

聚丙烯酰胺树脂的制备及其对 2,4-二氯苯氧乙酸的吸附性能研究

马梅花 王晓中 龚艳茹 牛玉玲 王玥 王惠军 罗瑞明 龚波林*
(宁夏大学化学化工学院, 银川 750021)

摘 要 以氯甲基化交联聚苯乙烯树脂(CMCPS)为载体和大分子引发剂,溴化亚铜/2,2'-联吡啶为催化体系,采用了表面引发原子转移自由基聚合技术(SI-ATRP),将丙烯酰胺接枝到 CMCPS 树脂表面,制得了新型聚丙烯酰胺树脂(PAM-CMCPS),并且用元素分析、扫描电镜和红外光谱对其进行了表征。考察了此树脂对 2,4-二氯苯氧乙酸的吸附性能、动力学和热力学参数。结果表明,此树脂对 2,4-二氯苯氧乙酸的吸附量随溶液初始浓度和温度的升高而增加,当初始浓度为 8 mmol/L 时吸附效果最佳,树脂的静态饱和吸附容量为 111.0 mg/g, Langmuir 和 Freundlich 方程都呈现良好的拟合度。热力学平衡方程计算得 $\Delta G < 0$, $\Delta H = 268.2$ kJ/mol, $\Delta S > 0$, 表明此吸附过程是一个自发、吸热、熵增加的过程。动力学研究表明,准二级动力学方程能较好拟合动力学实验结果,该过程符合准二级动力学模型。此 PAM-CMCPS 树脂应用于柑橘样品中 2,4-二氯苯氧乙酸的吸附,取得了较满意的结果。

关键词 氯甲基化聚苯乙烯树脂; 表面引发原子转移自由基聚合; 吸附性能; 2,4-二氯苯氧乙酸

1 引 言

2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)成本低,选择性较高,广泛用于阔叶草除草剂,有效防除稻、麦、玉米、高粱、甘蔗田等的双子叶杂草^[1],是一种苯氧乙酸类化合物。在水表和地表广泛存在,对人和牲畜会造成一定的毒副作用,有潜在的致癌性和致突变性^[2]。若误食暴露在外的 2,4-D 会有呕吐、腹泻、头痛、行为怪异和血压过低等不良症状^[3]。经过皮肤接触可能会引起过敏,经呼吸道吸入则会导致咳嗽或上呼吸道感染。目前已经有多种方法研究如何去除 2,4-D,在这些方法中,臭氧氧化法是比较有效的一种方法,但臭氧降解产物会对环境造成危害^[4]。生物处理方法也同样被用于去除 2,4-二氯苯氧乙酸^[5],但是当温度较低时不利于微生物的生长,以至于降低除去 2,4-D 的效率。光催化作用可除去水中 2,4-D,但水中悬浮的固体小颗粒会影响氧化的进程^[6]。电化学方法去除饮用水中的 2,4-D,阳极易受中间产物的污染,降低电流效率,2,4-D 的抗氧化功效超时^[7]。吸附法吸附效率较高,容量较大,适用范围较广,是一种运用较广的方法^[8]。

原子转移自由基聚合技术(ATRP)是一种新的活性可控聚合技术,集自由基聚合与活性聚合的优点于一体,既能像自由基聚合那样进行本体、溶液、悬浮和乳液聚合,又能合成具有指定结构的聚合物,无需经复杂的合成路线^[9]。ATRP 接枝过程可控制接枝链长^[10],因此广泛用于各种材料的表面接枝改性。表面引发原子转移自由基聚合技术(SI-ATRP)以分子自组装为基础,在固体表面形成高密度的具有聚合反应引发点的分子层,继续引发聚合反应,从而制备出高密度聚合物刷。这一合成技术修饰密度较高、聚合物链段可控。Senkal 等^[11]运用 SI-ATRP 法将聚乙烯吡咯烷酮接枝到聚苯乙烯(PS)树脂表面,提高了该树脂对染料的吸附容量。Niu 等^[12]采用 SI-ATRP 技术将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝于氯甲基化聚苯乙烯(CMPS)树脂表面,与二乙胺反应制备胺化树脂,该树脂对 Cu(II), Pb(II), Cr(VI)和 As(V)的吸附容量高于传统树脂。Liu 等^[13]以 1,10-邻二氮菲和 CuBr 作为催化剂,运用 SI-ATRP 技术将聚丙烯酰胺接枝于凹凸棒石表面(PAM-ATP),对 Hg(II)的吸附容量高于裸露的凹凸棒石。董佳斌等^[14]采用 SI-ATRP 技术将甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合在 CMCPS 树脂表面,该聚合物与亚

2014-07-21 收稿; 2014-10-12 接受

本文系国家自然科学基金项目(No. 31271868)、国家科技支撑课题(No. 2012BAK17B07)和宁夏自然科学基金项目(No. NZ12135)

