具有高离子识别能力的镉离子表面印迹材料的制备及其离子识别机理的研究

房晓琳^a 高保娇^{*a} 黄小卫^b 张永奇^b 顾来沅^a

(^a 中北大学化学工程系 太原 030051)

(^b 北京有色金属研究总院 北京 100088)

摘要 采用氨基-过硫酸盐氧化还原引发体系, 先实现了甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)在微米级硅胶微粒表面的引发接枝聚合, 制得高接枝度的接枝微粒 PHEMA/SiO₂。然后使接枝大分子 PHEMA 的侧羟基与 5-氯-8-羟基喹啉(CHQ)发生亲核取代反应, 将 8-羟基喹啉(HQ)基团键合在接枝大分子侧链, 使接枝大分子 PHEMA 实现 8-羟基喹啉功能化转变, 制得表面含有高密度 HQ 基团的功能接枝微粒 HQ-PHEMA/SiO₂。考察研究了功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的强螯合吸附作用。在此基础上, 采用本课题组建立的新的分子表面印迹技术, 以 Cd²⁺ 离子为模板离子, 二氯乙醚为交联剂, 对接枝在硅胶表面的功能大分子链 HQ-PHEMA 进行了离子印迹, 制备了 Cd²⁺ 离子表面印迹材料 IIP-HQP/SiO₂。深入考察研究了其离子识别与结合特性。实验结果表明, 该离子表面印迹材料对 Cd²⁺ 离子具有特异的识别选择性与优良的结合亲和性, 相对于 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 两种对比离子, 印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的识别选择性系数分别高达 25.52 和 22.91, 显示出超高的离子识别能力。

关键词 重金属离子; 离子表面印迹; 接枝聚合; 8-羟基喹啉; 螯合吸附; 离子识别

Studies on Preparation of Cd²⁺ Ion Surface-Imprinted Material with High Ion Recognition Ability and Its Ion Recognition Mechanism

Fang, Xiaolin^a Gao, Baojiao^{*a} Huang, Xiaowei^b Zhang, Yongqi^b Gu, Laiyuan^a

(^a Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051)

(^b General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088)

Abstract Hydroxyethyl methacrylate (HEMA) was graft-polymerized on micron-sized silica gel particles via surface-initiated graft-polymerization with amino/persulfate redox initiating system, obtaining the grafted particles PHEMA/SiO₂ with a high grafting degree. Subsequently, the nucleophilic substitution reaction between the grafted PHEMA and 5-chloromethyl-8-hydroxyquinoline (CHQ) was carried out, and the 8-hydroxyquinoline-functionalization transformation of the grafted particles PHEMA/SiO₂ was realized, preparing the functional grafted particles HQ-PHEMA/SiO₂. The strong chelating adsorption property of HQ-PHEMA/SiO₂ towards Cd²⁺ ion was deeply investigated. On that basis, the ion imprinting towards the functional grafted macromolecules HQ-PHEMA was conducted with Cd²⁺ ion as the template ion and dichloroether as crosslinker by using the novel surface imprinting technique found by our research group, and Cd²⁺ ion surface-imprinted material IIP-HQP/SiO₂ was prepared. The ion recognition and combination characters of IIP-HQP/SiO₂ were examined in detailed. The experimental results show that this ion imprinted material has excellent recognition selectivity and combination affinity for the template ion, Cd²⁺ ion. Relative to Cu²⁺ and Pb²⁺ ions as two contrast ions, the selectivity coefficients of IIP-HQP/SiO₂ for Cd²⁺ ion reach up to 25.52 and 22.91, respectively, displaying ultrahigh ion recognition ability.

Keywords heavy metal ion; ion surface-imprinting; graft polymerization; 8-hydroxyquinoline; chelation adsorption; ion recognition

1 引言

重金属离子具有高度的毒性, 但又难于生物降解, 且又容易通过食物链在生物体中积累^[1~4], 因此, 随着全球工业化进程的推进, 重金属离子对水质的污染已对

人类的生存造成了极大的威胁, 相关的分离技术与材料急待发展。目前, 分离与去除水介质中重金属离子的方法有多种, 如化学沉淀法、化学还原法、离子交换法、反渗透法、膜分离法、生物处理法及吸附法, 诸方法相比, 吸附法由于其操作运行简便、成本低、去除效率高、

* E-mail: gaobaojiao@126.com

Received December 27, 2012; published January 4, 2013.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Science Foundation for Young Scientists of China (No. 51104023).

