

乙二胺四丙酸修饰的 MCM-41 的合成及其对水中铜离子的吸附研究

李 儒, 李 冰, 谭 佳, 鲁奇林*

(渤海大学化学化工与食品安全学院, 锦州 121013)

摘要: **目的** 合成介孔材料 MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP, 并初步研究其对水中铜离子吸附性能。**方法** 以硅酸钠作为硅源, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为结构模板剂, 在碱性条件下, 利用水热法合成了纯硅源的 MCM-41 介孔分子筛。用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)和正硅酸乙酯(TEOS)对 MCM-41 介孔分子筛进行功能化修饰, 成功得到了氨丙基修饰的 MCM-41。将其与乙二胺四丙酸(EDTP)反应制得了 MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP。采用 X 射线粉末衍射(XRD)和傅里叶红外光谱(FT-IR)表征手段对合成的新型功能化介孔材料进行表征。**结果** 结果表明, MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP 成功合成, 乙二胺四丙酸改性的 MCM-41 对铜离子的吸附量明显高于纯 MCM-41 的吸附量。**结论** 乙二胺四丙酸的成功嫁接使介孔材料在吸附性方面有很大提高, 在水安全检测方面有很好的应用前景。

关键词: MCM-41; 乙二胺四丙酸; 吸附; 铜离子

Synthesis and application of EDTP-modified MCM-41 to remove Cu²⁺ from water

LI Ru, LI Bing, TAN Jia, LU Qi-Lin*

(College of Chemical Engineering and Food Safety, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

ABSTRACT: Objective To study adsorption properties of Cu²⁺ by functionalized mesoporous material MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP. **Methods** The MCM-41 were synthesized by hydrothermal method under alkaline conditions, using sodium silicate as source of silicon and cetyltrimethyl ammonium bromide as template. The modified MCM-41-(CH₂)₃NH₂ was modified by 3-aminopropyltrimethoxysilane(APTS) and ethylsilicate (TEOS), then reacted with EDTP, which succeeded to obtain MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP. Assemblies were characterized by XRD, FT-IR and the adsorption of Cu²⁺ were preliminary investigated. **Results** The adsorption of Cu²⁺ by modified-EDTP MCM-41 was better than the adsorption of pure MCM-41. **Conclusion** After EDTP modified, the adsorption capacity can be improved obviously. The functionalized mesoporous material MCM-41-(CH₂)₃-EDTP has a promising prospect in inspection of water safety.

KEY WORDS: MCM-41; EDTP; adsorption; Cu²⁺

基金项目: 辽宁省食品安全重点实验室课题项目 (LNSAKF 2011018)

Fund: Supported by Key Laboratory Project for Food Safety in Liaoning Province (LNSAKF 2011018)

*通讯作者: 鲁奇林, 教授, 主要研究方向为分子筛催化剂研究。E-mail: luqilinn@126.com

*Corresponding author: LU Qi-Lin, Professor, Bohai University, No.19, Keji Road, Songshanxin District, Jinzhou 121013, China. E-mail: luqilinn@126.com

1 引言

农业生产、冶金工业、电化学工业及矿业等产生的污水中均含有丰富的铜离子。铜离子的富集性强, 可通过食物链在人体中积累, 过量的铜离子会造成身体新陈代谢紊乱, 肝硬化等, 危害人体健康。

目前传统的去除铜离子的方法有^[1,2]: (1)中和沉淀法, 加入强碱后去除效果不好; (2)硫化物沉淀法, 加入的硫溶于水会产生 H₂S, 造成二次污染; (3)电化学法, 对铜离子的浓度要求较高, 对浓度大于 1 g/L 的铜离子有一定经济效益; (4)离子交换法, 吸附量好但价格昂贵。利用吸附剂吸附的方法避开了上述方法中的缺点。

