

聚合席夫碱的制备及其对废水中 Cu(II) 的吸附性能研究

郑毅豪¹, 任力理¹, 程俐俐², 王诗琴¹, 陆雯婷¹

(1. 江西理工大学 化学化工学院, 江西 赣州 341000;

2. 江西理工大学 冶金工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 针对芳香胺单体转化率较低、聚合反应氧化剂消耗量大等问题, 研究了以间苯二胺和戊二醛为单体, 通过醛氨缩合反应制备聚合席夫碱纳米粒子并用于吸附去除废水中的 Cu(II)。对产物的形貌及结构进行了表征, 并探讨了该材料的热稳定性和酸稳定性及其对废水中 Cu(II) 的吸附机制。结果表明: 氨基和醛基经亲核加成后生成席夫碱结构, 产物为直径 100~400 nm 的球形纳米颗粒; 聚合席夫碱的 C=N 结构具有较好的热稳定性和酸稳定性, 对 Cu(II) 的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学模型的特征; 在优化条件下, 聚合席夫碱对 Cu(II) 的平衡吸附量为 116.30 mg/g, 性能优于常见生物炭、磁性铁及其他高分子材料; 聚合席夫碱对 Cu(II) 的吸附机制主要为静电作用, 并表现出较强的配位能力。

关键词: 聚合席夫碱; 纳米粒子; 制备; 吸附; 铜; 废水; 去除

中图分类号: TF811; X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2025)03-0342-11

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2025.03.008

随着印制电路板(print circuit board, PCB)在各种智能终端中的大量应用, 其制造过程中不可避免产生大量含 Cu(II) 废水。废水中 Cu(II) 的存在不仅会对周边的自然生态环境造成危害, 还会对公共健康构成威胁, 同时也造成资源浪费, 不利于行业的可持续发展^[1]。因此, 研究 PCB 废水中铜离子的净化技术十分必要。目前, 针对含铜废水的处理方法主要有沉淀法、电解法、微生物法和吸附法^[2-5]。其中, 吸附法因具有操作便捷、处理效果好、环境友好等特点, 相较于其他方法优势明显。吸附法处理效果的关键取决于吸附剂材料的性能和效率, 因此开发吸附性能优异、合成简单且高效的吸附剂材料是该法的重点。目前, 针对重金属研究较多的吸附剂材料是有机高分子材料合成。其中, 芳香胺聚合物官能团密度高、易于聚合且分子结构稳定, 吸附性能较好, 有一定的应用前景^[6]。但传统的聚芳香胺在合成过程中需添加大量

氧化剂以引发聚合(氧化剂与芳香胺单体物质的量之比为 1:1), 既增加了成本同时又加大了环境污染风险^[7-8]。此外, 由于氧化剂的加入会加速链终止, 且传统的聚芳香胺普遍存在单体转化率较低(通常为 50%~70%)的问题, 这些缺点极大地限制了聚芳香胺的应用, 因此改变聚合模式, 合成出产率高、结构稳定且性能优异的芳香胺聚合物是目前拓宽芳香胺聚合物研究的热点。

席夫碱是通过氨基对羰基亲核加成形成的产物, 其中 N 原子的孤对电子由于受到双键的 p- π 共轭的影响, 有很强的配位作用, 极易与过渡周期金属阳离子发生配位^[9-11]。因此, 席夫碱结构在重金属及其配合物吸附捕集方面优势明显, 具有一定应用潜力^[12]。目前, 针对席夫碱吸附材料的合成主要有三种思路: 一是含有氨基的高分子化合物与含醛基的高分子化合物加成反应形成含席夫碱结构的高分子聚合物; 二是将含醛基或氨基

收稿日期: 2024-06-26

基金项目: 江西省教育厅科技项目(GJJ210836)。

第一作者简介: 郑毅豪(2002—), 男, 在读本科生, 主要研究方向为聚合物合成及废水处理。

通信作者简介: 任力理(1983—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为环境材料的研发及重金属废水处理工艺。E-mail: ren_lili@jxust.edu.cn。

的化合物通过缩合接枝在大分子化合物上,形成含席夫碱结构的高分子化合物^[13-15];三是多氨基和多醛基化合物聚合形成聚合席夫碱。这三类聚合席夫碱衍生吸附材料均具有良好的吸附性能和潜在应用前景^[16-18]。聚合席夫碱官能团密度高、活性位点多且易于表面修饰和形貌调控,性能优异;但其在酸性条件下易发生解聚,因此通过增加交联结构及形成复合物增强其稳定性,逐渐成为该功能材料的发展方向。

试验以间苯二胺和戊二醛为单体,通过醛胺缩合反应制备得到聚合席夫碱纳米粒子,以提高芳香胺单体转化率和利用率。分析了合成产物的结构和形貌,探究了聚合席夫碱对 Cu(II)的吸附机制,总结了聚合席夫碱结构单元及形貌与吸附性能之间的关系,以期为高性能高分子聚合物吸附材料的合成及应用提供新的研究思路和理论支持。

1 试验部分

1.1 试验试剂及仪器

间苯二胺(C₆H₅NH₂, mPD)、戊二醛(C₅H₈O₂, GA)50%水溶液、二水合氯化铜(CuCl₂·2H₂O)、无水乙醇(C₂H₅OH)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl),均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;溴化钾(KBr),光谱纯,购于麦克林生化科技股份有限公司;Cu 标准溶液,购于国家有色金属及电子材料分析测试中心。

Nicolet iS 10 型傅里叶变换红外光谱(FT-IR)(美国赛默飞世尔科技有限公司),SDT650 型热重分析仪(TGA)(美国 TA 仪器),S4800 型扫描电子显微镜(SEM)(德国里奥公司),5100SVDV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)(安捷伦科技(中国)有限公司),K-Alpha 1063 型 X 射线光电子光谱仪(XPS)(美国赛默飞世尔科技有限公司)。

1.2 聚合席夫碱的合成

准确称取 2.595 g mPD 溶于 100 mL 去离子水中,将溶液置于水浴中,保持常温;向溶液中分别加入 150 mL 一定浓度的 GA 溶液,保证 mPD 与 GA 物质的量比分别为 1:1、1:2、1:5,在一定温度下,以 800 r/min 的速度搅拌反应 1 h;之后用 G5 砂芯漏斗过滤所得悬浊液,并用去离子水和无水乙醇各洗涤 3 次。不同温度下所得产物在

