

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.03.010

功能接枝微粒 PSSS/SiO₂ 的制备及其 对水介质中含氮杂环农药的吸附特性^{*}

程 伟 高保娇^{**} 施雪军

(中北大学化学工程系, 太原, 030051)

摘 要 使用 γ -氨丙基三甲氧基硅烷(AMPS)对微米级硅胶微粒进行表面改性,制得改性微粒 AMPS-SiO₂;使改性微粒 AMPS-SiO₂ 表面的氨基与溶液中的过硫酸盐构成氧化-还原引发体系,实施了对苯乙烯磺酸钠(SSS)在硅胶微粒表面的高效引发接枝聚合,将阴离子聚电解质聚对苯乙烯磺酸钠(PSSS)接枝于硅胶微粒表面,制得了接枝微粒 PSSS/SiO₂;采用红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、Zeta 电位测定等多种手段对接枝微粒 PSSS/SiO₂ 进行了表征.在此基础上重点考察了接枝微粒 PSSS/SiO₂ 对抗蚜威和特丁津两种含氮杂环农药分子的吸附特性与吸附机理.研究表明,在静电相互作用下,接枝微粒 PSSS/SiO₂ 对含氮杂环农药分子具有很强的吸附能力,抗蚜威和的特丁津的吸附容量可分别达到 104 mg·g⁻¹ 及 95 mg·g⁻¹,且当水介质的 pH=4 时,吸附容量最高.吸附容量随温度的升高而降低.接枝微粒 PSSS/SiO₂ 既具有阴离子聚电解质 PSSS 的功能性,又具有硅胶微粒优良的机械性能与热稳定性,在环境治理与保护领域,是一种具有发展前景的功能复合微粒.

关键词 聚苯乙烯磺酸钠,硅胶,表面引发接枝聚合,抗蚜威,吸附.

随着现代农业的迅速发展,各种高效的杀虫剂、除草剂被广泛使用,致使农药化合物在土壤中大量释放,而农药化合物一般又难以降解,导致在土壤中残留与累积,随着降水、淋溶、径流及渗透等作用,残留于土壤中的农药又会迁移至水体中,引起地表水和地下水污染,对人体健康造成极大威胁,也对水生生物的生长带来危害.因此,设法从水环境中去除残留农药已成为环境科学的重要研究领域^[1-5].含氮杂环农药是目前使用的一大类农药化合物,它们的用途广泛、迁移性强和持效性长,随之带来了残留量大与残留期长的严重环境问题^[6-8],比如抗蚜威,是农田园林中广泛使用的一种农药^[9-10],土壤中残留的抗蚜威会通过各种自然渠道转移至水体中,对人体健康造成极大的威胁^[11-12].因此,发展高效便捷的方法,从水质中去除含氮杂环农药是一项刻不容缓的环境治理课题.

在从水介质中脱除含氮杂环农药的若干方法(如化学氧化法尤其高级氧化法(AOPs)、光催化氧化法、电化学法、生物处理法、超声波法、吸附法等^[1,13-17])中,采用高性能吸附剂进行吸附脱除,不但运行成本低,脱除效率高,而且操作过程最为简洁,还可以与其它方法联用,需要大力发展^[18-19].

在本课题前期的研究中,针对水溶性单体,曾建立了一种高效易行的表面引发接枝聚合法^[20].先采用含有氨基的偶联剂 γ -氨丙基三甲氧基硅烷(AMPS)对硅胶微粒进行表面改性,然后使硅胶微粒表面的氨基与水溶液中的过硫酸盐构成氧化-还原引发体系,即构成氨基-过硫酸盐表面引发体系,在硅胶微粒表面产生自由基,从而实现了水溶性单体的高效接枝聚合.

本文采用表面引发接枝聚合法,简捷高效地实现了阴离子单体对苯乙烯磺酸钠(SSS)在微米级硅胶微粒表面的接枝聚合,制备了接枝微粒 PSSS/SiO₂,并用于两种含氮杂环农药(抗蚜威与特丁津)的吸附实验,为合理地设计固体吸附剂结构、高效率地从水介质去除农药污染物提供了有价值的理论参考,在环境治理与保护领域具有重要的科学意义,类似的研究鲜见文献报道.

2012 年 5 月 23 日收稿.

