

科学研究

交联改性壳聚糖印迹材料对铜离子的吸附性能研究

王 可 赫 放 孙海静 谭 勇 孙 杰*

(沈阳理工大学环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

摘 要 以空心玻璃微珠为无机载体,壳聚糖为功能单体,铜离子为模板离子,制备空心玻璃微珠-壳聚糖印迹材料,并利用戊二醛对此印迹材料进行交联改性。对比研究了交联改性前后的印迹材料在不同吸附液 pH、不同初始铜离子浓度下的吸附容量,结果显示,在模板铜离子浓度为 0.3 mmol,吸附液 pH 为 5 时,交联改性后的印迹材料相较于未改性的吸附性能更加优良。FT-IR 和 XRD 的测试结果显示,戊二醛的交联改性对印迹材料的吸附性能有促进作用。

关键词 壳聚糖,印迹材料,交联改性,铜离子,吸附容量

中图分类号 X703;TQ424

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0134-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.030

Study on the adsorption property of crossing chitosan imprinted material for copper ion

Wang Ke He Fang Sun Haijing Tan Yong Sun Jie

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shengyang Ligong University,
Shengyang 110159)

Abstract Hollow glass microbeads were used as inorganic carriers, chitosan as functional monomer, and copper ions as template ions to prepare the hollow glass microbeads and chitosan imprinting material. The adsorption capacity of the imprinted material before and after crosslinking modification at different adsorption pH and initial copper ion concentration was compared. The results showed that when the copper ion concentration of the template was 0.3 mmol and the adsorption pH was 5, the imprinted material after crosslinking modification had better adsorption performance than the imprinted material without modification. The results of FT-IR and XRD shown that the crosslinking modification of glutaraldehyde can promote the adsorption of the imprinted material.

Key words chitosan, imprinted material, crosslinking modification, copper ion, adsorption capacity

金属铜因具有许多优良的性能而被广泛应用于电机制造^[1]、电子工业应用^[2]、机械工业^[3]及海洋工业^[4]等领域。在大规模应用于工业生产的同时,不可避免地会产生含铜离子工业废水的环境污染问题^[5]。水溶液中的铜离子不仅会对生态环境和动植物带来危害,而且会对人类健康造成威胁。废水中的铜离子若不能进行有效回收利用,也会造成资源浪费^[6]。目前对于水溶液中铜离子的处理方法存在吸附能力较差、制作成本高,以及对废水浓度要求比较严格等问题^[7-9]。

近年来,离子印迹材料由于具有优良的吸附能力、专一的选择吸附性,以及较为优越的经济可行性等优点,得到了越来越多的国内外学者的关注^[10-11]。功能单体与模板离子之间必须形成稳定专一的结构,且功能单体中必须含有大量氨基、羟基等结构,才能与模板离子进行螯合作用,增大吸附能力^[12]。由于壳聚糖具有能与绝大部分重金属离子形成稳定专一结构、无毒无害、廉价易得且来源广泛等优点^[13],被作为功能单体广泛地应用于离子印迹技术。同时,对壳聚糖进行化学交联可以有效提高其

收稿日期:2019-12-30;修回日期:2021-02-25

基金项目:辽宁省教育厅青年科技人才“育苗”项目(LG201928)

作者简介:王可(1995-),女,硕士研究生,主要研究领域为废水处理。

通讯作者:孙杰,男,教授,E-mail:sunjie@sylu.edu.cn。

化学强度^[14]。目前,国内外学者以壳聚糖为功能单体,利用离子印迹法对 Cd^{2+} ^[15]、 Ni^{2+} ^[16]、 Co^{2+} ^[17] 等金属离子进行了比较多的吸附性能研究。

本研究以空心玻璃微珠为无机载体,壳聚糖为功能单体,铜离子为模板离子,NaOH 为凝固剂制备了壳聚糖-空心玻璃微珠印迹材料,并以戊二醛为交联剂对此印迹材料进行改性。比较了改性前后印迹材料的吸附容量值,并对改性前后印迹材料的红外光谱和 X 射线衍射谱图进行了对比研究。

1 实验部分

1.1 原料与设备

壳聚糖、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2SO_4 和 NaOH,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;戊二醛(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;冰乙酸(分析纯),天津市富宇精细化工有限公司。