介孔分子筛 MCM-41 具有高度有序的孔道结构, 较高的比表面积, 孔径均一可调, 吸附能力强, 吸附容量大等一系列优点, 使得介孔分子筛在离子吸附等领域有良好的应用价值和应用潜力。MCM-41 表面有许多活性较强的羟基, 可对其表面进行修饰或引入新的原子和基团来改善分子筛的吸附性能^[3-6]。目前, 曹渊、李创举等^[7,8]研究了氨基、氨丙基修饰的 MCM-41。氨基羧酸类的有机物易与过渡金属形成稳定络合物, 使 MCM-41 分子筛对金属离子吸附能力得到改善。本实验合成了氨丙基修饰的 MCM-41, 使用螯合剂 EDTP^[9,10]对 MCM-41-(CH₂)₃NH₂ 进一步修饰, 利用 XRD、FT-IR 对合成材料进行表征, 并考察了其在水中铜离子的吸附性能。

2 材料与方法

2.1 主要试剂和仪器

硅酸钠(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 3-氨基三甲氧基硅烷(APTS, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 乙醇(分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司); 碳酸氢钠(分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司); 盐酸(分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司); 正硅酸乙酯(TEOS)(分析纯, 济宁恒泰化工有限公司); 氢氧化钠(分析纯, 天津市化学试剂三厂); 硫酸铜(分析纯, 沈阳市新西试剂厂); 乙二胺四丙酸(分析纯, 成都化夏化学试剂有限公司); 蒸馏水(自制)。

马弗炉(SRJX-8-13, 沈阳市电炉厂); 电子天平

(FA2004, 舜宇恒平仪器), 集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101Z, 郑州天城科工贸有限公司); Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪(日本岛津公司), Cu 靶, K α 辐射源, 镍单色器, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 小角部分扫描范围 2°~10°, 扫描速度 2°/min; Nicolet Impact410 型红外光谱仪, 样品处理采用 KBr 压片法, 在 400~4000 cm⁻¹ 范围内记录; 原子吸收分光光度计(TAS990ATG, 北京普析通用); 真空干燥箱(BW-ZKHX-400, 深圳标王智能光热装备股份有限公司)。

2.2 全硅介孔分子筛 MCM-41 的合成

取 25 g 硅酸钠放入小烧杯中, 加入 50 mL 蒸馏水中, 用玻璃棒搅拌, 加热至完全溶解。滴加盐酸溶液, 将 pH 值调节至 11, 用玻璃棒持续搅拌 10 min, 直至溶液变为粘稠的透明凝胶状。称取 6.4 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 加入到上述凝胶状物质中作为模板剂, 室温下持续搅拌 30 min, 直至混合物形成白色凝胶状。转移混合物于反应釜中, 130 °C 晶化 72 h, 取出后冷却到室温, 抽滤, 洗涤至中性, 烘干。将得到的半成品放入马弗炉中, 在空气中 260 °C 焙烧 2 h, 于 600 °C 下焙烧 6 h 除去表面活性剂物质, 就得到纯硅 MCM-41 介孔分子筛^[11-14]。

2.3 功能性介孔材料 MCM-41-(CH₂)₃NH₂ 的合成

将 2.0 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)放入烧杯中, 加入 400 mL 蒸馏水, 用玻璃棒搅拌加热至完全溶解。滴加 3 mol/L 的 NaOH 溶液, 将 pH 值调节至 12, 用玻璃棒持续搅拌, 75 °C 条件下加热 40 min, 直至溶液变为透明, 然后加入 2.0 mL 3-氨基三乙氧基硅烷(APTS)和 4 mL 正硅酸乙酯(TEOS), 用恒温磁力搅拌器搅拌, 75 °C 条件下加热 2.5 h。过滤, 洗涤, 用真空干燥箱干燥。将干燥后的粉末放入烧杯中, 加入 20 mL 盐酸和 80 mL 无水乙醇, 在 75 °C 下静置 6 h, 抽滤, 用乙醇冲洗, 在 60 °C 干燥 6 h, 制得氨丙基修饰的 MCM-41。

2.4 功能性介孔材料 MCM-41(CH₂)₃NH₂-EDTP 的合成

将所制备的氨丙基修饰的 MCM-41 放入烧杯中, 加入 100 mL 1 mol/L 的碳酸氢钠溶液中磁力搅拌 12 h, 过滤, 用蒸馏水洗涤至表面呈中性, 60 °C 下干燥, 加入到 100 mL 0.1 mol/L 的 EDTA 水溶液中, 室温

