

# 光敏感 gel/CMC/PPy 离子印迹凝胶材料的制备 及其对水体铬离子的综合治理

申 宇 邢建宇\* 杨 斌 王 峰 石雄飞 张泽文

(旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室,长安大学环境科学与工程学院,西安 710054)

**摘 要** 以廉价明胶(gel)和羧甲基纤维素钠(CMC)为基质,辅以聚吡咯(PPy)为修饰剂,利用铬酸作为氧化剂构建 Cr(VI)离子印迹空穴,制备出了光敏感离子印迹材料(IIP),并对其性能进行了评估。实验结果表明,制备出的 IIP 不仅成本低、具有良好的 Cr(VI)吸附选择性,还具有优良的光敏感性,可通过光热作用增强吸附离子的洗脱。另外,IIP 还具有原位还原性,能够有效地将吸附的 Cr(VI)还原成 Cr(III),实现对 Cr(VI)的综合治理。

**关键词** 离子印迹,光敏感,明胶,聚吡咯,Cr(VI)

## Photosensitive gel/CMC/PPy imprinted gel and its comprehensive treatment of chromium ion in water body

Shen Yu Xing Jianyu Yang Bin Wang Feng Shi Xiongfei Zhang Zewen

(Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effect in Arid Region,  
Ministry of Education, School of Environmental Science and Engineering,  
Chang'an University, Xi'an 710054)

**Abstract** The photosensitive imprinting material (IIP) was prepared by using gelatin (gel) and sodium carboxymethyl cellulose (CMC) as the matrix, polypyrrole (PPy) as the modifier, and chromic acid as the oxidant. The results showed that IIP not only had advantages of low-cost and high selectivity, but also had excellent character of photo-sensitivity which can enhance the elution of adsorption ions by photothermal effect. Otherwise, IIP had the in-situ reducing property which can effectively reduce the adsorption Cr(VI) to Cr(III) and realized the comprehensive treatment of Cr(VI).

**Key words** ion imprinting, photo-responsivity, gelatin, polypyrrole, Cr(VI)

铬(Cr)是工业废水中常见的重金属污染物,通常以 Cr(VI)和 Cr(III)两种形式存在。Cr(VI)具有较高氧化能力和穿透生物膜的特性,因此认为 Cr(VI)的生物毒性比 Cr(III)高 1000 倍以上<sup>[1]</sup>,几乎所有 Cr(VI)都是由人类活动产生的<sup>[2]</sup>。Cr(VI)主要以  $\text{CrO}_4^{2-}$  阴离子形式存在,因此不易被表面带有负电荷的土壤颗粒吸附收集,相应的在土壤中迁移性能较强,容易造成大面积污染扩散和水体污染。因此,对 Cr(VI)的水体污染必须进行治理,做到清除或减少其危害,达到保护环境的目的。

目前,直接去除总 Cr 或者将 Cr(VI)还原成 Cr(III)是处理 Cr 污染的主要方式。其中,生物吸附法是直接处理 Cr(VI)废水的有效方法。生物质

材料如明胶、壳聚糖,因其来源广泛、成本低,且结构中存在大量氨基,能够吸附阴离子从而被广泛应用。Ravi 等<sup>[3]</sup>利用高脱乙酰度的壳聚糖来吸附 Cr(VI)。但是生物质材料的缺点在于选择性差<sup>[4]</sup>,因此,可以在制备吸附剂过程中引入离子印迹技术,提高吸附剂的选择性。事实上,在 Cr(VI)选择性吸附材料的发展过程中,为制备出选择性强、吸附容量大的印迹材料,多种化学分子及生物分子被用于 Cr(VI)印迹空穴的构建。Etemadi 等<sup>[5]</sup>使用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷和壳聚糖为基体合成了 Cr(VI)离子印迹材料,主要利用了基体中的氨基作为 Cr(VI)的吸附基团。Qi 等<sup>[6]</sup>使用乙烯基咪唑和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷为基体构建了 Cr(VI)离子印迹材料,主要利