* E-mail: gongbolin@163.com

胺基二乙酸(IDA)反应制备了高容量亚胺基二乙酸型螯合树脂,对 Cu(II) 的吸附量较高。因此,SI-ATRP 可望成为高吸附容量螯合树脂制备的新方法。

本研究采用 SI-ATRP 技术将丙烯酰胺接枝到 CMCPS 树脂表面(既可作为载体,又可作为原子转移自由基聚合的大分子引发剂),制备了 PAM-CMCPS 树脂,并研究了其对 2,4-D 的吸附性能及其热力学和动力学参数。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

TU-4810 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)。JSM-7500F 型电子扫描显微镜(日本 JEOL 公司);VarioEL III 型元素分析仪(德国艾乐曼元素分析系统公司);傅立叶变换红外光谱仪、LC-20AT 高效液相色谱仪(日本岛津公司);KQ-3200E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);SHB-III 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);BS224S 型电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司);SHZ-C 型水浴恒温振荡器(上海浦东物理光学仪器厂)。

聚苯乙烯型 AB-8 大孔吸附树脂(18~30 目(550~880 μm),河北沧州保恩化工有限公司);丙烯酰胺(AM)、2,2'-联吡啶(Bpy)、2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)、2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)、2,4-二氯苯甲醛(2,4-DCAD)、咪草烟(IM)、CuBr(上海晶纯试剂有限公司),所用试剂均为分析纯。

色谱条件: C₁₈ 反相色谱柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm, 美国安捷伦公司);流动相: 甲醇-水(8:2, V/V, pH 3.0);流速 1.0 mL/min;柱温 30 °C;检测波长 280 nm。

2.2 PAM-CMCPS 树脂的制备

2.2.1 氯甲基化交联聚苯乙烯树脂(CMCPS)的制备 参照文献[14]方法制备 CMCPS 树脂。在 250 mL 三颈圆底烧瓶中,加入 15.40 g 干燥的 AB-8 树脂,9.090 g 多聚甲醛,20.44 g 无水 ZnCl₂, 80 mL 冰乙酸,40 mL 80% H₂SO₄,50 °C 磁力搅拌下,通入自制 HCl 气体,反应 12 h,用去离子水洗至中性,再用丙酮洗涤,60 °C 真空干燥 24 h,备用。

2.2.2 SI-ATRP 技术制备聚丙烯酰胺树脂(PAM-CMCPS) 称取 6.108 g CMCPS 树脂作为大分子引发剂,0.2280 g CuBr,0.6790 g Bpy 于两颈圆底烧瓶中。称取 5.689 g AM,量取 50 mL 乙腈于另一个单颈圆底烧瓶中。密封后两个烧瓶,分别通 N₂ 除氧 30 min 后,迅速在 N₂ 保护下将单颈瓶中的液体完全转入两颈烧瓶中,60 °C 水浴下反应 18 h,依次用去离子水、0.1 mol/L EDTA 溶液洗涤,再用去离子水和丙酮洗涤,60 °C 真空干燥 24 h。合成路线如图 1 所示。

2.3 饱和吸附容量实验

分别称取 0.1 g PAM-CMCPS 树脂于一系列不同浓度的 2,4-D 溶液中,在恒温振荡吸附 24 h 后,取上清液,采用紫外分光光度法测吸光度,吸附量按公式(1)计算^[15]:

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

其中, Q 为吸附量(mmol/g), C_0 和 C_e 分别为 2,4-D 的初始浓度和吸附平衡时的浓度(mmol/L), V 为溶液体积(mL), m 为 PAM-CMCPS 树脂的质量(g)。

2.4 PAM-CMCPS 树脂吸附实际样品分析

取市售新鲜柑橘 100 g,去皮后加入一定浓度的 2,4-D,高速匀浆 2 min;称取 5 g 于 50 mL 试管中,加入 20 mL 蒸馏水,用 1.0 mol/L NaOH 调至 pH 10,振荡 5 min,5000 r/min 离心 10 min;将上清液用 H₃PO₄ 溶液调至 pH 2.5,转移至分液漏斗,加 20 mL 二氯甲烷,振荡、静置、分离,向上层清液加入 15 mL 二氯甲烷进行提取,合并下层溶液,备用。

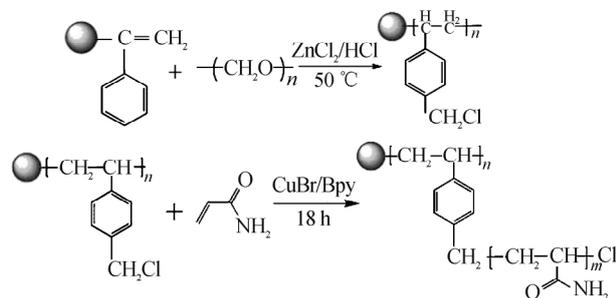


图 1 聚丙烯酰胺树脂合成图

Fig. 1 Synthesis routes of polyacrylamide-chloromethyl polystyrene (PAM-CMCPS) chelating resin

