

网络出版时间:2013-12-25 13:24

DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2014.01.019

网络出版地址:http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13207/j.cnki.jnwafu.2014.01.019.html

氨基改性自助装有序多孔二氧化硅的制备及其 吸附性能初探

张 萌^a, 秦 睿^a, 王 力^a, 李荣华^{a,b}, 杨亚提^c, 张增强^{a,b}, 李忠宏^d

(西北农林科技大学 a 资源环境学院, b 农业部西北植物营养与农业环境重点实验室,

c 理学院, d 食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 【目的】探讨不同方法制备的三氨基改性自助装有序多孔二氧化硅(3N-APMSs)的吸附性能,为促进自助装有序多孔二氧化硅在重金属吸附领域的应用提供理论依据。【方法】以二乙烯三胺基丙基三甲氧基硅烷(TPDA)为改性剂,通过共聚法和后期接枝法制备出了 3N-APMSs,并采用批处理的方法探讨了其对溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能,分析了去离子水、0.01 mol/L EDTA 溶液和 0.1 mol/L HCl 溶液对 3N-APMSs 再生的影响。【结果】红外光谱 Zeta 电位和透射电镜扫描分析显示,成功制备出了 3N-APMSs; N_2 吸附-解吸技术分析表明,经过改性后 3N-APMSs 的比表面积、平均孔径和孔体积均明显减小。共聚法合成的 3N-APMSs 对溶液中 Cu^{2+} 的吸附要慢于后期接枝法制备的 3N-APMSs,但经过 12 h 后二者对 Cu^{2+} 的吸附率均超过 99.5%。0.01 mol/L EDTA 溶液和 0.1 mol/L HCl 溶液是较为合适的 3N-APMSs 再生剂。【结论】共聚法和后期接枝法均能制备出对 Cu^{2+} 具有较好吸附能力的 3N-APMSs,但共聚法有利于氨基在有序多孔二氧化硅孔隙中的自助装定向排列。3N-APMSs 对 Cu^{2+} 的吸附不是范德华力作用的简单物理吸附过程。

[关键词] 氨基改性;自助装有序多孔二氧化硅;共聚法;后期接枝法; Cu^{2+} 吸附

[中图分类号] X703;X712

[文献标志码] A

[文章编号] 1671-9387(2014)01-0211-07

Preparation and adsorption ability of tri-amino-modified assembled periodic mesoporous silicates particles

ZHANG Meng^a, QIN Rui^a, WANG Li^a, LI Rong-hua^{a,b},

YANG Ya-ti^c, ZHANG Zeng-qiang^{a,b}, LI Zhong-hong^d

(a College of Natural Resources and Environment, b Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-environment in
Northwest China, Ministry of Agriculture, c College of Science, d College of Food Science and Engineering,
Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 【Objective】Aiming to promote the utilization of assembled periodic mesoporous silicates in heavy metal removal, adsorption ability of tri-amino-modified assembled periodic mesoporous silicates particles (3N-APMSs) was investigated. 【Method】3N-APMSs were synthesized through co-condensation and post-grafting method using trimethoxysilyl propyl diethylenetriamine (TPDA) as modifier, and their ability to adsorb Cu^{2+} was investigated through batch experiments. Effects of deionized water, 0.01 mol/L EDTA and 0.1 mol/L HCl on regeneration of 3N-APMSs were studied as well. 【Result】FTIR analysis showed that 3N-APMSs were successfully synthesized. The modification led to the decrease of average pore size,

[收稿日期] 2013-01-28

[基金项目] 国家自然科学基金项目(41101288, 31371813)

[作者简介] 张 萌(1987—),男,山东泰安人,在读硕士,主要从事环境毒理与资源清洁利用研究。E-mail: aallen@163.com

[通信作者] 李荣华(1977—),男,陕西洛南人,讲师,主要从事固体废弃物资源化利用研究。E-mail: rh.lee@nwsuaf.edu.cn

pore volume, as well as specific surface area. 3N-APMSs prepared by co-condensation showed lower Cu^{2+} adsorption rate than that prepared by post grafting method, but 3N-APMSs prepared by both methods had $>99.5\%$ Cu^{2+} adsorption rate after 12 hours. 0.01 mol/L EDTA and 0.1 mol/L HCl were suitable for 3N-APMSs regeneration. 【Conclusion】 Co-condensation method was more efficient in assembling functional groups in highly ordered dispersed condition than post-grafting method. Both methods could be used in 3N-APMSs preparation. The Cu^{2+} adsorption was not a simple Van der Waals force controlled physical adsorption process.