**基金项目:**中央高校基本科研业务费专项资金(310829161015);大学生创新创业训练计划(201710710262)

**作者简介:**申宇(1994-),男,硕士研究生,主要从事新型功能材料方面的研究工作。

**联系人:**邢建宇(1979-),副教授,硕士生导师,主要从事环境友好材料的制备及应用。

用咪唑环中的 N 原子和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的氨基为 Cr(VI) 的吸附基团。Uygun 等<sup>[7]</sup>使用 2-甲基丙烯酰胺组氨酸为基体,主要利用其中的氨基作为 Cr(VI) 的吸附基团。但是,这些材料均或多或少的表现出传质效率低下、对洗脱剂的依赖、解吸附效果不佳以及容易产生二次污染等问题。聚吡咯(PPy)目前已经被广泛应用于 Pb(II)、Cd(II)<sup>[8]</sup>、Cr(VI)<sup>[9]</sup>、Cu(II)<sup>[10]</sup>、Zn(II)<sup>[11]</sup> 和 Hg(II)<sup>[12]</sup> 等重金属离子的吸附剂。PPy 不仅有良好的电化学性质,还具有基于自身光吸收特性的光敏感性。Huang 等<sup>[13]</sup>成功将这一功能应用于海水蒸发,取得了良好的成果。可以预见,光吸收引起的热扩散将对带电粒子的吸附或洗脱过程产生积极的促进作用,不仅能降低材料对洗脱剂的依赖,而且还能促进自然资源的有效利用,减少污染<sup>[14]</sup>。

本研究采用明胶和羧甲基纤维素钠作为基质,添加 PPy 为修饰材料,以铬酸作为氧化剂以及印迹离子,旨在制备出绿色、高效、光敏感离子印迹材料。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

所有原料均外购。其中 PPy 在使用前需要减压蒸馏,并置于低温(0~5℃)保存。其他化学品和试剂均为分析纯。

### 1.2 Cr(VI) 印迹材料的制备

Cr(VI) 印迹材料通过化学氧化法合成。将配置好的含 0.1mol/L PPy、2% 明胶和 1% 羧甲基纤维素钠的水溶液充分摇匀放置 30min 后,加入适量的铬酸溶液,于 15℃ 环境下搅拌反应 24h,制得黑色胶体。将获得的胶体切成均匀小块放置于环氧氯丙烷的醇碱溶液中,交联 24h。交联后得到的材料用 0.1mol/L NaOH 洗脱、1mol/L HCl 再生,即得到 Cr(VI) 印迹材料(IIP<sub>0.1</sub>)。通过同样的方法,改变 PPy 的用量为 0.2、0.3、0mol/L,分别制得 IIP<sub>0.2</sub>、IIP<sub>0.3</sub> 以及 NIP Cr(VI) 印迹材料。

### 1.3 Cr(VI) 印迹材料的表征

Cr(VI) 印迹材料使用超景深显微镜(VHX-900F)在定焦镜头、500 倍的条件下进行光学观察。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析采用 Bruker TENSOR-27 型红外光谱仪,KBr 压片,在 1cm<sup>-1</sup> 分辨率下分析材料在 4000~400cm<sup>-1</sup> 波段内的吸收光谱。所有样品在测试前均进行了冻干操作。

### 1.4 吸附实验

分别称取 1.5g 湿重的 IIP<sub>0.1</sub>、IIP<sub>0.2</sub>、IIP<sub>0.3</sub>、

NIP,放入 8mL 浓度为 100mg/L 的 Cr(VI) 水溶液中进行吸附实验,通过 1,5-二苯基卡巴肼法在 540nm 下用分光光度法测定溶液中未吸附的 Cr(VI) 浓度。所有实验完成 3 次,取平均值。

### 1.5 光辅助解吸附

使用在浓度为 100mg/L 的 Cr(VI) 溶液中吸附了 24h 的印迹材料来评价其光辅助解吸附的性能。解吸附过程在 10mL 0.1mol/L 的碳酸氢钠中进行,分别设有光照和黑暗两个条件。每 30min 测量一次 Cr(VI) 浓度。所有实验均进行 3 组,结果取平均值。

### 1.6 选择性实验

称取 1.5g 湿重的 IIP<sub>0.2</sub>,放入 8mL 含有 100mg/L Cr(VI)、1000mg/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 以及 1000mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的水溶液中进行吸附实验。通过 1,5-二苯基卡巴肼法在 540nm 下分光光度法测定溶液中未吸附的 Cr(VI) 浓度。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的浓度使用离子色谱法测量。所有实验完成 3 次,并取平均值。选择性的计算如式(1):

$$\text{选择性}(\%) = (C_0 - C_t / C_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中,C<sub>0</sub> 表示初始浓度,mg/L;C<sub>t</sub> 表示剩余浓度,mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 IIP 及 NIP 的形貌结构分析