3 结果与讨论

3.1 PAM-CMCPS 树脂接枝量

PAM-CMCPS 树脂元素分析数据见表 1。由表 1 可知,接枝 AM 后的 C、H、N 元素含量增加。按公式 (2) [16] 计算接枝量 (GR), 得到此树脂的接枝量为 $27.99 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 。表明 AM 已成功接枝到树脂表面上。

$$\text{GR} = \frac{N_i \times 10^6}{28 \times (1 - C(\%) - H(\%) - N(\%)) S} \quad (2)$$

其中, N_i 为 CMCPS 树脂上增加的 N 元素的百分含量, $C\%$, $H\%$ 和 $N\%$ 分别表示 CMCPS 树脂表面接枝 AM 后 C、H 和 N 元素增加的百分含量, S 是交联聚苯乙烯树脂 CMCPS 的比表面积 ($492.3 \text{ m}^2/\text{g}$)。此值高于文献 [14] 中亚胺基二乙酸型螯合树脂的接枝量。

表 1 元素分析数据

Table 1 Data of elemental analysis

样品 Sample	C (%, w/w)	H (%, w/w)	N (%, w/w)	丙烯酸酰胺接枝量 Acrylic amide graft rate ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
PCMCPs beads	83.51	5.705	1.013	
PAM-CMCPS	84.90	5.975	3.272	27.99

3.2 PAM-CMCPS 树脂的扫描电镜和红外光谱表征

用扫描电镜对 PAM-CMCPS 树脂吸附 2,4-D 前后的表面形态和结构进行了表征。由图 2 可见,吸附前树脂表面粗糙多孔,吸附后树脂表面变得比较光滑,表明吸附 2,4-D 后,树脂表面发生了明显变化。因此, PAM-CMCPS 树脂能够有效吸附 2,4-D。

图 3 为氯甲基化交联聚苯乙烯和 PAM-CMCPS 树脂的红外光谱图。671, 1523, 1750 和 3445 cm^{-1} 分别对应 C-Cl、苯环中 C=C、C=O 和 $-\text{NH}_2$ 的特征振动 [17], 表明丙烯酸酰胺已成功接枝到氯甲基化交联聚苯乙烯树脂表面。

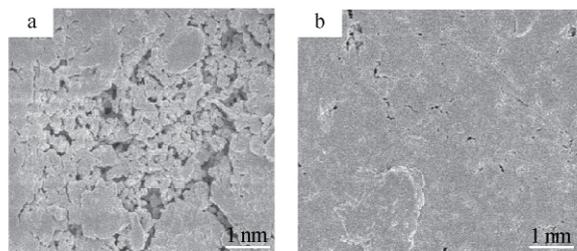


图 2 PAM-CMCPS 树脂吸附 2,4-D 前 (a)、后 (b) 扫描电镜图

Fig. 2 Scanning electron micrographs of PAM-CMCPS resin before (a) and after (b) adsorbed 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)

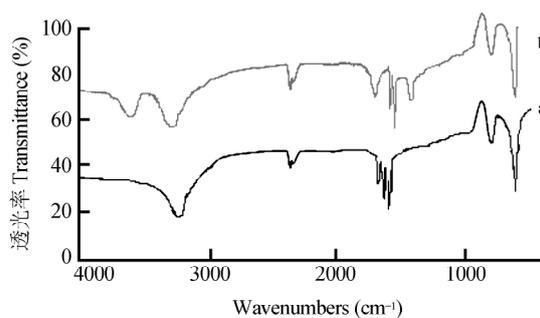


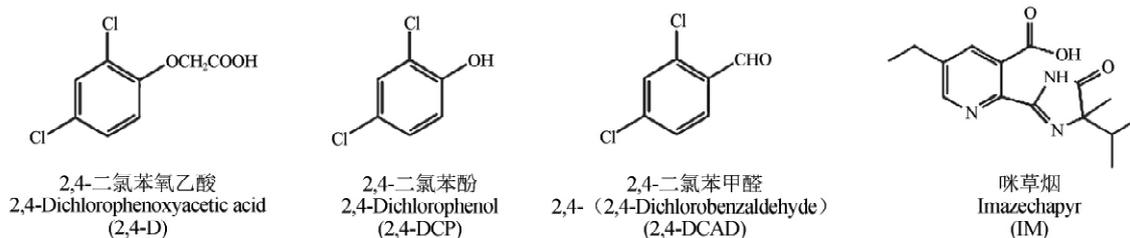
图 3 PAM-CMCPS 树脂红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of CMCPS and PAM-CMCPS resin

3.3 吸附性能的考察

3.3.1 2,4-D 初始浓度对吸附量的影响 初始浓度是影响吸附过程的重要因素。称取 0.1 g PAM-CMCPS 树脂于 10 mL 不同浓度 2,4-D 的甲醇溶液中, 振荡吸附 24 h, 测定上清液中剩余 2,4-D 的浓度。由图 4 可见, 随着 2,4-D 初始浓度增大, 吸附量逐渐增大, 可能是 2,4-D 初始浓度增加, 溶液中 2,4-D 与吸附剂的接触几率增大。当初始浓度大于 $7 \text{ mmol}/\text{L}$ 后, 饱和吸附量随 2,4-D 初始浓度的增大而变化较小, 吸附量达到 $111.0 \text{ mg}/\text{g}$, 高于文献报道值 [18-20]。因此, 选择 $8 \text{ mmol}/\text{L}$ 为最佳初始浓度。