Key words: amino-modification; assembled periodic mesoporous silicates; co-condensation; post-grafting; Cu^{2+} adsorption

工业上真正被划入重金属的 10 种金属元素包括 Cu、Pb、Zn、Sn、Ni、Co、Sb、Hg、Cd 和 Bi, 它们除了具有金属共性及密度大于 5 以外, 其水溶性的离子状态均具有一定的生物毒性^[1], 因而其含量在饮用水中受到严格限制。目前, 去除水体中重金属污染物的措施主要有吸附、化学沉淀、离子交换、膜分离和电化学方法等, 其中吸附法被认为是最具有应用前景的方法之一^[2]。因为相比于其他方法, 吸附法不但在处理质量浓度低于 100 mg/L 的污染物时更有效, 吸附剂易于改造并获得高度的选择性, 且运行成本较低、操作简单^[3]。但目前常用的吸附剂活性炭由于具有制备成本较高且再生困难等不足, 人们逐渐把目光转移到寻找活性炭的替代吸附剂上。这些替代吸附剂原料包括植物残体、木炭、橡胶、沸石、粘土、壳聚糖、真菌等, 但这些物质仍存在孔隙分布不均匀、对污染物的吸附选择性较差且吸附量较小等缺陷^[2]。

随着分子自助装技术的飞速发展, 自助装有序多孔二氧化硅(Assembled periodic mesoporous silicates, APMSs)作为一种工程材料, 包括 SBA-15、MSM-41、MCM-48 等, 它们不但具有高度规则的多孔结构, 而且孔隙大小能自由调节, 还易于通过功能化引入含有一SH、—S—等化学官能团来提高其对污染物的选择性, 已成为一种受到广泛关注的潜在吸附剂材料^[4-5]。例如, 目前广受关注的含硫化学官能团改性 APMSs 研究表明, 在 APMSs 中引入含硫的化学官能团后, 其对水体中 Hg^{2+} 的吸附量远超过商业吸附剂活性炭, 甚至可达 600~2 700 mg/g^[6-8]。

相比于含硫官能团改性 APMSs 研究而言, 选用含有较强络合能力的氨基官能团作为改性剂, 制备氨基改性 APMSs 并对其吸附性能进行探讨的研究相对较少, 且已有研究主要集中于向 APMSs 孔隙结构中进入 1 个氨基或者 2 个氨基的研究中。李荣华等^[9]通过后期接枝的方法成功向 SBA-15 中进

入了含有 1 个氨基官能团的改性 SBA-15, 并通过研究发现改性 SBA-15 对水体中 Cd^{2+} 的吸附量可达 0.69 mmol/g。N,N-十二烷基二甲基叔胺改性的 MCM-41 对 Cd^{2+} 的吸附量可达 1.70 mmol/g, 而用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性的 APMSs 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量可分别达 2.25 和 1.14 mmol/g^[10]。从理论上讲, 增加 APMSs 表面的官能团中配位原子的数目能促进其对污染物的吸附^[11-14], 但有关制备三氨基改性 APMSs (3N-APMSs) 的研究并不多见, 对其吸附性能也缺乏探讨。为此, 本研究采用共聚法和后期接枝法 2 种方法制备出了 3N-APMSs, 并通过吸附和再生试验探讨了不同方法制备的 3N-APMSs 对溶液中 Cu^{2+} 离子吸附的差异, 旨在为自助装有序多孔二氧化硅在环境保护领域的应用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 主要试剂 主要试剂包括乙二胺四乙酸钠(EDTA)、HCl、NaOH、正硅酸乙酯(Tetraethyloxysilicate, TEOS)、 CuCl_2 标准溶液(1 000 mg/L)、无水乙醇、甲苯、三嵌段共聚物 P123 (Mav 5800, EO20PO70EO20)和二乙烯三胺基丙基三甲氧基硅烷(Trimethoxysilyl Propyl Diethylenetriamine, TPDA, 纯度 97%), 均为分析纯; KBr 为优级纯, 购自 Sigma-Aldrich 公司; 试验用水为去离子水。

1.1.2 主要仪器 主要仪器包括 Orion 868 酸度计(美国奥立龙), Micromeritics Tristar 3000 比表面积测定仪(美国麦克默瑞提克), Phenomenex H-9500 透射电子显微镜(美国菲罗门), Nexus FTIR 红外光谱仪(美国尼高力), 日立 Z-3000 型原子吸收光度计(日本日立), Zetasizer 2000 型 Zeta 电势仪(英国马尔文)。