下磁力搅拌 24 h, 过滤、蒸馏水洗涤, 60 °C 干燥, 制得 MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP。

2.5 样品表征

XRD(x 射线粉末衍射): 分析样品介孔结构, Cu 靶, K α 辐射源, 镍单色器, 管电压为 40kV, 管电流为 40mA, 小角部分扫描范围 2°~10°, 扫描速度 2°/min。

FT-IR(傅立叶变换红外光谱): 测定分子筛改性接枝前后骨架结构变化。样品采用 KBr 压片法, 在 400~4000 cm⁻¹ 范围内记录。

2.6 功能性介孔材料 MCM-41(CH₂)₃NH₂-EDTP 的等温吸附曲线

用 CuSO₄ 配置的溶液模拟废水。分别配置 50 mL 质量浓度为 150、250、350、450、550 mg/L 的铜离子溶液, 分别加入 0.4 g MCM-41(CH₂)₃NH₂-EDTP, 在 40 °C 条件下, 磁力搅拌 2 h, 用微孔滤膜过滤, 采用原子吸收分光光度计确定滤液中的铜离子的质量浓度。采用差量法计算被吸附铜离子的量。

3 结果与讨论

3.1 XRD 谱图解析

从图 1 中可以看出 MCM-41 在 2 θ =2°~3° 时有一很强的衍射峰, 属于 100 镜面, 2 θ =4°~7° 处两个较弱的衍射峰也清晰可见, 分别属于 110 和 200 镜面, 是 MCM-41 介孔的特征, 样品内部有序度较高, 分子筛属于六方密堆结构。有图像对比可知, MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP 在 2 θ =2°~3° 有一个较强衍射峰, 这是对应于 MCM-41 的 100 镜面衍射峰, 说明经过 -(CH₂)₃NH₂-EDTP 改性后, 材料仍保持着六方排列结构。2 θ =4°~7° 处两个较弱的衍射峰, 分别对应于 MCM-41 的 110 和 200 镜面衍射峰, 这说明 MCM-41 孔道结构还在。但衍射峰强度有下降且略向高角度位移, 长程有序度降低。以上 XRD 谱图解析可说明, 有机官能团有嫁接到 MCM-41 孔壁上的迹象。

李剑举^[15]研究(图 2)中可以看出两种材料在 2 θ =2°~3° 时有一很强的衍射峰, 属于 100 镜面, 4°~7° 处两个较弱的衍射峰也清晰可见, 分别属于 110 和 200 镜面, 说明氨基嫁接到 MCM-41 分子筛后材料仍保持着六方密堆结构。

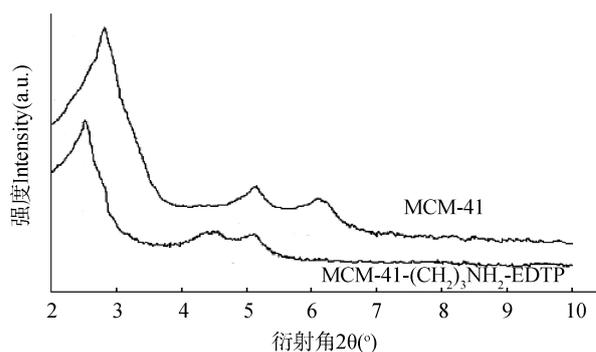


图 1 MCM-41 与 MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of MCM-41 and MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP

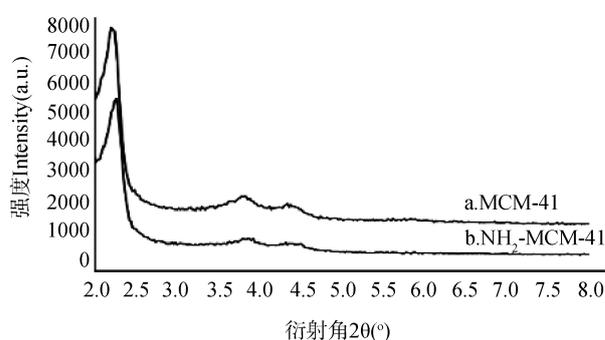


图 2 MCM-41 与 NH₂-MCM-41 的 XRD 图谱^[15]

