

介孔 SiO₂ 纳米球为载体的 Pb(Ⅱ)印迹聚合物吸附性能研究

陈双莉 封 扬 党 媛

(西安建筑科技大学化学与化工学院,西安 710055)

摘 要 以壳聚糖为单体,介孔 SiO₂ 纳米球为载体,3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)为交联剂制得 Pb(Ⅱ)印迹聚合物,用红外光谱、X 射线衍射和扫描电镜对其形态进行表征,用原子吸收分光光度计研究其吸附和洗脱等条件对聚合物吸附性能的影响。结果表明:最佳吸附酸度为 pH=5~6;最佳静置吸附时间为 4~6h,最佳 Pb²⁺ 初始浓度为 160~240mg/L;吸附动力学结论表明吸附速率符合准二级动力学方程。吸附等温线符合 Langmuir 吸附模型;用 2.0mol/L 硝酸溶液进行洗脱,洗脱率达到 99.60%;常见干扰离子基本不干扰吸附富集测定。

关键词 Pb(Ⅱ)印迹聚合物,介孔 SiO₂ 纳米球,吸附

Adsorption property of Pb²⁺-imprinted polymer supported on mesoporous silica nanosphere

Chen Shuangli Feng Yang Dang Yuan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of
Architecture and Technology, Xi'an 710055)

Abstract Pb²⁺-imprinted polymer was reported with the chitosan as the monomer, the mesoporous silica nanospheres as carrier and GPTMS as crosslinker. The Pb²⁺-imprinted polymers were characterized by XRD and SEM for morphology. And atomic absorption spectrophotometer was used to study the conditions of absorption and desorption. The results suggested that the optimal adsorptive acidity was pH=5~6, the optimal adsorption time was 4~6h, the optimal initial concentration of Pb²⁺ was 160~240mg/L. The adsorption kinetics results showed that the adsorption rate was in accordance with the quasi-second order kinetic equation. The adsorption isotherms was conform to the Langmuir adsorption model. The elution efficiency was 99.60%, when it used 2.0mol/L nitric acid solution for elution, the usual interfering ions don't disturb enrichment measurement.

Key words Pb(Ⅱ)-imprinted polymer, mesoporous silica nanosphere, adsorption

重金属污染对人类社会的经济发展以及人体健康都有重要的影响^[1]。现阶段我国的矿山开采、选矿、电镀、染料等行业等含铅超标工业废水未能得到有效处理,直接排入周围环境,使附近水体受污染率高达 80.10%^[2],严重危害着周围居民的身体健康。常用的预富集分离方法有液-液萃取^[3]、离子交换^[4]、共沉淀分离^[5]及固相萃取^[6]等,目前通过离子印迹技术制备对 Pb²⁺ 有特异性吸附性能的离子印迹聚合物是研究的热点^[7-13]。

本研究通过溶胶-凝胶法成功制备了介孔 SiO₂ 纳米球,采用表面离子印迹技术合成了 Pb(Ⅱ)印迹聚合物,并采用扫描电子显微镜、红外光谱和 X 射

线衍射等手段对 Pb(Ⅱ)印迹聚合物材料进行表征。研究了 pH、Pb²⁺ 初始浓度、吸附时间等因素对吸附容量的影响,考察了 Pb(Ⅱ)印迹聚合物的选择性、重复利用性等性能。

1 实验部分

1.1 主要药品与仪器

无水乙醇、氨水、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、壳聚糖(脱乙酰化≥90%, $n=70\sim80$ 万)、正硅酸乙酯(TEOS)、Pb(NO₃)₂、冰乙酸、硝酸、氢氧化钠、Ni(NO₃)₂·6H₂O、Cu(NO₃)₂·3H₂O、3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷

基金项目:陕西省自然科学基金(2017JQ2007);陕西省教育厅专项基金(16JK1446)