电子天平(SL302 型),上海民侨精密科技仪器有限公司;X 射线衍射仪(XRD,D/max-RB 型),北京中西远大科技有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,iD1 型),美国尼高力仪器公司;真空干燥箱(DZF 系列),上海一恒科学仪器有限公司;紫外-可见分光光度计(UV1900 型),上海奥析科学仪器有限公司;超声波清洗器(KQ-1100B 型),昆山市超声仪器有限公司;磁力加热搅拌器(CJJ87-1 型),江苏国华仪器有限公司;全温振荡器(XMTE-3102 型),金坛市精达仪器制造有限公司。

1.2 印迹材料的制备

将壳聚糖在室温下溶于醋酸溶液中,然后将壳聚糖醋酸溶液与空心玻璃微珠悬浊液等体积比混合,在室温下搅拌,静置脱泡;称取一定量的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于上述混合溶液中,室温搅拌、超声,形成混合凝胶溶液;使用注射器将凝胶溶液逐滴滴入 5% 的 NaOH 溶液中进行凝固,形成微球;凝固一段时间后,用蒸馏水清洗、抽滤、烘干,得到印迹壳聚糖(以下简称改性前印迹材料);将其置于 2% H_2SO_4 中进行洗脱,直至微球变为白色,再用蒸馏水清洗、抽滤、烘干,置于戊二醛交联剂中交联一段时间,即得到改性壳聚糖印迹材料(以下简称改性印迹材料),用蒸馏水清洗、抽滤、烘干、备用。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为壳聚糖、改性前和改性后印迹材料的 FT-IR 谱图,由图可见,壳聚糖在 3425cm^{-1} 附近有

一个较宽的 O—H 伸缩振动峰和 N—H₂ 伸缩振动耦合峰。改性前和改性后印迹材料在 3425cm^{-1} 处振动谱带均明显减弱,这是由于在印迹过程中,壳聚糖中的氨基发生了反应,消耗了部分官能团。 1661cm^{-1} 处是由于酰胺中的 C=O 的伸缩振动而产生,即酰胺 I 带;在交联过程中,壳聚糖中的氨基与戊二醛中的 C=O 发生消去反应,形成 C—N。 1600cm^{-1} 处为 N—H₂ 的变形振动吸收峰,在交联反应发生后,此峰由高频向低频方向移动,这是由于在印迹过程中,氨基与模板离子的反应过程消耗了部分氨基,并且在交联过程中,壳聚糖中的 N—H₂ 与交联剂戊二醛中的 C=O 发生反应,使得改性前和改性后印迹材料中的酰胺 I 带处峰强减弱^[18]。

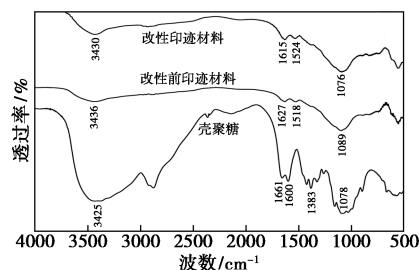


图 1 壳聚糖和改性前后印迹材料的 FT-IR 谱图

2.2 XRD 分析

图 2 为壳聚糖和改性印迹材料的 XRD 谱图,由图可见,壳聚糖在 $2\theta = 10.4^\circ$ 与 $2\theta = 20^\circ$ 处有两个较为明显的衍射峰,这均为其特征衍射峰^[19]。交联改性后,此峰强度明显降低。同时,在 $2\theta = 18^\circ$ 和 $2\theta = 23^\circ$,以及 $2\theta = 26^\circ$ 处出现新的衍射峰,并且 $2\theta = 26^\circ$ 处的衍射峰强度较大,这是由于戊二醛与壳聚糖交联后生成新的网状结构,这种网状结构的存在使得改性印迹材料更加稳定。

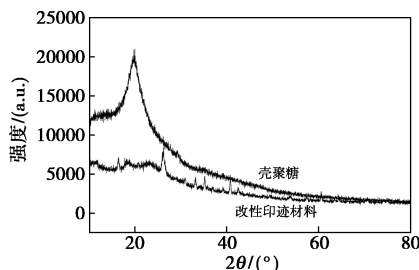


图 2 壳聚糖与改性印迹材料的 XRD 谱图

2.3 不同制备条件对印迹材料吸附性能的影响分析

2.3.1 吸附液 pH

吸附容量(Q_e)计算式见式(1)^[20]。

$$Q_e = (C_o - C_e)V/m \quad (1)$$

式中, Q_e 为铜离子吸附量, mg/g ; C_0 、 C_e 分别为吸附前、后 Cu^{2+} 溶液浓度, mg/L ; V 为溶液体积, L ; m 为吸附剂质量, g 。