^{*} 山西省青年科学基金资助项目(20110210215)资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: gaobaojiao@126.com

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅胶(120—160目,青岛海洋化工有限公司),试剂级; γ -氨丙基三甲氧基硅烷(AMPS,商品名 KH-540,应城市德邦化工新材料有限公司),对苯乙烯磺酸钠(SSS,上海康拓化工试剂厂),分析纯;过硫酸铵,分析纯;抗蚜威,分析纯;特丁津(terbuthylazine,上海江莱生物科技有限公司)分析纯;所使用的其它化学品均为市售分析纯试剂。

1700型傅立叶红外光谱仪(FTIR,美国 Perkin-Elmer 公司);SU-1500型扫描电子显微镜(SEM,日本 Hitachi 公司);UV-2602型紫外分光光度计(美国尤尼柯公司);THZ-92C气浴恒温振荡器(上海博迅实业有限公司);Zetasizer Nano-Z型 Zeta 电位分析仪(英国 Malvern Instrument 公司)。

1.2 功能复合微粒 PSSS/SiO₂的制备和表征

参照文献[22]所述的过程,采用表面引发接枝溶聚合法,在硅胶表面接枝聚合对苯乙烯磺酸钠,并对接枝微粒 PSSS/SiO₂进行表征,步骤如下:(1)使用偶联剂 KH-540 对硅胶微粒进行表面改性,将氨基引入硅胶微粒表面,制得改性硅胶微粒 AMPS-SiO₂。将 10 g 经活化的硅胶微粒加入到 100 mL 水溶剂中,并加入 10 mL 的偶联剂 γ -氨丙基三甲氧基硅烷,在 50 ℃ 下反应 24 h,即制得硅胶表面含伯氨基的改性微粒 AMPS-SiO₂。采用酸碱滴定法与热失重法测定微粒 AMPS-SiO₂表面的氨基含量,本研究使用的改性微粒 AMPS-SiO₂表面的 KH-540 含量为 1.50 mmol·g⁻¹。(2)表面引发接枝聚合法制备接枝微粒 PSSS/SiO₂。在装有电动搅拌器、回流冷凝管及温度计的四口烧瓶中加入 1.2 g 的改性微粒 AMPS-SiO₂,再加入 100 mL 水和 13.64 g 单体 SSS,通氮气 30 min,以排除体系中的空气,然后将体系的温度升至 40 ℃,加入引发剂过硫酸铵 0.14 g,在搅拌并在 N₂保护条件下进行接枝聚合反应;12 h 后结束反应,过滤,将产物微粒在索氏提取器中用蒸馏水提取 10 h,以除去物理附着的少量(在水溶液中形成的)均聚物 PSSS,真空干燥至恒重,即得到接枝微粒(或功能复合微粒)PSSS/SiO₂。

采用多种手段对接枝微粒 PSSS/SiO₂进行表征:(1)KBr 压片法测定接枝微粒 PSSS/SiO₂的红外光谱,表征其化学结构;(2)扫描电子显微镜(SEM)、观察接枝聚合前后硅胶微粒的形貌变化;(3)热失重法测定接枝微粒 PSSS/SiO₂表面 PSSS 的接枝度,在本研究条件下所制得的接枝微粒 PSSS 的接枝度为 22.35 g/100 g;(4)电泳仪测定接枝微粒在不同 pH 值条件下的 Zeta 电位,绘制 Zeta 电位曲线。

1.3 功能复合微粒 PSSS/SiO₂对两种含氮杂环农药的吸附实验

1.3.1 测定等温吸附线

在 0.4—2.0 mg·mL⁻¹的浓度范围内,配制浓度系列变化的抗蚜威水溶液;在 1×10⁻³—8×10⁻³ mg·mL⁻¹的浓度范围内(特丁津在水中的溶解度很小,25 ℃ 下其溶解度为 33 mg·L⁻¹),配制浓度系列变化的特丁津水溶液。先使用一定浓度的抗蚜威水溶液,在恒温振荡器中进行 PSSS/SiO₂对抗蚜威分子的动力学吸附实验。测得达到吸附平衡的时间为 4 h,在此基础上进行等温吸附实验:将 20 mL 初浓度不同的抗蚜威溶液分别置于若干具塞锥形瓶中,加入准确称量的约为 0.08 g 的功能复合微粒 PSSS/SiO₂,在恒温振荡器中振荡 4 h,使吸附达到平衡,静置分层,取上清液,采用紫外分光光度法($\lambda = 313$ nm)测定上清液中抗蚜威的平衡浓度,按照公式(1)计算 PSSS/SiO₂对抗蚜威分子的平衡吸附量 Q_e (mmol·g⁻¹),并绘制平衡吸附量与平衡浓度之间的关系曲线,即等温吸附曲线。

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

式中, C_0 (mg·mL⁻¹)、 C_e (mg·mL⁻¹)分别为吸附前后溶液中抗蚜威分子的浓度; V (mL)为吸附液体积; m (g)为复合微粒 PSSS/SiO₂的质量。