作者简介:陈双莉(1975-),女,本科,高级工程师,主要研究方向为环境功能材料。

(GPTMS),均为分析纯。

扫描电子显微镜(SEM, JSM5800 型),日本 JEOL 公司;红外分光光度计(TY2016001562 型),美国热电公司;X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型),德国 Burker 公司;原子吸收分光光度计(AAS, TAS-990SVPERF 型),北京谱析通用仪器有限责任公司;恒温磁力搅拌器(SH23-3 型),上海梅颖仪器仪表制造有限公司;电热鼓风干燥箱(WHL-30B 型),天津市泰斯特仪器有限公司;超声清洗器(KQ-100E 型),昆山市超声仪器有限公司;高温马弗炉(KSL-1700X-AL 型),合肥科晶材料技术有限公司;电子天平(BSA224S 型),奥多利斯科学仪器北京有限公司;pH 计(PH-S25 型),上海理达仪器厂。

1.2 Pb(Ⅱ)印迹聚合物和非印迹聚合物的制备

1.2.1 制备介孔 SiO₂ 纳米球

参照文献方法[14],在三口烧瓶中加入 40mL 乙醇和水的混合溶液($\gamma_{\text{乙醇/水}}=0.53$),加入 0.0800g CTAB 和 0.5mL 氨水,用蠕动泵滴入 0.5mL TEOS,在 25℃下搅拌回流 3h 反应。离心收集沉淀,并用无水乙醇和去离子水洗涤 2—3 次。在 60℃下充分干燥 12h,550℃下煅烧 6h,得到的白色粉末即为介孔 SiO₂ 纳米球。

1.2.2 制备 Pb(Ⅱ)印迹聚合物和非印迹聚合物

参照文献方法[15],称取 0.1000g 壳聚糖和 0.0100g Pb(NO₃)₂,使其完全溶解于 4.0mL 0.1mol/L 的醋酸水溶液中,搅拌 1h 后,迅速加入 1mL GPTMS,25℃搅拌 4h,超声处理 20min 后,剧烈搅拌下加入 0.5g 介孔 SiO₂ 纳米球,于室温下蒸发,使其发生充分的交联,得到固体产物,对其进行研磨,并将其分散于去离子水中进行洗涤,过滤收集固体沉淀。将此固体沉淀溶于 2.0mol/L 硝酸溶液中,以清除聚合物中的模板 Pb²⁺,充分搅拌后,过滤收集沉淀,依次用 0.1mL NaOH 和去离子水洗涤数次,将产品于 50℃烘箱中干燥,即得到 Pb(Ⅱ)印迹聚合物。非印迹聚合物的制备方法与上述过程相同,只是不加 Pb(NO₃)₂。

1.3 实验方法

溶液配制:分别配制 10mg/L、80mg/L、160mg/L、240mg/L、300mg/L、38mg/L 和 410mg/L Pb²⁺ 标准溶液;配制含有 Ni²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺ 的 50mg/L 的混合金属溶液(其中各离子浓度比为 1:1:3)。

Pb(Ⅱ)印迹聚合物吸附 Pb²⁺ 的动力学实验:准确称取 10mg Pb(Ⅱ)印迹聚合物于编号塑料离心管中,加入 10mL 160mg/L Pb²⁺ 标准溶液。在 25℃

下剧烈振荡 10min,然后分别使其静置吸附 2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h 和 10h 后,离心取上清液,通过 AAS 测定残留溶液中 Pb²⁺ 的浓度。

Pb(Ⅱ)印迹聚合物对 Pb²⁺ 的等温吸附实验:准确称取 10mg Pb(Ⅱ)印迹聚合物于编号塑料离心管中,加入 10mL 不同浓度(10mg/L、80mg/L、160mg/L、240mg/L、380mg/L 和 410mg/L)的 Pb²⁺ 标准溶液。在 25℃下剧烈振荡 10min,然后静置吸附 4h。离心取上清液,通过 AAS 测定残留溶液中 Pb²⁺ 的浓度。