3.3.2 选择性吸附 选取与 2,4-D 结构类似物 2,4-二氯苯酚 (2,4-DCP)、2,4-二氯苯甲醛 (2,4-DCAD) 和非结构类似物咪草烟 (IM) 作为目标分子, 其结构式如下:



将 0.1 g PAM-CMCPS 树脂分别于 8 mmol/L 上述 4 种物质的甲醇溶液中,振荡静态吸附 24 h,取其上清液测定吸光度,根据公式(1)计算各自的吸附量 Q ,如图 5 所示,此树脂对 2,4-D 的吸附量高于非结构类似物咪草烟。虽然 2,4-DCP, 2,4-DCAD 结构与 2,4-D 相似,但是此树脂对 2,4-D 的吸附量大于对 2,4-DCP 和 2,4-DCAD 的吸附量,可能是由于 2,4-D 的 pK_a 小于 2,4-DCP 和 2,4-DCAD,这有助于此树脂对 2,4-D 的吸附。

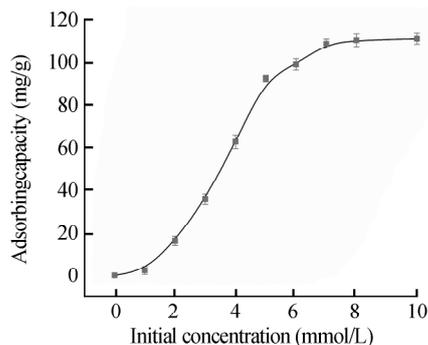


图 4 2,4-D 初始浓度对吸附量的影响

Fig. 4 Effect of original concentrations of 2,4-D on adsorption capacities

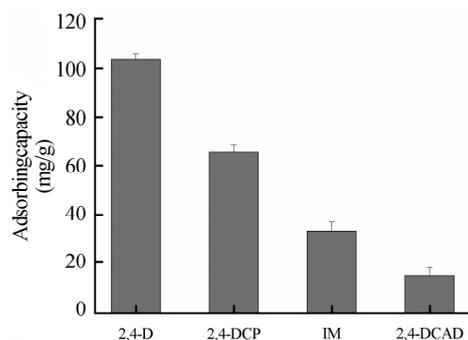


图 5 PAM-CMCPS 树脂对 2,4-D、2,4-DCP、2,4-DCAD 和 IM 的吸附量

Fig. 5 Adsorption capacities of 2,4-D; 2,4-DCP; 2,4-DCAD and IM on PAM-CMCPS

3.4 吸附动力学

3.4.1 时间对吸附量的影响 图 6 是 2,4-D 浓度分别为 2, 4 和 8 mmol/L 时, 2,4-D 的吸附量随时间的变化图。从图 6 可见, PAM-CMCPS 树脂在前 5 h 对 2,4-D 的吸附速率很快, 6 h 后吸附速率逐渐减慢, 并基本达到吸附平衡。这是因为, 在初始吸附时, PAM-CMCPS 树脂表面有大量的吸附活性位点, 与 2,4-D 结合的速率较快。随着吸附时间延长, 树脂表面的吸附活性位点逐渐被 2,4-D 占据, 吸附速率随之减慢, 直至达到吸附平衡。本实验选择吸附时间为 6 h。

3.4.2 反应级数的确定 常用准一级和准二级速率模型描述吸附动力学, 准一级速率方程也称为 Lagergren 一级动力学方程。两个模型可分别线性化^[21]为:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$t/Q_t = (k_2 Q_e^2)^{-1} + t/Q_e \quad (4)$$

式中, Q_t 为 t 时刻的吸附量 (mg/g), Q_e 为树脂的平衡吸附量 (mg/g), k_1 (min^{-1}) 和 k_2 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$] 分别为准一级、准二级速率参数。

用准一级和准二级反应动力学方程对图 6 中的实验数据进行拟合的结果见表 2 和表 3。根据回归

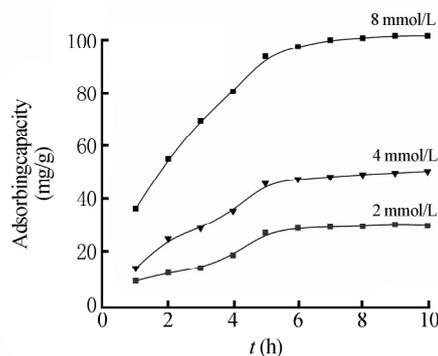


图 6 不同时间对 2,4-D 吸附量的影响

Fig. 6 Effect of time on adsorption capacities of 2,4-D

方程的相关系数及实验测定与公式计算的 Q_e 值的差别确定反应级数。结果表明, PAM-CMCPS 树脂对 2,4-D 的吸附过程与二级动力学模型吻合。采用二级动力学模型计算的吸附量值($Q_{e,cal}$)与实验测得的吸附量值($Q_{e,exp}$)非常接近, 相关系数较好。大多数情况下, Lagergren 一级动力学方程只能应用于吸附过程的初始阶段, 而不是整个阶段; 而二级反应动力学模型假定限速步骤可能为化学吸附, 适用于很多吸附研究^[22]。