PPy 作为修饰材料,不仅能够增加印迹材料的选择性,同时还能作为交联剂,改善材料的机械性能。图 1 为含 PPy 及不含 PPy 的明胶/羧甲基纤维素钠混合溶液的流动性对比图。如图所示,在室温条件下,含 PPy 的明胶/羧甲基纤维素钠混合溶液(IIP)变成了黑色的凝胶状,形成的材料更加稳定,而不含 PPy 的明胶/羧甲基纤维素钠混合溶液(NIP)依然保持液体状态,这说明 PPy 的引入具有交联作用。为使得制备的材料具有更好的机械强度,并在水溶液中拥有更好的耐酸碱性能,使用环氧氯丙烷进行了二次交联。由图 2(c) IIP 材料的景深

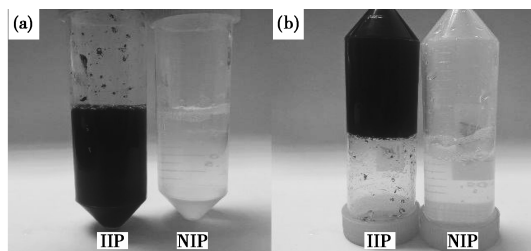


图 1 IIP 和 NIP 的宏观示意图

[(a) 正立;(b) 倒置]

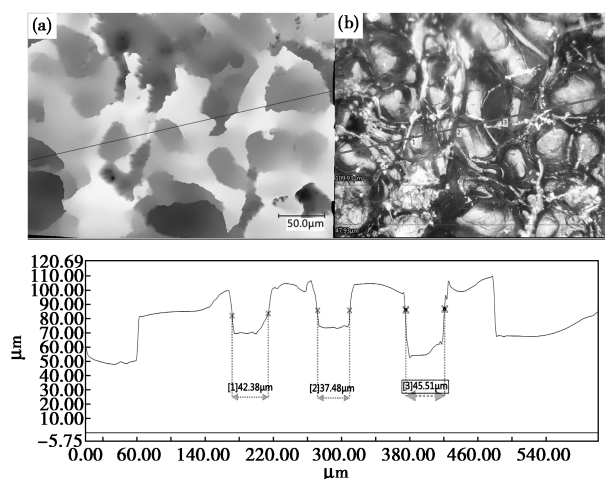


图 2 IIP 的超景深显微镜

[(a) 超景深显微镜; (b) 原图; (c) 表面孔径测量]

显微图测量数据可以发现,交联后 IIP 的孔径为  $30 \sim 50 \mu\text{m}$ ,其比表面积达到了  $59 \text{ m}^2/\text{g}$ ,优于文献[15]中类似结构的海藻酸钠/明胶水凝胶的  $43 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

## 2.2 红外光谱分析

通过傅里叶红外光谱对制备的材料进行了表征,如图 3 所示。在  $\text{IIP}_{0.2}$  的  $1689$ 、 $1532$  以及  $1452 \text{ cm}^{-1}$  处和 NIP 的  $1674$ 、 $1532$  以及  $1450 \text{ cm}^{-1}$  处都是属于酰胺键的特征峰,而两种材料的 N—H 键的伸缩振动峰分别在  $3274 \text{ cm}^{-1}$  和  $3282 \text{ cm}^{-1}$  处,说明材料中存在明胶蛋白的肽键<sup>[16]</sup>。在  $2700 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  处是 C—H 键的宽频伸缩振动峰<sup>[17]</sup>,而  $\text{IIP}_{0.2}$  在  $1047 \text{ cm}^{-1}$  处 C=C—N 化学键平面震动的增强,说明了 PPy 结构的存在。同时,  $1540 \text{ cm}^{-1}$  处也是吡咯环的特征吸收峰, IIP 在此处吸收峰增强,也间接的表明了 IIP 中 PPy 的成功引入<sup>[18]</sup>。

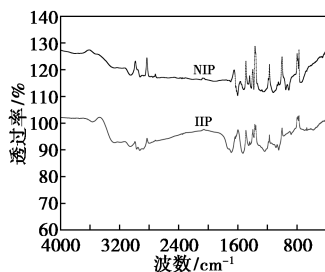
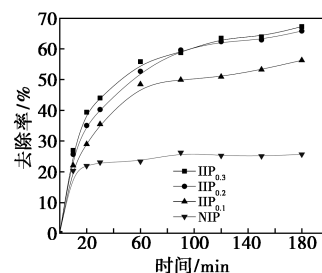