影响因素实验:(1)吸附时间 2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h 和 10h;(2)溶液 pH 分别为 1~10;(3)Pb²⁺ 标准溶液初始浓度 10mg/L、80mg/L、160mg/L、240mg/L、380mg/L 和 410mg/L;(4)共存离子为上述 50mg/L 混合金属溶液;(2)~(4)均为 25℃静置吸附 4h,其他步骤相同。

解吸实验:以 HNO₃ 为洗脱剂,考察了不同浓度、不同体积的 HNO₃ 及不同静置时间对 Pb²⁺ 回收率的影响。

1.4 分析及计算方法

溶液中各金属浓度用原子吸收分光光度计测定,利用标准曲线法计算得到金属浓度。数据采用 Origin 8.0 及 Excell 2010 软件进行绘制和拟合。吸附容量(Q, mg/g)和吸附率(E, %)计算公式分别见式(1)和式(2)。

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

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, C₀ 和 C_e 分别为溶液中 Pb²⁺ 的初始浓度和最终浓度, mg/L; V 为样品的总体积, mL; m 为印迹聚合物的质量, mg。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为壳聚糖、介孔 SiO₂ 纳米球、Pb(Ⅱ)印迹聚合物和含模板 Pb²⁺ 的 Pb(Ⅱ)印迹聚合物和非印迹聚合物的 FT-IR 谱图。由图可知, 3472~3431cm⁻¹处为—OH 的多重叠吸收峰和 N—H 的伸缩振动峰, 可以看到含模板 Pb²⁺ 的 Pb(Ⅱ)印迹聚合物中 3461cm⁻¹处吸收峰明显变平缓, 这是因为 Pb(Ⅱ)印迹聚合物中的—OH、—NH 和 Pb²⁺ 结合, 从而使其吸收峰变平。1622~1638cm⁻¹处为 N—H 的剪移式振动特征峰, 同样含模板 Pb²⁺ 的

$\text{Pb}(\text{II})$ 印迹聚合物的其他吸收峰与其他线相比也更平缓,这都能初步说明印迹过程的发生。

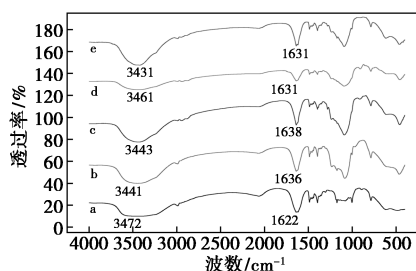


图 1 壳聚糖(a)、介孔 SiO_2 纳米球(b)、 $\text{Pb}(\text{II})$ 印迹聚合物(c)、含模板 Pb^{2+} 的 $\text{Pb}(\text{II})$ 印迹聚合物(d)和非印迹聚合物(e)的 FT-IR 谱图

2.2 XRD 分析

图 2 为壳聚糖、介孔 SiO_2 纳米球和 $\text{Pb}(\text{II})$ 印迹聚合物的 XRD 谱图。由图可知,壳聚糖在 $2\theta = 20^\circ$ 附近存在明显的晶体峰,可能是因为壳聚糖结构中存在大量的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 基团,形成强的分子间和分子内氢键,因此壳聚糖分子容易形成结晶区。比较壳聚糖与 $\text{Pb}(\text{II})$ 印迹聚合物, $2\theta = 20^\circ$ 左右的不同晶体峰强度大幅降低,证明 $\text{Pb}(\text{II})$ 被成功引入到壳聚糖主链中,破坏了其分子间和分子内氢键以及壳聚糖的某些规律性。 $\text{Pb}(\text{II})$ 印迹聚合物与介孔 SiO_2 纳米球相比,出峰位置和峰形类似,但强度有所变化,这表明 $\text{Pb}(\text{II})$ 和壳聚糖的引入并未对介孔 SiO_2 的结晶度和有序结构有所影响,因此,本课题组推测 $\text{Pb}(\text{II})$ -壳聚糖应该是结合在介孔 SiO_2 纳米球表面上的,而不是通过 GPTMS 中间层结合上去的。