1.3.2 考察主要因素对吸附容量的影响

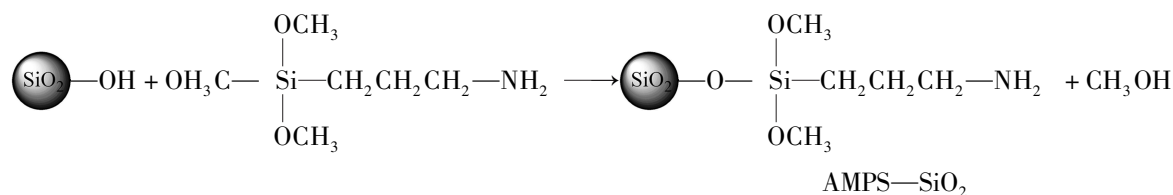
为进一步探索接枝微粒 PSSS/SiO₂对抗蚜威溶液的吸附机理,考察了两种主要因素对吸附容量的影响:用稀盐酸与氢氧化钠调节抗蚜威水溶液的 pH 值,进行等温吸附实验,考察了介质 pH 对接枝微粒吸附容量的影响;分别在不同温度下进行等温吸附实验,考察了温度对接枝微粒吸附容量的影响。

2 结果与讨论

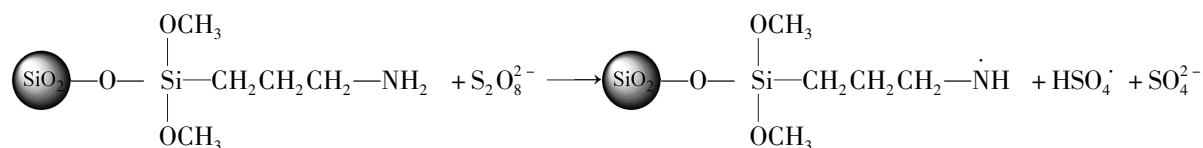
2.1 制备功能复合微粒 PSSS/SiO₂ 的化学过程

通过表面引发接枝聚合法,制得了接枝微粒 PSSS/SiO₂. 先使用带有氨基的偶联剂 γ -氨丙基三甲氧基硅烷 (AMPS) 对硅胶微粒进行表面改性,将氨基引入硅胶微粒表面,制得改性微粒 AMPS-SiO₂; 然后使硅胶微粒表面的氨基与溶液中的过硫酸盐构成氧化-还原引发体系,在硅胶微粒表面产生自由基; 硅胶微粒表面的自由基引发单体 SSS 发生接枝聚合,即发生表面引发接枝聚合,形成接枝微粒 PSSS/SiO₂. 接枝微粒 PSSS/SiO₂ 的制备过程如下:

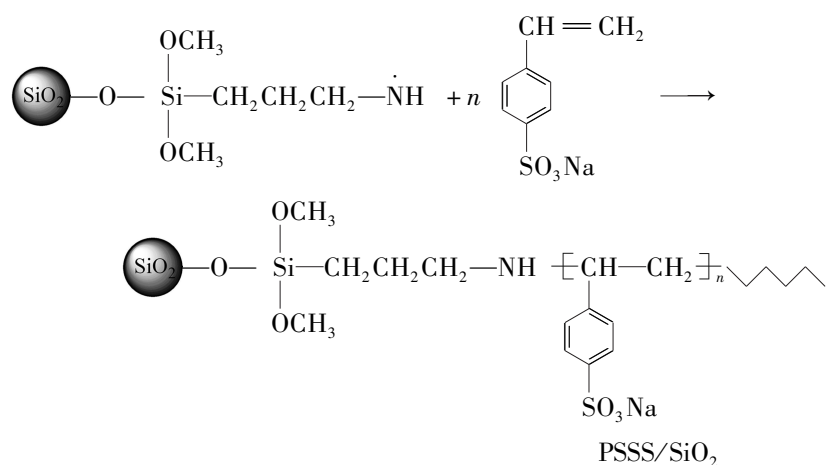
(1) 使用偶联剂 γ -氨丙基三甲氧基硅烷对硅胶微粒进行表面改性



(2) 以过硫酸铵为引发剂,在改性硅胶微粒表面产生自由基



(3) 通过表面引发接枝聚合,将单体对苯乙烯磺酸钠接枝到硅胶微粒表面



2.2 接枝微粒的表征

2.2.1 红外光谱

图 1 给出了 3 种微粒 (SiO₂、AMPS-SiO₂ 和 PSSS/SiO₂) 的红外光谱图. 图 1 中显示,与 SiO₂ 的红外光谱相比,在改性微粒 AMPS-SiO₂ 的谱图中,3440 cm⁻¹ 附近与硅羟基相关的吸收峰,已大为减弱. 与此同时,在 2920 cm⁻¹ 处出现了碳氢链的 C—H 键的伸缩振动吸收峰,690 cm⁻¹ 处出现了伯胺基 N—H 键的弯曲振动吸收峰. 上述谱峰数据的变化表明偶联剂 AMPS 与硅羟基发生了反应,已键合在硅胶微粒表面,形成了氨基化硅胶微粒 AMPS-SiO₂ [20].

