.2.1 pH 对吸附性能的影响

pH 是影响吸附剂吸附重金属离子性能的重要因素之一^[24],考虑到当溶液的 pH 大于 9.0 时, Cu^{2+} 会发生水解反应生成氢氧化物沉淀,因此本研究选取的 pH 范围为 4.0~9.0。图 5a 显示的是 pH 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ BPEI 吸附 Cu^{2+} 性能的影响,由图可知,当 pH = 4 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ BPEI 对 Cu^{2+} 的去除率仅为 54.1%,随着溶液 pH 升高去除率明显增加,当 pH ≥ 6,去除率基本不变,达到 94% 以上。这可能是因为 pH 越低,氨基的去质子化能力越强, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ BPEI 表面所带的正电荷越多, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ BPEI 与 Cu^{2+} 之间的静电相互作用就越弱,因此对 Cu^{2+} 的吸附作用较小,导致去除率偏低。随着溶液 pH 的升高, H^+ 浓度下降,可以减少氨基的质子化程度,有效结合位点增加,有利于氨基与 Cu^{2+} 之间发生吸附作用,因此对 Cu^{2+} 的去除能力增加。本研究后续吸附实验溶液的 pH 均调为 6.0。

2.2.2 吸附剂投加量对吸附性能的影响

吸附剂投加量直接影响 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ BPEI 吸附 Cu^{2+} 的数量。本研究考察了吸附剂投加量为 2~15 mg, pH = 6.0, Cu^{2+} 初始浓度为 20 mg/L,温度为 30 °C,吸附时间为 40 min 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ BPEI 对 Cu^{2+} 的吸附影响。结果如图 5b 所示,随着吸附剂投加量的增大, Cu^{2+} 的去除率随之增加,当吸附剂加入量为

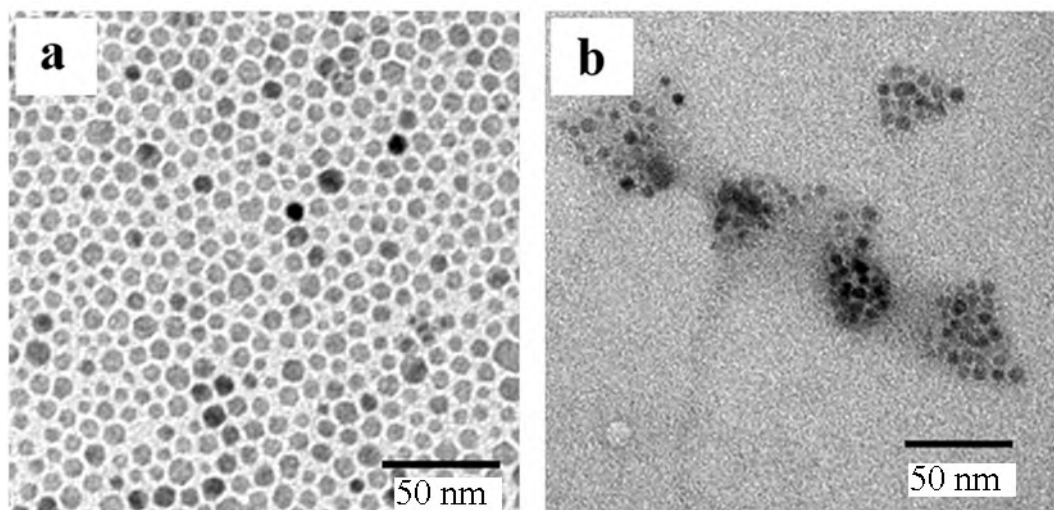


图4 Fe_3O_4 (a) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ BPEI (b) 的 TEM 图

Fig.4 TEM micrographs of Fe_3O_4 (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ BPEI (b)

