

基于氧化石墨烯印迹微球的制备 及其对 Cu^{2+} 的选择性吸附研究

梁艺荣 秦冬玲 杨 刚*

(南京工业大学,材料化学工程国家重点实验室,南京 210009)

摘 要 以硫脲改性后的壳聚糖(TCS)为印迹单体,氧化石墨烯(GO)为载体,铜离子(Cu^{2+})为模板,在环氧氯丙烷为交联作用下,制备出一种具有 Cu^{2+} 印迹的 GO/TCS 微球(IM-GO/TCS)。研究结果表明:当吸附剂 IM-GO/TCS 用量为 0.5g/L, pH=6, 温度 35℃, Cu^{2+} 初始浓度为 100mg/L, 吸附时间为 120min 条件下, IM-GO/TCS 对 Cu^{2+} 的吸附量达到 146.105mg/g, 对 Cu^{2+} 的选择系数达到 9.745, 相对分离比达到 12.558。

关键词 Cu^{2+} , 氧化石墨烯, 离子印迹, 选择性

Preparation of ionic imprinted spherical based on GO and its selectivity adsorption toward Cu^{2+}

Liang Yirong Qin Dongling Yang Gang

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University,
Nanjing 210009)

Abstract The cupric ionic imprinted polymer material (IM-GO/TCS) was prepared by polymerization in emulsion used modified chitosan as the functional monomer, the graphene oxide(GO) as support and Cu^{2+} as template ionic. The results exhibited that the optimum adsorption condition was the absorbent dose of 0.5g/L, the solution pH of 6, Cu^{2+} initial concentration of 100mg/L and the adsorption time of 120min. Cu^{2+} adsorption capacity of IM-GO/TCS was 146.105mg/g. The selectivity coefficient and relative separation ratio were 9.745 and 12.558 respectively.

Key words Cu^{2+} , graphene oxide, ion imprint, selectivity

近年来,随着纳米科技、催化和医药等产业的快速发展,全球范围内每年排放的工业废水中含有数以吨计的铜离子(Cu^{2+})^[1]。 Cu^{2+} 早已被美国环境保护组织(ESA)列为优先控制的危害污染物,其没经处理就排放到环境中,不但毒害土壤和水体的微生物,而且在食物链中逐级积累,最终危害人类健康^[2]。传统的处理方法主要有:化学沉淀、离子交换树脂、膜分离法以及萃取法^[3-4]。但这些方法成本高、易产生污泥(二次污染),且无法处理低浓度含铜废水等缺点。从绿色经济角度来看,吸附法因其成本低、效率高和不产生二次污染越来越受到人们的青睐。

近年来,具有特异性识别的离子印迹聚合物材料^[5],引起人们的广泛关注。其具有独特的空间构

架,聚合物表面分布着许多带有目标离子印迹过的“空穴”,这些“空穴”结构大小,结合位点都能与目标离子高度匹配,使得其与目标离子之间有相对高的特异性识别和亲和作用。这类材料的开发,不但提高了吸附能力,而且还对目标离子具有选择吸附作用。

本研究将硫脲接枝到壳聚糖(CS)上进行改性,再将改性壳聚糖(TCS)通过共价键作用接枝到氧化石墨烯(GO)上,在超声作用下制得凝胶液 GO/TCS。然后利用反相交联法缓慢滴入 2%(wt, 质量分数,下同)戊二醛-氢氧化钠溶液中,制得功能化 GO/TCS 微球。考察了 GO/TCS 微球对 Cu^{2+} 的吸附作用。以 Cu^{2+} 模板离子、环氧氯丙烷为交联剂,对功能化 GO/TCS 微球表面进行 Cu^{2+} 印迹处理,

基金项目:江苏省政策引导类计划-前瞻性联合研究项目(BY2016005-11)

作者简介:梁艺荣(1993-),男,硕士,研究方向为废水中污染物的治理。

联系人:杨刚,教授。

形成具有识别功能的印迹微球(IM-GO/TCS),考察其在 $\text{Cu}^{2+}/\text{Ag}^{+}$ 混合体系条件下的选择性吸附效果。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