项目受国家青年科学基金(No. 51104023)资助。

吸附剂还可再生与循环使用,因此,是一种行之有效的办法^[5-8]。但是,一般的固体吸附剂对水体中的目标重金属离子无识别能力,因此吸附作用缺乏选择性,极大地限制了一般吸附法的应用。而以离子印迹聚合物材料(Ion Imprinted Polymers, IIPs)为吸附剂处理水介质中的重金属离子时,则不但吸附容量高,而且具有特异的吸附选择性,是一种高效的固-液处理方法。

与分子印迹聚合物(MIPs)相同,离子印迹聚合物(IIPs)材料也是被精心裁制的(Well-tailored)一类功能聚合物材料,其内部分布有大量模板离子的印迹空穴,这些空穴在尺寸大小、空间结构、结合位点等方面与模板离子高度地相互匹配,使得离子印迹聚合物对模板离子具有特异的识别选择性与优良的结合亲和性^[9-12],可以在离子水平上对模板离子进行选择性的识别与结合。目前,与分子印迹固相萃取法(MIPSPE)类似,在涉及离子物种的分离、浓缩与富集的诸科技领域,以离子印迹聚合物为固体吸附剂的固相萃取法也应运而生,该技术得到了大力发展^[13-16]。同样,在环境保护领域,近年来以离子印迹聚合物为吸附剂,采用吸附法(亦即固相萃取法技术)去除水介质中的毒性离子,也引起了人们的极大关注^[17-20];另外,在对水体中所含重金属离子进行监控与检测时,对痕量离子的预浓缩操作,离子印迹聚合物也是性能极好的固体萃取剂^[21,22]。

制备(分子)离子印迹聚合物的传统方法是包埋法,该方法具有若干明显的缺点^[23,24]:所制得的是块状印迹聚合物,印迹效率不高;粉碎、研磨及筛分获得印迹聚合物微粒的过程,操作较为繁杂;而且不少印迹空穴遭到破坏,致使颗粒内印迹空穴数目有限,对模板(分子)离子的结合性能不高;另外,由块状印迹聚合物为前驱体所获得的微粒,基质较厚,空穴的孔道较深,模板(分子)离子扩散阻力大,传质速度较慢,不易与识别位点结合。为有效地克服上述缺点,研究者们提出了不同的(分子)离子表面印迹方法,试图将印迹空穴置于固体颗粒表面,从而提高(分子)离子印迹的效率^[25,26]。本课题组也积极致力于发展分子表面印迹方法的研究工作,建立了一种“先接枝聚合-后交联印迹”的新型(分子)离子表面印迹方法,制得了高性能的(分子)离子印迹聚合物,分别用于农药分子、生物代谢分子、生物碱、氨基酸分子、稀土离子等物质的识别分离研究,得到了十分满意的结果^[27-31]。本文仍采用此法,通过精心的分子设计,制备镉离子表面印迹材料。

在前期的研究中,我们采用“表面引发接枝聚合”,先将甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)接枝聚合于微米级硅胶微粒表面,然后将对重金属离子具有强螯合性能的8-羟基喹啉(HQ)键合在接枝大分子 PHEMA 侧链,制得了表面含有高密度 HQ 基团的功能接枝微粒 HQ-PHEMA/SiO₂^[32]。鉴于镉离子对生命体的高度毒性及对生态环境的严重危害,本文在前期研究的基础上,

在微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 的表面成功地实施镉离子的表面印迹,制备了具有超高离子识别能力的镉离子表面印迹材料 IIP-HQ-PHEMA/SiO₂(简称为 IIP-HQP/SiO₂),并深入考察研究了该表面印迹材料的专一性离子识别机理。与本研究结果类似的具有超高离子识别能力的重金属离子表面印迹材料,尚未见文献报道。本文的研究结果,为制备高性能的重金属离子表面印迹材料提供了有价值的参考,期望在治理重金属离子的水质污染及监控水质方面发挥积极的作用。