在接枝微粒 PSSS/SiO₂ 的红外光谱中,在 1010 cm⁻¹ 处出现了磺酸基—SO₃⁻ 的特征吸收峰,674 cm⁻¹ 处出现了苯环上 C—H 键的面外弯曲振动吸收峰. 谱峰的上述变化充分表明 SSS 已接枝聚合在硅胶表面,形成了接枝微粒 PSSS/SiO₂. 需要指出的是,受 SiO₂ 强吸收背景的影响,接枝聚合物 PSSS 的上述 2 个特征吸收峰显得很弱,而 PSSS 其它特征吸收峰则被 SiO₂ 的吸收带所掩盖.

2.2.2 复合微粒的形貌

图 2 分别给出了 SiO₂ 微粒与接枝微粒 PSSS/SiO₂ 的扫描电镜图. 从图 2 中看到,接枝前 SiO₂ 颗粒表

面比较粗糙,凹凸不平;而接枝后 SiO₂微粒表面明显变得较为光滑. 接枝大分子 PSSS 对硅胶微粒的表面起了填补包覆作用,使得原微粒的粗糙表面变得较为平滑.

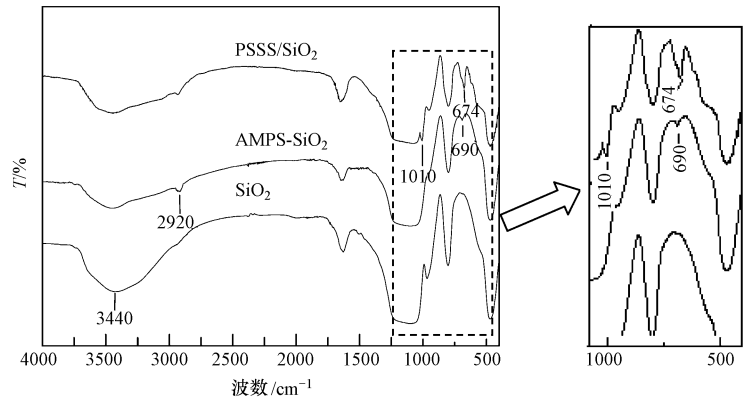


图 1 微粒的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectra of three kinds of particles

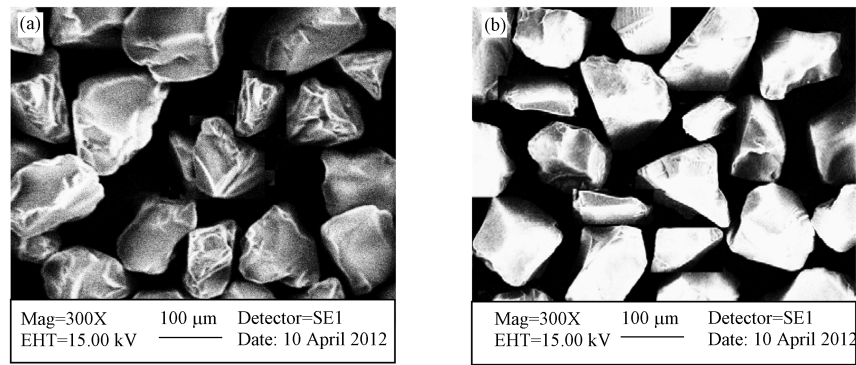


图 2 硅胶(a)与接枝微粒 PSSS/SiO₂(b)的扫描电镜图

Fig.2 SEM photographs of SiO₂and PSSS/SiO₂

2.2.3 Zeta 电位曲线

为了探索研究接枝微粒 PSSS/SiO₂对含氮杂环农药分子的吸附机理,本研究使用电泳仪分别测定了硅胶微粒和接枝微粒 PSSS/SiO₂在不同 pH 条件下的 Zeta 电位,测定结果示于图 3. 从图 3 清楚地看到,硅胶微粒的 Zeta 电位为绝对值较小的负值. 而在硅胶微粒表面接枝聚合 SSS 从而形成接枝微粒 PSSS/SiO₂后,Zeta 电位发生了实质性的变化,在很大的 pH 值范围内(pH 值为 4—12 的范围内),接枝微粒 PSSS/SiO₂的 Zeta 电位为绝对值较大的负值,意味着接枝微粒表面带有高密度的负电荷. 这是由于接枝大分子 PSSS 为一种阴离子聚电解质,在水介质中侧链上的磺酸钠基团全部电离,保留在接枝大分子链上的磺酸根使微球表面携带上了高密度的负电荷.

2.3 接枝 PSSS/SiO₂对两种含氮杂环农药的吸附性能与吸附机理

图 4 分别给出了硅胶微粒和接枝微粒 PSSS/SiO₂对抗蚜威,在 25 ℃ 的温度下、溶液的 pH 值为 4 条件下的等温吸附曲线,也给出了接枝微粒 PSSS/SiO₂对特丁津的等温吸附曲线.