GO,实验室自制;环氧氯丙烷、氨水、戊二醛、硫脲、硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$,均为分析纯,上海凌峰试剂有限公司;CS、N-羟基琥珀酰亚胺(NHS),均为分析纯,阿拉丁试剂有限公司;1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC),分析纯,麦克林试剂公司;去离子水,国药集团化学试剂有限公司。

电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;超声波仪(VGT-1990QT 型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet IS5 型),美国尼高力公司;热重分析仪(TG, 449F5 型),德国耐驰公司;扫描电子显微镜(SEM, S4800 型),日本日立公司。

1.2 样品的制备

称取一定质量的 CS 溶于 2% (体积百分数,下同)的醋酸溶液中,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)室温条件下进行搅拌,溶解后加入一定用量的 GO,采用超声波仪(VGT-1990QT 型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声处理后加入 EDC 和 NHS 活化 GO 上的羧基。随后加入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,搅拌 30min 得到凝胶状溶液^[6]。通过反相交联法制备微球,用 5mL 针筒将凝胶缓慢滴加入至 2% 戊二醛-氢氧化钠溶液中,形成微球。一定温度下,将微球置于 5% (体积百分数)环氧氯丙烷中搅拌 2h,干燥后用 0.5mol/L 的硫代硫酸钠将微球中 Cu^{2+} 洗脱,重复多遍至检测不到 Cu^{2+} 为止,再用纯水冲洗几遍,干燥,即制得 IM-GO/TCS 微球。

用相同方法制备无印迹的微球,制备过程不加入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,所得的无印迹微球记为 NIM-GO/TCS。

1.3 样品的测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet IS5 型,美国尼高力公司)对样品进行测试。采用热重分析仪(TG, 449F5 型,德国耐驰公司)对样品进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM, S4800 型,日本日立公司)对样品进行测试。

吸附性能测试:称取一定质量的 IM-GO/TCS 微球置于烧杯中,向烧杯中加入一定体积、浓度的

Cu^{2+} 水溶液,吸附一定时间后,测定 Cu^{2+} 的浓度并根据式(1)计算微球的吸附量。加入解析液,对吸附后的 IM-GO/TCS 进行解析再生实验。

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

式中, q 为吸附量,mg/g; C_0 为 Cu^{2+} 的初始质量浓度,mg/L; C_e 为吸附后 Cu^{2+} 的质量浓度,mg/L; V 为 Cu^{2+} 溶液的体积,mL; m 为微球质量,g。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

GO、IM-GO/TCS 吸附 Cu^{2+} 后的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,GO 在 3401cm^{-1} 中出现—OH 的强振荡吸收峰,波长为 1740cm^{-1} 、 1436cm^{-1} 和 1221cm^{-1} 分别对应的是羧基中的 C=O、—C—O 伸缩吸收峰和环氧基的 C—O 吸收峰,说明石墨被氧化后出现—COOH、—OH 和环氧基^[6];而印迹微球 IM-GO/TCS 在 3413cm^{-1} 处的—NH₂ 和—OH 有强的重叠伸缩吸收峰,而且在 1426cm^{-1} 和 1128cm^{-1} 处出现吸收峰为 N—C=S 和 C=S^[7],说明 TCS 已经成功交联在 GO 表面;IM-GO/TCS 吸附 Cu^{2+} 后可以看到 3412cm^{-1} 、 1631cm^{-1} 、 1127cm^{-1} 的吸收峰明显变弱,可能由于 IM-GO/TCS 的氨基和羧基参与吸附了 Cu^{2+} 所致。