60 °C 真空干燥箱中真空干燥 12 h,获得聚合席夫碱纳米粒子。

所制备的聚合席夫碱纳米粒子样品记作 pS(x)-y, x 代表 mPD 与 GA 物质的量比(1:1、1:2、1:5), y 代表反应温度(4、25、50 °C)。

聚合物产率 p 计算公式如下:

$$p = \frac{m_P}{m_R} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_P —反应后所得聚合物质量, g; m_R —所加入单体质量, g。

1.3 产物的表征

为表征聚合物官能团结构,将样品与 KBr 混合后压片,用 FT-IR 分析产物结构,扫描范围 4 000 ~ 400 cm⁻¹,扫描次数 32 次,分辨率 4 cm⁻¹;用 SEM 分析聚合物形貌特征(样品进行 2 min 喷金处理固定在 Cu 台上,在电压为 20 kV 下采用背散射电子方式扫描成像);聚合物的热稳定性通过热重分析仪测定(保护气氛为 Ar,升温速率 5 °C/min,升温至 800 °C);聚合物原子和所吸附 Cu 化学键结构采用 XPS 以 Al K α 作为射线源进行分析测试。

1.4 PCB 废水中 Cu(II)的吸附

配制一系列体积为 50 mL 质量浓度为 50 ~ 500 mg/L 的 CuCl₂ 溶液,用 1 mol/L 的 HCl 和 1 mol/L 的 NaOH 溶液分别调节溶液 pH=2.0 ~ 7.0,装入塑料瓶中。称取 25 mg 聚合物粉末加入到配制的 CuCl₂ 溶液中,超声 2 min,使其充分分散,并以未加入吸附剂的溶液为空白对照。将装有溶液的塑料瓶置于 30 °C 的恒温水浴摇床上,以 150 r/min 振荡速度反应 30 ~ 240 min。反应结束后过滤,用 ICP-AES 测定滤液中 Cu(II)浓度,ICP 测定选用内标法,工作波长为 324.75 nm,测定次数为 3 次。

吸附 t 时间的吸附量 q_t 和平衡吸附量 q_e 计算公式如下:

$$q_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (3)$$

式中: ρ_0 —溶液中 Cu(II) 初始质量浓度, mg/L; ρ_t —吸附 t 时间时溶液中 Cu(II) 质量浓度, mg/L; m —吸附剂质量, g; V —溶液体积, L; ρ_e —吸附达到平衡时溶液中 Cu(II) 质量浓度, mg/L。

2 试验结果与讨论

2.1 吸附剂的选择

2.1.1 温度对聚合席夫碱产率及吸附量的影响

试验以 1 mL/次的速度将 GA 加入到 mPD 中,反应 30~180 s 有白色沉淀出现,温度越高或 GA 浓度越高沉淀速度越快,表明温度升高和反应物浓度增大能促进反应快速进行。为优化聚合反应温度,同时考虑席夫碱反应的高反应速率,避免过度聚合,试验分别控制反应温度为 4、25 和 50 °C,并分别考察不同温度下聚合席夫碱的产率及其对 Cu(II) 的平衡吸附量,结果见表 1。

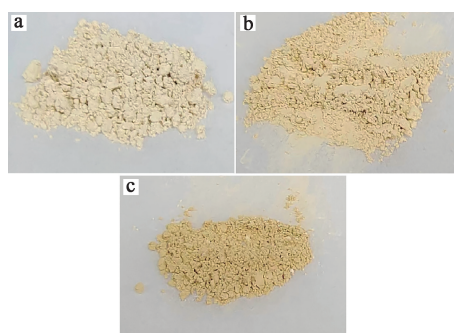
表 1 不同温度下聚合席夫碱产率及其对 Cu(II) 的平衡吸附量

Table 1 Yield of polymerized Schiff base and its equilibrium adsorption capacity of Cu(II) at different temperatures

样品	产率/%	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
pS(1:1)-4	87.94	80.32
pS(1:1)-25	88.72	100.28
pS(1:1)-50	86.79	92.55

由表 1 看出:温度从 4 °C 升至 25 °C 时,聚合席夫碱产率及其对 Cu(II) 平衡吸附量均明显提升;继续升温至 50 °C,产率与平衡吸附量则均下降。

不同温度下合成的聚合席夫碱产物照片如图 1 所示。可以看出:不同温度下合成的聚合席夫碱粒子为白色或淡黄色粉末,低温和 GA 浓度较低条件下产物偏白,颜色随合成温度升高而加深。根据文献^[19]报道,聚合席夫碱的颜色主要是由于其分子结构中 C=N 基团与苯环上的共轭大 π 键产生 π - π 共轭效应所致。而席夫碱的 C=N 结构是由 -CHO 和 -NH₂ 发生亲核加成后脱水形成。据此推测,升高温度有利于加成后 C 原子上的 -OH 和 N 原子上的 H 脱水,从而促进席夫碱 C=N 结构的生成,提升聚合物与 Cu²⁺ 的结合能力;反之,在温度较低条件下,-CHO 和 -NH₂ 加成后则保留更多的一HCOH-NH-结构。但温度过高时,分子链间会过度交联化,使官能团的活性因生成 Ph-N(CH₂)₂-结构而降低。同时,过高的温度还可能导致席夫碱发生解离,导致产率降低。因此,选择在 25 °C 下进行后续试验。



a—pS(1:1)-4;b—pS(1:1)-25;c—pS(1:1)-50。

图 1 不同温度下合成的聚合席夫碱产物照片

Fig. 1 Photographs of polymerized Schiff base products synthesized at different temperatures

2.1.2 间苯二胺与戊二醛的物质的量比对产率及吸附量的影响

不同 mPD 与 GA 物质的量比下聚合席夫碱产率及其对 Cu(II) 的平衡吸附量见表 2。

表 2 不同 mPD 与 GA 的物质的量比下的聚合席夫碱产率及其对 Cu(II) 的平衡吸附量

Table 2 Yield of polymerized Schiff base and its equilibrium adsorption capacity of Cu(II) at different molar ratios of m-phenylenediamine to glutaraldehyde

样品	产率/%	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
pS(1:1)-25	88.72	100.28
pS(1:2)-25	90.50	116.30
pS(1:5)-25	85.94	80.46