图 4 中清楚地显示,硅胶微粒对抗蚜威分子基本不吸附;但是,当 PSSS 接枝于硅胶微粒表面形成接枝微粒后,微粒 PSSS/SiO₂对抗蚜威分子产生了很强的吸附作用,吸附容量高达 104 mg·g⁻¹ (在酸性介质中,均保持高的吸附量,见下文),表明接枝大分子 PSSS 与抗蚜威分子之间存在强相互作用. 图 4 也显示,微粒 PSSS/SiO₂对特丁津也具有强吸附作用,吸附容量高达 95 mg·g⁻¹. 接枝大分子 PSSS 为阴离子聚电解质,在水溶液中全部电离,高密度的磺酸根阴离子使接枝微粒 PSSS/SiO₂表面携带高密度的负电荷;而抗蚜威与特丁津均为含氮(亚胺基与胺基)的杂环化合物,在酸性乃至中性溶液中,胺基会发生质子化作用,使两者的分子荷正电;因此,接枝微粒 PSSS/SiO₂与抗蚜威及特丁津分子之间会产生强的静

电相互作用,导致了高的吸附容量. 抗蚜威及特丁津的分子结构示于图 5,功能接枝微粒 PSSS/SiO₂对两种农药分子的吸附作用机理亦示意性地表示于图 5 中. 对于含氮杂环类农药,功能接枝微粒 PSSS/SiO₂ 凭借静电相互作用,都会产生强的吸附作用,即吸附作用具有广谱性,因此,在去除水体中的农药残留,该功能接枝微粒具有潜在的应用价值.

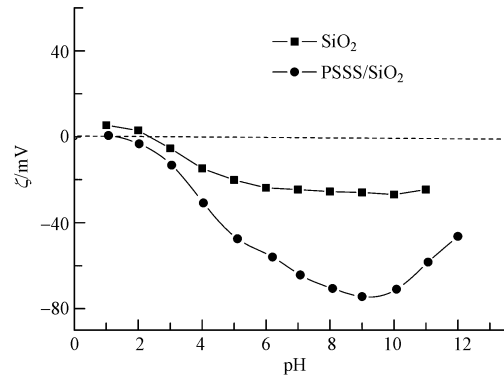


图 3 硅胶粒和复合微粒 PSSS/SiO₂ 的 Zeta 电位曲线
Fig. 3 Zeta potential curves of SiO₂ and PSSS/SiO₂ particles

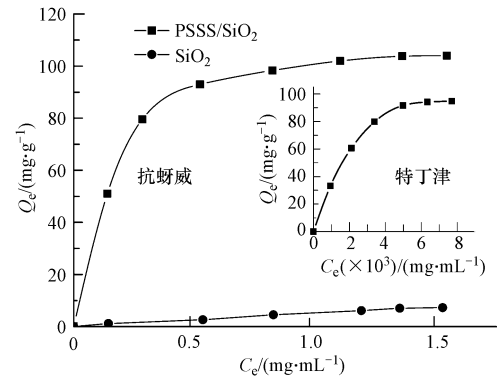


图 4 SiO₂ 与 PSSS/SiO₂ 两种微粒对抗蚜威及特丁津分子的吸附等温线
Fig. 4 Adsorption isotherms of two particles of SiO₂ and PSSS/SiO₂ for pirimicarb and terbutylazine

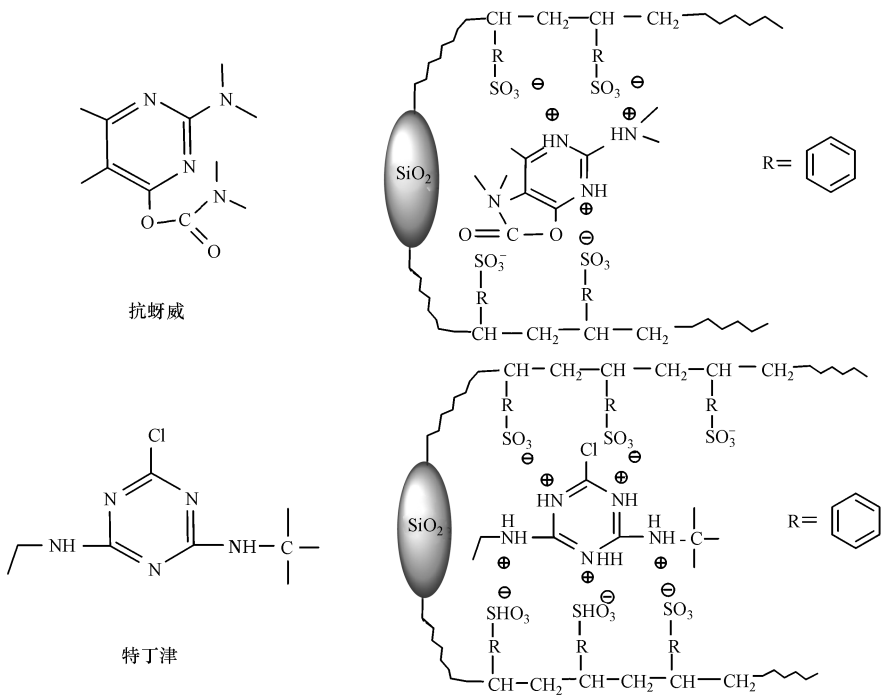


图 5 抗蚜威及特丁津的分子结构及功能微粒 PSSS/SiO₂ 对它们的吸附作用
Fig. 5 Molecular structures of pirimicarb and terbutylazine and their adsorption action on the PSSS/SiO₂