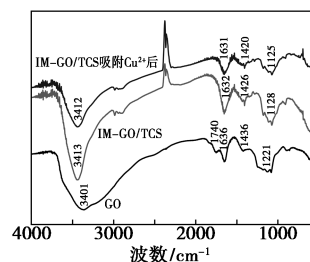


图 1 GO 及 IM-GO/TCS 吸附 Cu^{2+} 后的 FT-IR 谱图

2.2 SEM 分析

IM-GO/TCS 的 SEM 图见图 2。从图可以看出,IM-GO/TCS 呈沟状结构和层状结构,表面有很多褶皱纹路、粗糙和不平整,而且有沟状团聚物硫脲

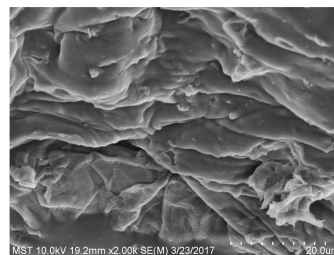


图 2 IM-GO/TCS 的 SEM 图

接枝的 CS 和 GO 在表面聚集,形成松散结构的球面,从而有利于金属离子通过孔道扩散到内部,增强 IM-GO/TCS 的吸附效果。

2.3 pH 对 IM-GO/TCS 吸附 Cu^{2+} 的影响

在吸附剂 IM-GO/TCS 用量为 0.4g/L ,温度为 35°C , Cu^{2+} 初始浓度为 100mg/L ,不同 pH 对 IM-GO/TCS 吸附 Cu^{2+} 的影响见图 3。从图可以看出,IM-GO/TCS 随着 pH 增加,对 Cu^{2+} 的吸附量呈先增加后降低态势,在 $\text{pH}=6$ 条件下,IM-GO/TCS 对 Cu^{2+} 的最大吸附量为 146.105mg/g ,同时 IM-GO/TCS 的 ζ 电位呈负性,有利于静电吸附。这因为在 pH 较低条件下,IM-GO/TCS 中的 $-\text{NH}_2$ 会发生质子化效应,使 $-\text{NH}_2$ 变成 $-\text{NH}_3^+$,这时候溶液中 H^+ 会与 Cu^{2+} 发生竞争,静电吸附机制削弱,这个过程是配位作用和金属螯合为主的吸附机制^[8];随着 pH 增加, Cu^{2+} 会出现絮状沉降,不利于吸附的进行。研究结果表明 $\text{pH}=6$ 较合适。

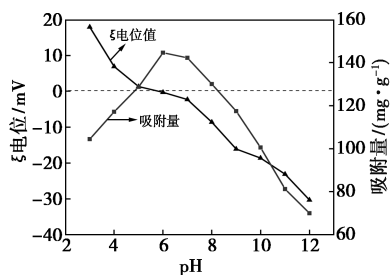


图3 不同 pH 对 IM-GO/TCS 吸附 Cu^{2+} 的影响

2.4 IM-GO/TCS 用量对 Cu^{2+} 吸附的影响

在 $\text{pH}=6$, 温度 35°C , Cu^{2+} 初始浓度为 100mg/L 条件下,不同 IM-GO/TCS 用量对 Cu^{2+} 的吸附量影响见图 4。从图可以看出,IM-GO/TCS 的投加量在 0.5g/L ,对 Cu^{2+} 的吸附量达到最大值。随着 IM-GO/TCS 用量从 0.2g/L 增加到 0.5g/L ,IM-GO/TCS 对 Cu^{2+} 的吸附量呈增长态势,这是因为铜离子的吸附位点增加,从而导致吸附量和去除率升高;IM-GO/TCS 用量为 0.5g/L 条件下,IM-GO/TCS 对 Cu^{2+} 的吸附量最大达到 146.105mg/g ;IM-GO/TCS 用量从 0.5g/L 继续增加条件下,IM-GO/TCS

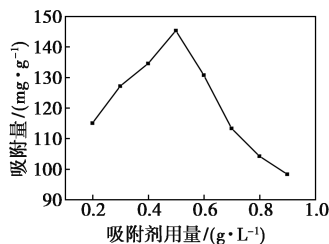


图4 不同 IM-GO/TCS 用量对 Cu^{2+} 吸附量的影响

对 Cu^{2+} 的吸附量呈下降态势,这是因为当铜离子完全被吸附后,吸附剂中还有大量吸附位点过剩,对 Cu^{2+} 的吸附量下降。研究结果表明:IM-GO/TCS 最佳用量为 0.5g/L 。