交联改性前后印迹材料在不同 pH 吸附液中的吸附容量如图 3 所示, 由图可以看出, 在改性后印迹材料的吸附容量有了明显增加。这是由于使用戊二醛进行交联改性后, 壳聚糖分子之间形成了更加稳定的网状结构, 使得模板离子吸附位点大幅度增加, 因而吸附能力较交联改性前有明显提高。同时可以看出, 印迹材料对 Cu^{2+} 的吸附容量会随吸附剂 pH 的增加呈先升高后降低的趋势。这是因为, 当 pH 较低时, 壳聚糖会大量溶解于吸附液中, 从而导致印迹材料的有效吸附位点数减少, 壳聚糖吸附性能大幅度降低, 印迹材料吸附容量下降, 并且壳聚糖中的氨基会发生质子化, 失去吸附能力。当 $\text{pH}=5$ 时, 吸附效果最佳, 吸附容量为 244.69mg/g 。这是由于当 pH 较高时, 氢氧根离子浓度增加, 过量的氢氧根离子将原本带正电荷的吸附位点去质子化, 增加了吸附位点表面负电荷, 这一现象是由 Zeta 电势值引起的。此时, 吸附位点表面负电荷较多, 提高了对阳离子的吸引能力。然而, 当 pH 继续增加, Cu^{2+} 会发生水解反应生成沉淀, 影响测量结果准确性^[21]。

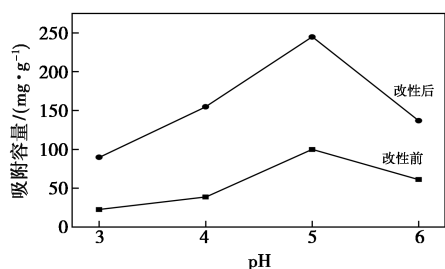


图 3 pH 对改性前后印迹材料吸附容量的影响

2.3.2 初始模板铜离子浓度

图 4 为改性前后印迹材料随模板离子浓度的变化趋势, 由图可见, 印迹材料在交联改性后吸附容量增加。改性前和改性后的印迹材料均随初始铜离子浓度的增加呈先升高后降低的趋势。印迹材料的空穴数量决定了印迹材料对铜离子的有效吸附位点数目, 在一定范围内, 随着空穴数量的增加, 铜离子有效吸附位点数量随之增加。当模板初始铜离子浓度较低时, 在印迹材料形成过程中生成的空穴数量较少, 导致铜离子有效识别位点数量减少, 吸附容量降低^[22]。当初始铜离子浓度为 0.3mmol 时, 改性前、后印迹材料的吸附容量均达到最大值, 分别为 89.88mg/g 、 219.72mg/g 。然而, 当初始铜离子浓度继续增大后, 吸附容量开始呈下降趋势, 这是由于

随着模板初始铜离子浓度的增加, 吸附位点重叠或聚集, 使得可用于吸附模板铜离子的空穴数量减少, 从而导致吸附容量降低。

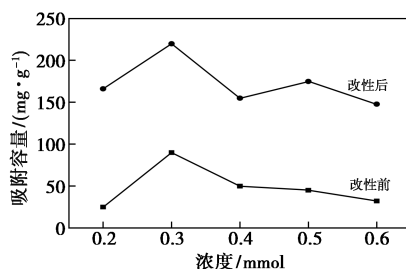


图 4 模板铜离子浓度对吸附容量的影响

2.4 交联时间对改性印迹材料吸附性能的分析

图 5 为交联时间对改性印迹材料吸附容量的影响, 由图可以看出, 改性印迹材料的吸附性能随交联时间的增加呈先增加后降低的趋势。这是因为, 交联时间较短时, 交联剂未与氨基反应完全, 无法生成完整的网状结构, 影响印迹材料吸附性能。当交联时间为 2h 时, 印迹材料吸附容量达到最大值 246.98mg/g 。当交联时间过长时, 交联剂戊二醛中的醛基已与壳聚糖中的氨基反应完全, 时间的延长并不会对吸附性能产生良性影响, 反之会导致材料交联过度而破碎, 使吸附容量降低^[23]。