1.2 方 法

1.2.1 3N-APMSs 材料的合成及改性 1) 共聚法制备 3N-APMSs^[12]。称取 4.0 g P123,于室温下溶解于 125 mL 1.9 mol/L 的 HCl 溶液中,升温至 313 K 后加入 8.5 g TEOS 并持续搅拌 45 min,然后加入 1.1 g TPDA,并持续搅拌反应 20 h 后,在 373 K 下老化 24 h,产物经离心后用干甲苯洗涤数次,然后于 373 K 用乙醇(每 g 固体用 140 mL 乙醇)索氏提取 24 h 脱去模板,再置于 333 K 真空干燥箱中烘干 24 h,产物记为 3N-APMSs-C。

2) 后期接枝法制备 3N-APMSs^[13]。在搅拌条件下,将 4.0 g 的 P123 投加于 30 mL 的去离子水中,再加入 120 mL 2 mol/L 的 HCl 溶液于 308 K 溶解,然后向混合液中加入 8.5 g TEOS,在 308 K 持续搅拌 20 h 后升温至 353 K 并老化 24 h。所得白色沉淀于 10 000 r/min 离心 5 min,用去离子水洗涤数次后,置于瓷坩埚中 773 K 下灼烧 7 h 后备用,此即 APMSs 原材料。然后称取约 1.0 g 的 APMSs 投入 100 mL 的甲苯中,并逐滴加入 0.27 g TPDA 于 373 K 下反应 18 h,产物经离心后用干甲苯洗涤数次,然后置于 333 K 真空干燥箱中烘干 24 h,产物记为 3N-APMSs-G。

1.2.2 APMSs 材料的表征 (1) 表面结构的透射电镜观察。用 Phenomenex H-9500 透射电子显微镜(TEM)观察 APMSs 材料的表面结构。

(2) N₂ 吸附-解吸技术分析。用 Micrometritics Tristar 3000 比表面积测定仪测定 APMSs 材料对 N₂ 的物理吸附和解吸规律,测试温度 77 K。用 Brumauer-Emmett-Teller (BET) 法计算比表面积(S_{BET}),用 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 吸附模型计算平均孔径(D_{BJH})。

(3) 红外光谱和 Zeta 电位分析。用 Nexus FT-IR 红外光谱仪进行测定时,将 APMSs 材料用 KBr 压片,测试波数为 500~4 000 cm⁻¹,步长为 4 cm⁻¹,扫描速度为 32 次/min。进行 Zeta 电势测定时,事先将盛于聚乙烯塑料瓶中 50 mL 0.01 mol/L 的 KCl 溶液,用 0.100 或 0.010 0 mol/L 的 HAc 或 NaOH 调节至不同 pH 后,迅速加入 10 mg APMSs 后密封磁力搅拌 24 h,用 Zetasizer 2000 型 Zeta 电势仪测定 Zeta 电势。

1.2.3 吸附试验 将 25 mg 的 APMSs、3N-APMSs-C 或 3N-APMSs-G 加入 100 mL 含 Cu²⁺ 25 mg/L 的溶液中,用 pH 4.3 的 HAc-NaAc 缓冲溶液控制体系 pH,室温下分别振荡 0.5,1,2,6,12,

24 h,将上清液过孔径 0.22 μm 滤膜后,测定滤液中 Cu²⁺。根据吸附前后溶液中的 Cu²⁺ 质量浓度,按下式计算吸附率(%)。

$$\text{吸附率} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 、 C_e 分别为初始和吸附平衡时的 Cu²⁺ 质量浓度 (mg/L)。

1.2.4 再生试验 在 100 mL 25 mg/L 的 Cu²⁺ 溶液中分别加入 25 mg 的 3N-SBA-15,控制溶液 pH 4.3 并于室温下振荡 24 h,于 12 000 r/min 高速离心 20 min 后弃上清液,留取残渣物并用去离子水洗涤至少 3 次后置于 333 K 真空干燥箱中烘干 24 h。然后分别加入 10 mL 去离子水、0.01 mol/L EDTA 溶液或 0.1 mol/L HCl 溶液,室温下振荡 24 h 后 12 000 r/min 高速离心 20 min,测定上清液中 Cu²⁺ 质量浓度。将残渣用去离子水洗涤 3 次,然后置于 333 K 真空干燥箱中烘干 24 h,继续加入 100 mL 25 mg/L 的 Cu²⁺ 溶液进行吸附试验。整个过程按照上述试验步骤反复 3 次,计算吸附率。所有试验重复 3 次,结果取平均值。