2.4 接枝微粒 PSSS/SiO₂对抗蚜威吸附性能的影响因素

2.4.1 介质 pH 的影响

调节抗蚜威水溶液的 pH,使 PSSS/SiO₂于 25 ℃不同 pH 条件下对抗蚜威分子进行等温吸附,图 6 为不同 pH 条件下的等温吸附线. 图 6 显示,各等温吸附线具有 Langmuir 模式,即为单分子层吸附. 为更清楚地显示介质 pH 值对吸附作用的影响,从图 6 中取各条等温吸附线上的饱和吸附量,对 pH 值作图,得到图 7 的 Q_e—pH 关系曲线.

从图 6 和图 7 中可以看到,在 $\text{pH} < 4$ 时,PSSS/SiO₂对抗蚜威分子的吸附容量随 pH 的升高缓慢增大;当 pH 值升至 4,吸附容量出现最大值,达到 $104 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;然后吸附容量随 pH 的升高转而大幅度减小. 对于产生上述现象的原因,解释如下.

(1) 在 $\text{pH} < 4$ 的强酸性溶液中,抗蚜威分子中的亚胺基和胺基 N 原子是高度质子化的,即抗蚜威分子正电荷量最高;但是,当 pH 很低时, H^+ 离子作为反离子,会大量进入接枝微粒 PSSS/SiO₂ 表面双电层的紧密层,中和其 Zeta 电位,使双电层变薄,Zeta 电位绝对值变小,这种现象从图 3 Zeta 电位曲线的变化规律可以清楚地观察到,故 $\text{pH} < 4$ 时,虽然抗蚜威分子正电荷量高,但接枝微粒 PSSS/SiO₂ 的 Zeta 电位很小,两者之间的静电相互作用不是最强,吸附容量不是最高. (2) 在此阶段,随着介质 pH 的升高,PSSS/SiO₂ 的 Zeta 电位明显变大(图 3),两者之间的静电相互作用增强,故吸附容量逐渐增大;(3) 当介质 pH 值升高至 4 时,PSSS/SiO₂ 的 Zeta 电位已经变得较大,而抗蚜威分子中的亚胺基和胺基 N 原子的质子化程度可能仍然较高,故此时两者之间的静电相互作用达最强,吸附容量达最高. (4) 当介质的 pH 值大于 4 后,抗蚜威分子中的亚胺基和胺基 N 原子的质子化程度可能开始明显变小,导致接枝微粒 PSSS/SiO₂ 与抗蚜威分子之间的静电相互作用力变小,故吸附容量降低. (5) 当介质的 pH 值增至 6 时,抗蚜威分子中的亚胺基和胺基 N 原子的质子化程度可能已变得很小,引起吸附容量大幅度减小.

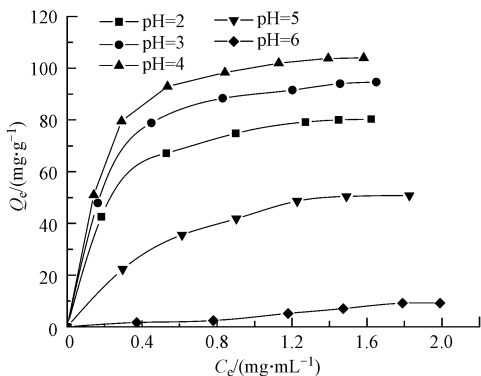


图 6 在不同 pH 条件下 PSSS/SiO₂ 对抗蚜威分子的等温吸附线

Fig. 6 Adsorption isotherm of PSSS/SiO₂ at different pH values for pirimicarb

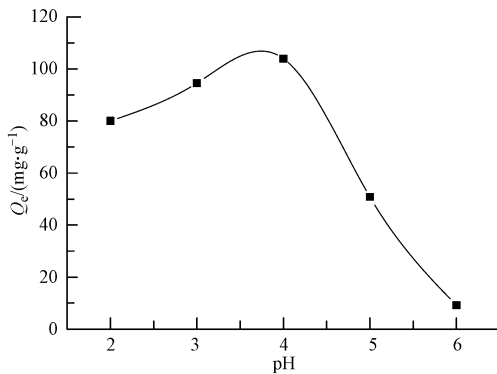


图 7 饱和吸附量与 pH 的关系曲线

Fig. 7 Relationship curve between saturated adsorption amount and pH

总之,凭借静电相互作用,接枝微粒 PSSS/SiO₂对含氮杂环农药分子可产生强的吸附作用,在去除水介质中的残留农药方面,将具有重要的科学价值.