由表 2 可知:保持 mPD 单体质量不变,增加 GA 用量可在一定程度上提高聚合物产率;但当 mPD 与 GA 的物质的量比增至 1:5 时,产率明显下降。这是因为 GA 与 mPD 的加成反应不但能形成长链的聚合物分子结构,还能形成分子链间的交联结构,促进产率提升;同时,交联结构还能加强聚合物在 Cu(II) 溶液中的稳定性,进而提升吸附效率。但 GA 过量时,无法完全反应,会导致产率降低,且过度交联化也会因出现过多的 Ph-N(CH₂)₂-结构而使官能团的活性降低,减少吸附位点。综上,选择 pS(1:2)-25 进行后续吸附试验。

2.2 产物的表征

2.2.1 红外光谱表征

通过红外光谱可以推断产物化学结构。图 2 为 pS(1:2)-25 聚合席夫碱的红外光谱。可以看出:位于 1 606 cm⁻¹ 处的强峰为羰基(C=O)与

—NH₂加形成的一C=N—Ph 结构,1 505 cm⁻¹ 处为苯胺结构的特征峰,1 625 cm⁻¹处为醌式亚胺结构的特征峰,这些是聚合席夫碱主要的官能团结构;1 645 cm⁻¹处为未反应的—CHO 特征峰,而位于 2 935 和 2 863 cm⁻¹处有 2 个相邻较强的峰,分别属于由戊二醛所引入的脂肪烃结构—CH₂—和 C—H。红外光谱分析结果表明,戊二醛与间苯二胺发生了亲核加成反应,且部分席夫碱(—C=N—Ph)结构会重排为醌式亚胺结构。聚合席夫碱的合成路线如图 3 所示。

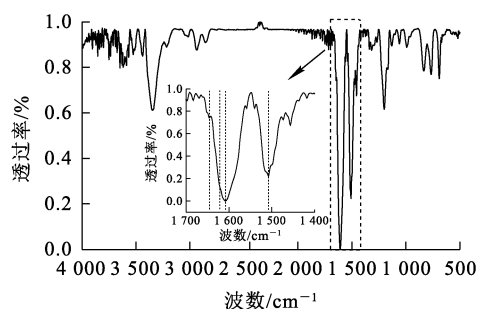


图 2 pS(1 : 2)-25 的红外光谱分析结果
Fig. 2 FT-IR spectra of pS(1 : 2)-25

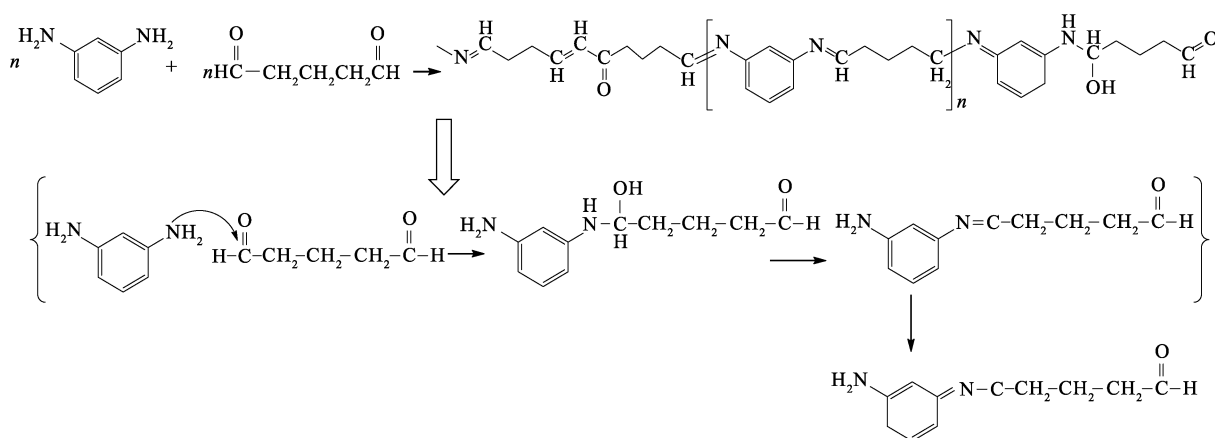


图 3 聚合席夫碱的合成路线
Fig. 3 Synthesis pathway of polymerized Schiff base

2.2.2 形貌表征

用扫描电镜分析 pS(1 : 2)-25 的形貌,结果如图 4 所示。

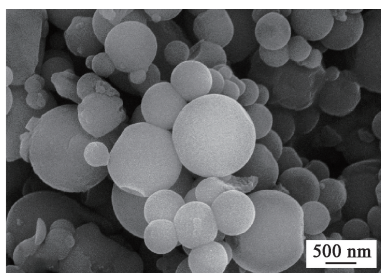


图 4 pS(1 : 2)-25 的形貌
Fig. 4 SEM image of pS(1 : 2)-25

由图 4 可知:经过—NH₂对—CHO 加成后,GA 与 mPD 形成了直径为 0.3~1.5 μm 的球形颗粒。因聚合物粒径主要取决于聚合度,聚合度高则产物形状规则且粒径较大,相反,聚合度低则产物形状不规则且粒径较小。在吸附过程中,粒径较小的颗粒往往由于较低的聚合度而导致稳定性

差,易解离,难以固液分离,从而导致吸附效率降低。由产物形貌可推断,合成的聚合席夫碱聚合度较高,利于其稳定性的提高及吸附完成后的固液分离。试验中还发现,GA 与 mPD 混合约 30 s 即出现白色浑浊沉淀,说明 GA 与 mPD 的加成聚合反应有较高的反应速率且产物也有较高的聚合度。

2.2.3 热重分析

为表征 pS(1 : 2)-25 的热稳定性,采用热重分析仪将其加热至 800 °C,并记录期间的质量损失。pS(1 : 2)-25 的 TG-DTG 曲线如图 5 所示。可以看出,pS(1 : 2)-25 的质量损失区间分为 4 段:第 1 段在 0~100 °C,质量损失主要归因于结合水的挥发,质量损失百分比约为 2.5%;第 2 段在 100~350 °C,质量损失百分比约为 28%,主要是加成聚合反应中未脱水的羟基在高温下与 α-H 脱水而导致;第 3 段在 350~450 °C,这是主要质量损失区间,质量损失百分比达 39.80%,这是由聚合席夫碱中 C—C 和 C—N 骨架断裂解离造成;第 4 段在 450~800 °C,损失剩余 20%的质量,这是苯环分子断