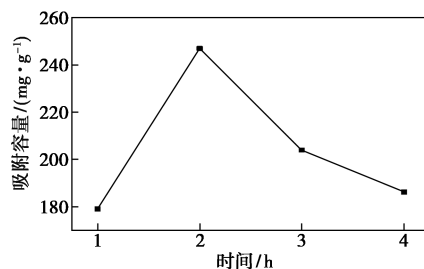


图 5 交联时间对改性印迹材料吸附容量的影响

2.5 改性印迹材料选择性吸附性能分析

在工业生产过程中, 工业废水中通常伴有其他重金属离子, 所以选择吸附性是考察改性印迹材料性能的一个重要指标。

配置 0.05mol/L $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 混合溶液。准确称量 0.5g 改性印迹材料置于混合溶液中, 室温振荡 6h , 利用紫外-可见分光光度计测量吸附后混合溶液中各离子浓度。选择吸附性通常利用吸附量 (Q)、分配系数 (K_d)、选择性系数 (k) 进行评价。

分配系数和选择性系数的计算公式分别见式 (2) 和式 (3)^[24]。

$$K_d = \frac{C_o - C_e}{C_e} \frac{V}{M} \quad (2)$$

式中, C_o 、 C_e 分别为吸附前后溶液中铜离子浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; M 为吸附剂质量, g。

$$k = K_{d1} / K_{d2} \quad (3)$$

式中, K_{d1} 和 K_{d2} 分别为印迹离子和干扰离子的分配系数。

改性印迹材料对不同离子的选择吸附性能如表1所示。根据表中的分配系数可知, 改性印迹材料对溶液中的 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 几乎没有吸附作用。选择性系数是评价印迹材料选择性的重要指标, 选择性系数越大, 表明印迹材料对干扰离子的选择吸附性降低。由表1中的数据可知, 即使在多元吸附条件下, 印迹材料对于 Cu^{2+} 仍保持较高的吸附能力, 可达其他离子的5~15倍, 吸附性能明显优于其他干扰离子。这是由于改性印迹材料中含有大量 Cu^{2+} 的有效吸附位点, 这些吸附位点具有特定的半径尺寸, 即 Cu^{2+} 的半径尺寸。印迹材料的空穴是由 Cu^{2+} 进行印迹、洗脱过程得到的, 并且通过控制初始 Cu^{2+} 的浓度, 使得印迹材料空穴之间覆盖、重叠现象极少, 所以其形状、尺寸与 Cu^{2+} 完全相同, 并且十分精确, 当吸附液中存在其他半径尺寸的离子时, 即使这些离子半径尺寸与 Cu^{2+} 相近也无法被印迹材料识别。由此可知, 该改性印迹材料对 Cu^{2+} 具有良好的选择吸附性能。

表1 改性印迹材料对不同离子的选择吸附性能

离子	Cu^{2+}	Co^{2+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{3+}
K_d	4.5	1.2	0.8	0.5	0.3
k	—	5.4	5.6	9.0	15.0

2.6 改性印迹材料循环使用性能分析

改性印迹材料吸附 Cu^{2+} 后, 材料中的活性吸附位点被 Cu^{2+} 占据, 可以通过解吸液将活性位点中的 Cu^{2+} 洗脱, 释放印迹材料中的活性位点, 达到循环使用的效果。解吸液主要采用 HCl 或 H_2SO_4 一系列酸性物质, 这是因为酸中的 H^+ 可以与印迹材料中的氨基发生质子化反应, 以除去印迹材料中的 Cu^{2+} 。在解吸反应后, 还需使用 NaOH 溶液将印迹材料洗涤至中性。本实验采用 1.0 mol/L H_2SO_4 溶液作为解吸液进行反复解吸, 直至解吸液中不再出现 Cu^{2+} ; 再用 NaOH 溶液进行洗涤至中性, 用蒸馏水洗去印迹材料表面剩余的 NaOH 溶液, 烘干后置于吸附液中震荡吸附 6h, 取上清液测量 Cu^{2+} 浓度并计算吸附容量。