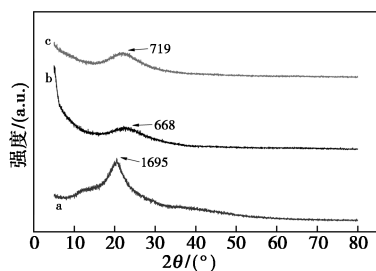


图 2 壳聚糖(a)、介孔 SiO_2 纳米球(b)和 $\text{Pb}(\text{II})$ 印迹聚合物(c)的 XRD 谱图

2.3 SEM 分析

图 3 为介孔 SiO_2 纳米球和 $\text{Pb}(\text{II})$ 印迹聚合物的 SEM 图。由图可见,介孔 SiO_2 纳米球是具有松散结构的小颗粒,而 $\text{Pb}(\text{II})$ 印迹聚合物表面球状颗粒尺寸更小,其比表面积变大,且纳米球状颗粒不是原始的松散结构,发生一定程度的聚集,表明通过 GPTMS 试剂使 $\text{Pb}(\text{II})$ -壳聚糖涂覆在介孔 SiO_2 纳

米球上,这与 XRD 结果一致。由于 $\text{Pb}(\text{II})$ 从有机-无机杂化聚合物的表面浸出,这将留下一些对模板 Pb^{2+} 有选择性的空穴,因此导致 $\text{Pb}(\text{II})$ 印迹聚合物的形态比介孔 SiO_2 纳米球更不平滑、不均匀。二者形貌的明显变化,在一定程度上证明了 $\text{Pb}(\text{II})$ 印迹聚合物的制备是成功的。

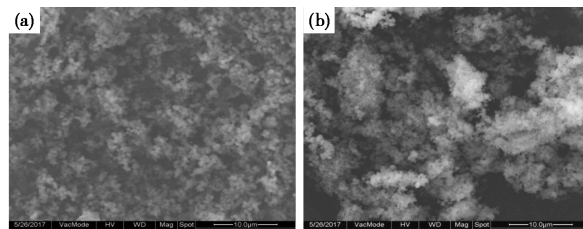


图 3 介孔 SiO_2 纳米球(a)和 $\text{Pb}(\text{II})$ 印迹聚合物(b)的 SEM 形貌图($\times 6000$)

2.4 各因素对 $\text{Pb}(\text{II})$ 印迹聚合物吸附性能的影响

在其他条件不变的情况下,分别考察吸附时间、 Pb^{2+} 初始浓度和 pH 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 印迹聚合物吸附性能的影响,结果见图 4。