2 结果与分析

2.1 3N-APMSs 表面结构的透射电镜观察

采用透射电子显微镜对 3N-APMSs 材料的表面结构进行分析,结果(图 1)表明,后期接枝法制备的 3N-APMSs 颗粒粒径为 400~800 nm,均匀度较差(图 1A);共聚法制备的 3N-APMSs 颗粒粒径为 200~340 nm,均匀度较高(图 1C)。2 种方法均成功制备出了高度规则有序的多孔材料(图 1B 和图 1D),但共聚法有利于 3N-APMSs 颗粒的分散。

2.2 3N-APMSs 的 N₂ 吸附-解吸技术分析

利用 APMSs 材料对 N₂ 的物理吸附和解吸规律,可以获得材料的孔隙构成和比表面积等参数。本研究中用 N₂ 吸附-解吸技术得到的 3N-APMSs 材料 N₂ 吸附-解吸等温线如图 2 所示。由图 2 可知,合成材料为介孔材料。计算后得出 APMSs 的 S_{BET} 为 887 m²/g,孔体积为 1.24 cm³/g, D_{BJH} 为 9.93 nm;3N-APMSs-C 的 S_{BET} 为 94 m²/g,孔体积为 0.16 cm³/g, D_{BJH} 为 2.12 nm;3N-APMSs-G 的 S_{BET} 为 167 m²/g,孔体积为 0.29 cm³/g, D_{BJH} 为 2.92 nm。

2.3 3N-APMSs 的红外光谱和 Zeta 电位分析

3N-APMSs 的红外光谱图和 Zeta 电位分析结果见图 3。

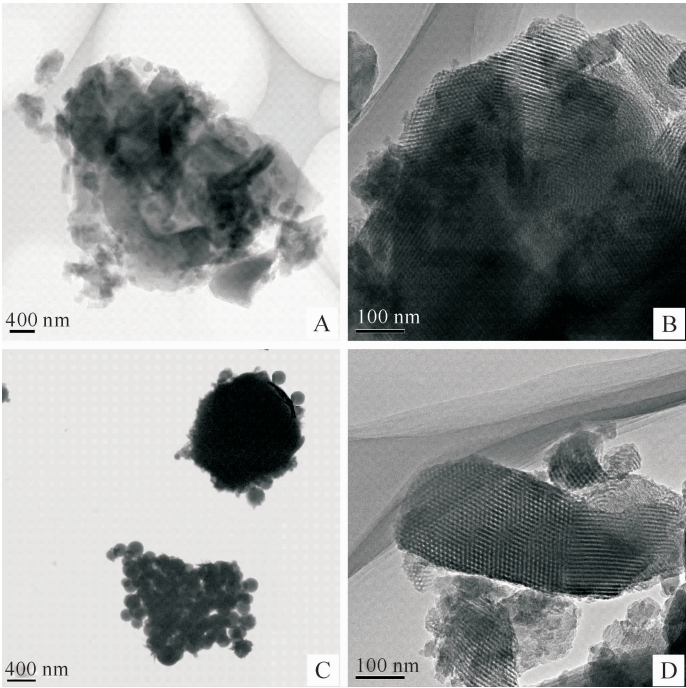


图 1 3N-APMSs-G (A,B) 和 3N-APMSs-C (C,D)表面结构的透射电镜观察

Fig. 1 TEM pictures of 3N-APMSs-G (A,B) and 3N-APMSs-C (C,D)

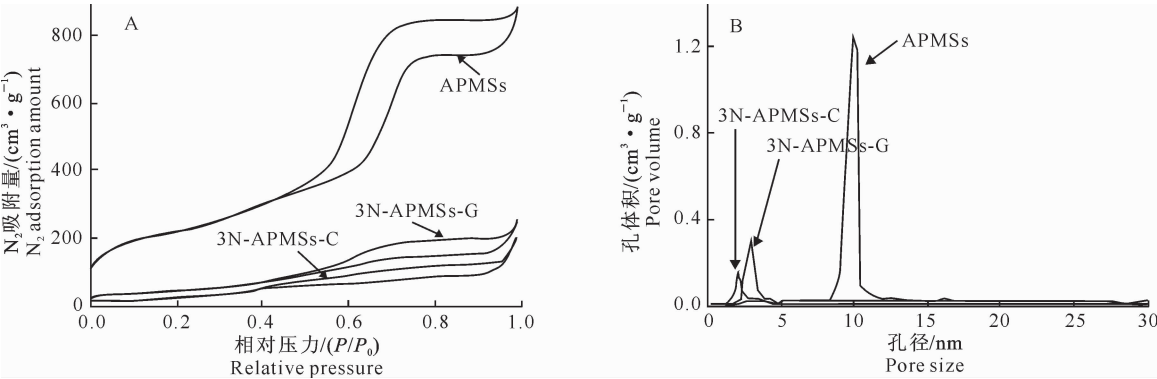


图 2 APMSs 的 N₂ 吸附-解吸曲线(A)和孔隙分布图(B)

