

高分子量高纯度阳离子聚丙烯酰胺的合成

郑怀礼¹ 尤艳飞¹ 邓晓莉¹ 郑美珍¹ 朱国成¹ 相欣奕^{1,2} 蒋绍阶¹

(1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715)

摘要 以丙烯酰胺与丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵为单体, 在复合引发剂的作用下, 选择水溶液共聚法合成高分子量与高纯度阳离子型聚丙烯酰胺(CPAM)。实验表明, 有机偶氮引发剂 A 用量 0.5‰、氧化还原引发剂用量 0.45‰、还原剂与氧化剂摩尔比 2:1、反应体系 pH 为 4 与反应时间 5 h 条件下, CPAM 分子量为 1 042 万, 且溶解性好。通过对聚合物残单含量影响因素添加剂用量、反应时间的研究, 结果表明, 添加剂 EDTA 和增溶剂 D 对残留 AM 含量影响小, 而苯甲酸钠对聚合物残留 AM 的含量影响显著; 延长反应时间至 7 h, 残单含量可降低至 0.27%, CPAM 的纯度高。通过与国内外 3 种同类型产品进行对比, 结果表明, 自制产品的分子量明显高于其他产品, 且残单含量比国内产品降低了 50%~75%。

关键词 聚丙烯酰胺 阳离子 高纯度 高分子量 残单量

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)04-075-06

Synthesis of a cationic polyacrylamide with high molecular weight and high purity

Zheng Huaili¹ You Yanfei¹ Deng Xiaoli¹ Zheng Meizhen¹
Zhu Guocheng¹ Xiang Xinyi^{1,2} Jiang Shaojie¹

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China;

2. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract In this research, a cationic polyacrylamide (CPAM) with high molecular weight and high purity was synthesized through aqueous copolymerization of acrylamide with acryloyloxyethyltrimethyl ammonium chloride, and the composite initiators were used to accelerate the polymerization. The experimental results showed that the molecular weight of CPAM with a high solubility in the range of 10.42 million was achieved when azo initiator (A) dosage was 0.5‰, redox initiator dosage was 0.45‰, the reducer/oxidizer molar ratio was 2:1, reaction time was 5 h, and pH was 4. In addition, some parameters affecting residual monomer concentration such as additive concentration and reaction time were examined. The results indicated that additives (EDTA and solubilizer D) had no significant influence on the concentration of the residual AM monomer but sodium benzoate exhibited a remarkable effect on the AM concentration. Consequently, when prolonging the reaction time to 7 hours, the residual monomer concentration would be reduced to 0.27%, and a high purity CPAM was obtained. By compared with three same type products made at home and abroad, it showed that the molecular weight of CPAM was significantly higher than other products, and the residual content of AM was lower than domestic products, with a single reduction of 50%~75%.

Key words polyacrylamide; cation; high purity; high molecular weight; level of residue of monomer

阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂作为有机高分子絮凝剂已被广泛应用于污泥脱水、工业废水及市政污水的处理^[1]。目前, 阳离子聚丙烯酰胺系列产品絮凝剂在美国、日本、欧洲各国的用量已占有机絮凝剂总量的 75%~80%^[2]。近年来, 国内对阳离子聚丙烯酰胺系列絮凝剂的市场需求在不断增加, 但在应用方面, 大多局限于污水及污泥处理, 用于饮用水源处理的研究较少; 在使用过程中, 存在价格昂贵、缺乏

成品的质检和有效的卫生监控等问题, 使得絮凝剂的卫生安全存在较大隐患^[3]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51078366, 21177164); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07424-004)

收稿日期: 2010-12-09; 修订日期: 2011-01-22

作者简介: 郑怀礼(1957~), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境保护和水处理剂研究工作。E-mail: zhl@cqu.edu.cn