2.4.2 温度的影响

改变抗蚜威水溶液的温度,在不同温度下进行了等温吸附实验,结果见图 8. 由图 8 可以看出,PSSS/SiO₂对抗蚜威的吸附容量随温度的升高而减少,其原因在于由静电相互作用导致的吸附为物理吸附,而该物理吸附可能是放热过程,故吸附容量随着温度的升高而减小. 对本研究体系的吸附热力学,将进行进一步的深入研究. 另外,较高温下,接枝微粒 PSSS/SiO₂ 表面的功能基团快速地与吸附质结合(温度低时结合慢),形成交联结构,使得内部的功能基团不能得到充分利用,这也可能是导致温度越高吸附容量越低的原因之一.

2.5 重复使用性能

将对抗蚜威的吸附已达饱和的接枝微粒 PSSS/SiO₂,置于稀 NaOH 溶液($\text{pH} = 12$)中,在恒温振荡器中振荡 2 h,进行脱附实验,过滤,分离出接枝微粒,用蒸馏水充分洗涤后,真空干燥至恒重,再重复进行吸附实验,测定饱和吸附容量 Q_m . 按上述步骤连续进行 8 次重复的吸附-脱附实验,考察接枝微粒 PSSS/SiO₂ 的重复使用性能,图 9 为重复吸附实验中饱和吸附容量随使用次数的变化曲线.

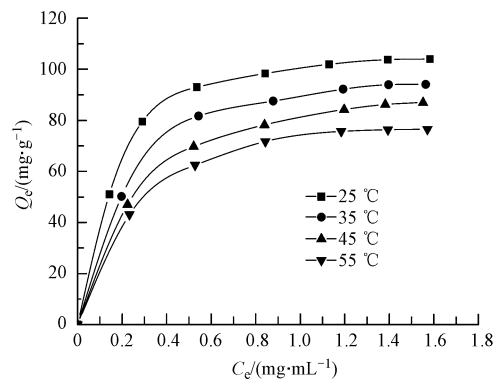


图8 不同温度下 PSSS/SiO₂ 对抗蚜威的等温吸附线

Fig. 8 Adsorption isotherm of PSSS/SiO₂ for pirimicarb at different temperatures

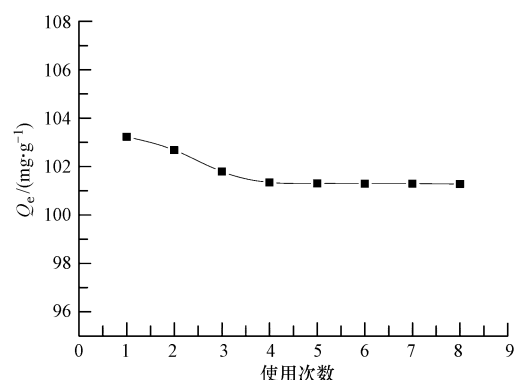


图9 重复吸附实验数据

$T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 9 Data of repeated adsorption experiments

从图9可以看出,在开始的3次重复性吸附-脱附实验中,接枝微粒 PSSS/SiO₂ 的饱和吸附容量稍有降低(饱和吸附容量由 103.2 mg·g⁻¹ 降至 101.8 mg·g⁻¹),第4次以后,饱和吸附容量较为稳定(保持在 101.3 mg·g⁻¹ 附近),显示出本研究制备的功能接枝微粒 PSSS/SiO₂ 具有良好的重复使用性能。

3 结论

本文通过表面引发接枝聚合,简捷高效地将聚对苯乙烯磺酸钠接枝于微米级硅胶微粒表面,制备了接枝微粒 PSSS/SiO₂。接枝微粒 PSSS/SiO₂ 表面的接枝大分子 PSSS 是一种阴离子聚电解质,在较大的 pH 范围内,接枝微粒 PSSS/SiO₂ 携带着高密度的负电荷。在酸性溶液乃至近中性溶液中,含氮杂环农药分子中的亚胺和胺基 N 原子会发生质子化作用,导致接枝微粒 PSSS/SiO₂ 与含氮杂环农药分子之间会产生强的静电相互作用,使接枝微粒 PSSS/SiO₂ 对水介质中的含氮杂环农药分子具有强的吸附作用。因此,PSSS/SiO₂ 是一种功能接枝微粒,兼具有功能大分子和无机微粒的优良性能,可用作固体吸附剂,高效地去除水介质中的残留农药,从而保护水体,使人体及其它生命体免受残留农药的危害。功能接枝微粒 PSSS/SiO₂ 在环境科学领域具有重要的科学价值。

参 考 文 献

[1] Martína M M B, Péreza J A S, Sánchex J L G. Effect of pesticide concentration on the degradation process by combined solar photo-Fenton and biological treatment[J]. Water Research, 2009, 43: 3838-3848

[2] Zapataa A, Sirtori I O, Rodrígueza A. Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2010,160: 447-456