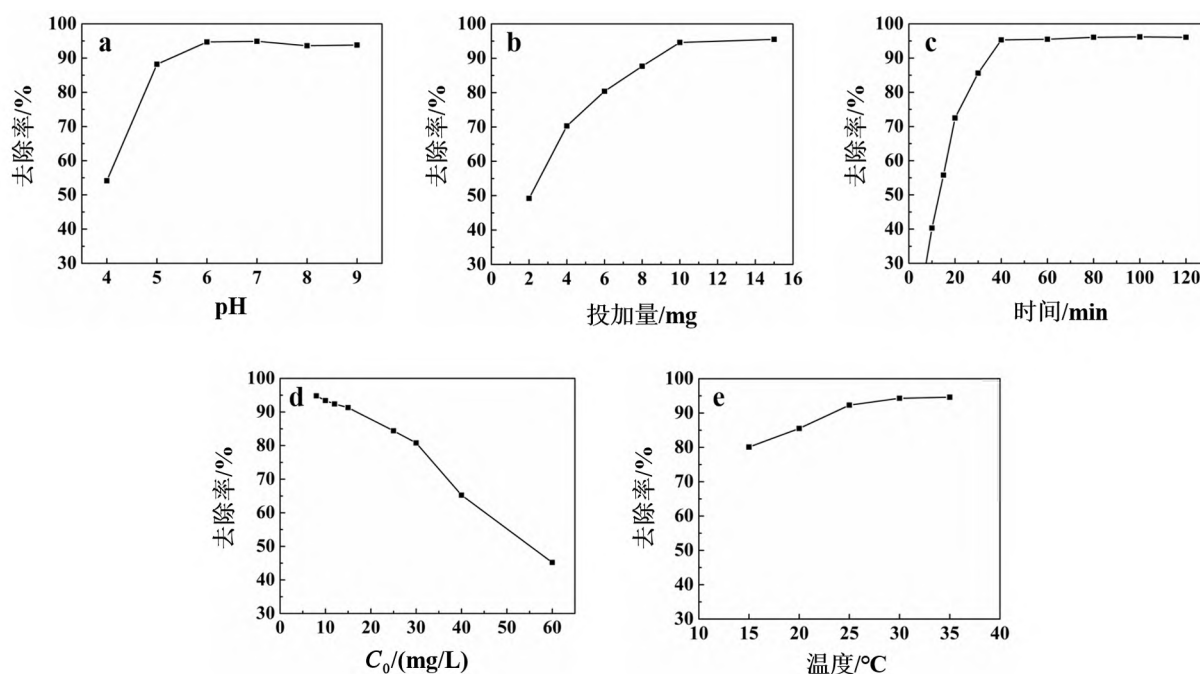


图5 pH(a)、吸附剂投加量(b)、吸附时间(c)、初始 Cu^{2+} 浓度(d)以及温度(e)对 Cu^{2+} 去除率的影响

Fig.5 Effect of pH(a), adsorbent dosage(b), adsorption time(c), initial concentrations of Cu^{2+} (d) and temperature(e) on the removal efficiency of Cu^{2+}

10 mg 时, Cu^{2+} 的去除率达到 94.6%。随着吸附剂投加量继续增加, Cu^{2+} 去除率增加非常缓慢。投加量为 15 mg 时, 去除率为 95.5%, 仅增加了 0.9%。这可能是由于吸附剂投加量较少时, 随着吸附剂投加量的增加, 活性吸附位点随之增加, 去除率增大, 但吸附剂投加量达到一定程度后, 溶液中的 Cu^{2+} 几乎被全部吸附, 所以继续增加吸附剂的投加量, 对 Cu^{2+} 去除率增加效果不明显。因此考虑到经济成本, 本研究后续吸附实验均选取吸附剂投加量为 10 mg。

2.2.3 吸附时间对吸附性能的影响

吸附平衡时间即代表吸附速率, 是评价吸附材料吸附性能的重要参数之一。本实验考察了吸附时间为 10~120 min, pH=6.0, Cu^{2+} 初始浓度为 20 mg/L, 吸附剂投加量为 10 mg, 温度为 30 °C 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@BPEI$ 对 Cu^{2+} 的吸附影响。 Cu^{2+} 去除率随吸附时间的变化如图 5c 所示, 从图中可以看出, 随着吸附时间的增加, Cu^{2+} 去除率增加, 但增加趋势逐渐缓慢。在吸附初始阶段 0~40 min, Cu^{2+} 去除率随吸附时间的增加明显增大, 这是由于吸附初期吸附剂上存在大量的活性位点, 吸附剂表面和溶液中 Cu^{2+} 浓度差较大, 传质动力较大, 随着吸附时间增加, 吸附位点逐渐被 Cu^{2+} 占据, 两者之间的浓度差逐渐减小, 吸附速率也就随之降低, 并且最终达到吸附平