在一些情况下和一定范围内,阳离子聚丙烯酰胺的分子量越大,处理效果越好。阳离子聚丙烯酰胺对原水处理中部分常规处理工艺难以去除的有机污染物有较好的去除效果,但由于聚丙烯酰胺产物中存在未聚合的丙烯酰胺单体,丙烯酰胺是一种水溶性、具有神经毒性和遗传毒性的致癌物^[4],极大的限制了其在原水处理中的应用。目前,国内对聚丙烯酰胺的研究大多仅停留在如何提高聚合物的相对分子质量,对如何降低聚合物中残留单体含量的研究较少。因此,为了满足国内市场对高纯度、高分子量絮凝剂的需求^[5,6],研究降低阳离子聚丙烯酰胺中残留丙烯酰胺含量、同时又保证合成高分子量的聚合物、合成适用于饮用水源水处理的有机高分子絮凝剂具有重要的意义。

本研究以聚丙烯酰胺(AM)、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)为单体,采用水溶液聚合方法,研究制备阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)的最佳条件,同时探讨降低残留单体AM含量的方法。

1 实验部分

1.1 实验材料

丙烯酰胺(AM)(工业品) 重庆蓝洁自来水公司; 丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC) 质量分数80%(工业品);有机偶氮引发剂A、氧化剂B、还原剂C、氯仿、无水乙醇、丙酮(均为分析纯);氮气(纯度99.9%)。

1.2 实验设备

双光束型紫外可见分光光度计(TU-1901,北京普析通用仪器有限责任公司);红外光谱分析仪(550 Series II 梅特勒-托利多仪器有限公司);恒温水浴锅(DK-S22,上海精宏实验设备有限公司);超级恒温水槽(DKB-501A,上海精宏实验设备有限公司);真空干燥箱(DZF-6021,上海精宏实验设备有限公司);非稀释型乌氏粘度计($\Phi=0.5$ mm)。

1.3 实验方法

1.3.1 阳离子聚丙烯酰胺的合成方法

控制反应温度为25℃,将一定量的AM、DAC、偶氮引发剂A及各种助剂用蒸馏水溶解、搅拌均匀后,转移到三颈瓶中,通入氮气驱氧10 min后,加入氧化剂,继续通氮气10 min,再加入还原剂5 min后停止通氮气,密闭聚合,反应5 h后得到白色透明胶体状阳离子聚丙烯酰胺。

1.3.2 聚合物特性黏数的测定

按照 GB12005.1-89,用一点法在(30 +

0.05)℃,1 mol/L NaCl 水溶液条件下,用乌氏黏度计测定其特性黏数。

1.3.3 聚合物中残留AM含量的测定

AM为极性很强的小分子物质,极易溶于丙酮、甲醇、乙醇等小分子有机溶剂,而高分子聚合物阳离子聚丙烯酰胺不溶于丙酮、甲醇、乙醇等溶剂;AM在波长为190~210 nm范围内有最佳吸收峰^[7]。根据这一原理,以小分子有机溶剂为萃取剂,将聚合物中残留的AM单体萃取出来^[8-10],采用紫外分光光度法测定其含量。

首先制作丙烯酰胺标准曲线,然后将一定质量的聚合物,用无水乙醇与水组成的混合液(体积比1:1)浸泡萃取24 h后,提取上清液,并在波长为205 nm处测其吸光度,根据标准曲线计算丙烯酰胺含量。

1.3.4 实验条件优化的方法

由于影响阳离子聚丙烯酰胺分子量、残单含量的大小等因素较多,为实现实验过程的高效性、实验结果的科学性,笔者选用单因素实验方法,根据有机高分子聚合物合成机理及自由基共聚反应机理,重点研究引发剂、反应体系pH值、添加剂、反应时间等因素对实验结果的影响,最终得出优化实验条件。

1.3.5 聚合物结构的红外光谱表征

采用KBr压片法,用瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司550 Series II型红外光谱仪对产物的结构进行分析表征。

2 CPAM的合成条件优化

2.1 有机偶氮引发剂A用量对聚合反应的影响

固定其他条件,研究了偶氮引发剂A的用量对产物相对分子质量和溶解性影响。由图1知,A的用量对产物相对分子质量和溶解性影响显著。用量过少时,产物的分子量较低,这是由于A分解产生的自由基浓度过低,不能继续引发单体的聚合,致使单体反应不完全。用量过多时,产生自由基速率较快,聚合速度提高,聚合物会发生亚胺化交联,使聚合物中的线性分子成分减少,溶解性降低,分子量也相应下降。实验确定偶氮引发剂A的最佳用量为0.5%。