图 3 IIP 和 NIP 的傅里叶红外光谱图

## 2.3 IIP 的吸附性能研究

图 4 是 NIP、 $\text{IIP}_{0.1}$ 、 $\text{IIP}_{0.2}$ 、 $\text{IIP}_{0.3}$  的吸附性能比较。如图所示, NIP 对  $\text{Cr}(\text{VI})$  只有少量的吸附,去除率为  $21\%$ ,这种现象可以解释为明胶自身对阴离子的吸附作用。而加了 PPy 后的材料对  $\text{Cr}(\text{VI})$  的吸附性能有显著的提高,在  $180 \text{ min}$  时,其最高去除

率达到了  $68\%$ 。同时,也可以发现, PPy 浓度从  $0.1 \text{ mol/L}$  提升到  $0.2 \text{ mol/L}$ ,去除率从  $53\%$  提升到  $66\%$ ,而 PPy 浓度从  $0.2 \text{ mol/L}$  增加到  $0.3 \text{ mol/L}$ ,去除率只增加了  $2\%$ 。这说明 IIP 的去除率并不随 PPy 的浓度呈线性增长。同时,也确定了 PPy 的合理浓度为  $0.2 \text{ mol/L}$ 。

图 4 NIP、 $\text{IIP}_{0.1}$ 、 $\text{IIP}_{0.2}$ 、 $\text{IIP}_{0.3}$  的吸附效率图

## 2.4 IIP 的光辅助解吸附及原位还原作用

图 5(a) 表示的是光照和黑暗条件下总 Cr 的释放曲线,插图表示的是光照和黑暗条件下  $\text{Cr}(\text{VI})$  的释放曲线。如图所示,在光照条件下,总 Cr 和  $\text{Cr}(\text{VI})$  的释放量都比黑暗条件下高近  $15\%$ 。这可能是因为 PPy 吸热引起热扩散,有助于 Cr 离子的释放。而且光照条件下  $\text{Cr}(\text{VI})$  的还原量 ( $88.7\%$ ) 高于黑暗条件下的还原量 ( $84.7\%$ )。这归因于光照引起 PPy 从氧化态到还原态的转变。

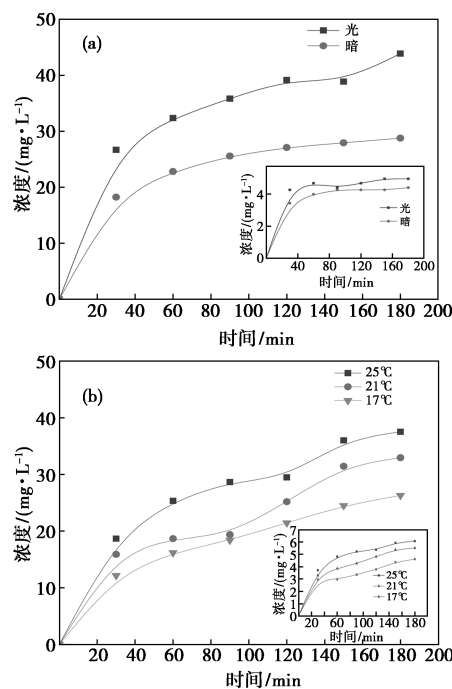


图 5 IIP 的释放曲线(a)和不同温度下 IIP 的解吸附性能(b)

明胶本身具有一定的还原作用,能够将吸附的  $\text{Cr}(\text{VI})$  还原成  $\text{Cr}(\text{III})$ 。如图 5(b) (插图为  $\text{Cr}(\text{VI})$ )

的释放曲线)所示,在脱附所释放出的 Cr 离子中,有 82% 以上都是以 Cr(Ⅲ)形式存在,这说明 IIP 本身具有还原性,可将吸附的 Cr(Ⅵ)还原为 Cr(Ⅲ)。另外,随着温度的增加(从 17℃ 升温到 25℃),Cr(Ⅲ)所占的比例从 82.5% 增加到 83.9%,这表明光照作用可促进这一原位还原过程。

## 2.5 IIP 的选择性吸附性能

为验证 IIP 的选择性吸附性能,分别选用了 1000mg/L 的  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  作为 100mg/L  $\text{CrO}_4^{2-}$  的干扰离子。从表 1 可以看出,尽管干扰离子的浓度是 Cr 离子浓度的 10 倍,但是 IIP 仍然表现出了对 Cr 离子的高选择性,其对 Cr 离子的选择性(71.5%)是  $\text{SO}_4^{2-}$ (23.7%)的 3 倍,是  $\text{NO}_3^-$ (1.8%)的 40 倍。其中  $\text{SO}_4^{2-}$  的干扰相对较大,可能是由于  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$  具有相似的化学结构。