经过多次循环吸附后, 改性印迹材料的吸附容量变化情况如图6所示。由图可以看出, 在经过6次循环吸附解吸后, 改性印迹材料的吸附容量并无明显降低。这一现象说明改性印迹材料具有良好的化学稳定性, 强酸、强碱并不会破坏其内部结构, 在多次吸附解吸后, 材料内部空穴结构没有发生改变, 有效吸附位点数目也没有大量减少。因此, 该改性印迹材料具有良好的再生能力, 可以循环使用。

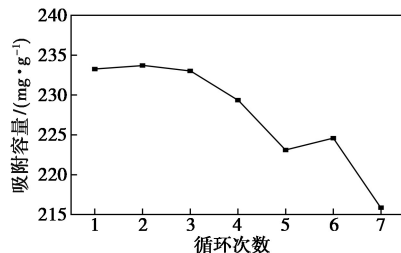


图6 改性印迹材料循环使用性能

3 结论

(1) 实验结果表明, 所制备的改性印迹材料最大吸附容量可达 246.98 mg/g。

(2) FT-IR 分析结果显示, 壳聚糖中含有氨基与羟基, 并且在印迹过程中产生吸附作用的是壳聚糖中的氨基。

(3) XRD 表征结果表明, 交联改性后的印迹材料生成了网状结构, 这种网状结构的出现使得材料更加稳定。

(4) 改性印迹材料在多元溶液中表现出优良的选择性识别能力, 而且再生能力较好, 可以进行多次循环使用。

参考文献

- [1] 汤惠明, 徐立强, 黄坚. 高压高效电机铜排转子制造中的冲槽切气隙工艺[J]. 电机技术, 2015, 9(4): 29-31.
- [2] 潘君益, 朱晓云, 郭忠诚, 等. 电子工业用银包铜粉的制备现状及其应用[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(6): 49-53.
- [3] Yan H, Dai J, Yang Z, et al. Enhanced and selective adsorption of copper(II) ions on surface carboxy methylated chitosan hydrogel beads[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 64(9): 586-594.
- [4] 卢文静, 雷超, 万俊力, 等. Cu^{2+} 印迹交联壳聚糖微球制备及其对水中 Cu^{2+} 的吸附研究[J]. 水处理技术, 2018, 44(6): 65-70.
- [5] Kolodynska D. The effect of the novel complexing agent in removal of heavy metal ions from waters and waste waters[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 165(3): 835-845.
- [6] 李红艳, 李亚新, 李尚明. 离子交换技术在重金属工业废水处理中的应用[J]. 水处理技术, 2008, 34(2): 12-15.

- [7] 陈建伟.膜分离技术在重金属废水处理中的应用研究进展[J].广东化工,2009,36(4):132-135.
- [8] 王振亚,王三反.超滤分离技术在水处理中的应用[J].广东化工,2012,39(233):118-119.
- [9] Tan X, Chen C, Yu S. Sorption of Ni on Na-rectorite studied by batch and spectroscopy methods[J]. Appl Geochem, 2008, 23: 2767-2777.
- [10] 李云龙,曾安然,李大刚,等.壳聚糖-牡蛎壳粉复合微球的制备及对铜离子吸附性能[J].精细石油化工,2019,36(1):35-39.
- [11] Zhang L, Yang S W, Han T, et al. Improvement of Ag(I) adsorption onto chitosan/triethanolamine composite sorbent by an ion-imprinted technology [J]. Applied Surface Science, 2012, 263: 696-703.
- [12] Svetlana V, Mykhaylo B, Ganna C, et al. Removal of copper (II) from aqueous solutions by chitosan adsorption[J]. Separation and Purification Technology, 2005, 40: 1749-1759.
- [13] Ren Y M, Wei X Z, Zhang M L. Adsorption character for removal Cu(II) by magnetic Cu(II) ion imprinted composite adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 44(1): 14-22.
- [14] Ahmed M, Asem A, Khalid Z. Recovery of gold(III) and silver (I) on a chemically modified chitosan with magnetic properties[J]. Hydrometallurgy, 2007, 87: 197-206.
- [15] 程爱华,钱大鹏,药萌瑶. Cd²⁺ 印迹交联改性壳聚糖的制备及对 Cd²⁺ 的吸附[J]. 精细化工, 2018, 35(3): 482-488.
- [16] Singh D, Shraddha M. Synthesis characterization and analytical applications of Ni(II)-ion imprinted polymer[J]. Applied Surface Science, 2010, 18(6): 7632-7637.
- [17] Liu Y, Hu L S, Yao Y J, et al. Construction of composite chitosan-glucose hydrogel for adsorption of Co²⁺ ions[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 139: 1-8.
- [18] Ying X, Song Y, Tong Q, et al. Adsorption-controlled preparation of anionic imprinted amino-functionalization chitosan for recognizing rhenium (VII) [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 177: 142-151.
- [19] Zhu H Y, Jiang R, Xiao L. Adsorption of an anionic azo dye by chitosan/kaolin/ γ -Fe₂O₃ composites [J]. Applied Clay Science, 2010, 48: 522-526.
- [20] 白雪. Cu(II) 印迹 CTS/PVP 和 CTS/PVP/C 材料的制备及其吸附性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
- [21] Javed I, Feroza H, Muhammad H, et al. Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2011, 4: 389-395.
- [22] Singh D K, Shraddha M. Synthesis characterization and analytical applications of Ni(II)-ion imprinted polymer[J]. Applied Surface Science, 2010, 18(6): 7632-7637.
- [23] Ren Y M, Wei X Z, Zhang M L. Adsorption character for removal Cu(II) by magnetic Cu(II) ion imprinted composite adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 44(1): 14-22.
- [24] Sadia Z B, Dumler R, Lieberzeit P. Molecularly imprinted polymers for conductance sensing of Cu²⁺ in aqueous solutions [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 13(11): 522-528.