裂并生成小分子易挥发的烃类所致,聚合物最终完全碳化脱氢。综上可知,聚合席夫碱具有较好的热稳定性。

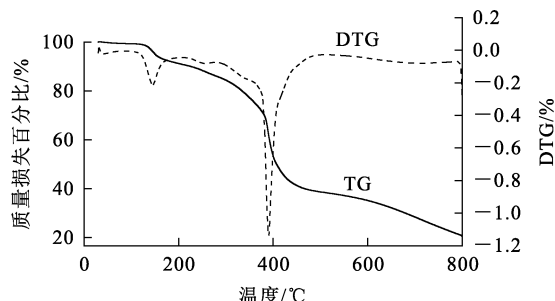
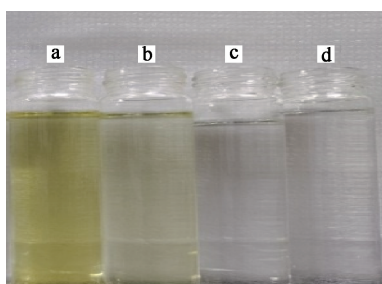


图 5 pS(1 : 2)-25 的 TG-DTG 曲线

Fig. 5 TG and DTG curves of pS(1 : 2)-25

2.2.4 酸稳定性分析

图 6 为 pS(1 : 2)-25 在 pH=2~5 的 HCl 溶液中分散 30 min 后的滤液。可以看出:随 pH 升高, pS(1 : 2)-25 滤液颜色逐渐变浅,表明过高的酸度会使聚合物发生解离,这是由于 N 被质子化后,溶解度增大,溶剂化作用加剧,导致 C=N 键断裂解离为可溶性的低聚物,并与 Cl⁻ 形成季铵盐;溶液 pH 升至 4 时,滤液呈无色,说明溶液 pH 高于 4 时,聚合席夫碱几乎不会发生解离。由此说明,聚合席夫碱具有良好的酸稳定性。



a—pH=2; b—pH=3; c—pH=4; d—pH=5。

图 6 pS(1 : 2)-25 在 pH=2~5 的 HCl 溶液中超声分散 30 min 后的滤液变化

Fig. 6 Changes of filtrate after 30 min ultrasonic dispersion of pS(1 : 2)-25 in HCl solution with pH=2~5

2.3 聚合席夫碱对 Cu(II) 的吸附性能研究

2.3.1 初始 pH 对聚合席夫碱吸附 Cu(II) 的影响

在 Cu(II) 初始质量浓度 500 mg/L、吸附时间 4 h 条件下,不同初始 pH 对 pS(1 : 2)-25 吸附

Cu(II) 的影响试验结果如图 7 所示。

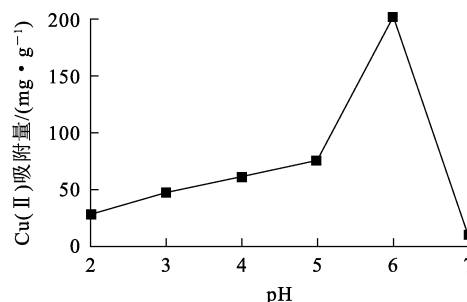


图 7 溶液初始 pH 对 pS(1 : 2)-25 吸附 Cu(II) 的影响
Fig. 7 Effect of initial solution pH on the adsorption of Cu(II) by pS(1 : 2)-25

由图 7 看出:pH 从 2 升至 6 时,Cu(II) 吸附量从 pH=2~5 缓慢增大,之后迅速增大,说明 pH 对 Cu(II) 的吸附量影响显著,即 N 原子的质子化程度决定了吸附效率,可推断出聚合席夫碱对 Cu(II) 的吸附特性主要为静电吸附,即主要是 C=N 负电基团吸引 Cu²⁺[20]。pH 较低时,N 原子的质子化严重,导致吸附活性位点减少,因此随 pH 降低,聚合物对 Cu(II) 的吸附能力减弱。此外,结合 2.2.4 可知,由于在酸性较强的溶液中聚合席夫碱 C=N 结构发生水解,解离为分子量较小的可溶性低聚物或单体,使得固相中的 Cu(II) 重新回到液相中,无法有效分离,这使得在 pH=2~3 条件下,Cu(II) 吸附量进一步降低。根据 Cu(OH)₂ 溶度积常数 ($K_{sp} = 2.2 \times 10^{-20}$) 计算出 Cu(II) 在 pH=6.45 时发生水解,因此在 pH 升至 7 时,由于 Cu(II) 发生大量水解导致吸附量大幅下降。虽然理论上 Cu(II) 在 pH=6 时不会发生严重水解,但是由于聚合席夫碱会与溶液中质子结合,使得在吸附过程中 pH 升高,从而促进 Cu(II) 水解,少量 Cu(II) 形成了 Cu(OH)₂ 沉淀。因此,在后续试验中,宜控制溶液 pH 为 5.5。

2.3.2 等温吸附研究

不同 Cu(II) 质量浓度下 pS(1 : 2)-25 对 Cu(II) 的平衡吸附量如图 8 所示。可知, pS(1 : 2)-25 对 Cu(II) 的吸附量随 Cu(II) 初始质量浓度升高呈先升高后趋于稳定趋势。

吸附过程本质是目标离子在固液两相转移的平衡过程,根据离子浓度在平衡时的分布规律和 Gibbs 相界面法,界面的吸附量可用式(4)表达:

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{1}{A_s} (n_2^{(\sigma)} - \frac{n_2}{n_1} n_1^{(\sigma)}), \quad (4)$$

进一步化简可得单位面积的吸附量为

$$\Gamma_{2(1)} = \Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{c_2^\alpha - c_2^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta c_2^\beta}. \quad (5)$$

式中: $\Gamma_{2(1)}$ —界面吸附量,mg/g; A_s —界面面积, m^2 ;
 n_1 、 n_2 —溶剂、溶质在溶液中的物质的量,mol; $n_1^{(\sigma)}$ 、
 $n_2^{(\sigma)}$ —溶剂、溶质在界面相的物质的量,mol; c_2^α 、 c_2^β 、 c_1^α 、
 c_1^β —溶质、溶剂分别在液、固两相中的浓度,mol/L。

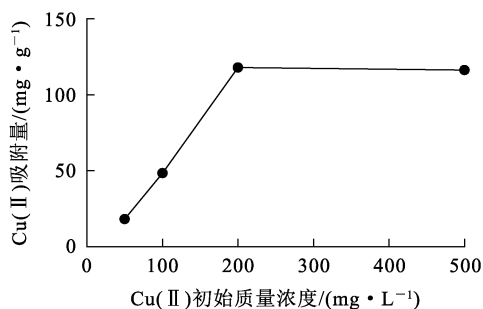


图 8 不同 Cu(II) 初始质量浓度下 pS(1:2)-25 对 Cu(II) 的平衡吸附量

Fig. 8 Equilibrium adsorption capacity of Cu(II) by pS(1:2)-25 at different initial mass concentrations