2.2 氧化还原引发剂用量对聚合反应的影响

偶氮引发剂A适合在中高温条件下引发;而氧化还原引发体系可使体系的活化能降至50~60 kJ/mol,可在较低的温度(0~30℃)下引发聚合,但单

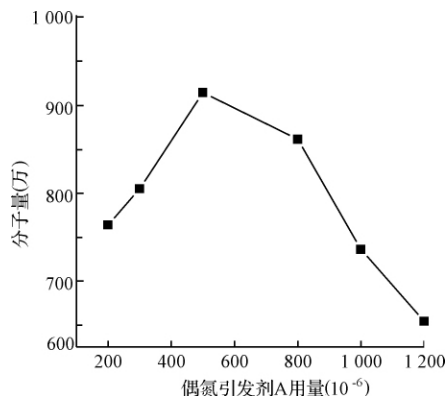


图 1 偶氮引发剂 A 用量对相对分子质量的影响

Fig. 1 Effect of azo initiator A dosage on relative molecular weight

独使用氧化还原引发剂又存在反应时间过长、反应不彻底、引发效率低、产物溶解性差等缺点。因此,结合两者的优势,借助氧化还原反应,使体系引发后温度逐渐上升,从而促使偶氮引发剂缓慢分解,使体系中的自由基保持一个合适的浓度,从而使链增长反应继续进行,有利于特性粘数的进一步提高。实验证明,用氧化还原引发剂和偶氮引发剂组成的复合引发体系引发聚合反应时,反应时间短、产物的溶解性和分子量都得到了显著提高。

在反应温度为 25℃ 的条件下,研究了氧化还原引发剂用量对聚合物分子量和溶解性的影响。由图 2 知,氧化还原引发剂的用量对产物的相对分子质量影响显著,用量过少、过多,都不利于提高聚合物的相对分子质量。用量过少时,链引发难以进行,甚至出现笼蔽效应^[11],使聚合时间延长,不利于生产控制;用量过多时,反应体系内由于自由基浓度的增

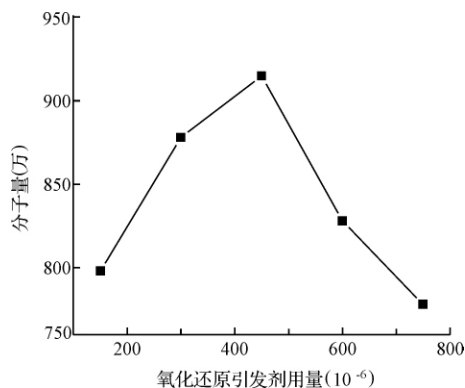


图 2 氧化还原引发剂用量对相对分子质量的影响

Fig. 2 Effect of redox initiator dosage on relative molecular weight

大而活性链终止速率提高,聚合速率加快,会产生不稳定低聚物自由基及提高无活性聚合物的速率,最终导致聚合物分子量降低。实验确定优化用量为 0.45‰。

2.3 氧化还原引发剂的摩尔比对聚合反应的影响

氧化剂中加入少量还原剂组成的氧化还原引发体系是通过电子转移反应,生成中间产物自由基而引发聚合,从而提高引发和聚合速率,因此,合适的氧化剂与还原剂质量比可能有利于提高产物的特性粘数。

固定氧化还原引发剂总用量为 0.5‰,以 B 为氧化剂、C 和 Na₂SO₃ 为还原剂,研究了还原剂与氧化剂的摩尔比(记为 $n_{\text{还原剂}}:n_{\text{氧化剂}}$)对聚合产物的影响。由图 3 知,在 $n_{\text{还原剂}}:n_{\text{氧化剂}}$ 小于等于 2 时,聚合物的相对分子质量要明显高于 $n_{\text{还原剂}}:n_{\text{氧化剂}}$ 大于 2 时的聚合物;且以 C 为还原剂时,聚合物的相对分子质量明显高于还原剂为 Na₂SO₃ 时的聚合物。 $n_{\text{还原剂}}:n_{\text{氧化剂}}$ 为 2 时,产物的溶解性好,相对分子质量达到最优值 1 042 万。