2 结果与讨论

2.1 功能接枝微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 的制备过程与化学结构

采用“表面引发接枝聚合法”,将甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)接枝于微米级硅胶微粒表面,形成高接枝度(40 g/100 g)接枝微粒 PHEMA/SiO₂;然后以 5-氯甲基-8-羟基喹啉(CHQ)为试剂,通过大分子反应,将 8-羟基喹啉(HQ)键合在接枝大分子 PHEMA 侧链,制得具有强螯合功能的功能接枝微粒 HQ-PHEMA/SiO₂^[32],该功能接枝微粒的化学结构示于图式 1。

图式 1 功能接枝微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 的化学结构

Scheme 1 Schematic express of chemical structure of functional grafted particle HQ-PHEMA/SiO₂

2.2 功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 与 Cd²⁺ 离子之间的相互作用

2.2.1 在水介质中功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 对 Cd²⁺ 的螯合吸附作用

图 1 分别给出了接枝微粒 PHEMA/SiO₂ 与功能接枝微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的等温吸附曲线。图 1 中清楚地显示,接枝微粒 PHEMA/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子基本不吸附,即接枝的聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)大分子与 Cd²⁺ 离子之间基本无相互作用;但是,当接枝大分子 PHEMA 经 8-羟基喹啉功能化转变后,所形成的微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子具有了很强的吸附作用,形成了功能接枝微粒。微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 表面含有高密度的双齿螯合配基 HQ,对 Cd²⁺ 离子会产生很强的配位螯合作用,这就为采用“先接枝聚合-后交联印迹”的新型(分子)离子表面印迹方法,制备高性能的 Cd²⁺ 离子表面印迹材料奠定了充分的基础(微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子螯合吸附作用的模式见图式 2)。

图式 2 制备印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 的化学反应过程Scheme 2 Schematic expression of chemical reaction process to prepare IIP-HQP/SiO₂ 图 1 PHEMA/SiO₂ 与 HQ-PHEMA/SiO₂ 两种微粒对 Cd²⁺ 离子的吸附等温线Figure 1 Adsorption isotherms of two particles of PHEMA/SiO₂ and HQ-PHEMA/SiO₂ for Cd²⁺ ion
Temperature: 25 °C; pH=5.52.2.2 介质 pH 值对 HQ-PHEMA/SiO₂ 吸附性能的影响

改变 Cd²⁺ 离子水溶液的 pH 值, 使 HQ-PHEMA/SiO₂ 在不同 pH 条件下对 Cd²⁺ 离子进行等温吸附, 图 2 给出不同 pH 条件下的等温吸附线. 为了更清楚地显示介质 pH 值对吸附容量的影响, 由图 2 中各等温吸附线上的饱和吸附量 Q_m 对 pH 值作曲线, 示于图 3. 从图 2

与图 3 可以发现, 在 pH<5.5 的范围内, 随着介质 pH 值的增大, HQ-PHEMA/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的吸附容量在增大; pH=5.5 时, 吸附容量最大, 达 0.43 mmol/g (48.3 mg/g); 越过 pH=5.5, 吸附容量转而下降.

图 2 不同 pH 条件下 HQ-PHEMA/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子等温吸附线Figure 2 Adsorption isotherms of HQ-PHEMA/SiO₂ for Cd²⁺ ion at different pH values of medium
Temperature: 25 °C

键合在接枝大分子 PHEMA 侧链上的 HQ 基团, 其喹啉 N 原子, 在低 pH 值时会被高度地质子化, N 原子提供电子对的能力大为减弱, 使 HQ 基团对 Cd²⁺ 离子的配

图3 介质 pH 值对 HQ-PHEMA/SiO₂ 吸附性能的影响

Figure 3 Effect of pH value on adsorption property of HQ-PHEMA/SiO₂

位能力大为减弱, 故螯合吸附能力很弱; 随着 pH 增加, 喹啉 N 原子的质子化程度减小, HQ 基团对 Cd²⁺ 离子的配位能力增强, 故吸附容量增大。但是, 重金属离子一般均易发生水解作用, 当 pH > 5.5 (25 °C) 后, Cd²⁺ 离子已能明显发生水解作用 (Cd²⁺ 离子的一级水解常数 $K_1 = 0.13 \times 10^{-8}$), 此时沉积在吸附剂表面的水解产物, 将会严重影响吸附性能, 导致 HQ-PHEMA/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的吸附容量下降。故本研究在下文的研究中, 选择在 pH = 5.5 的条件下实施 Cd²⁺ 离子的表面印迹。