Fig. 2 XRD pattern of MCM-41 and NH₂-MCM-41^[15]

两图像对比后发现, 将有机官能团-NH₂、-EDTP 嫁接到 MCM-41 后, 在 100、110 和 200 镜面均具备这些特征衍射峰, 改性材料均保持六方排列结构, 这说明 MCM-41 孔道结构还在。但衍射峰强度有下降且略向高角度位移, 长程有序度降低, 这是有机官能团嫁接的影响, 因为有机官能团的引入对 MCM-41 的孔道有一定的破坏作用, 使孔道的衍射能量减弱, 引起晶格缺陷的增多, 导致衍射峰强度减弱。

3.2 FT-IR 谱图解析

图 3 为 MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP 的红外光谱图。由图 3 可知, 1074 cm⁻¹ 为 Si-O-Si 的反对称伸缩振动; 790 cm⁻¹ 为 Si-O-Si 的对称收缩振动; 464 cm⁻¹ 处为 Si-O-Si 的弯曲振动; 943 cm⁻¹ 处为 Si-OH 端羟基的对称伸缩振动, 这 4 个峰是 MCM-41 骨架的特征峰。1631 cm⁻¹ 处为 O-H 的弯曲振动; 3450 cm⁻¹ 处为药品中缔合的水分子中的-OH 伸缩振动; 2920 cm⁻¹ 为-CH₂ 的伸缩振动峰, 3284 cm⁻¹ 处是-NH₃⁺ 的伸缩振动峰。1481 cm⁻¹ 和 1631 cm⁻¹ 处的吸收峰分别是

-COOH-中的 C-O 的对称伸缩振动峰和不对称伸缩振动峰, 这 2 个峰的出现, 表明 EDTP 已成功修饰到 MCM-41 上。

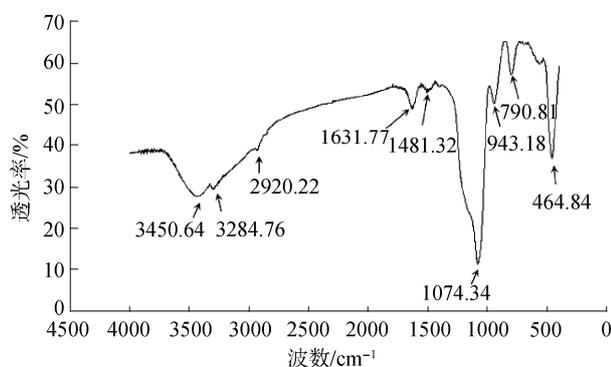


图 3 MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP 的红外图谱

Fig. 3 FT-IR spectrum of MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP

3.3 功能性介孔材料 MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP 的等温吸附曲线

根据 Langmuir 等温吸附方程:

$$C_e/Q_e = 1/Q_m K + C_e/Q_m \quad (1)$$

其中 Q_e 平衡时吸附量, mg/g; Q_m 为最大吸附量, mg/g; C_e 为平衡浓度 mg/mL。由(1)得到等温吸附曲线如图 4 所示, 由 r^2 可知铜离子在 MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP 中的等温吸附曲线符合 Langmuir 等温吸附模型。

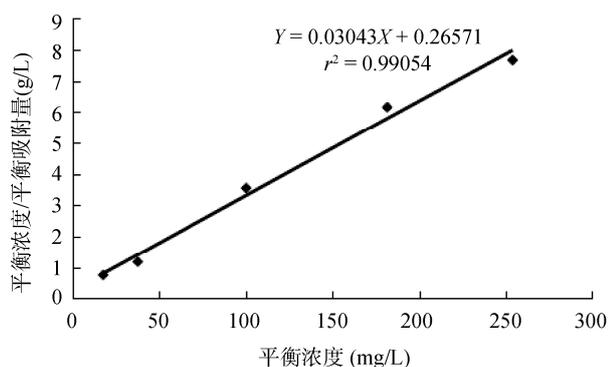


图 4 Cu²⁺在 MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP 中的等温吸附曲线
Fig. 4 Adsorption isotherm of Cu²⁺ on MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP

可以求出 MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP 对铜离子的饱和吸附量为 32.89 mg/g。而李创举^[15]研究中(图 5)纯 MCM-41 对铜离子的饱和吸附量为 17.54 mg/g, 纯 MCM-41 的饱和吸附量是 MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP 饱和吸附量的 53.3%。由此得出改性后的

MCM-41 对铜离子的吸附性能显著提高。

产生这样差异的原因可能是纯 MCM-41 对铜离子的吸附机制是分子筛表面上的 Si-OH 与铜离子络合作用。而 MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP 是用螯合剂 EDTP 修饰, EDTP 中的配位原子^[16]与铜离子形成稳定的络合物。

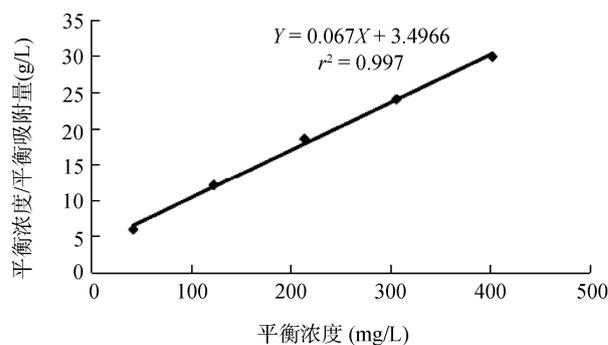


图 5 Cu²⁺在 MCM-41 中的等温吸附曲线^[15]

Fig. 5 Adsorption isotherm of Cu²⁺ on MCM-41^[15]

4 结 论

本研究参考已有文献, 依次合成了纯硅介孔分子筛 MCM-41, 利用 APTES 对介孔材料进行氨丙基化修饰, 在此基础上, 把螯合材料 EDTP 首次嫁接到介孔分子筛上, 成功制备了新型功能化介孔材料 MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP。利用 XRD、FT-IR 等表征手段对合成产品进行表征, 结果表明, 介孔材料表面的羟基被-(CH₂)₃NH₂-EDTP 所取代, 新合成的功能化材料保持了典型 MCM-41 介孔特。

采用 Langmuir 等温吸附方程对吸附数据拟合出的曲线具有较好的线性关系, MCM-41-(CH₂)₃NH₂-EDTP 中的等温吸附曲线符合 Langmuir 等温吸附模型。对铜离子的饱和吸附量为 32.89 mg/g。由于新合成的介孔材料上有 EDTP 修饰, 吸附铜离子性能比纯 MCM-41 明显提高, 丰富了功能化介孔材料的相关研究。

参考文献

- [1] 黄进. 多功能介孔硅基吸附剂的制备及其对重金属废水的处理研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2013.
Huang J. Preparation of multifunctional mesoporous material for heavy metal removal from aqueous solution [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2013.
- [2] 朱文杰. MCM-41 介孔分子筛的制备及其重金属离子吸附研