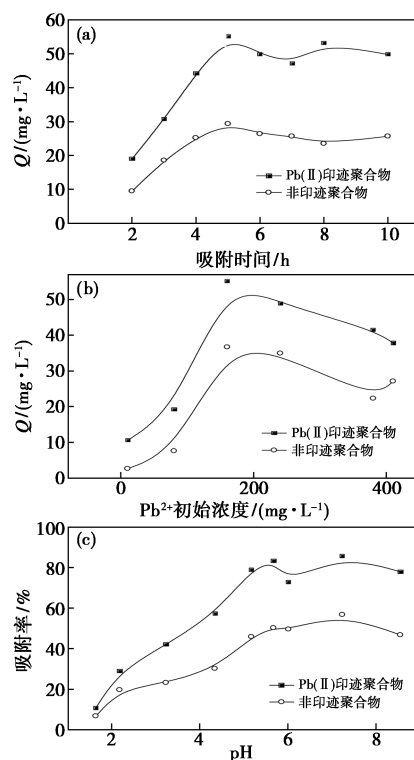


图 4 吸附时间(a)、 Pb^{2+} 初始浓度(b)和 pH(c)对 $\text{Pb}(\text{II})$ 印迹聚合物吸附性能的影响

由图 4(a)可见,随着吸附时间的延长, $\text{Pb}(\text{II})$ 印迹聚合物的吸附容量不断上升,且在 5h 时达到最大,超过 5h 后吸附量基本不再变化。且在一样的实验条件下,其对 Pb^{2+} 的吸附性能远远优于非印迹聚合物。优选 $\text{Pb}(\text{II})$ 印迹聚合物静置吸附时间在

4~6h 之间。

由图 4(b)可见,同一初始浓度的 Pb^{2+} 标准溶液在相同条件下 Pb(II)印迹聚合物吸附性能均明显优于非印迹聚合物,且在 Pb^{2+} 初始浓度为 160~240mg/L 之间时吸附量最高。

由图 4(c)可见,在相同条件下,在较低 pH 范围内(pH=1~6),两种体系对 Pb^{2+} 的吸附率均随溶液初始 pH 的升高而升高,吸附量在 pH=5~6 之间时最高,随后吸附率维持稳定。在整个 pH 研究区间内,Pb(II)印迹聚合物对 Pb^{2+} 的吸附性能均明显优于非印迹聚合物,再次印证了 Pb(II)印迹聚合物对 Pb^{2+} 卓越的吸附效果。

2.5 吸附等温线

主要用 Langmuir 模型(公式 3)和 Freundlich 模型(公式 4)进行拟合,拟合曲线见图 5。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式中, C_e 为吸附平衡时溶液中重金属离子的浓度,mg/L; Q_e 为吸附平衡时吸附剂对重金属离子的吸附量,mg/g; K_L 为 Langmuir 参数, dm^3/mol ; K_F 为 Freundlich 参数, mol/dm ; Q_m 为饱和吸附量,mg/g,值越大表明其表面活性位点越多。 n 值与其能量不均衡性有关, $1/n$ 在 0.1~0.5 属于容易吸附,大于 2 属于难吸附。

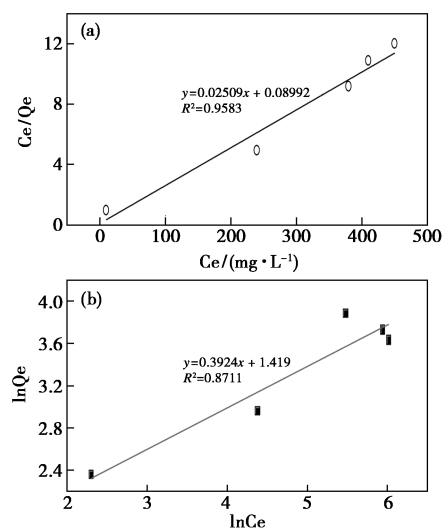


图 5 Langmuir 模型(a)和 Freundlich 模型(b)的吸附等温线图

由图可知,由 Langmuir 拟合曲线斜率求得 Pb(II)印迹聚合物对 Pb^{2+} 的饱和吸附量为 39.86mg/g,Langmuir 相关性系数为 0.9583,明显

高于 Freundlich 拟合结果,多为均相吸附。呈现这种趋势的主要原因是壳聚糖含有大量的氨基和羟基官能团提供孤对电子, Pb^{2+} 提供空轨道,证明了吸附剂的表面和 Pb^{2+} 之间只有化学吸附的单分子层吸附。Freundlich 等温线可以得出 $1/n$ 为 0.3924,进一步说明易于吸附。

2.6 吸附动力学研究

采用准一级动力学方程(式 5)和准二级动力学方程(式 6)对实验数据进行拟合,结果见图 6,拟合数据见表 1。

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (5)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (6)$$