2.3 Cd²⁺ 离子表面印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 的制备过程

(1) 首先, 在 pH = 5.5 的条件下, 使功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的吸附达到饱和; (2) 然后将对 Cd²⁺ 离子的吸附达到饱和的微粒置于加入交联剂二氯乙醚的水溶液中, 凭借交联剂分子两端的氯烷基团与功能接枝大分子 HQ-PHEMA 侧链上的喹啉 N 原子之间的季铵化反应, 接枝大分子 HQ-PHEMA 得以交联, Cd²⁺ 离子则被包裹在交联网络中, 从而实现了 Cd²⁺ 离子的印迹; (3) 洗去模板 Cd²⁺ 离子后, 在硅胶表面的聚合物薄层中留下了大量的 Cd²⁺ 离子空穴, 形成了 Cd²⁺ 离子表面印迹材料 IIP-HQP/SiO₂, 其制备过程可示意性地用图式 2 表示之。

红外光谱测定的结果 (图 4) 表明, 与功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 的红外光谱相比较, 在 IIP-HQP/SiO₂ 的红外光谱中, 于 2850 cm⁻¹ 处的亚甲基-CH₂-伸缩振动吸收峰和 721 cm⁻¹ 处的亚甲基-CH₂-面外弯曲振动吸收峰明显加强, 它应该是交联桥中含大量亚甲基所致; 而交联桥中醚键 C-O-C 的特征振动吸收则被 SiO₂ 的强吸收背景所掩盖。上述谱峰数据变化说明交联与印迹过程已成功地实施, 实现了重金属离子 Cd²⁺ 的表面印迹, 形成了 Cd²⁺ 离子表面印迹材料 IIP-HQP/SiO₂。

2.4 IIP-HQP/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的结合特性

2.4.1 等温结合曲线

首先采用静态法 (Batch method), 分别使用功能接枝微粒 (非印迹材料) HQ-PHEMA/SiO₂ 和印迹材料 IIP-HQP/SiO₂, 对水溶液中的 Cd²⁺, Cu²⁺ 及 Pb²⁺ 三种离子进行了等温吸附实验与等温结合实验 (考虑到 Pb²⁺ 离子的水解, 在 pH = 5 的条件下进行实验), 图 5 给出了非印迹材料对三种离子的等温吸附线, 图 6 则给出了印迹材料对三种离子的等温结合线。

图4 HQ-PHEMA/SiO₂ 和 IIP-HQP/SiO₂ 的红外光谱图

Figure 4 IR spectra of HQ-PHEMA/SiO₂ and IIP-HQP/SiO₂ particles

图5 功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 对三种重金属离子的吸附等温线

Figure 5 Adsorption isotherms of HQ-PHEMA/SiO₂ for three heavy metal ions

Temperature: 25 °C; pH = 5

图6 印迹微粒 IIP-HQP/SiO₂ 对三种重金属离子的结合等温线
Figure 6 Binding isotherms of IIP-HQP/SiO₂ for three heavy metal ions
Temperature: 25 °C; pH=5

图5中显示, 非印迹微粒材料 HQ-PHEMA/SiO₂ 对3种重金属离子的吸附容量顺序为: Cu²⁺ >> Cd²⁺ > Pb²⁺ (对 Cd²⁺ 与 Pb²⁺ 的吸附容量很相近), 同一种螯合吸附材料对不同重金属离子的吸附能力, 应该取决于金属离子的性质及它们价电子层轨道的构型。显然, 三种重金属离子相比较, HQ-PHEMA/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的螯合吸附并无选择性。

但是, 在图6中却清楚地显示, 经 Cd²⁺ 离子印迹而形成的印迹材料 IIP-HQP/SiO₂, 对 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 两种参比离子的结合容量大幅度地减小, 最高吸附量分别由原 0.90 mmol/g 和 0.31 mmol/g 降到 0.02 mmol/g, 充分表明, 印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 对两种参比离子是基本不识别、不选择、不结合; 而对于模板 Cd²⁺ 离子, 不但保持了原来的结合容量, 而且还有所提高(最高吸附量由原 0.38 mmol/g 升高至 0.44 mmol/g), 显示出对 Cd²⁺ 离子的专一性识别选择性与良好的结合亲和性, 可以说是一种超高离子识别能力。