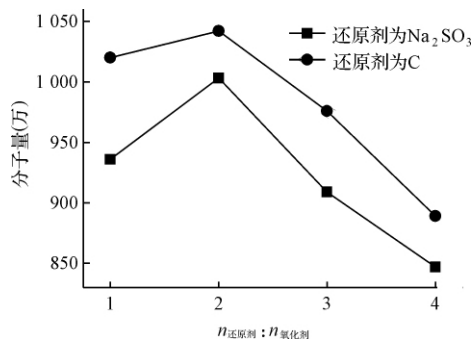


图 3 氧化还原引发剂摩尔比对相对分子质量的影响

Fig. 3 Effect of reducer/oxidizer molar ratio on relative molecular weight

2.4 反应体系 pH 对聚合产物的影响

固定其他条件,研究了反应体系 pH 对聚合产物的影响。由图 4 可以看出,弱酸性的反应体系有利于聚合反应的进行,在强酸、强碱性条件下,聚合物的相对分子质量较低,且溶解性较差。这是由于在共聚反应中,pH 会影响引发剂的分解速率和各单体的竞聚率,进而影响聚合反应的速度以及聚合物的结构和性质。在强酸性条件下,酰胺键易发生分子内和分子间的酰亚胺化反应^[12],形成聚合物间的交联,交联是导致阳离子聚丙烯酰胺共聚物相对分子质量偏低和溶剂性变差的重要原因之一。在碱性条件下,丙烯酰胺可生产链转移剂

氨基丙酰胺 (NTP)^[13], 且 pH 越大, NTP 的生产速率越快, 链转移速率越大, 难以形成大的分子量, 从而使相对分子质量显著降低。实验确定, 在体系 pH 为 4 时, 聚合物的溶解性好、相对分子质量高达 933 万。

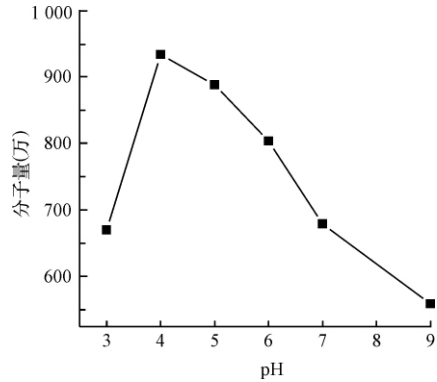


图 4 pH 对分子质量的影响

Fig. 4 Effect of pH on molecular weight

2.5 反应时间对聚合产物的影响

反应时间的长短对于实际生产过程的控制有很大的影响, 增长反应时间, 理论上可以增大聚合物的分子量, 使反应进行得更彻底; 但反应时间过长又不利于降低生产成本以及生产过程的可控制性。由图 5 知, 随着反应时间的增加, 聚合物的相对分子质量呈先增大后减小的趋势, 反应时间为 5 h, 聚合物的相对分子质量达到最大值 1 011 万, 继续延长反应时间, 相对分子质量反而有所下降, 这可能是由于在反应的不同阶段链增长和链终止反应受体系粘数的影响, 是链增长和链终止的结果。实验过程中还发现, 反应时间为 2 h、3 h 时, 合成产物的溶剂性较差, 因此确定最优反应时间为 5 h。

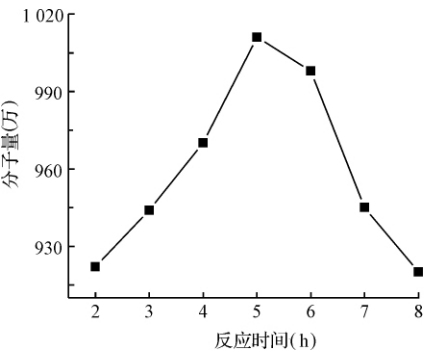


图 5 反应时间对分子质量的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on molecular weight