衡。95.3% 的 Cu^{2+} 在 40 min 内被去除。继续延长吸附时间, Cu^{2+} 的去除率增加非常缓慢, 吸附时间为 120 min 时, 去除率为 96.1%, 仅增加 0.8%。因此我们认为吸附剂达到吸附平衡的时间约为 40 min。本研究后续吸附实验均选取吸附时间为 40 min。

2.2.4 Cu^{2+} 初始浓度对吸附性能的影响

为探讨 Cu^{2+} 的初始浓度对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@BPEI$ 吸附 Cu^{2+} 性能的影响, 本实验考察了 pH=6.0, 吸附剂投加量为 10 mg, 温度为 30 °C, 吸附时间为 40 min 时, 溶液中 Cu^{2+} 初始浓度分别为 8、10、12、15、25、30、40、60 mg/L 时 Cu^{2+} 的去除率。实验结果如图 5d 所示, 随着 Cu^{2+} 初始浓度的增加, Cu^{2+} 去除率逐渐减小。可能的原因是吸附剂的量是一定的, 活性位点数量就是一定的, 那么达到吸附平衡时可吸附的 Cu^{2+} 数量就是一定的, 并不能随着 Cu^{2+} 浓度的无限增加而增加。因此随着 Cu^{2+} 初始浓度的增加, 去除率反而下降。

2.2.5 温度对吸附性能的影响

当吸附温度从 15 °C 上升到 35 °C, pH=6.0, 吸附剂投加量为 10 mg, Cu^{2+} 初始浓度为 20 mg/L, 吸附时间为 40 min 时, Cu^{2+} 去除率的变化如图 5e 所示。由图可知, 随着吸附体系温度的升高, Cu^{2+} 去除率缓慢增加。温度升高会加快 Cu^{2+} 的运动速率, 增

加了 Cu^{2+} 与吸附剂的接触机会,从而提高了吸附速率和 Cu^{2+} 的去除率。该现象表明此吸附反应为放热过程,符合化学吸附的特征。

2.3 吸附动力学研究

我们分别利用拟一级动力学模型和拟二级动力学模型对吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{BPEI}$ 吸附 Cu^{2+} 随时间变化的实验数据进行拟合,结果如图 6 所示,所得模型参数列于表 1。从图表中可以看出,拟二级动力学方程的相关系数 R^2 为 0.998 74 (>0.99),明显大于拟一级动力学方程。并且由拟二级动力学方程计算得到的平衡吸附量为 98.81 mg/g,与实验值 96.1 mg/g 比较吻合,说明吸附过程符合拟二级动力学吸附行为,吸附过程的速率控制步骤可能是化学吸附作用,而不是分子扩散^[25]。本研究所制备的吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{BPEI}$ 表面含有丰富的氨基基团,为

Cu^{2+} 提供了主要的吸附位点,因此吸附过程中化学吸附起主要作用。

表 1 吸附动力模型参数

拟一级动力学参数			拟二级动力学参数		
$q_e /$	$k_1 /$	R^2	$q_e /$	$k_2 /$	R^2
(mg/g)	min^{-1}		(mg/g)	($\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$)	
154.84	0.10	0.878 13	98.81	0.003 7	0.998 74

2.4 吸附等温线研究

我们研究了 Cu^{2+} 初始浓度对吸附性能的影响,通过 Freundlich 等温吸附模型和 Langmuir 等温吸附模型对得到的实验数据进行拟合,结果如图 7 所示,对应的模型参数列于表 2。从图表中可以看出,与 Freundlich 等温线模型相比,Langmuir 等温线模型可以与实验数据更好的拟合,相关系数达到 0.999 78,