Cd²⁺ 离子表面印迹材料 IIP-HQP/SiO₂, 其表面的聚合物薄层内, 分布有大量 Cd²⁺ 离子的印迹孔穴, 这些空穴在空间结构、作用位点及尺寸大小等方面与 Cd²⁺ 离子是高度匹配的, 而与 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 两种参比离子则是不匹配的, 因此呈现出特异的识别与结合选择性: (1)从表1所示数据可以看出, 虽然 Cu²⁺ 离子的尺寸(离子半径为 69 pm)远小于 Cd²⁺ 离子(离子半径为 97 pm), 但 Cd²⁺ 离子印迹空穴却不容纳、不结合 Cu²⁺ 离子, 原因在于印迹空穴的空间结构与作用位点与 Cu²⁺ 离子是根本不匹配的。Cu²⁺ 与 Cd²⁺ 离子与配体形成配合物时, 配位数都相同, 一般形成配位数为 4 的配合物, 但正如表1所示, 由 Cu²⁺ 离子所形成的配合物的空间构型一般为平面正方形, 而由 Cd²⁺ 离子所形成的配合物一般具有四面体的构型, 显然, Cd²⁺ 离子印迹空穴应该具有四面体的空间结构, 是根本不能与 Cu²⁺ 离子结合的。(2)从表1所示数据也可以看出, Pb²⁺ 离子的尺寸(离子半径为 120 pm)远大于 Cd²⁺ 离子(离子半径为 97 pm), 因此, Cd²⁺ 离子的

印迹孔穴小, 不能容纳 Pb²⁺ 离子, 或者说 Pb²⁺ 离子不能进入这些印迹孔穴之中。至于印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 对 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 离子还持有 0.02 mmol/g 的微量结合, 作者认为那是由非特异性吸附所导致的。

总之, 本研究制备的 Cd²⁺ 离子表面印迹材料表现出对 Cd²⁺ 离子高度的离子识别选择性, 可以在配合物空间构型的立体差异上、在金属离子 pm 尺度的水平上, 实现重金属离子的彼此分离, 从而对水介质中 Cd²⁺ 离子实现专一性的去除与富集, 是一种高性能的固相萃取材料, 显然, 该离子表面印迹材料在水质的保护与分析监控方面具有十分良好的应用前景。

2.4.2 动态结合曲线

本研究又采用动态法(Column method), 分别使用功能接枝微粒(非印迹材料)HQ-PHEMA/SiO₂ 和印迹材料 IIP-HQP/SiO₂, 对水溶液中的 Cd²⁺、Cu²⁺ 及 Pb²⁺ 进行了等温吸附实验与等温结合实验, 图7给出非印迹材料 HQ-PHEMA/SiO₂ 对三种离子的动态吸附曲线, 图8给出印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 对三种离子的动态结合曲线。

图7 微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 对三种重金属离子的动态吸附曲线
Figure 7 Dynamic adsorption curves of HQ-PHEMA/SiO₂ for three heavy ions
Initial concentration: 0.01 mol/L; Flow rate: 4 BV/h. BV: 2 mL; Temperature: 30 °C; pH=5

图8 印迹微粒 IIP-HQP/SiO₂ 对三种重金属离子的动态结合曲线
Figure 8 Dynamic binding curves of IIP-HQP/SiO₂ for three heavy ions
Initial concentration: 0.01 mol/L; Flow rate: 4 BV/h. BV: 2 mL; Temperature: 30 °C; pH=5

由图 7 可以看到, 对于 HQ-PHEMA/SiO₂ 填充柱, 当三种重金属离子分别以 4 BV/h 的流速逆流通过填充柱时, 泄漏体积大小顺序为 Cu²⁺ > Cd²⁺ > Pb²⁺ (Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 离子的泄漏体积相差不大), 与静态等温吸附的效果一致, 同样揭示出非印迹材料 HQ-PHEMA/SiO₂ 填充柱对 Cd²⁺ 离子的螯合吸附没有选择性。