表 2 吸附准一级动力学参数

Table 2 Pseudo-first order reaction kinetic parameter of adsorption

2,4-D 初始浓度 Initial Concentration of 2,4-D (mmol/L)	准一级动力学方程 Pseudo-first-order kinetic parameters	k_1 (min^{-1})	R^2	理论吸附量 $Q_{e,cal}$ (mg/g)	实验吸附量 $Q_{e,exp}$ (mg/g)
2	$\ln(1-Q_t/Q_e) = -0.0107t + 0.8343$	0.0107	0.7979	20.34	30.85
4	$\ln(1-Q_t/Q_e) = -0.0059t + 0.0244$	0.0059	0.9648	54.82	49.87
8	$\ln(1-Q_t/Q_e) = -0.0106t + 0.675$	0.0106	0.675	97.39	111.0

表 3 吸附的准二级动力学参数

Table 3 Pseudo-second order reaction kinetic parameter of adsorption

2,4-D 初始浓度 Initial concentration of 2,4-D (mmol/L)	准二级动力学方程 Pseudo-second-order kinetic parameters	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	理论吸附量 $Q_{e,cal}$ (mg/g)	实验吸附量 $Q_{e,exp}$ (mg/g)
2	$t/Q_t = 0.039t + 4.9725$	0.00023	0.9993	29.51	30.85
4	$t/Q_t = 0.0198t + 3.4293$	0.00011	0.9994	50.46	49.87
8	$t/Q_t = 0.0092t + 1.2004$	0.00007	0.9997	108.0	111.0

3.5 吸附热力学

3.5.1 温度对吸附量的影响 温度是影响吸附过程的另一个重要因素, 称取 0.1 g PAM-CMCPS 树脂于 10 mL 8 mmol/L 2,4-D 甲醇溶液中, 分别于 0, 15, 25, 35 和 45 °C 下, 振荡吸附 6 h 后, 测定上清液中 2,4-D 含量, 结果如图 7 所示, 吸附量随着温度的升高而增加, 说明吸附过程是吸热过程。

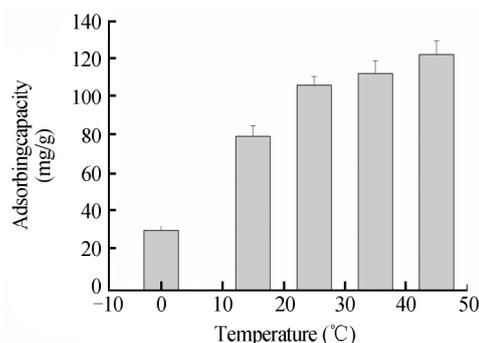


图 7 温度对吸附量的影响

Fig. 7 Relationship between adsorption amount and temperature

3.5.2 吸附等温线模型 吸附等温线描述的是一定温度下平衡吸附量与平衡浓度之间的关系。根据静态平衡吸附实验测得的平衡浓度 C_e 计算其平衡吸附量 Q_e , 选用 15 °C 时测定的数据得到 PAM-CMCPS 树脂在 15 °C 下的吸附等温线。由图 8 可见, Q_e 随 C_e 的增加而增大, 在 15 °C 下树脂的饱和吸附量为 111 mg/g, 可见 PAM-CMCPS 树脂对 2,4-D 有较高的吸附容量, 高于文献^[23]分子印迹聚合物的吸附量。采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程对上述吸附等温线进行拟合^[24], 拟合结果见表 4, 拟合

的相关系数均大于 0.95, 且 $n > 1$ 。因此, Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程均能很好地描述 2,4-D 在 PAM-CMCPS 树脂上的吸附过程, 并且此吸附过程较容易进行。

表 4 朗缪尔吸附和弗伦德利希吸附等温线相关参数

Table 4 Correlated parameters of Langmuir isotherm and Freundlich isotherm for the adsorption of 2,4-D

温度 Temperature (°C)	朗缪尔吸附 Langmuir adsorption				弗伦德利希吸附 Freundlich adsorption			
	朗格缪尔方程 Langmuir equation	吸附平衡常数 K_L (L/mg)	最大吸附量 Q_m (mg/g)	R^2	弗罗因德利希方程 Freundlich equation	吸附平衡常数 K_L (L/mg)	最大吸附量 Q_m (mg/g)	R^2
15	$C_e/Q_e = 0.0087C_e + 2.8032$	0.00285	114.9	0.9876	$\ln Q_e = 0.3733 \ln C_e + 2.0566$	7.815	2.978	0.9982

2.5.3 热力学常数的计算 从反应达到平衡时的 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 三方面对吸附热力学进行研究。