Fig. 2 N₂-adsorption-desorption curves (A) and pore distributions (B) of APMSs

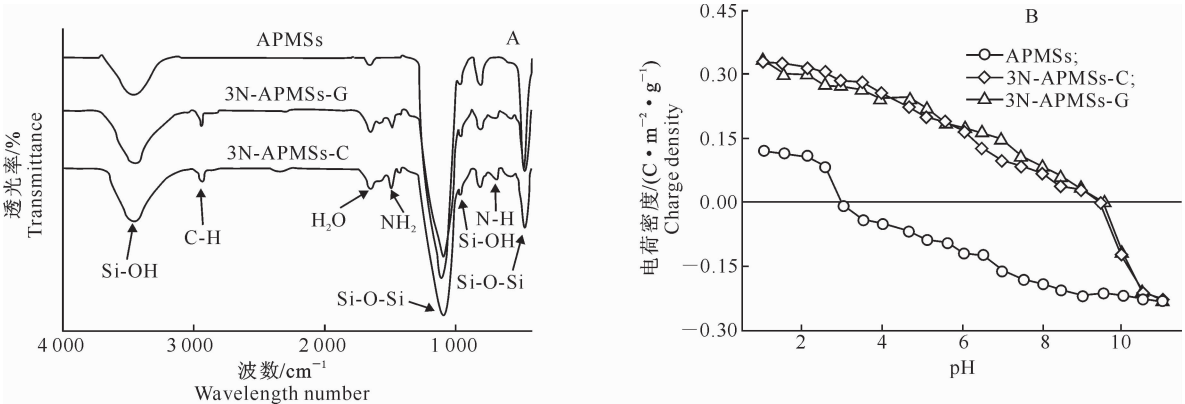


图 3 APMSs 的红外光谱图(A)和 Zeta 电位(B)

Fig. 3 FTIR spectra (A) and Zeta potentials (B) of APMSs

由图 3A 可知,与 APMSs 原料相比,3N-APMSs-C 和 3N-APMSs-G 均出现了新的吸收峰,其中 2 930 cm^{-1} 附近处的吸收峰为 $-\text{CH}$ 振动峰^[9],1 635 cm^{-1} 附近的吸收峰为 H_2O 的吸收峰,1 558 cm^{-1} 附近很强的尖锐吸收峰为 $-\text{NH}_2$ 吸收峰,798 cm^{-1} 附近很强的尖锐吸收峰为 $-\text{NH}-$ 振动峰^[13]。这说明共聚法和后期接枝法 2 种方法均成功制备出了研究所需的 3N-APMSs。通过 Zeta 电位分析(图 3B)可知,APMSs 原料的零电荷点位 pH_{zpc} 约为 2.89,而经过氨基改性后,3N-APMSs-C 和 3N-APMSs-G 的 pH_{zpc} 约为 9.54。说明在体系 pH 小于 pH_{zpc} 时,3N-APMSs-C 和 3N-APMSs-G 表面的一 $\text{NH}-$ 或 $-\text{NH}_2$ 容易吸引阳离子物质(例如 H^+),从而使其表面带有较多的正电荷^[13-14]。

2.4 3N-APMSs 对 Cu^{2+} 的吸附及其再生

3N-APMSs 对 Cu^{2+} 的吸附试验结果见图 4A。由图 4A 可见,随着吸附时间的延长,APMSs、3N-APMSs-C 和 3N-APMSs-G 对 Cu^{2+} 的吸附率逐渐

增加,至 12 h 之后 Cu^{2+} 的吸附率逐渐趋于稳定。但不同 APMSs 对 Cu^{2+} 的吸附率有一定差异,其中,APMSs 对 Cu^{2+} 的最高吸附率不足 5%,而在 12 h 之前 3N-APMSs-C 对 Cu^{2+} 的吸附率要低于 3N-APMSs-G,但在 12 h 后 3N-APMSs-C 和 3N-APMSs-G 对 Cu^{2+} 的吸附率均超过了 99.5%。这说明,APMSs 经过氨基改性后明显增加了对 Cu^{2+} 的吸附能力。