从图 8 中却看到, 对于印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 填充柱, 两种对比离子 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 离子溶液的泄露曲线发生了实质性变化, 泄露体积大大降低, 分别从 64 BV 和 22 BV 降至 1 BV, 可以说, IIP-HQP/SiO₂ 填充柱对 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 离子根本不识别、不选择、不结合; 而 Cd²⁺ 离子溶液的泄露体积仍保持较高的数值(30 BV), 显然, 动态结合实验的结果再次表明, 印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 对模板 Cd²⁺ 离子具有特异的识别选择性与优良结合亲和性。经计算, Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 离子的泄露吸附量几乎为零(根本不结合, 一旦上柱, 马上泄露), 饱和吸附量前者仅为 0.025 mmol/g, 后者仅为 0.007 mmol/g (IIP-HQP/SiO₂ 填充柱对 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 离子的微量结合, 仍来自于非特异性吸附); 而 Cd²⁺ 离子的泄露吸附量与饱和吸附量则高达 0.32 mmol/g 与 0.45 mmol/g, 再次显示了对 Cd²⁺ 离子的超高离子识别能力。

2.4.3 IIP-HQP/SiO₂ 对模板 Cd²⁺ 离子的选择性系数

分别配制 Cd²⁺/Cu²⁺ 与 Cd²⁺/Pb²⁺ 两种二元离子混和溶液(溶液的 pH 值均调至 5), 使用印迹材料 IIP-HQP/SiO₂, 进行了竞争吸附实验。表 1 列出了两种混合体系中相应离子的分配系数 K_d , 也列出了相对于 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 离子, 印迹材料对 Cd²⁺ 离子的选择性系数 k 。

表 1 两种离子混合体系分配系数与选择性系数数据

Table 1 Distribution coefficient and selectivity coefficient data for two mixed systems

Adsorbing material	IIP-HQP/SiO ₂		IIP-HQP/SiO ₂	
	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
Adsorbate				
$K_d/(mL \cdot g^{-1})$	19.473	0.763	19.473	0.859
k	25.52		22.91	

从表 1 的数据可以看出, 在两种二元离子混和溶液中, Cd²⁺ 离子印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 对不同离子的识别与结合性能显著不同。相对于 Cu²⁺ 离子, 印迹材料对 Cd²⁺ 离子的选择性系数很高, 为 25.52, 表明对 Cd²⁺ 离子具有专一性识别选择性; 相对于 Pb²⁺ 离子, 印迹材料对 Cd²⁺ 离子的选择性系数也很高, 为 22.91。竞争性实验数据进一步清楚地揭示, Cd²⁺ 离子表面印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的确具有特异的结合选择性与优良的结合亲和性。该类表面印迹材料可高效地识别与结合水介质中的 Cd²⁺ 离子, 因此, 本文的研究结果为从水介质中脱除、分离与富集 Cd²⁺ 离子, 提供了高效的分离材料。

2.5 IIP-HQP/SiO₂ 的脱附性能

用浓度为 0.1 mol/L 的盐酸溶液作为洗脱液, 逆流地通过已饱和结合 Cd²⁺ 离子的印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 填充柱, 进行动态洗脱实验, 图 9 给出洗脱曲线。由图中可以看出, 脱附曲线尖锐无拖尾, 经计算, 17 个床体积内解吸率达到 97.75%, 23 个床体积内解吸率即可达到 99.52%。上述实验数据充分说明被结合在印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 上的 Cd²⁺ 离子, 由于分布在硅胶微粒表面的聚合物薄层中, 动力学位阻小, 使模板离子可被迅速地洗脱, 使吸附柱可很快地得到再生, 便于再循环使用。

图 9 饱和结合 Cd²⁺ 离子的 IIP-HQP/SiO₂ 填充柱的洗脱曲线

Figure 9 Elution curve of IIP-HQP/SiO₂ column adsorbing Cd²⁺ ion in saturation state
Temperature: 30 °C