2.5 吸附剂时间对 IM-GO/TCS 吸附 Cu^{2+} 的影响

在 $\text{pH}=6$, 温度 35°C , Cu^{2+} 初始浓度为 100mg/L , IM-GO/TCS 用量为 0.5g/L 条件下,不同吸附时间对 IM-GO/TCS 吸附 Cu^{2+} 的影响见图 5。从图可以看出,在前 30min 里,IM-GO/TCS 对 Cu^{2+} 的吸附量呈快速增长态势,在吸附时间 120min 条件下,IM-GO/TCS 对 Cu^{2+} 的吸附量达到 146.105mg/g ,吸附时间超过 120min 后,吸附量趋于平缓,此时吸附已经达到了平衡。这是因为 IM-GO/TCS 表面有大量的印迹空穴, Cu^{2+} 很容易与活性位点结合,随着吸附时间增加,吸附量缓缓增加,这是因为吸附位点随着时间增长,慢慢被 Cu^{2+} 占据而达到饱和。研究结果表明,最佳吸附时间为 120min。

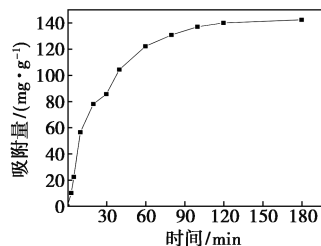


图5 不同吸附时间对 IM-GO/TCS 吸附 Cu^{2+} 的影响

2.6 Cu^{2+} 初始浓度对 IM-GO/TCS 吸附 Cu^{2+} 的影响

在 $\text{pH}=6$, 温度 35°C , IM-GO/TCS 用量为 0.5g/L , 吸附时间为 120min 条件下,不同 Cu^{2+} 初始浓度对 IM-GO/TCS 吸附 Cu^{2+} 的影响见图 6。从图可以看出, Cu^{2+} 初始浓度从 50mg/L 增加至 100mg/L 条件下,IM-GO/TCS 对 Cu^{2+} 的吸附量呈快速增长态势,在 Cu^{2+} 初始浓度为 100mg/L 条件下,IM-GO/TCS 对 Cu^{2+} 的吸附量为 146.105mg/g , Cu^{2+} 初始浓度为 100mg/L 以上至 200mg/L 条件下,IM-GO/TCS 对 Cu^{2+} 的吸附量呈缓慢增长态

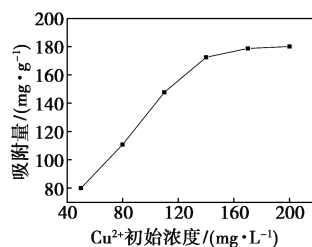


图6 不同 Cu^{2+} 初始浓度对 IM-GO/TCS 吸附 Cu^{2+} 的影响

势。这主要原因是 Cu^{2+} 初始浓度越高, Cu^{2+} 和 IM-GO/CS 之间的扩散驱动力越大, 容易克服污染物和材料之间的传质阻力, 直至微球表面的吸附活性吸附位点完全占据, 吸附过程达到稳定。研究结果表明: 最合适的 Cu^{2+} 初始浓度为 100 mg/L。

2.7 吸附选择性分析

IM-GO/TCS、NIM-GO/TCS 对 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 的吸附量见图 7。从图可以看出, IM-GO/TCS 对 Cu^{2+} 具有较高的吸附容量, 而对 Ag^{+} 的吸附容量相对较低, 这可以从金属离子的结构和大小角度来进行解释, 由于铜(Cu)与银(Ag)是同一族且为相邻的周期两种元素, 其离子半径大小有异, Cu^{2+} 半径比 Ag^{+} 小得多, 也就是说 Ag^{+} 与 IM-GO/TCS 微球表面的印迹空穴的三维结构不匹配, 其进入印迹空穴时会受到阻碍^[8]。因此, Ag^{+} 难以进入 IM-GO/TCS 的印迹孔穴导致吸附量变低。