3 残单含量的影响因素研究

3.1 添加剂用量对残单含量的影响

3.1.1 增溶剂 D 用量对残单的影响

增溶剂 D 的使用可有效防止聚合物分子内发生交联, 提高产物水溶性^[14-17]。由图 6 知, 增溶剂 D 对聚合产物中残留 AM 的含量有较大影响。随着 D 用量的增加, 聚合产物中残留 AM 的含量先减小后增大, 在 D 用量为 0.2‰ 时达到最小值 0.43%, 这是由于增溶剂 D 在反应的过程中也可作为辅助还原剂, 参与自由基的引发反应, 其用量也间接改变氧化还原引发剂的用量和配比, 由图 3 知, 还原剂与氧化剂的用量的比值越大, 产物的分子量越低, 且增溶剂 D 用量过多时会使反应发生链转移, 反应进行不彻底, 导致残单含量升高。因此, 实验确定增溶剂 D 的优化用量为 0.2‰。

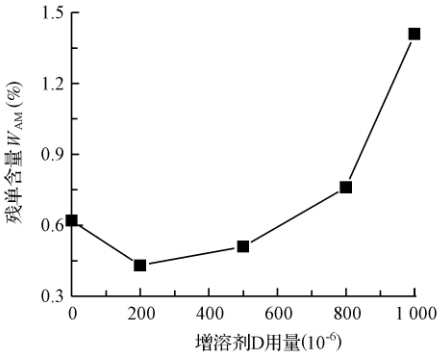


图 6 增溶剂 D 用量对残单含量的影响

Fig. 6 Effect of solubilizer D dosage on content of residual AM

3.1.2 络合剂、抗交联剂用量对残单的影响

由表 1 可知, 不加 EDTA 和苯甲酸钠时残单含量最低, 加入络合剂 EDTA 后对残单含量影响较小; 但加入抗交联剂苯甲酸钠后会导致残单含量明显增大 1 倍, 且加入苯甲酸钠后, 聚合物容易发黄变质, 因此, 若要降低产物中的残单含量, 应在合成的过程中避免使用苯甲酸钠。

表 1 添加剂对残单含量的影响

Table 1 Effect of additives on content of residual AM

添加剂名称	用量(‰)	W _{AM} (%)
EDTA	0.5	0.68
苯甲酸钠	0.5	1.26
EDTA 和苯甲酸钠	各 0.5	1.78
无添加剂	0	0.65

3.2 反应时间对残单含量的影响

反应时间的长短直接决定了反应是否充分,以及在反应过程中单体丙烯酰胺被转化为聚合物的程度。由图7知,随着反应时间的延长,聚合反应进行得较完全,聚合产物中残留AM含量逐渐降低。当反应时间在1~5 h内,时间对残单的影响显著;反应时间7 h以后,残单含量降低的幅度不明显。因此确定最佳反应时间为7 h时,可获得残单含量为0.27%的聚合物,达到生产聚丙烯酰胺优等品的要求。

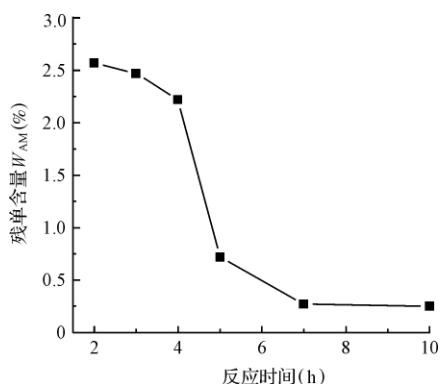


图7 反应时间对残单含量的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on content of residual AM

4 对比实验研究

用自制产品与国内外几种同类型阳离子聚丙烯酰胺(分别为山东、江苏、日本产品)进行产品性能对比实验,结果如图8所示。

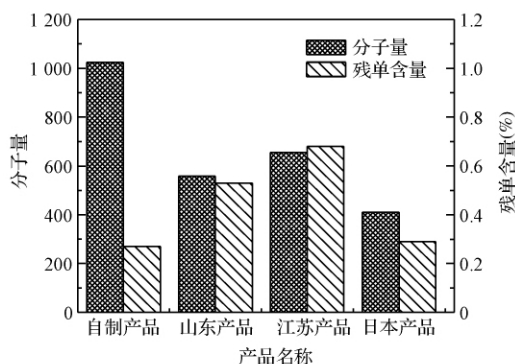


图8 不同产品的性能对比

Fig. 8 Property comparison of different products

图8表明,自制产品的分子量明显高于其他3种产品,国产及日本产的阳离子聚丙烯酰胺分子量在400万~600万之间,而自制产品分子量高达1 042万。自制产品与2种国产产品相比,残单含量