从表 5 可见, 2,4-D 在 PAM-CMCPS 树脂上的 $\Delta G < 0$, 表明 PAM-CMCPS 树脂对 2,4-D 的吸附过程可自发进行。 $\Delta H > 0$, 则吸附为吸热过程, 升高温度有利于吸附。当 ΔH 为 2.1 ~ 20.9 kJ/mol 时, 对应物理吸附; ΔH 为 20.9 ~ 418.4 kJ/mol 时, 对应化学吸附^[25]。因此, 该树脂对 2,4-D 的吸附是化学吸附。吸附过程的熵变 $\Delta S > 0$, 表明液-固表面的自由度在吸附过程中增大。

表 5 吸附热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters of adsorption

温度 Temperature (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/(mol·K))
273	-2.269		990.8
288	-2.394		939.7
298	-2.478	268.2	908.4
308	-2.561		879.1
318	-2.643		851.7

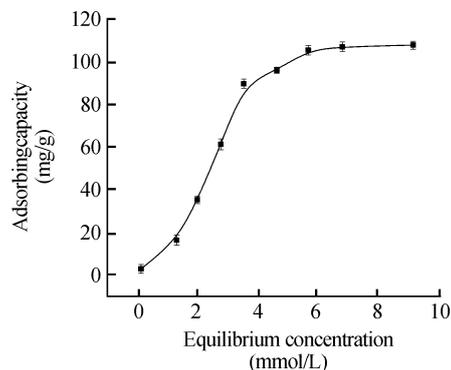


图 8 2,4-D 在 15 °C 时的吸附等温线

Fig. 8 Equilibrium adsorption isotherm 2,4-D at 15 °C

3.6 实际样品测定

将处理后的柑橘样品进行 HPLC 测定, 结果如图 9a 所示, 未检测到 2,4-D。在柑橘样品中添加一定浓度的 2,4-D, 处理后进行 HPLC 测定, 如图 9b, 2,4-D 含量较高。加入 0.1 g PAM-CMCPS 树脂, 对其中的 2,4-D 进行吸附, 待吸附平衡后, 离心分离, 取上清液进行 HPLC 测定, 2,4-D 含量减少(图 9c)。由此可见, PAM-CMCPS 树脂能够较好地吸附柑橘中的 2,4-D。

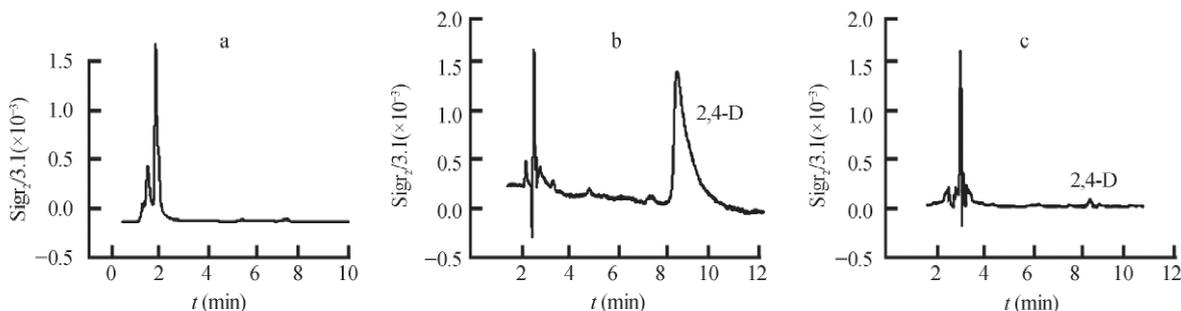


图 9 PAM-CMCPS 树脂对柑橘样品中 2,4-D 的吸附色谱图

Fig. 9 Chromatograms of PAM-CMCPS resin for adsorption of 2,4-D in orange samples

a: 柑橘(空白)样品, b: PAM-CMCPS 树脂吸附 2,4-D 前, c: PAM-CMCPS 树脂吸附 2,4-D 后。

a: Chromatograms of orange samples, b: Chromatograms of before PAM-CMCPS resin adsorbed 2,4-D in orange samples, c: Chromatograms of after PAM-CMCPS resin adsorbed 2,4-D in orange samples.

4 结论

采用 SI-ATRP 技术在 CMCPS 树脂表面接枝 AM, 制备了聚丙烯酰胺树脂(PAM-CMCPS), 并研究了此树脂对 2,4-D 的吸附性能、热力学和动力学参数。当温度为 15 °C, 2,4-D 初始浓度为 8 mmol/L 时, 树脂的最大吸附量为 111 mg/g。并将此树脂用于柑橘中 2,4-D 的吸附。2,4-二氯苯氧乙酸在树脂上的吸附性能用 Langmuir 和 Freundlich 方程能很好地拟合, 热力学参数表明吸附过程是自发的吸热过程, 升高温度有利于吸附进行。动力学研究表明, 此吸附过程符合准二级动力学方程。