溶液中 Cu(II) 离子初始质量浓度较高时,使得 pS(1:2)-25 在吸附剂表面上结合更多 Cu(II) 离子,而 Cu(II) 初始质量浓度较低时,则会使得在吸附剂表面的活性位点未被完全究聚合物对 Cu^{2+} 吸附时吸附层和吸附界面结构。试验采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对试验数据进行拟合,结果如图 9 所示。

Langmuir 作为经典的单层吸附等温线模型,其数学表达式如下:

$$\frac{\rho}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_m} + \frac{1}{b q_m}. \quad (6)$$

式中: ρ_e —吸附平衡时溶液质量浓度,mg/L; q_e —平衡吸附量,mg/g; q_m —最大吸附量,mg/g; b —Langmuir 等温吸附常数,L/mg。

Freundlich 作为经典的多分子层吸附等温线模型,其数学表达式如下:

$$\lg q_e = \lg k_F + \frac{1}{n} \lg \rho_e. \quad (7)$$

式中: q_e —平衡吸附量,mg/L; k_F —Freundlich 等温吸附常数, $mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$; ρ_e —吸附平衡时溶液质量浓度,mg/L。

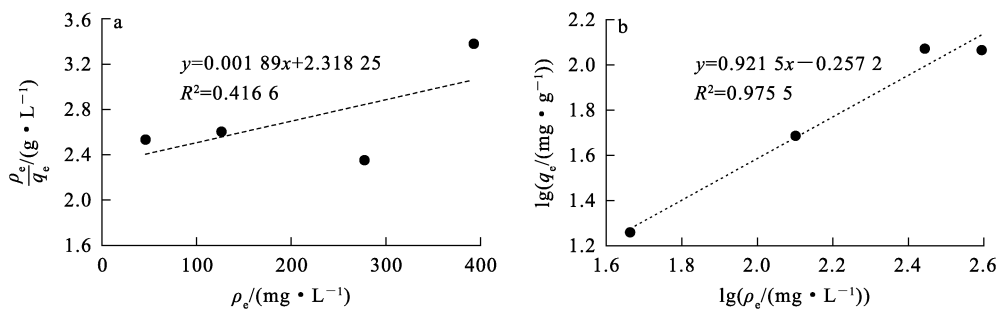


图 9 pS(1:2)-25 吸附 Cu(II) 的 Langmuir (a)、Freundlich (b) 等温吸附拟合曲线

Fig. 9 Langmuir (a) and Freundlich (b) isotherm adsorption fitting curves of adsorption of Cu(II) by pS(1:2)-25

由图 9 可知:pS(1:2)-25 对 Cu(II) 的吸附更符合 Freundlich 等温吸附模型,说明 pS(1:2)-25 对 Cu(II) 的吸附属于多分子层吸附。由此可推断,聚合席夫碱分子链上的—NH—及 C=N 结构除通过静电作用力对 Cu(II) 进行吸附外,还存在其他方式与 Cu(II) 作用,拥有多种活性位点。此外,GA 与 mPD 聚合速率较快,且部分氨基对醛基加成后未脱水,仍保留羟基,进而加大分子链

的间距。因此,聚合物颗粒可能具有较为松散的内部结构和一定的孔隙度,吸附中伴随颗粒内扩散过程,这也会使吸附更加趋于多层吸附特性。

pS(1:2)-25 吸附 Cu(II) 的 Freundlich 等温吸附拟合参数见表 3。可以看出:pS(1:2)-25 的 $1/n$ 值介于 0.1~1.0 之间,对 Cu(II) 的平衡吸附量达 116.30 mg/g。常见的 Cu(II)

吸附材料包括活性炭、磁性铁、高分子聚合物及石墨烯等。在不同最佳 pH 条件下用 Langmuir 等温吸附模型拟合可知最大吸附量,结果见表 4^[21-29]。经对比分析可知,本研究所制备聚合席夫碱对 Cu(II) 的吸附性能更优。

表 3 pS(1 : 2)-25 吸附 Cu(II) 的 Freundlich 等温吸附拟合参数

Table 3 Isotherm adsorption fitting parameters of adsorption of Cu(II) by pS(1 : 2)-25

$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_F / (\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2
116.30	0.553 1	0.921 5	0.977 5

表 4 常见 Cu(II) 吸附材料的平衡吸附量

Table 4 Equilibrium adsorption capacities of common adsorbent materials for Cu(II)

吸附材料	最佳 pH	热力学模型	平衡吸附量/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	文献
稻壳改性生物炭	5	Langmuir	104.34	[21]
羟基磷灰石污泥基生物炭	6	Langmuir	89.98	[22]
碳纳米管-钢渣复合物	6.5	Langmuir	132.79	[23]
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeMoS}_4$	5	Langmuir	110.00	[24]
磁性 κ -卡拉胶	6	Langmuir	107.00	[25]
多孔磁性铁@多巴胺	8	Langmuir	86.35	[26]
壳聚糖@聚乙烯醇微球	5	Langmuir	45.00	[27]
石墨烯	5	Langmuir	40.00	[28]
环糊精改性石墨烯	5	Langmuir	35.70	[29]
聚合席夫碱	6	Langmuir	116.30	本研究

2.3.3 吸附时间对吸附量的影响

吸附速率及动力学特性是评价吸附剂性能的重要指标。pS(1 : 2)-25 对 Cu(II) 的吸附量随时间的变化曲线如图 10 所示。

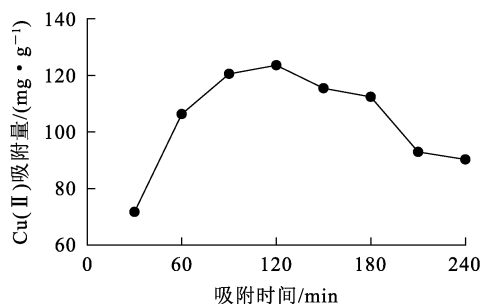


图 10 pS(1 : 2)-25 对 Cu(II) 的吸附量随时间的变化曲线
Fig. 10 Variation curve of adsorption of Cu(II) by pS(1 : 2)-25 with time