3N-APMSs 的再生试验结果见图 4B。由图 4B 可见,在 3 次再生循环试验中,0.01 mol/L EDTA 溶液和 0.1 mol/L HCl 溶液对 Cu^{2+} 的解吸效果较好,3N-APMSs 再生后仍能对 Cu^{2+} 保持 90% 以上的吸附率,说明 0.01 mol/L EDTA 溶液和 0.1 mol/L HCl 溶液是较为合适的 3N-APMSs 再生剂。而去离子水再生的 3N-APMSs 对 Cu^{2+} 的吸附率相对较低,说明去离子水不适合作为 3N-APMSs 的再生剂。

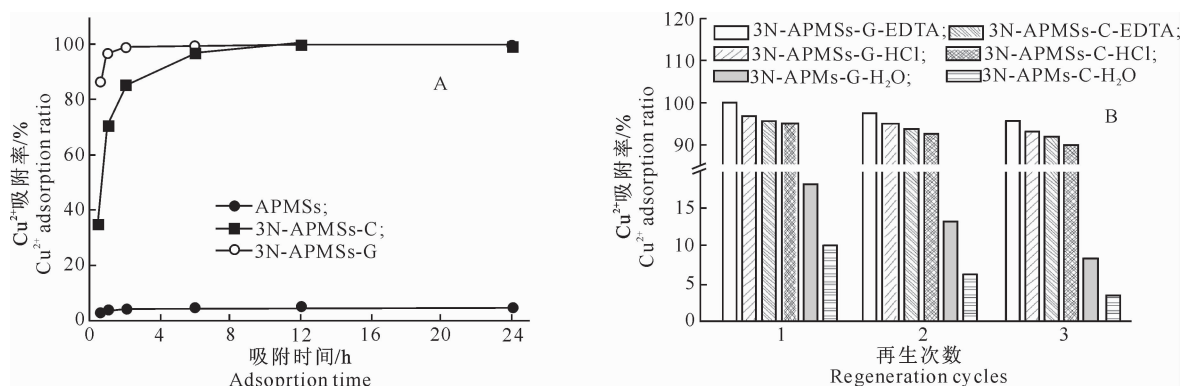


图 4 不同吸附时间对 Cu^{2+} 吸附的影响(A)及 3N-APMSs 的再生试验(B)
Fig. 4 Effect of contact time on Cu^{2+} adsorption (A) and 3N-APMSs regeneration tests (B)

3 讨论

一般认为,影响吸附剂吸附能力的主要因素包括吸附剂比表面积大小、表面吸附点位密度、孔隙大小及表面电荷特性等^[15]。本研究结果显示,与 APMSs 相比,经过改性后 3N-APMSs-C 和 3N-APMSs-G 的 S_{BET} 锐减,平均孔径和孔体积也明显减小,这是由于改性剂分子的引入会占据一定的空间所致^[9,16]。但经过改性后,3N-APMSs-C 和 3N-APMSs-G 中引入的一 NH_2 和一 $\text{NH}-$ 官能团能显著提高其对 Cu^{2+} 的吸附能力,这一研究结果和前人的研究结果^[9-10]相印证。

Zeta 电位分析表明,与未改性的 APMSs 相比,经过改性后 3N-APMSs 的 pH_{zpc} 从 2.89 增加到了

9.54,这一研究结果也与前人的研究结果^[9,14]类似。例如,李荣华等^[9]发现,用含有 1 个氨基的改性剂对 SBA-15 进行改性后,SBA-15 的 pH_{zpc} 由原来的 2.86 变为 3.70 左右;Chung 等^[14]向 MSU-F-S/ Fe_3O_4 磁球中分别引入含 1 个、2 个和 3 个氨基的官能团后,MSU-F-S/ Fe_3O_4 磁球的 pH_{zpc} 由原来的约 1.0 分别增加至 4.8、5.0 和 10.0。分析这一现象的原因,可能是由于在吸附剂的表面引入了大量的一 NH_2 和一 $\text{NH}-$,其与水中 H^+ 发生了质子化变为 $-\text{NH}_3^+$ 或 $-\text{NH}_2^+$,使得吸附剂颗粒表面带有较多的正电荷,且正电荷的多少与发生质子化的一 NH_2 和一 $\text{NH}-$ 含量成正相关,导致其 pH_{zpc} 向碱性范围大幅移动^[13-14]。