降低了50%~75%,且略低于日本产品。

5 聚合物的红外光谱表征

自制产物的红外光谱图见图9。由图9可知,3 436.89 cm^{-1} 处出现 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动吸收峰;1 658.89 cm^{-1} 处出现 $-\text{CONH}_2$ 中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰;2 954 cm^{-1} 处出现 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰;1 727.33 cm^{-1} 处出现酯类 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰;1 162.67 cm^{-1} 处出现酯类 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰;1 458.22 cm^{-1} 处出现 $-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_3)_3$ 亚甲基的弯曲振动吸收峰;949.56 cm^{-1} 处出现季胺基的吸收峰。红外光谱分析表明合成的产物确实是AM与DAC的共聚物。

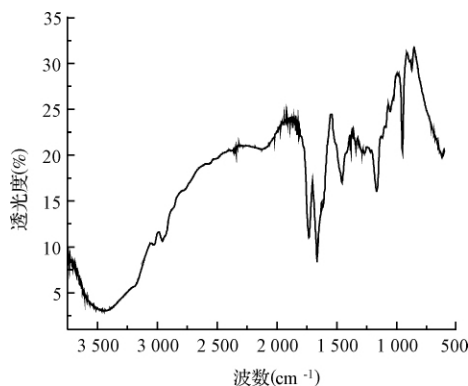


图9 聚合物的红外光谱图

Fig. 9 IR spectrum of obtained polymer

6 结论

(1) CPAM的最佳合成条件如下:有机偶氮引发剂A用量为0.5‰,氧化还原引发剂用量为0.45‰,氧化剂与还原剂的摩尔比为1:2,体系pH为4,反应时间为5 h,合成的聚合物溶解性好,分子量高达1 042万。

(2) CPAM中残留单体含量的影响因素为:添加剂(络合剂EDTA和增溶剂D)对聚合物中残留AM含量影响较小,添加剂苯甲酸钠对残留AM的含量影响显著,且加入苯甲酸钠后,产物容易发黄变质,因此建议合成过程不使用苯甲酸钠;延长反应时间至7 h可使残留AM的含量降低到0.27%,达到生产聚丙烯酰胺优等品的要求。

(3) 通过与国内外同类型产品的性能对比实验,证明自制产品的分子量要明显高于其他3种产品;残单含量与两种国产产品相比,残单含量降低了50%~75%,且略低于日本产品。