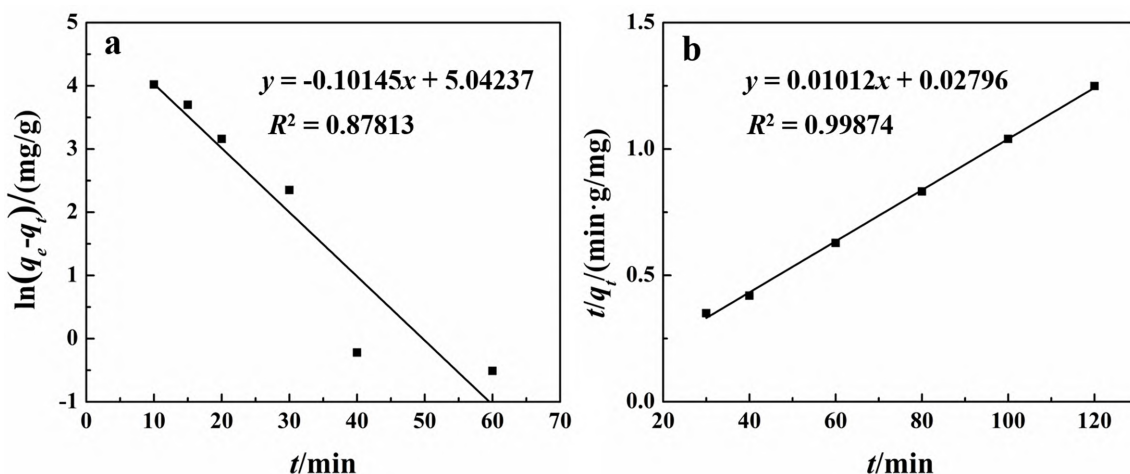


图 6 拟一级动力学方程(a)和拟二级动力学方程(b)拟合曲线图

Fig.6 Fit curves for quasi-first-order kinetic equation (a) and quasi-second-order kinetic equation (b)

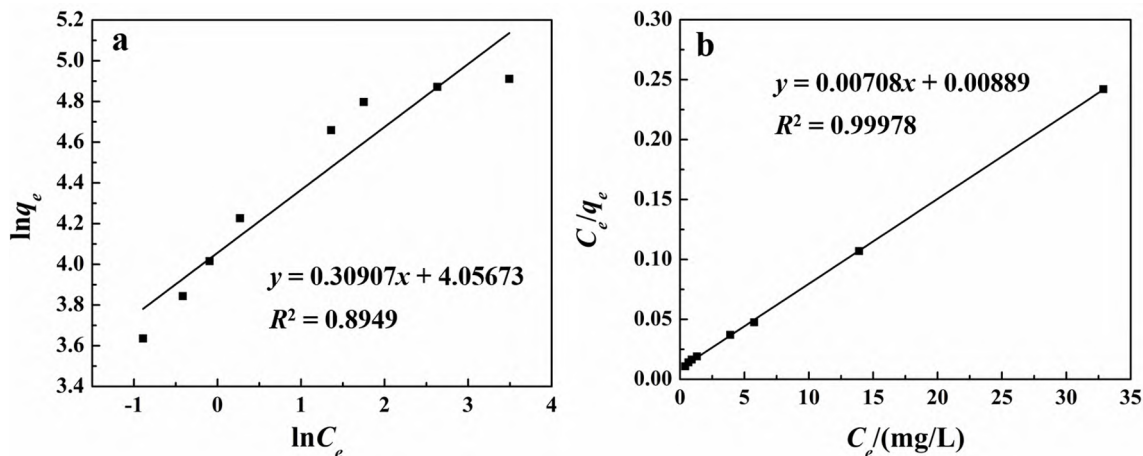


图 7 Freundlich 等温吸附模型(a)和 Langmuir 等温吸附模型拟合曲线(b)图

Fig.7 Fitting curves of Freundlich isotherm adsorption model (a) and Langmuir isotherm adsorption model (b)

表 2 等温吸附模型拟合参数
Table 2 Isotherm adsorption model fitting parameters (303 K)

Freundlich 等温吸附模型			Langmuir 等温吸附模型		
$1/n$	$k_F / (\text{mg/g})$	R^2	$q_m / (\text{mg/g})$	$k_L / (\text{L/mg})$	R^2
0.309	57.79	0.894 9	141.24	0.796	0.999 78

并且由 Langmuir 等温线方程计算得到的饱和吸附容量 q_m 为 141.24 mg/g, 与实验得到的 q_m (135.7 mg/g) 非常接近。这说明吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{BPEI}$ 对 Cu^{2+} 的吸附行为符合 Langmuir 等温线模型。由此可以推断吸附剂表面比较均匀, 吸附过程近似单层吸附。由表 2 可知, 拟合参数 $1/n$ 小于 1, 表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{BPEI}$ 对 Cu^{2+} 的吸附较为容易进行^[26]。在 Langmuir 等温吸附方程式中, k_L 是一个常数, k_L 值越大, 说明吸附剂与重金属离子的结合能力越强^[26]。本实验得到的 k_L 值为 0.796, 该数值远大于 Fe_3O_4 裸吸附剂, 表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{BPEI}$ 表面的氨基与