在本研究 Cu^{2+} 吸附试验中,反应体系 pH 维持

在 4.3 左右,此时 3N-APMSs 吸附剂表面呈现出正电荷特征,但仍能对 Cu^{2+} 发生吸附作用。这一研究结果和前人的研究结果^[13-14,17]类似。例如,在弱酸性环境中用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性 SBA-15 吸附 Pb^{2+} ,未吸附 Pb^{2+} 的氨基改性 SBA-15 颗粒中的一 NH_2 峰在 400.1 eV 处,而吸附 Pb^{2+} 后则位移到了 402.0 eV(这是带正电荷的一 NH_3^+),并且相比于未改性的 SBA-15 而言,氨基改性 SBA-15 吸附 Pb^{2+} 后的 XPS 分析中一 NH_3^+ 峰显著增强^[13]。另外,Chung 等^[14]也发现,虽然向 MSU-F-S/ Fe_3O_4 磁球中分别引入含 1 个、2 个和 3 个氨基的官能团后,MSU-F-S/ Fe_3O_4 磁球的 pH_{zpc} 明显增加,但这些氨基改性的 MSU-F-S/ Fe_3O_4 磁球仍能在弱酸性环境中对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 具有良好的吸附能力,虽然试验条件下这些氨基改性 MSU-F-S/ Fe_3O_4 磁球仍带有大量的正电荷(Zeta 电位超过 10 mV)。究其原因,可能是由于氨基改性的 APMSs 表面的一 NH_2 和一 $\text{NH}-$ 对液相中带正电荷的物质(如 H^+ 、 Pb^{2+} 或 Cu^{2+} 等)具有一定的吸引能力所致^[13-14,17]。

另外,3N-APMSs-G 的制备过程中,缺少含氨基官能团分子的定向排列和自助装过程,因而氨基官能团分子既能分布在 APMSs 的外表面上,也能分布在 APMSs 的孔隙内壁上;而 3N-APMSs-C 的

制备过程,则经历了严格的含氨基官能团的自助装过程,只能定向地分布于 APMSs 孔隙内部^[17]。因而相比于 3N-APMSs-G 而言,3N-APMSs-C 孔隙内部的空间位阻效应相对较大,致使对阳离子物质在 3N-APMSs-C 孔隙内部的吸附过程可能还经过了一个在孔内的扩散过程^[14,18-19],因而在 12 h 之前 3N-APMSs-C 对 Cu^{2+} 的吸附率随时间延长而逐渐增加并最终达到稳定。这一研究结果和 Aguado 等^[1]的研究结果相佐证。

结合以上分析及 3N-APMSs 的再生试验结果可知,3N-APMSs-C 和 3N-APMSs-G 对 Cu^{2+} 的吸附,不单单是范德华力作用的简单物理吸附。因为相比于去离子水而言,强酸(0.1 mol/L HCl)和强络合剂(0.01 mol/L EDTA)能较好地实现 3N-APMSs 的再生,这说明 APMSs 经氨基改性后其表面的一 NH_2 和一 $\text{NH}-$ 与阳离子物质(如 H^+ 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等)之间的作用力可能与配位过程有一定的关系。比如,具有孤对电子的一 NH_2 和一 $\text{NH}-$ 与缺电子的 Cu^{2+} 通过共用电子对的形式作用,但需要指出的是,一 NH_2 和一 $\text{NH}-$ 与缺电子的 Cu^{2+} 之间并不一定达到配位饱和^[14,20]。因此其可能的吸附机制可示意为图 5。

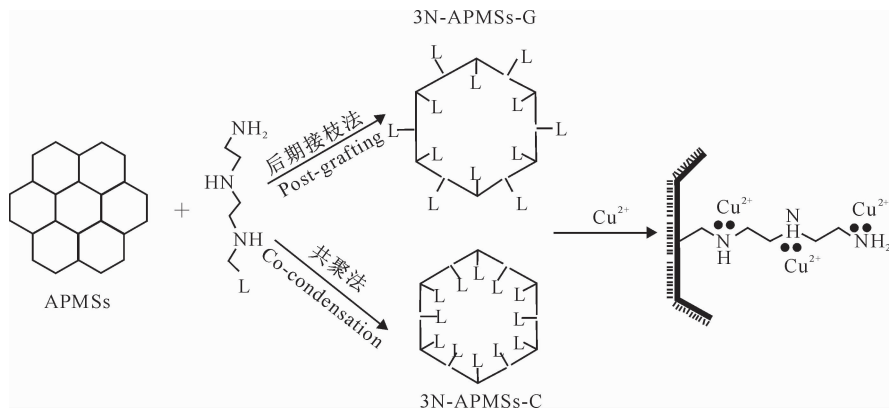


图 5 3N-APMSs 对 Cu^{2+} 的吸附机制示意图
Fig. 5 Hypothetical mechanism of Cu^{2+} adsorbed by 3N-APMSs