(4) 对聚合物进行红外光谱表征,证明聚合物确实是 AM 与 DAC 的共聚物。

参考文献

- [1] 惠泉,刘福胜,于世涛. 阳离子聚丙烯酰胺反相胶乳的制备及其絮凝性能. 化工进展, 2008, 27(6): 887-889
Hui Quan, Liu Fusheng, Yu Shitao. Preparation and flocculating performance of inverse emulsion of cationic polyacrylamide. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27(6): 887-889 (in Chinese)
- [2] 郑怀礼,唐雪,沈烈翔,等. 阳离子 P(AM-DAC) 污泥脱水剂的合成、表征与应用. 重庆大学学报(自然科学版), 2010, 33(7): 115-122
Zheng Huaili, Tang Xue, Shen Liexiang, et al. Synthesis, characterization and application of cationic P(AM-DAC) used for sludge dewatering. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition) 2010, 33(7): 115-122 (in Chinese)
- [3] 李润生,沈开义,李凯. 我国水处理混凝剂的发展新趋势. 中国给水排水, 2010, 26(8): 145-146
Li Runsheng, Shen Kaiyi, Li Kai. New development trend of coagulant for water treatment in China. China Water & Wastewater 2010, 26(8): 145-146 (in Chinese)
- [4] 蔡智鸣,王振,史馨,等. 油炸及烧烤食品中丙烯酰胺的 HPLC 测定. 同济大学学报(医学版), 2006, 27(5): 10-12
Cai Zhiming, Wang Zhen, Shi Xin, et al. HPLC determination of acrylamide in fried and barbecued food. Journal of Tongji University (Medical Science) 2006, 27(5): 10-12 (in Chinese)
- [5] Guoyuan Lei, Jun Ma, Xiaohong Guan, et al. Effect of basicity on coagulation performance of polyferric chloride applied in eutrophicated raw water. Desalination, 2009, 247(1-3): 518-529
- [6] Gao Baoyu, Yue Qinyan, Wang Yan. Coagulation performance of polyaluminum silicate chloride (PASiC) for water and wastewater treatment. Separation and Purification Technology, 2007, 56(2): 225-230
- [7] 刘红河,陈春晓,柳其芳,等. 高效液相色谱-串联质谱联用测定富含淀粉食品中丙烯酰胺. 分析化学, 2006, 34(8): 235-238
Liu Honghe, Chen Chunxiao, Liu Qifang, et al. Determination of acrylamide in cooked starch-enriched food by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. Chinese Journal of Analytical Chemistry 2006, 34(8): 235-238 (in Chinese)
- [8] Jose O. Fernandes, Cristina Soares. Application of matrix solid-phase dispersion in the determination of acrylamide in potato chips. Journal of Chromatography A, 2007, 1175(1): 1-6
- [9] Vural Gokmen, Hamide Z. Senyuvab, Jale Acar, et al. Determination of acrylamide in potato chips and crisps by high-performance liquid chromatography. Journal of Chromatography A, 2005, 1088(1-2): 193-199
- [10] Geng Zhiming, Rong Jiang, Chen Ming. Determination of acrylamide in starch-based foods by ion-exclusion liquid chromatography. Journal of Food Composition and Analysis, 2008, 21(2): 178-182
- [11] Wang Wei, Zhao Yan, Liu Lianying, et al. Synthesis and characterization of PAA-g-NPEO copolymers and evaluation as dispersants in dispersion polymerization of acrylamide. Polymeric Materials Science and Engineering, 2005, 21(3): 89-92
- [12] 靳晓霞,孙继,王会. 低相对分子质量阳离子聚丙烯酰胺的合成研究. 工业水处理, 2009, 29(5): 30-32
Jin Xiaoxia, Sun Ji, Wang Hui. Research on the synthesis of the low-molecular weight cationic polyacrylamide. Industrial Water Treatment 2009, 29(5): 30-32 (in Chinese)
- [13] 周华,胡瑞,陈存华,等. 阴离子聚丙烯酰胺絮凝剂的制备及应用,精细石油化工, 2006, 23(2): 4-6
Zhou Hua, Hu Rui, Chen Cunhua, et al. Synthesis and application of anionic polyacrylamide. Speciality Petrochemicals 2006, 23(2): 4-6 (in Chinese)
- [14] 赵娜娜,佟瑞利,邹立壮,等. 疏水改性高分子絮凝剂的合成及其对含油污水的净化. 环境化学, 2008, 27(4): 454-457
Zhao Nana, Tong Ruili, Zou Lizhuang, et al. Synthesis of hydrophobically modified cationic flocculant and its efficiency for the treatment of wastewater. Environmental Chemistry 2008, 27(4): 454-457 (in Chinese)
- [15] 郑怀礼,李凌春,蔚阳,等. 阳离子聚丙烯酰胺污泥脱水絮凝剂的制备. 化工进展, 2008, 27(4): 564-568
Zheng Huaili, Li Lingchun, Yu Yang, et al. Synthesis of cationic polyacrylamide flocculant for sludge dewatering. Chemical Industry Engineering Progress, 2008, 27(4): 564-568 (in Chinese)
- [16] Zheng Huaili, Sun Xiuping. Study on synthesis and trapping property of dithiocarbamates macromolecule heavy metal flocculant. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(4): 2461-2466
- [17] 丁伟,于涛,曲光森,等. 丙烯酰胺-丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵共聚的竞聚率测定. 应用化学, 2009, 26(4): 392-395
Ding Wei, Yu Tao, Qu Guangmiao, et al. Investigation of the reactivity ratios of acrylamide and 2-acryloyloxyethyl trimethylammonium chloride copolymerization. Chinese Journal of Applied Chemistry 2009, 26(4): 392-395 (in Chinese)