- 究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- Zhu WJ. The study of MCM-41 organic functionalization and heavy metal ionic adsorption performance [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.
- [3] 孙启元. 介孔 MCM-41 分子筛的制备及其吸附性能的研究[D]. 锦州: 辽宁工业大学, 2014.
- Sun QY. Study on the preparation of mesoporous MCM-41 molecular sieve and its adsorption properties [D]. Jinzhou: Liaoning: Liaoning University of Technology, 2014.
- [4] 柏珊珊. 介孔分子筛的表面修饰及其对重金属离子的吸附性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- Bai SS. Study on the modification of mesoporous molecular sieve and thire adsorption properties of heavy metals [D]. Harbin: Harbin Institute of technology, 2011.
- [5] Vasudevan M, Sakaria PL, Bhatt AS, *et al.* Effect of concentration of aminopropyl groups on the surface of MCM-41 on Adsorption of Cu^{2+} [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50(19): 11432–11439.
- [6] Wongsakulphasatch S, Kiattittipong W, Saiswat J, *et al.* The adsorption aspect of Cu^{2+} and Zn^{2+} on MCM-41 and SDS-modified MCM-41[J]. *Inorg Chem Commun*, 2014, 46: 301–304.
- [7] 曹渊, 李创举, 黄秋燕, 等. 氨基修饰的 MCM-41 和纯 MCM-41 的微波制备及去除废水中铜离子的研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 06: 1315–1320.
- Cao Y, Li CJ, Huang QY, *et al.* Study on microwave performance of amino-modified MCM-41 and the application for removal of copper ions from wastewater [J]. *Chin Environ Eng*, 2011, 06: 1315–1320.
- [8] 曹渊, 王晓, 白英豪, 等. 氨丙基修饰 MCM-41 的制备及载药释药性能研究[J]. *功能材料*, 2010, 41(5): 833–836.
- Cao Y, Wang X, Bai YH, *et al.* Study the performance of drug loading and release on aminopropyl modified MCM-41- $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ [J]. *J Funct Mater*, 2010, 41(5): 833–836.
- [9] 林如城, 陈焕光, 杨杨. 以 5-Cl-PADAB 为指示剂用 EDTP 目视滴定铜[J]. *冶金分析*, 1991, 05: 4–6
- Lin RC, Chen HG, Yang Y, *et al.* Visual Titration of copper with EDTP Using 4-[(5-Chloro-2-Pyridyl)Azo]-1,3-Diamio-Benzene (5-Cl-PADAB) as Indicator [J]. *Metall Anal*, 1991, 05: 4–6.
- [10] 王君, 王钰, 张向东, 等. 稀土-氨基多羧酸配合物的配位结构及变化规律 I 氨基三乙酸(nta)、乙二胺四乙酸(edta)和反式-1,2-环己二胺四乙酸(cydt)系列[J]. *结构化学*, 2004, 23(10): 1167–1176.
- Wang J, Wang Y, Zhang XD, *et al.* Coordinate structures and change laws of rare earth metal mplexes with aminopolycarboxylic acids I, nta, edta and cydta series [J]. *Chin J Struct Chem*, 2004, 23(10): 1420–1431.
- [11] Xu YQ, Cao Y, Xia ZN. Microwave radiation one-pot synthesis of chloropropyl-functionalized mesoporous MCM-41 [J]. *Cent South Univ*. 2012, 19: 2130–2135.
- [12] 褚超. 功能化介孔材料 $\text{CH}_3\text{-MCM-41-NH}_2$ 的合成及其在五氯硝基苯固相微萃取中的应用研究[D]. 锦州: 渤海大学, 2013.
- Chu C. Synthesis of functional mesoporous material $\text{CH}_3\text{-MCM-41-NH}_2$ and its application study in solid phase microextraction of quintozone(PCNB) [D]. Jinzhou: Bohai University, 2013.
- [13] 袁楚. MCM-41 介孔材料的制备、有机功能化改性及吸附性研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- Yuan C. Study on preparation, organic functional modification and adsorption performance of MCM-41 mesoporous [J]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [14] 何京馨. 常压下 MCM-41 分子筛的合成及其催化性能研究[J]. *科技风*, 2014, (4): 56.
- He JX. Synthesis of MCM-41 mesoporous molecular sieve and its catalytic activity at constant pressure [J]. *Technol Wind*, 2014, (4): 56.
- [15] 李创举. 基于 MCM-41 功能化材料对废水中铜离子的吸附研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- Li CJ. Study on adsorption of functionalized mesoporous material MCM-41 toward copper ion in the wastewater [D]. Chongqing: Chongqing University, 2010.
- [16] 黄成群, 徐彦芹, 曹渊, 等. EDTA 修饰 MCM-41 的合成及其对水中 Cu^{2+} 的吸附研究[J]. *材料导报*, 2011, 25(2): 119–122.
- Huang CQ, Xu YQ, Cao Y, *et al.* Synthesis of modified MCM41 with EDTA and adsorption of Cu from an aqueous solution [J]. *Mater Rev*, 2011, 25(2): 119–122.

(责任编辑: 金延秋)

作者简介



李 儒, 硕士, 主要研究方向为分子筛催化剂方向。
E-mail: 746728832@qq.com



鲁奇林, 教授, 主要研究方向为分子筛催化剂方向。
E-mail: luqilinn@126.com