3 结论

先采用“表面引发接枝聚合”制得接枝微粒 PHEMA/SiO₂, 再以 5-氯-8-羟基喹啉为试剂, 对接枝微粒进行化学改性, 将 8-羟基喹啉基团键合在接枝大分子侧链, 实现接枝微粒 PHEMA/SiO₂ 的功能化转变, 制得功能接枝微粒 HQ-PHEMA/SiO₂。该功能接枝微粒对重金属离子可产生强的螯合吸附作用。在此基础上以 Cd²⁺ 离子为模板离子, 二氯乙醚为交联剂, 采用新的表面分子印迹技术, 成功地在硅胶表面实施了 Cd²⁺ 离子的表面印迹。所制得的离子表面印迹材料 IIP-HQP/SiO₂, 其表面的聚合物薄层内分布有大量的 Cd²⁺ 离子印迹空穴, 在空间结构、结合位点及尺寸大小等方面与 Cd²⁺ 离子高度匹配, 而与对比离子 Cu²⁺ 离子在空间结构和结合位点方面不匹配, 与对比离子 Pb²⁺ 离子则在尺寸大小方面不匹配, 导致印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 对 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 离子根本不识别与不结合, 而对 Cd²⁺ 离子表现出特异的识别选择性与优良的结合亲和性。总之, Cd²⁺ 离子表面印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 具有超高离子识别能力, 本文的研究结果为从水介质中脱除、分离与富集 Cd²⁺ 离子提供了高性能的固相萃取材料。

4 实验部分

4.1 功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 的制备与表征

4.1.1 接枝微粒 PHEMA/SiO₂ 的制备与表征

按文献[32]所述的过程, 采用新建立的“表面引发接枝聚合”法, 在硅胶表面高效地实施单体甲基丙烯酸羟乙酯 HEMA 的接枝聚合, 典型的步骤如下: (1) 使用含氨基的偶联剂 KH-540 对硅胶进行表面改性, 将氨基引入硅胶微粒表面, 制得表面改性的硅胶微粒 AMPS-SiO₂. (2) 使改性微粒 AMPS-SiO₂ 表面的氨基与溶液中的过硫酸铵构成氧化还原引发体系, 以 DMF 和水的混合液为溶剂, 在氮气气氛中使单体 HEMA 发生表面引发接枝聚合, 制得高接枝度(40 g/100 g)的接枝微粒 PHEMA/SiO₂. 采用多种方法表征其化学结构并测定接枝微粒表面 PHEMA 的接枝度^[32].

4.1.2 接枝微粒 PHEMA/SiO₂ 的 8-羟基喹啉功能化转变

通过 5-氯甲基-8-羟基喹啉(CHQ)与接枝大分子 PHEMA 侧链羟基之间的亲核取代反应, 实现接枝微粒的 8-羟基喹啉功能化转变: 以 DMSO 为溶剂, Na₂CO₃ 为缚酸剂, 在 N₂ 气氛中, 在 90 °C 温度下, 使 CHQ 与接枝大分子 PHEMA 的醇羟基之间发生亲核取代反应, 将 HQ 基团高效地键合于 PHEMA 侧链, 制得功能接枝微粒 HQ-PHEMA/SiO₂. 压片法测定红外光谱, 确认其化学结构; 紫外分光光度法测定 HQ 的键合量(HQ 的键合密度为 1.85 mmol/g)^[32].

4.2 考察功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 对镉离子的吸附作用

4.2.1 在水介质中的等温吸附实验

使用硝酸镉配制浓度不同的 Cd²⁺ 离子水溶液. 为考察功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 表面的功能大分子 HQ-PHEMA 对 Cd²⁺ 离子的作用力情况, 在水溶液中进行 Cd²⁺ 离子的等温吸附实验. 先进行了功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的吸附动力学实验, 确定吸附达平衡的时间在 4 h 附近. 在此基础上, 使用浓度不同的 Cd²⁺ 离子水溶液进行等温吸附实验. 吸附实验在水浴恒温振荡器中进行, 采用 EDTA 络合滴定法测定吸附前后吸附液中 Cd²⁺ 离子浓度的变化, 计算平衡吸附量, 绘制吸附等温线, 分析功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的螯合吸附作用.

4.2.2 在 pH 不同的水介质中进行等温吸附实验

分别用稀盐酸与氢氧化钠水溶液, 系列地调节 Cd²⁺ 离子水溶液的 pH 值, 在不同的 pH 条件下进行功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的等温吸附实验, 考察功能微粒对 Cd²⁺ 离子螯合吸附作用力受 pH 值影响的规律.