Cu^{2+} 结合能力较强。

3 结论

1) 红外光谱、X 射线衍射结果表明支化聚乙烯亚胺成功接枝到四氧化三铁纳米粒子表面, 得到磁性纳米吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{BPEI}$, 透射电子显微镜显示该磁性纳米吸附剂的尺寸约为 40~50 nm。

2) 研究了可能会影响吸附剂对 Cu^{2+} 吸附性能的影响因素, 确定了最佳吸附条件, 最佳吸附条件为 pH=6.0、吸附平衡时间为 40 min、温度为 30 °C。

3) 通过动力学和吸附等温线研究, 结果表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{BPEI}$ 吸附 Cu^{2+} 的过程符合拟二级动力学方程和 Langmuir 等温吸附模型。表明 Cu^{2+} 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{BPEI}$ 上的吸附是由化学吸附作用控制的单分子层吸附。在 303 K 时, 模型理论饱和吸附量为 141.24 mg/g。进一步表明吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{BPEI}$ 表面含有丰富的氨基基团, 对 Cu^{2+} 具有强吸附作用, 因此吸附过程中化学吸附起主要作用。

参 考 文 献

- [1] 钱建平, 李伟, 张力, 等. 地下水中重金属污染源及研究方法综述[J]. 地球与环境, 2018, 46(6): 613-620.
- [2] Kumar V, Sharma A, Kumar R, et al. Assessment of heavy-metal pollution in three different Indian water bodies by combination of multivariate analysis and water pollution indices [J]. Human and Ecological Risk Assessment, 2020, 26(1): 1-16.
- [3] 周巧巧, 任勃, 李有志, 等. 中国河湖水体重金属污染趋势及来源解析[J]. 环境化学, 2020, 39(8): 2044-2054.
- [4] Sall M L, Diaw A K D, Gningue-Sall D, et al. Toxic heavy metals: Impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(24): 29927-29942.
- [5] Chen M Y, Nong S Y, Zhao Y T, et al. Renewable P-type zeolite for superior absorption of heavy metals: Isotherms, kinetics, and mechanism [J]. Science of the Total Environment, 2020, 726: 138535.
- [6] Xiao Y X, Tan S Q, Wang D L, et al. $\text{CeO}_2/\text{BiOIO}_3$ heterojunction with oxygen vacancies and $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ redox centers synergistically enhanced photocatalytic removal heavy metal [J]. Applied Surface Science, 2020, 530: 147116.
- [7] Nasir A M, Goh P S, Abdullah M S A, et al. Adsorptive nanocomposite membranes for heavy metal remediation: Recent progresses and challenges [J]. Chemosphere, 2019, 232: 96-112.
- [8] 董佳伟, 刘雪虎, 张丹丹, 等. 聚马来酸二钠树脂的合成及其对重金属离子的吸附行为和机制[J]. 离子交换与吸附, 2020, 36(6): 505-519.
- [9] Wu Z Z, Su J F, Ali A, et al. Study on the simultaneous removal of fluoride, heavy metals and nitrate by calcium precipitating strain *Acinetobacter* sp. H12 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 405: 124255.
- [10] 严云, 余晓燕, 刘洪, 等. 一种鱼腥草生物炭对水中 Cr(VI) 吸附性能研究[J]. 地球与环境, 2018, 46(4): 396-402.
- [11] Peter A, Chabot B, Loranger E. Enhanced activation of ultrasonic pre-treated softwood biochar for efficient heavy metal removal from water [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 290: 112569.
- [12] Pandey L M. Surface engineering of nano-sorbents for the removal of heavy metals: Interfacial aspects [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1): 104586.
- [13] Khan F S A, Mubarak N M, Tan Y H, et al. A comprehensive review on magnetic carbon nanotubes and carbon nanotube-based buckypaper for removal of heavy metals and dyes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 413: 125375.
- [14] Sun Y, Wang Z K, Zhang P, et al. Mesoporous silica integrated with Fe_3O_4 and palmitoyl ascorbate as a new nano-Fenton reactor for amplified tumor oxidation therapy [J]. Biomaterials Science, 2020, 8(24): 7154-7165.
- [15] Ngcobo M, Ojwach S O. Ethylene oligomerization reactions catalyzed by recyclable Fe(II), Ni(II) and Co(II) complexes immobilized on Fe_3O_4 magnetic nanoparticles [J]. Molecular Catalysis, 2021, 508: 111583.
- [16] Yang X J, Liu Y C, Hu S X, et al. Construction of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{MXene}$ composite nanofiltration membrane for heavy metal ions removal from