由图 10 可知:吸附曲线在 0~30 min 内的斜率最大,吸附量增幅最大,吸附约 30 min 时,吸附量可达最大值的 60%左右,在这一阶段,Cu(II)

通过静电作用迅速聚集在聚合物表面,同时,吸附剂表面未被占据的活性位点较多,因此吸附速率较大;在 30~90 min 内,吸附量增幅逐渐降低,在这一阶段,Cu(II) 主要与—NH—及C=N形成配位化合物等复杂的化学键;在 90~120 min 内,吸附量增幅趋于平缓,并在 120 min 达最大,为 123.99 mg/g,此时 pS(1 : 2)-25 的活性位点基本被 Cu(II) 占据,吸附趋于饱和;在 120~240 min 内,pS(1 : 2)-25 对 Cu(II) 的吸附量呈下降趋势,最后趋于稳定,这主要是因为随聚合席夫碱与 Cu(II) 结合形成盐式结构,在溶剂化作用下逐渐解离形成可溶性配合物,无法完全实现固液分离,进而导致吸附量降低。

为进一步了解聚合席夫碱的吸附性能,使用准一级和准二级动力学模型对图 10 的试验数据进行拟合。拟合曲线如图 11 所示,拟合参数见表 5。

准一级动力学模型的数学表达式为:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (8)$$

准二级动力学模型的数学表达式为:

$$\frac{q_t}{t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t_0 \quad (9)$$

式中: q_e —平衡吸附量, mg/g; q_t —吸附 t 时间时的吸附量, mg/g; k_1 —准一级动力学常数, min^{-1} ; k_2 —准二级动力学常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

由表 5 可知: pS(1 : 2)-25 对 Cu(II) 的吸附过程更适合用准二级动力学模型描述, 说明在对 Cu(II) 的吸附过程中, 化学吸附为速率控制步骤, 且吸附速率较高。

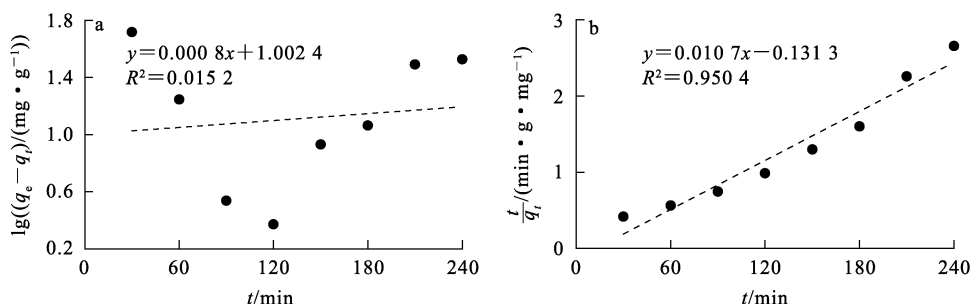


图 11 pS(1 : 2)-25 吸附 Cu(II) 的准一级(a)、准二级(b)动力学拟合曲线

Fig. 11 Pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order (b) kinetic fitting curves for adsorption of Cu(II) by pS(1 : 2)-25

表 5 pS(1 : 2)-25 对 Cu(II) 的吸附动力学拟合参数

Table 5 Kinetic fitting parameters for adsorption of Cu(II) by pS(1 : 2)-25

准一级动力学模型			准二级动力学模型		
$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
123.99	0.0018	0.0152	93.46	-0.0009	0.9504

2.4 聚合席夫碱吸附机制

pS(1 : 2)-25 对 Cu(II) 吸附前、后的红外光谱如图 12 所示。可知, 吸附 Cu(II) 前、后主要的

官能团未发生明显变化, 但位于 1620 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{N}$ —结构特征峰略微红移, 这是由于 Cu(II) 与 N 原子形成离子型配位结构所致。

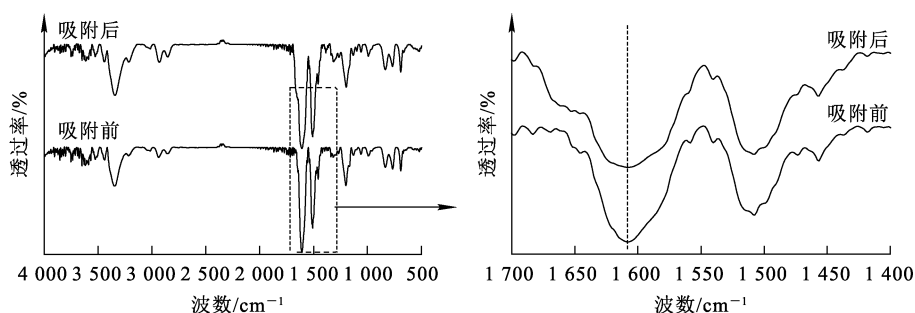


图 12 pS(1 : 2)-25 吸附 Cu(II) 前、后的红外光谱

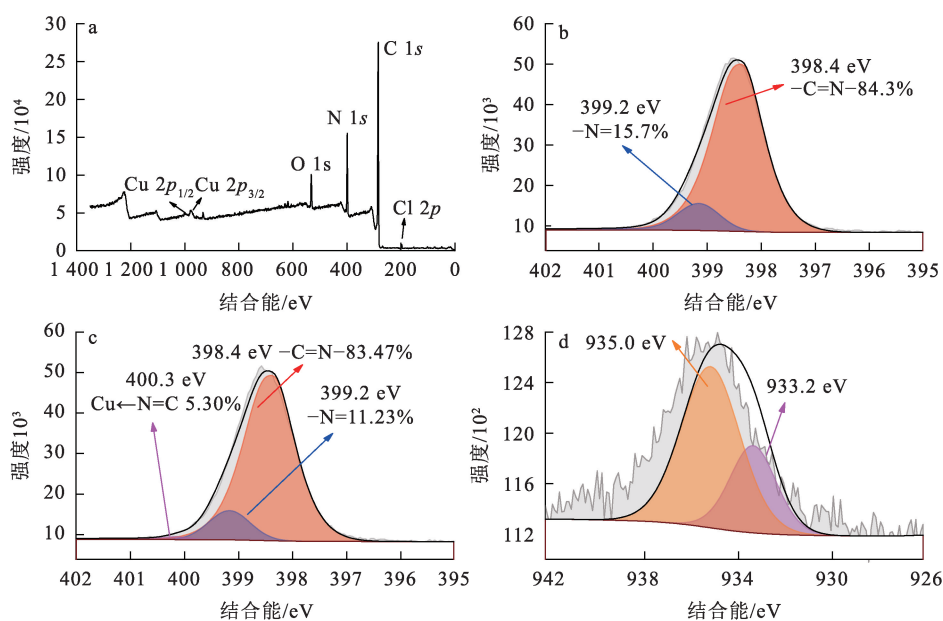
Fig. 12 FT-IR spectra before and after adsorption of Cu(II) by pS(1 : 2)-25