国家纳米中心在纳米蛋白冠介导的纳米材料体内转运和生物利用等研究中获进展

近日,国家纳米科学中心研究员陈春英课题组在线发表了体内纳米蛋白冠生物效应研究领域的最新成果,首次报道了含有必需微量元素钼的二硫化钼纳米材料由纳米蛋白冠介导的独特的体内转运、代谢和生物利用过程。

纳米材料/纳米药物一旦进入生命体系,将面对复杂的多重生物屏障和生理结构,纳米材料/纳米药物与不同的组织器官、细胞、生物流体微环境等复杂纳米-生物界面的相互作用方式是决定其被递送到目标部位的核心步骤。纳米-血液蛋白分子互作形成的“纳米蛋白冠”作为起始步骤,如何揭示“纳米蛋白冠”对纳米颗粒体内命运的影响是长期面临的挑战,其中,缺乏跨尺度、高灵敏、原位表征的技术手段是制约其发展的关键问题。

针对上述问题,该研究提出了集纳米蛋白冠的原位表征和代谢分析方法、蛋白质组学、分子模拟计算在内三位一体的研究策略。研究人员基于同步辐射大科学装置与高分辨活体荧光成像,发展出跨尺度的原位化学测量方法,通过集成多种同步辐射先进分析技术,建立了纳米材料在生命体内的代谢过程与化学形态的高灵敏、高分辨原位表征方法,实现了单细胞水平的纳米材料的空间定位,阐明了体内纳米材料的氧化还原、降解、代谢及生物化学转化行为。

以二硫化钼 MoS₂ 为研究对象,研究人员通过上述建立的分析方法,研究了纳米-蛋白质、纳米-血液、纳米-肝脏和纳米-脾脏等相互作用过程,揭示了材料表面的“纳米蛋白冠”组分载脂蛋白 E(ApoE)主要介导 MoS₂ 在肝脏 Kupffer 细胞和脾脏红髓巨噬细胞中的富集;MoS₂ 纳米材料在肝脏和脾脏中发生化学与生物转化,降解生成钼酸根离子,进而在肝脏进入钼酶中钼辅因子的生物合成,增加两种主要的钼黄素酶(醛氧化酶和黄嘌呤氧化还原酶)的活性。该研究首次系统地阐明了纳米蛋白冠介导的“纳米材料体内转运-生物转化-生物利用”这一“体内命运的全过程”,这为深入理解纳米-生物界面调控纳米材料体内复杂的化学生物学效应和机制提供了新认识;首次证实了含必需微量元素的纳米材料在体内可被生物利用的过程与机制。

随着学界在 MoS₂ 等二维过渡金属硫化物研究方面的进展逐渐深入,其在生物医学领域(如药物递送、肿瘤诊疗、生物成像和生物传感应用)显示出优越的性能。因此,这些纳米材料的体内应用需特别关注其在体内的生物利用度及其对药效的影响,这是纳米材料生物医学应用的新发现和新思考。

(新型)