- wastewater [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(3): 1000–1010.
- [17] Yang S Y, Wang X X, Chen Z S, et al. Synthesis of Fe_3O_4 -based nanomaterials and their application in the removal of radionuclides and heavy metal ions [J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(2–3): 225–242.
- [18] 江辉, 王荣忠, 黄丹莲, 等. 半胱氨酸改性 Fe_3O_4 纳米材料对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附研究 [J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(2): 191–195.
- [19] Zendejdel M, Ramezani M, Shoshtari-Yeganeh B, et al. Simultaneous removal of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ and bacteria from aqueous solution using amino-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NaP}$ zeolite nanocomposite [J]. *Environmental Technology*, 2019, 40(28): 3689–3704.
- [20] Zarei A, Saedi S, Seidi F, Synthesis and application of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{carboxyl-terminated PAMAM dendrimer nanocomposite}$ for heavy metal removal [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2018, 28(6): 2835–2843.
- [21] Gao F F, Du X, Hao X G, et al. An electrochemically-switched BPEI-CQD/PPy/PSS membrane for selective separation of dilute copper ions from wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 293–303.
- [22] 沈燕宇, 何桂金, 郭永胜, 等. 超支化聚合物作为金属纳米粒子稳定剂的研究进展 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2017, 33(4): 605–618.
- [23] Liu M, Jia L D, Zhao Z X, et al. Fast and robust lead (II) removal from water by bioinspired amyloid lysozyme fibrils conjugated with polyethyleneimine (PEI) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124667.
- [24] 江娜, 宁增平, 郭圆, 等. 环境 pH 对微生物生物膜吸附重金属的影响研究进展 [J]. *地球与环境*, 2021, 49(2): 216–226.
- [25] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 681–689.
- [26] Tang N, Niu C G, Li X T, et al. Efficient removal of Cd^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solution with amino and thiol-functionalized activated carbon: Isotherm and kinetics modeling [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 635: 1331–1344.

Preparation of Branched Polyethyleneimine Functionalized Magnetic Nano-adsorbents for Cu^{2+} and It's Adsorption Properties

CUI Can¹, NIU Jiaojiao¹, XIE Yadian¹, HU Hailiang¹, ZHANG Jianhui¹, LIN Sen²

(1. School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;

2. Key Laboratory of High-temperature and High-pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: In order to solve the water contamination arises from heavy metal Cu^{2+} , magnetic nano-adsorbent $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{BPEI}$ was prepared in two steps. The first one was the preparation of superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles by the hydrothermal method, and the second one is the grafting of branched polyethyleneimine (BPEI), which contains rich amine group functional groups and has a strong complexation ability to Cu^{2+} , onto the surface of the Fe_3O_4 nanoparticles. The structure, size and morphology were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray powder diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The effects of solution pH, time, adsorbent dosage, temperature and initial concentrations of metal ions on the adsorption of Cu^{2+} were studied, and the optimal adsorption conditions were determined. The adsorption mechanism was further discussed by adsorption kinetics models and adsorption isotherm models. The results showed that BPEI was successfully grafted onto the surface of Fe_3O_4 nanoparticles. The optimal adsorption conditions were obtained: $\text{pH}=6.0$, adsorption equilibrium time was 40 min and the adsorbent dosage was 10 mg. The adsorption behavior of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PEI}$ complies with the second-order kinetic model and the Langmuir isothermal model, which indicates that the adsorption process of Cu^{2+} by $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PEI}$ is monolayer coverage, and is controlled by chemical interactions. The theoretical saturation adsorption capacity of the model is 141.24 mg/g at 303 K. The results show that the magnetic nano-adsorbent modified by branched polyethylene imine is an efficient adsorbent for the adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution, and has a certain application prospect.

Key words: branched polyethyleneimine; Fe_3O_4 nanoparticles; adsorption; Cu^{2+}