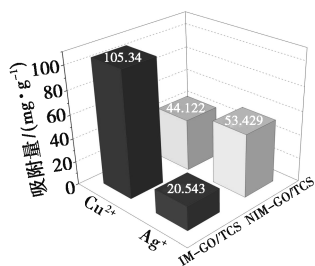


图 7 IM-GO/TCS、NIM-GO/TCS 对 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 的吸附量

IM-GO/TCS、NIM-GO/TCS 对 Cu^{2+} / Ag^{+} 混合溶液的吸附选择性参数见表 1。从表 1 可知, IM-GO/TCS 对 Cu^{2+} / Ag^{+} 混合溶液中 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 这两种金属离子的识别能力显著不同, IM-GO/TCS 对 Cu^{2+} 的吸附量是对 Ag^{+} 吸附量的 4.12 倍; 同时 IM-GO/TCS 的各项参数都要好于 NIM-GO/TCS, IM-GO/TCS 的选择性系数达到 9.745, 而 NIM-GO/TCS 的选择性系数仅为 0.776。IM-GO/TCS 是一种很有潜在价值的材料。

表 1 IM-GO/TCS、NIM-GO/TCS 对 Cu^{2+} / Ag^{+} 混合溶液的吸附选择性参数

吸附剂	IM-GO/TCS		NIM-GO/TCS	
金属离子	Cu ²⁺	Ag ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺
吸附量/(mg·g ⁻¹)	105.340	20.572	44.112	53.429
平衡浓度/(mg·L ⁻¹)	47.330	20.572	77.944	72.785
分布系数	2.231	0.229	0.566	0.729
选择性系数	9.745		0.776	
相对分离因子	12.558			

3 结论

以 TCS 为印迹单体、GO 为载体、 Cu^{2+} 模板离子, 在环氧氯丙烷为交联作用下, 制得 IM-GO/TCS 微球材料。制得的 IM-GO/TCS 呈沟状结构和层状结构, 表面有很多褶皱纹路、粗糙和不平整, 而且有沟状团聚物疏脉接枝的 CS 和 GO 在表面聚集, 形成松散结构的球面, 有利于金属离子通过孔道扩散到内部, 增强吸附效果。在 $\text{pH}=6$, 温度 35°C , Cu^{2+} 初始浓度为 100 mg/L, IM-GO/TCS 用量为 0.5 g/L, 吸附时间为 120 min 条件下, IM-GO/TCS 对 Cu^{2+} 的吸附量达到 146.105 mg/g, 对 Cu^{2+} 的选择系数达到 9.745, 相对分离因子达到 12.558, 具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] Ruan J, Zhu X, Qian Y, et al. A new strain for recovering precious metals from waste printed circuit boards[J]. Waste Management, 2014, 34(5): 901-907.
- [2] Chen J, Yu J, Wang F, et al. Selective adsorption and recycle of Cu^{2+} from aqueous solution by modified sugarcane bagasse under dynamic condition[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 55: 19-39.
- [3] Yang R, Li H, Huang M, et al. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment[J]. Water Research, 2016, 95: 59-89.
- [4] González M A, Pavlovic I, Barriga C. $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ sorption on different layered double hydroxides, a kinetic and thermodynamic study and competing factors[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 269: 221-228.
- [5] Xu L, Huang Y A, Zhu Q J, et al. Chitosan in molecularly-imprinted polymers: current and future prospects[J]. Int J Mol Sci, 2015, 16(8): 18328-18347.
- [6] 贺琼, 祁秀秀, 赵欢迎, 等. 氧化石墨烯/壳聚糖复合材料的制备及其吸附离子应用研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(10): 141-143.
- [7] Zhou L, Liu Z, Liu J. Adsorption of platinum(IV) and palladium(II) from aqueous solution by thiourea-modified chitosan microspheres[J]. 2009, 172(1): 439-446.
- [8] 周利民, 王一平, 黄群武, 等. 壳聚糖基磁性树脂对 Au^{3+} 和 Ag^{+} 的吸附特性吸附平衡和动力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2008(5): 434-441.

收稿日期: 2017-04-18

修稿日期: 2018-06-19