4 结 论

采用共聚法和后期接枝法均能制备出对 Cu^{2+} 具有较好吸附能力的 3N-APMSs,12 h 后二者对 Cu^{2+} 的吸附率均超过了 99.5%。但共聚法有利于氨基在孔隙中的自助装定向排列,会对 Cu^{2+} 的吸附过程产生一定的空间位阻效应。0.01 mol/L EDTA 溶液和 0.1 mol/L HCl 溶液是较为合适的 3N-

APMSs 再生剂;3N-APMSs 对 Cu^{2+} 的吸附是以配位反应为主的吸附过程。

[参考文献]

[1] Aguado J, Arsuaga J M, Srencibia Amaya, et al. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163: 213-221.
[2] WanNgah W S, Hanaah M A. Removal of heavy metal ions from

- wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents; A review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 3935-3948.
- [3] Wang J, Deng B, Chen H, et al. Removal of aqueous Hg (II) by polyaniline; Sorption characteristics and mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(14): 5223-5228.
- [4] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. *Nature*, 1992, 359(6397): 710-712.
- [5] Lam K F, Yeung K L, McKay G. Efficient approach for Cd²⁺ and Ni²⁺ removal and recovery using mesoporous adsorbent with tunable selectivity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(9): 3329-3334.
- [6] Feng X, Fryxell G E, Wang L Q, et al. Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports [J]. *Science*, 1997, 276(5314): 923-926.
- [7] Oikhoviyk O, Jaroniec M. Periodic mesoporous organosilica with large heterocyclic bridging groups [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2005, 127(1): 60-61.
- [8] Zhang L, Zhang W, Shi J, et al. A new thioether functionalized organic-inorganic mesoporous composite as a highly selective and capacious Hg²⁺ adsorbent [J]. *Chemical Communications*, 2003: 210-211.
- [9] 李荣华, 岳庆玲, 孟昭福, 等. 氨基改性 SBA-15 有序介孔材料对 Cd²⁺ 的吸附热力学特征研究 [J]. *环境科学学报*, 2011, 31(6): 1241-1247.
- Li R H, Yue Q L, Meng Z F, et al. Thermodynamic study of Cd (II) ions adsorbed by amino-modified SBA-15 ordered mesoporous particles [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(6): 1241-1247. (in Chinese)
- [10] Lu X, Yin Q, Xin Z, et al. Synthesis of poly(aminopropyl/methyl)silsesquioxane particles as effective Cu (II) and Pb (II) adsorbents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196: 234-241.
- [11] Hamoudi A E, Nemr M, Bouguerra K, et al. Adsorptive removal of nitrate and phosphate anions from aqueous solutions using functionalized SBA-15; Effects of the organic functional group [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2012, 90: 34-40.
- [12] Zhang L, Yu C, Zhao W, et al. Preparation of multi-amine-grafted mesoporous silicas and their application to heavy metal ions adsorption [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353(44-46): 4055-4061.
- [13] Hernández-Morales V, Nava R, Acosta-Silva T J, et al. Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with -NH₂ groups [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 160: 133-142.
- [14] Chung J, Chun J, Lee J, et al. Sorption of Pb(II) and Cu(II) onto multi-amine grafted mesoporous silica embedded with nano-magnetite; Effects of steric factors [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 239-240: 183-191.
- [15] 徐如人, 庞文琴, 于吉红. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- Xu R R, Pang W Q, Yu J H. Chemistry-zeolites and porous materials [M]. Beijing: Science Press, 2005. (in Chinese)
- [16] McKittrick M W, Jones C W. Toward single-site functional materials; Preparation of amine-functionalized surfaces exhibiting site-isolated behavior [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15: 1132-1139.
- [17] Andy M, Losey B, Mohseni R, et al. Adsorption of heavy metal ions on mesoporous silica-modified montmorillonite containing a grafted chelate ligand [J]. *Applied Clay Science*, 2012 (59/60): 115-120.
- [18] Mercier L, Pinnavaia T J. Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves; Factors affecting Hg(II) uptake [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 2(18): 2749-2754.
- [19] Mureseanu M, Reiss A, Cioatera N, et al. Mesoporous silica functionalized with 1-furoyl thiourea urea for Hg(II) adsorption from aqueous media [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182(1-3): 197-203.
- [20] Da'na E, Sayari A. Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation; Equilibrium properties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(1): 445-453.