式中, Q_e 和 Q_t 分别为平衡时和 t 时刻单位吸附剂的吸附量,mg/g; k_1 为准一级速率常数, h^{-1} ; k_2 为准二级速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$ 。用 $\lg(Q_e - Q_t)$ 对 t 作图所得直线的斜率和截距分别是 k_1 和 Q_e ; t/Q_t 对 t 作图所得直线的斜率和截距分别是 k_2 和 Q_e 。

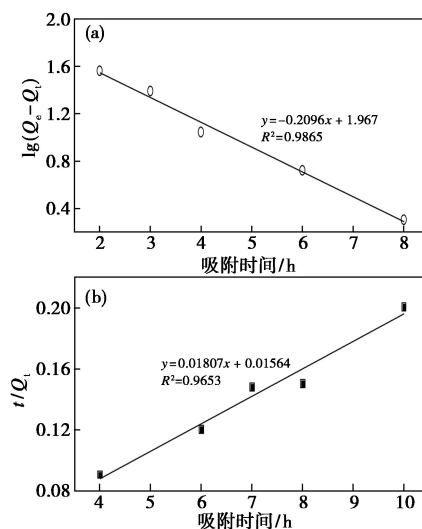


图 6 准一级动力学方程(a)和准二级动力学方程(b)的线性图

表 1 准一级和准二级吸附动力学参数

$C_0/$ (mg· L^{-1})	准一级模型			准二级模型		
	$Q_e/$ (mg·g $^{-1}$)	$k_1/$ h^{-1}	R^2	$Q_e/$ (mg·g $^{-1}$)	$k_2/(\text{g} \cdot$ $\text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	R^2
160	92.68	0.4827	0.9865	55.34	0.02088	0.9653

由图可知,所制吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附符合两个动力学模式,但准二级动力学回归得到的理论吸附容量与实测吸附容量基本一致,说明准二级动力学

方程能更好地描述 Pb²⁺ 在 Pb(Ⅱ)印迹聚合物上的吸附动力学,即化学反应为速率控制步骤。

2.7 吸附选择性研究

为了证明 Pb(Ⅱ)印迹聚合物在 Pb²⁺ 吸附中的特异性优于非印迹聚合物,以 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 为竞争离子进行了选择性实验,结果见图 7。利用式(7)~(9)分别计算出分配系数 K_d (mL/g)、选择性系数 k 和相对选择性系数 k' ,结果见表 2。

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)V}{C_e m} \quad (7)$$

$$k = \frac{K_{dPb}}{K_{dM}} \quad (8)$$

$$k' = \frac{k_{IP}}{k_{NIP}} \quad (9)$$

式中, C_0 和 C_e 分别为吸附前后的金属离子溶液浓度,mg/L; V 为样品的总体积,mL; m 为印迹聚合物的质量,mg; K_{dPb} 和 K_{dM} 分别为 Pb²⁺ 和其他重金属离子的分配系数; k_{IP} 和 k_{NIP} 分别为 Pb(Ⅱ)印迹聚合物(IIP)和非印迹聚合物(NIP)的选择性系数。

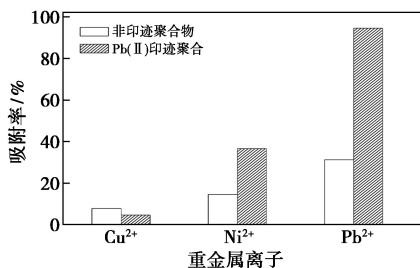


图 7 Pb(Ⅱ)印迹聚合物和非印迹聚合物的竞争性吸附图

表 2 Pb(Ⅱ)印迹和非印迹聚合物的分配系数、选择性系数和相对选择性系数

金属离子	Pb(Ⅱ)印迹聚合物		非印迹聚合物		
	$K_d/(mL \cdot g^{-1})$	k	$K_d/(mL \cdot g^{-1})$	k	k'
Pb(Ⅱ)	17450.18	—	453.91	—	—
Ni(Ⅱ)	577.04	30.24	170.55	2.66	11.37
Cu(Ⅱ)	48.88	357.00	84.72	5.36	66.60