表 1 IIP 的选择性

| 离子                         | $\text{NO}_3^-$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | Cr(Ⅵ) |
|----------------------------|-----------------|--------------------|-------|
| 初始浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 1000            | 1000               | 100   |
| 剩余浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 982             | 763                | 28.5  |

## 2.6 IIP 的循环使用性能

为了研究光辅助对材料再生性能的影响,选用 0.1mol/L NaOH 作为解吸附剂,在光照和黑暗条件下进行了再生试验。如图 6 所示,IIP 的整体解吸附效率从 50% 左右经历 3 次再生后,仍能保持 40% 左右,具有良好的可再生效果。同时,IIP 在光照条件,均比黑暗条件下效率高出 3%~5%,这表明了光照条件下不仅有利于 IIP 的解吸附,同时也有利于 IIP 的循环再生。

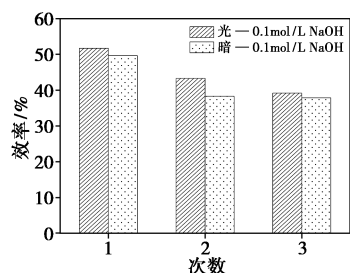


图 6 不同解吸附条件下的 IIP 再生实验

## 3 结论

以明胶和羧甲基纤维素钠为基质,辅以 PPy 作为修饰材料,利用铬酸作为氧化剂及印迹离子,通过化学氧化法,制备出了高性能的 IIP。利用 PPy 的吸热性能和明胶的还原性,采用光辅助解吸附,在低

浓度洗脱液和光照条件下取得了良好的效果。所制备的 Cr(Ⅵ)印迹材料,不仅改善了明胶这一传统生物材料的吸附性能,而且表现出了优异的可再生效果,实现了材料的绿色循环利用,对重金属 Cr 的综合治理有着重要意义。

## 参考文献

- [1] Markiewicz B, Komorowicz I, Sajna G A, et al. Chromium and its speciation in water samples by HPLC/ICP-MS-technique establishing metrological traceability: a review since 2000[J]. Talanta, 2015, 132: 814-828.
- [2] Bermúdez Y G, Rico I L R, Guibal E, et al. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga. application of statistical design for process optimization[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 183(8): 68-76.
- [3] Ravi T, Jabasingh S A. Preparation and characterization of higher degree-deacetylated chitosan-coated magnetic adsorbent for the removal of chromium(Ⅵ) from its aqueous mixture[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(9): 45878-45894.
- [4] 刘攀, 文永林, 汤琪. 生物吸附材料处理含六价铬废水的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2016(4): 215-221.
- [5] Etemadi M, Samadi S, Yazd S S, et al. Selective adsorption of Cr(Ⅵ) ions from aqueous solutions using Cr<sup>6+</sup>-imprinted Pebax/chitosan/GO/APTES nanofibrous adsorbent[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 95: 725-733.
- [6] Qi X, Gao S, Ding G, et al. Synthesis of surface Cr(Ⅵ)-imprinted magnetic nanoparticles for selective dispersive solid-phase extraction and determination of Cr(Ⅵ) in water samples[J]. Talanta, 2017, 162: 345-353.
- [7] Uygun M, Feyzioglu E, Özçaliskan E, et al. New generation ion-imprinted nanocarrier for removal of Cr(Ⅵ) from wastewater[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15(8): 1-11.
- [8] Karthik R, Meenakshi S. Chemical modification of chitin with polypyrrole for the uptake of Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) ions[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 78: 157-164.
- [9] Bhaumik M, Maity A, Srinivasu V V, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 181/182(2): 323-333.
- [10] Ghorbani M, Eisazadeh H. Removal of COD, color, anions and heavy metals from cotton textile wastewater by using polyaniline and polypyrrole nanocomposites coated on rice husk ash[J]. Composites Part B, 2013, 45(1): 1-7.
- [11] Omraei M, Esfandian H, Katal R, et al. Study of the removal of Zn(Ⅱ) from aqueous solution using polypyrrole nanocomposite[J]. Desalination, 2011, 271(1/3): 248-256.

(下转第 278 页)