References

- 1 Salman J M, Hameed B H. *Desalination*, **2010**, 256: 129-135
- 2 Deng S B, Ma R, Yu Q, Huang J, Hazard Y G J. *Mater.*, **2009**, 165: 408-414
- 3 Momcilovic M Z, Randelovic M S, Aleksandra R. *J. Chem. Eng.*, **2013**, 220: 276-283

- 4 Chingombe P , Saha B , Wakeman R. *J. Colloid. Interf. Sci.* , **2006** , 297: 434-442
- 5 Cycon M , Zmijowska A , Piotrowska-Seget Z. *Cent. Eur. J. Biol.* , **2011** , 6: 188-198
- 6 Giri R R , Ozaki H , Ota S , Taniguchi S. *Desalination* , **2010** , 255: 9
- 7 Gao J X , Zhao G H , Shi W , Li D M. *Chemosphere* , **2009** , 75: 519
- 8 Daneshvar N , Aber S , Khani A , Rasoulifard M H. *Journal of Food , Agriculture & Environment* , **2007** , 5 (3&4) : 425-429
- 9 WANG Chun-Ying , FANG Ping-Yan. *Leather Chemicals* , **2007** , 24(1) : 14-18
王春颖 , 方平艳. *皮革化工* , **2007** , 24(1) : 14-18
- 10 Leena N , Susanna H , Hannu M , Jukka S. *Eur. Polym. J.* , **2007** , 43(4) : 1372-1382
- 11 Senkal B. F. , Yavuz E. *Polymers for Advances Technologies* , **2006** , 17 (11-12) : 928-931
- 12 Niu L , Deng S B , Yu G , Huang J. *Chem. Eng. J.* , **2010** , 165: 751-757
- 13 Liu P , Guo J. *Colloids Surf. , A: Physicochem. Eng. Aspects* , **2006** , 282-283(20) : 498-503
- 14 DONG Jia-Bin , WU Jian-Bo , YANG Jing , SONG Wei , DAI Xiao-Jun , YE Zheng-De , GONG Bo-Lin. *Chem. J. Chinese Universities* , **2013** , 34(3) : 714-719
董佳斌 , 吴建波 , 杨静 , 宋伟 , 戴小军 , 冶正得 , 龚波林. *高等学校化学学报* , **2013** , 34(3) : 714-719
- 15 Liu S Q , Zheng T P , Wang J P. *Jiang L. Nan. Chem. Eng. J.* , **2010** , 157: 348-356
- 16 Zhang L , Dai X J , Xu F , Wang F Q , Gong B L , Wei Y M. *Anal. Bioanal Chem.* , **2012** , 404: 1477-1484
- 17 ZHU Ming-Hua , HU Ping. *Instrumental Analysis*. Beijing: Higher Education Press , **2008**: 297-313
朱明华 , 胡坪. *仪器分析*, 北京: 高等教育出版社, **2008**: 297-313
- 18 Tang Q , Wen F X , Chi H. *Environ. Prot. Chem.* , **2013** , 33: 11-14
- 19 Song L Z , Dong C Y , Zhang Z J , Zheng Q Y. *Chin. Environ. Sci.* , **2007** , 28: 322-326
- 20 FU Xiang-Jin , RAN Xiao-Min , ZHANG Hui , LI Ji-Lie , ZHOU Qi-Zhong , LI Zhong-Hai. *Fujian A&F Univ. (Nat. Sci. Edi.)* , **2013** , 43: 162-165
付湘晋 , 冉晓敏 , 张慧 , 黎继烈 , 周期中 , 李忠海. *福建农林大学学报(自然科学版)* , **2013** , 43: 162-165
- 21 Piccin J S , Dotto G L , Vieira M L G , Pinto L A. *J. Am. Chem. Soc.* , **2011** , 56: 3759-3765
- 22 Kumar Y P , King P , Prasad V S R K. *J. Hazard. Mater.* , **2006** , 137(2) : 1211-1217
- 23 TANG Jing-Wan , LIU Xiao-Yu , WANG Zhi-Hua , MA Yong-Jun. *Journal of Northwest Normal University* , **2006** , 42(3) : 58-61
唐敬万 , 刘小育 , 王志华 , 马永钧. *西北师范大学学报(自然科学版)* , **2006** , 42(3) : 58-61
- 24 CHEN Ai-Yan , CHENG Xiang , HUANG Xin-Rui , SUN De-Zhi. *Journal of Chemical Industry and Engineering* , **2008** , 59(9) : 2270-2275
陈爱燕 , 程翔 , 黄新瑞 , 孙德智. *化工学报* , **2008** , 59(9) : 2270-2275
- 25 Kilic M , Yazici H , Solak M. *Bioresour. Technol.* , **2009** , 100(7) : 2130-2137

Preparation of Polyacrylamide Resin and Its Adsorption Properties on 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid

MA Mei-Hua , WANG Xiao-Zhong , GONG Yan-Ru , NIU Yu-Ling , WANG Yue ,
WANG Hui-Jun , LUO Rui-Ming , GONG Bo-Lin*

(College of Chemistry and Chemical Engineering , Ningxia University ,
Ningxia University , Yinchuan 750021 , China)