[3] Zapata A, Malato S, Sánchez-Pérez J A. Scale-up strategy for a combined solar photo-Fenton/biological system for remediation of pesticide-contaminated water[J]. Catalysis Today, 2010, 151: 100-106

[4] Foo K Y, Hameed B H. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175: 1-11

[5] Chaara D, Bruna F, Draoui K. Study of key parameters affecting adsorption of the herbicide Linuron on organohydrotalcites[J]. Applied Clay Science, 2012, 58: 34-38

[6] Xing X, Zhu X P, Li H N. Electrochemical oxidation of nitrogen-heterocyclic compounds at boron-doped diamond electrode[J]. Chemosphere, 2012, 86: 368-375

[7] Jing J Y, Liu M H, Colvin V L, et al. Photocatalytic degradation of nitrogen-containing organic compounds over TiO₂ [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,2011, 351: 17- 28

[8] Lhomme L, Brosillon S, Wolbert D. Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO₂ coated media[J]. Chemosphere, 2008, 70: 381-386

[9] Sun H, Fung Y. Piezoelectric quartz crystal sensor for rapid analysis of pirimicarb residues using molecularly imprinted polymers as recognition elements [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 576: 67-76

[10] Bucur B, Fournier D, Danet A. Biosensors based on highly sensitive acetylcholinesterases for enhanced carbamate insecticides detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 562: 115-121

- [11] Wu Q H, Zhao G Y, Feng C. Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the extraction of carbamate pesticides from environmental water samples[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218: 7936-7942
- [12] Fenoll J, Ruiz E, Flores P. Use of farming and agro-industrial wastes as versatile barriers in reducing pesticide leaching through soil columns[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 187: 206-212
- [13] Rizzo L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment[J]. Water Research, 2011, 45: 4311-4340
- [14] Muff J, Andersen C D, Erichsen R, et al. Electrochemical treatment of drainage water from toxic dump of pesticides and degradation products[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54: 2062-2068
- [15] Shawaqfeh A T. Removal of pesticides from water using anaerobic-aerobic biological treatment[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2010, 18: 672-680
- [16] Ozcan S, Tor A, Aydin M E. Application of ultrasound-assisted emulsification-micro-extraction for the analysis of organochlorine pesticides in waters[J]. Water Research, 2009, 43: 4269-4277
- [17] Salman J M, Njoku V O, Hameed B H. Bentazon and carbofuran adsorption onto date seed activated carbon: Kinetics and equilibrium[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173: 361-368
- [18] Liu H H, Cai X Y, Wang Y. Adsorption mechanism-based screening of cyclodextrin polymers for adsorption and separation of pesticides from water[J]. Water Research, 2011, 45: 3499-3511
- [19] Jusoh A, Hartini W J H, Ali N, et al. Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon[J]. Bioresource Technology, 2011, 102: 5312-5318
- [20] 李丁, 高保娇, 位霄鹏. 表面引发接枝聚合法制备高接枝度的接枝微粒 SiO₂-g-PMAA[J]. 应用化学, 2011, 28: 154-158

Preparation of functional grafted particles PSSS/SiO₂ and their adsorption character towards heterocyclic pesticides containing nitrogen atom

CHENG Wei GAO Baojiao* SHI Xuejun

(Chemical Engineering Department, North University of China, Taiyuan, 030051, China)

ABSTRACT

Micron-sized silica gel particles were surface-modified with coupling agent γ -aminopropyltrimethoxysilane (AMPS), obtaining the modified particles AMPS-SiO₂. A redox initiating system was constituted by the amino groups on AMPS-SiO₂ particles and persulfate in the solution, and the surface-initiated graft-polymerization of Sodium styrene sulfonate (SSS) was performed, resulting in the grafted particles PSSS/SiO₂, on which anionic polyelectrolyte PSSS was grafted. The grafted particles PSSS/SiO₂ were characterized by several methods, such as infrared spectrum (FTIR), scanning electron microscope (SEM), and the determination of Zeta potential. The adsorption character and adsorption mechanism of the grafted particles PSSS/SiO₂ towards two heterocyclic pesticides containing nitrogen atom, pirimicarb and terbuthylazine, were mainly examined and investigated. The experiment results show that the grafted particles PSSS/SiO₂ have very strong adsorption ability via electrostatic interaction, and the adsorption capacity of pirimicarb and terbuthylazine can get up to 104 mg·g⁻¹ and 95 mg·g⁻¹, respectively. Furthermore, as the medium pH value is 4, the adsorption amount reaches a maximum. The adsorption capacity decreases with the increase of temperature. The grafted particles PSSS/SiO₂ not only have the functionality of the polyelectrolyte PSSS, but also possess the excellent mechanical property and heat stability of the inorganic particles, silica gel particles. They are a kind of potential functional composite particles in the environmental management and protect field.

Keywords: sodium polystyrene sulfonate, silica gel, surface-initiated graft-polymerization, pirimicarb, adsorption.