由图 7 和表 2 可知,Pb(Ⅱ)印迹聚合物中 Pb²⁺ 对 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 的选择性系数分别为 357.00 和 30.24。同时发现在 Pb²⁺ 对 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 的选择上,Pb(Ⅱ)印迹聚合物是非印迹聚合物的 66 倍和 11 倍。这都说明 Pb(Ⅱ)印迹聚合物的吸附性能远远优于非印迹聚合物。

2.8 Pb(Ⅱ)印迹聚合物的解吸实验

根据 pH 影响可以看出吸附的 Pb²⁺ 可在酸性

溶液中释放。所以选择 HNO₃ 为洗脱剂,综合评估了 HNO₃ 浓度、体积和静置时间对 Pb²⁺ 回收率的影响。通过测定洗脱后溶液中 Pb²⁺ 的量,与印迹聚合物上吸附 Pb²⁺ 的量计算回收率。实验得出,HNO₃ 浓度为 2.0mol/L 时,Pb²⁺ 的回收率最高为 93.08%;HNO₃ 体积为 10mL 时,Pb²⁺ 回收率最高为 95.49%;静置时间为 1h 时,Pb²⁺ 回收率最高为 99.60%。故为了完全解吸并整合实际条件,选择的解吸条件为:10mL 2.0mol/L HNO₃,静置 1.0h,此时 Pb²⁺ 回收率最高为 99.60%。

3 结语

(1)制备了一种 Pb(Ⅱ)印迹聚合物并对其进行了表征。与非印迹聚合物相比,常温下印迹聚合物的饱和吸附量为 55.166mg/g,非印迹聚合物饱和吸附量为 34.94mg/g。

(2)讨论了初始浓度,pH 和吸附时间对印迹和非印迹聚合物吸附的影响,结果显示 Pb²⁺ 初始浓度 160~240mg/L,pH=5~6,吸附时间 4~6h 吸附的效果比较好。同时可以看到对于 Pb²⁺ 的吸附能力上,Pb(Ⅱ)印迹聚合物总是大于非印迹聚合物。此外,还讨论了 Pb²⁺ 的解吸,发现用 10mL 2.0mol/L HNO₃ 静置 1h 的解吸能力最好,回收率达到 99.60%。

(3)Pb(Ⅱ)印迹聚合物对 Pb²⁺ 吸附等温线更符合 Langmuir 吸附模型,吸附速率符合准二级动力学模型。

(4)在竞争选择性吸附的实验中,发现 Pb(Ⅱ)印迹聚合物在 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 的干扰下对 Pb²⁺ 仍有高的选择性。

参考文献

- [1] 李鹏.含铅废水的危害及其处理工艺的研究[J].水污染及处理,2018,6(1):38-46.
- [2] 许中坚,吴灿辉,刘芬,等.典型铅锌冶炼厂周边土壤重金属复合污染特征研究[J].湖南科技大学学报,2007,22(1):111-114.
- [3] 李彤,姚子华.普鲁士蓝膜修饰电极结合硅溶胶-凝胶技术制备高灵敏葡萄糖传感器[J].分析化学,2004,32(2):237.
- [4] 杨志宇,李建平,彭图治.普鲁士蓝在化学传感器中的研究及应用[J].理化检验:化学分册,2004,40(6):368-371.
- [5] 王荣,郭晓明,吴琴霞,等.基于普鲁士蓝膜修饰铂电极的葡萄糖传感器的研究[J].化学研究与应用,2001,13(4):380-382.
- [6] Wang X Y,Gu H F,Yin F,et al.A glucose biosensor based on prussian blue/chitosan hybrid film[J].Biosensors,2009,24(5):1527-1530.

(下转第 210 页)