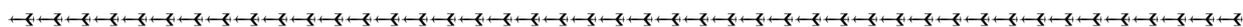
Abstract Polyacrylamide resin was synthesized via surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) method. Acrylic amide (AM) was grafted onto the surface of the chloromethyl polystyrene resin via SI-ATRP in the CuBr/2,2'-bipyridine (Bpy) system as catalyst at room temperature. The compositions of polyacrylamide resin were determined by means of elementary analysis , FT-IR analysis and scanning electron microscopy (SEM) . The adsorption properties , the parameters of kinetics and the thermodynamics of the resin

were evaluated in details , respectively. As the results , adsorption capacity of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) increased with the initial concentrations of solution increasing at room temperature , and its highest adsorption capacity was 111.0 mg/g with solution concentration of 8 mmol/L. Adsorption isotherm at room temperature was determined and modeled with Langmuir and Freundlich equations. The thermodynamic equilibrium functions were calculated to be $\Delta G < 0$, $\Delta H = 268.2$ kJ/mol , $\Delta S > 0$, hence , the adsorption was spontaneous , endothermic and entropy increasing. The kinetics fitted the pseudo-second-order well. The polyacrylamide-chloromethyl polystyrene (PAM-CMCPs) resin was used for the adsorption of 2,4-D in orange sample , and good results were obtained.

Keywords Chloromethyl polystyrene resin; Surface-initiated atom transfer radical; Adsorption property; 2,4-dichlorophenoxyacetic acid; Kinetics; Thermodynamics

(Received 21 July 2014 , accepted 12 October 2014)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 31271868) , the Key Projects in the National Science & Technology Pillar Program (No. 2012BAK17B07) and the Natural Science Foundation of Ningxia Province , China (No. NZ12135)



中国化学会第十二届全国分析化学年会 (第一轮通知)

中国化学会和国家自然科学基金委主办、华中师范大学承办的“第十二届全国分析化学年会”定于 2015 年 5 月 8 日 ~ 11 日在武汉洪山大礼堂召开。这是我国分析化学领域三年一届的盛会 ,会议将就我国自上届学术会议以来分析化学学科的新成就、新进展进行学术交流和研讨 ,会议将组织分析化学前沿的大会报告、分组报告和讨论 ,并邀请部分国外学者和海外华裔学者与会。热忱欢迎广大的分析化学工作者踊跃投稿和参加会议。现将有关事项通知如下:

一、征文内容

(1) 原子光谱分析; (2) 分子光谱分析; (3) 色谱法与分离科学; (4) 电分析化学; (5) 波谱分析(包括顺磁、核磁共振); (6) 质谱分析; (7) 显微成像分析; (8) 微流控芯片分析; (9) 联用方法与自动化分析; (10) 形态、表面及结构分析; (11) 生物分析化学; (12) 药物和代谢物分析; (13) 环境分析化学; (14) 食品分析; (15) 蛋白质分析; (16) 核酸分析; (17) 纳米分析化学; (18) 分析仪器及装置; (19) 质量控制; (20) 化学计量学与生物信息学。凡已在刊物上发表或在全国会议上报告过的论文不在应征之列。此外 ,本次会议的交流形式包括大会报告、邀请报告、口头报告和墙报交流 ,并设优秀墙报奖 ,诚挚欢迎积极参与 (<http://ac.ccnu.edu.cn>)。

二、征文要求

应征论文须用 Word 软件编辑 ,包括题目、作者、单位、必要的图表、结果和讨论、主要参考文献(2 ~ 5 篇) ,用 A4 纸 ,版心尺寸为 15 cm×24 cm ,标题用小三号黑体 ,正文用小四号宋体 ,全文(包括图表) 一般为 1 页 ,请勿超过 2 页。文末须附英文题目、作者姓名和单位。

三、收稿地址

网上投稿和会议注册将于 2014 年 10 月 1 日开通 ,请尽量网上投稿。如果通过电子邮件投稿 ,请发至: ac2015china@163.com ,并在邮件中注明“会议征文”和论文第一作者及通讯联系人的姓名、职称、工作单位、邮编、联系电话及 E-mail。同时 ,为便于分类 ,请在邮件主题中注明稿件类别(如 1 原子光谱分析; 2 分子光谱分析; 3 色谱法与分离科学; 4 电分析化学; 5 波谱分析; 6 质谱分析等)。

有关稿件的处理意见、会议具体日程、注册费用、住宿安排等项事宜请见第二轮通知。会议筹备组联系人:

杨光富: 027-67867800 , gfyang@mail.ccnu.edu.cn;

钟鸿英: 027-67862616 , hyzhong@mail.ccnu.edu.cn

张爱东: 027-67867635 , adzhang@mail.ccnu.edu.cn;

徐 晖: 027-67867953 , huixu@mail.ccnu.edu.cn

本会欢迎国内外分析仪器公司、厂商到会介绍和展出产品 ,有关具体事宜请与筹备组联系。

第十二届全国分析化学年会筹备组

2014 年 7 月 18 日