为进一步探究 Cu(II) 与聚合席夫碱官能团之间的相互作用, 对吸附 Cu(II) 前、后的 pS(1 : 2)-25 进行 XPS 检测, 结果如图 13 所示。由图 13(a) 可知, 吸附后结合能位于 932.76 eV 和 952.53 eV 处出现了 Cu 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 峰, 说明

Cu(II) 被吸附在聚合物表面。由 N 峰进行分峰拟合(图 13(b)) 看出, 在吸附前 N 1s 分为 2 个价态, 分别是结合能位于 398.4 eV 的 $\text{C}=\text{N}$ 键 ($\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$), 质量百分比为 84.3% 和结合能位于 399.2 eV 的 $-\text{N}=(\text{酰式亚胺结构})$, 质量百分

比为 15.7%，说明在聚合物生成过程中，一部分 C=N—Ph 结构会异构化为更稳定的醌式亚胺结构。这是由于醌式亚胺结构相比 C=N—Ph 结构双键之间的单键键长更短，更利于共轭效应的产生，降低电荷密度。吸附 Cu(II) 后(图 13(c))，C=N—Ph 结构质量百分比降至 83.47%，—N=C(醌式亚胺结构)质量百分比也降至 11.23%，而在结合能位于 400.3 eV 处出

现了 C=N 与 Cu(II) 配位的结构。同样，对 Cu 2p_{3/2} 的峰(图 13(d))分析发现，聚合席夫碱表面吸附的 Cu(II) 以 2 种型体存在，一种是结合能位于 933.2 eV 处的未发生配位的 Cu(II)，即通过静电作用吸附 Cu(II)，质量百分比为 24.57%；另一种是结合能位于 935.0 eV 处与 N 配位的 Cu(II)，即通过配位作用吸附 Cu(II)，质量百分比为 75.43%。



a—吸附后,全谱;b—吸附前,N 1s 分谱;c—吸附后,N 1s 分谱;d—吸附后,Cu 2p_{3/2}分谱。

Fig. 13 pS(1 : 2)-25 吸附 Cu(II) 前、后的 XPS 分析结果

Fig. 13 XPS analysis results of before and after adsorption of Cu(II) by pS(1 : 2)-25

以上结果表明，聚合席夫碱对 Cu(II) 的吸附主要以静电吸引作用为主，当 Cu(II) 被吸附至材料表面后，其中部分与 N 发生了配位反应，其过程可用图 14 的反应式描述。

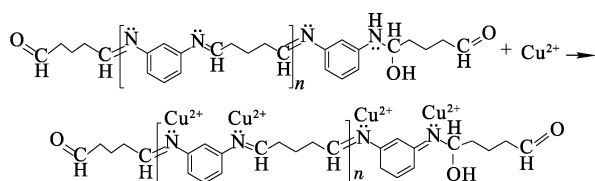


图 14 pS(1 : 2)-25 对 Cu(II) 的吸附机制反应式
Fig. 14 Reaction mechanism scheme of adsorption of Cu(II) by pS(1 : 2)-25

3 结论

以间苯二胺和戊二醛为单体，通过醛氨缩合反应可成功制备能吸附废水中 Cu(II) 的聚合席夫碱纳米粒子。该材料对 Cu(II) 的吸附速率较快，吸附 30 min 即可实现最大吸附量的 60%。在优化条件下，聚合席夫碱对 Cu(II) 的平衡吸附量为 116.30 mg/g，性能优于常见生物炭，磁性铁及其他高分子材料。聚合席夫碱对 Cu(II) 的吸附机制主要为通过静电力作用将 Cu(II) 吸附至聚合物表面，并进一步生产配合物。该材料可高效吸附 PCB 含铜废水中的铜，其制备方法能为高分子吸附材料的合成及修饰强化提供有益的借鉴。

参考文献:

- [1] THAWORNCHAISIT U, JUTHAISONG K, PARSONGJEEN K, et al. Optimizing acid leaching of copper from the wastewater treatment sludge of a printed circuit board industry using factorial experimental design [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2019, 21(6): 1291-1299.
- [2] ZHANG M, CAO Y, PENG B, et al. Removal of copper cyanide by precipitate flotation with ammonium salts [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 133: 82-87.
- [3] SONG X, YANG W, LIN Z, et al. A loop of catholyte effluent feeding to bioanodes for complete recovery of Sn, Fe, and Cu with simultaneous treatment of the co-present organics in microbial fuel cells [J]. *The Science of The Total Environment*, 2019, 651(2): 1698-1708.
- [4] TANG Q, XU Z, HONG A, et al. Response of soil enzyme activity and bacterial community to copper hydroxide nanofertilizer and its ionic analogue under single versus repeated applications [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 796. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148974.
- [5] 张晨阳, 余恒, 岳彤, 等. 电镀含铜废水处理技术研究进展 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2022, 53(7): 2426-2438. ZHANG Chenyang, YU heng, YUE Tong, et al. Research progress of copper electroplating wastewater treatment technology [J]. *Journal of central South University: Science and Technology*, 2022, 53(7): 2426-2438.
- [6] SENGUTTUVAN S, SENTHILKUMAR P, JANAKI V, et al. Significance of conducting polyaniline based composites for the removal of dyes and heavy metals from aqueous solution and wastewaters: a review [J]. *Chemosphere*, 2021, 267. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129201.
- [7] ZHANG L, CHAI L, LIU J, et al. pH manipulation: a facile method for lowering oxidation state and keeping good yield of poly(m-phenylenediamine) and its powerful Ag⁺ adsorption ability [J]. *Langmuir*, 2011, 27(22): 13729-13738.
- [8] YANG Z, REN L, JIN L, et al. In-situ functionalization of poly(m-phenylenediamine) nanoparticles on bacterial cellulose for chromium removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 441-452.
- [9] SHANDIL Y, DAUTOO U K, CHAUHAN G S. New glucosamine schiff base grafted poly(acrylic acid) as efficient Cu²⁺ ions adsorbent and antimicrobial agent [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(5): 5970-5979.
- [10] XU Q, HUANG X, GUO L, et al. Enhancing removal of Cr(VI), Pb²⁺, and Cu²⁺ from aqueous solutions using amino-functionalized cellulose nanocrystal [J]. *Molecules*, 2021, 26(23). DOI: 10.3390/molecules26237315.
- [11] KARABÖRK M, MUHAMMED B A, TÜMER M, et al. Organosilane-functionalized graphene oxide hybrid material: efficient adsorbent for heavy metal ions in drinking water [J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and The Related Elements*, 2022, 197(2): 133-143.
- [12] HUANG C, LIAO H, MA X, et al. Adsorption performance of chitosan schiff base towards anionic dyes: electrostatic interaction effects [J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 780. DOI: 10.1016/j.cplett.2021.138958.
- [13] ZHANG H, YONG X, ZHOU J, et al. Biomass vanillin-derived polymeric microspheres containing functional aldehyde groups: preparation, characterization, and application as adsorbent [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(4): 2753-2763.
- [14] HWANG K, PARK H, KIM J, et al. Fully organic CO₂ absorbent obtained by a schiff base reaction between branched poly(ethyleneimine) and glutaraldehyde [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2018, 35(3): 798-804.
- [15] REN L, YANG Z, JIN L, et al. Hydrothermal synthesis of chemically stable cross-linked poly-schiff base for efficient Cr(VI) removal [J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(8): 3259-3278.
- [16] TIGHADOUINI S, ROBY O, RADI S, et al. A highly efficient environmental-friendly adsorbent based on schiff base for removal of Cu(II) from aqueous solutions: a combined experimental and theoretical study [J]. *Molecules*, 2021, 26(17). DOI: 10.3390/molecules26175164.
- [17] AWUAL M R, ELDESOKY G E, YAITA T, et al. Schiff based ligand containing nano-composite adsorbent for optical copper(II) ions removal from aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 639-647.
- [18] ZHOU J, GAO F, JIAO T, et al. Selective Cu(II) ion removal from wastewater via surface charged self-assembled polystyrene-schiff base nanocomposites [J]. *Colloids and Surfaces: A*, 2018, 545: 60-67.
- [19] GHOSH S, ALAM M A, GANGULY A, et al. Amido-schiff base derivatives as colorimetric fluoride sensor: effect of nitro substitution on the sensitivity and color change [J]. *Spectrochimica Acta: A*, 2015, 149: 869-874.
- [20] MA M, LIANG G, RU Y, et al. Synthesis and adsorption performance of carboxyl-functionalized magnetic agarose gel microspheres for Cu(II) removal [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3). DOI: 10.1016/j.jece.2024.112582.
- [21] LI A, ZHANG Y, GE W, et al. Removal of heavy metals from wastewaters with biochar pyrolyzed from mgal-layered double hydroxide-coated rice husk: mechanism and application [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 347. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126425.
- [22] CHEN Y, LI M, LI Y, et al. Hydroxyapatite modified sludge-based biochar for the adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺:

- adsorption behavior and mechanisms[J]. *Bioresour Technol*, 2021, 321. DOI:10.1016/j.biortech.2020.124413.
- [23] YANG P, LI F, WANG B, et al. In situ synthesis of carbon nanotube-steel slag composite for Pb(II) and Cu(II) removal from aqueous solution[J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2022, 12(7). DOI:10.3390/nano12071199.
- [24] BEHBAHANI E S, DASHTIAN K, GHAEDI M. Fe₃O₄-FeMoS₄: promise magnetite ldh-based adsorbent for simultaneous removal of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) heavy metal ions[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 410. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.124560.
- [25] RAHMANI Z, GHAEMY M, OLAD A. Removal of heavy metals from polluted water using magnetic adsorbent based on K-carrageenan and N-doped carbon dots[J]. *Hydrometallurgy*, 2022, 213. DOI:10.1016/j.hydromet.2022.105915.
- [26] WANG N, YANG D, WANG X, et al. Highly efficient Pb(II) and Cu(II) removal using hollow Fe₃O₄@PDA nanoparticles with excellent application capability and reusability[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5(9): 2174-2182.
- [27] TRIKKALLOTIS D G, CHRISTOFORIDIS A K, MITROPOULOS A C, et al. Adsorption of copper ions onto chitosan/poly(vinyl alcohol) beads functionalized with poly(ethylene glycol)[J]. *Carbohydrate Polymers: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides*, 2020, 234. DOI:10.1016/j.carbpol.2020.115890.
- [28] MUSIELAK M, GAGOR A, ZAWISZA B, et al. Graphene oxide/carbon nanotube membranes for highly efficient removal of metal ions from water[J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(31):28582-28590.
- [29] CHENG M, YAO C, SU Y, et al. Cyclodextrin modified graphene membrane for highly selective adsorption of organic dyes and copper(II) ions[J]. *Engineered Science*, 2022. DOI:10.30919/es8d603.

Preparation of Polymerized Schiff Base and Its Adsorption Properties for Cu(II) from Wastewater

ZHENG Yihao¹, REN Lili¹, CHENG Lili², WANG Shiqin¹, LU Wenting¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. School of Metallurgical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: To address the issues of low conversion rate of aromatic amine monomers and high consumption of oxidants in polymerization reactions, the synthesis of polymeric Schiff base nanoparticles using m-phenylenediamine and glutaraldehyde as monomers through aldol-amino condensation reaction and their application in the adsorption and removal of Cu(II) from wastewater were investigated. The morphology and structure of the products were characterized, and the thermal stability, acid stability, and adsorption mechanism of the material for Cu(II) in wastewater were analyzed. The results show that the amino and aldehyde groups underwent nucleophilic addition to form a Schiff base structure, and the products are spherical nanoparticles with diameters ranging from 100 to 400 nm. The C=N structure of the polymeric Schiff base has good thermal stability and acid stability, and the adsorption process of Cu(II) conforms to the characteristics of the Langmuir isothermal adsorption model and the pseudo-second-order kinetic model. Under optimized conditions, the equilibrium adsorption capacity of the polymeric Schiff base for Cu(II) is 116.30 mg/g, which is superior to that of common biochar, magnetic iron, and other polymer materials. The adsorption mechanism of the polymeric Schiff base for Cu(II) is mainly electrostatic interaction and show strong coordination ability.

Key words: polymeric Schiff base; nanoparticles; preparation; adsorption; copper; wastewater; removal