4.3 镉离子表面印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 的制备与表征

将 0.1 g 的功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 置于 500 mL 浓度为 0.01 mol/L 的 Cd²⁺ 离子水溶液中, 用稀氢氧化钠

溶液调节溶液体系的 pH 值, 使 pH=5.5, 将混合液置于恒温振荡器中, 恒温振荡 4 h, 使功能微粒对 Cd²⁺ 离子的吸附达到饱和, 滤出微粒, 真空干燥. 将 0.5 g 饱和吸附 Cd²⁺ 离子的功能微粒置于含有 Cd²⁺ 离子(浓度为 0.01 mol/L)的水和乙醇混合溶剂(V: V=7: 3)中, 用稀 NaOH 溶液调节体系的 pH 值, 使 pH=5.5, 加入 5 mL 的交联剂二氯乙醚水溶液(1%, 功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 表面 HQ 与交联剂二氯乙醚的摩尔比为 3: 1^[33]), 在 45 °C 下搅拌使交联印迹反应进行 24 h. 反应结束后, 用 0.1 mol·L⁻¹ 盐酸溶液反复洗涤产物微粒, 以除去模板离子 Cd²⁺ 离子, 真空干燥, 即得 Cd²⁺ 离子表面印迹材料 IIP-HQ-PHEMA/SiO₂(简称为 IIP-HQP/SiO₂). KBr 压片法测定其红外光谱, 确认其结构变化.

4.4 考察表面印迹微粒材料 IIP-HQP/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的结合特性

4.4.1 静态法测定等温结合性能

在 0.0012~0.02 mol/L 的范围内配制浓度系列变化的 Cd²⁺ 离子溶液, 先测定印迹微粒 IIP-HQP/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的结合动力学行为, 确定结合达到平衡的时间也在 4 h 附近, 在此基础上, 先采用静态法测定等温结合性能. 在 25 °C 的恒定温度下, 将 20 mL 浓度系列变化的 Cd²⁺ 离子溶液分别置于若干具塞锥形瓶中, 加入准确称量的约为 0.05 g 的印迹材料 IIP-HQP/SiO₂, 在恒温振荡器中振荡 4 h, 使结合达到平衡, 静置分层, 取上清液, 采用 EDTA 络合滴定法测定上清液中 Cd²⁺ 离子的平衡浓度, 按照公式(1), 计算先测定印迹微粒 IIP-HQP/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的平衡结合量 Q_e(mmol/g), 并绘制平衡结合量与平衡浓度之间的关系曲线, 即等温结合线.

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

式中 C₀(mol/L)、C_e(mol/L)分别为吸附前后溶液中 Cd²⁺ 离子的浓度; V (mL)为吸附液体积; m (g)为印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 的质量.

与 Cd²⁺ 离子类似, Cu²⁺ 与 Pb²⁺ 离子也是水介质中常见的两种 2 价重金属离子, 本研究选择 Cu²⁺ 与 Pb²⁺ 离子作为对照物, 考察研究印迹微粒材料 IIP-HQP/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的识别特性. 依照同样的方法, 测定印迹微粒 IIP-HQP/SiO₂ 对两种对比离子 Cu²⁺ 与 Pb²⁺ 离子的平衡结合量, 绘制等温结合曲线. 表 2 给出三种重离子的结构数据以及配位数为 4 的配合物分子的常见构型.

表 2 三种重金属离子的结构数据及配合物分子构型

Table 2 Structure data and molecular configuration of complexes of three heavy ions

Heavy ion	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺
Electronic configuration	3d ¹⁰	3d ⁹	6s ²
Ionic radius/pm	97	69	120
Configuration of complex	Tetrahedron	Planar square	—

4.4.2 动态法测定等温结合性能

将 1.5 g 的微粒 IIP-HQP/SiO₂ 装在内径为 10 mm 的玻璃管内, 使填充柱的床体积(Bed Volume, BV)为 2 mL. 使浓度为 0.01 mol/L 的 Cd²⁺ 离子溶液以 4 BV/h 的流速逆流通过填充柱, 以 2 BV 的间隔收集流出液, 测定流出液中 Cd²⁺ 离子的浓度, 绘制印迹材料的动态结合曲线, 并利用流出液的浓度与床体积数, 计算 IIP-HQP/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的泄漏结合量与饱和结合量. 采用同法, 分别测定并绘制印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 对 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 离子的动态结合曲线.

4.4.3 结合选择性实验

为了进一步考察印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的结合特性, 进行竞争性吸附实验: 分别配制浓度均为 0.01 mol/L 的 Cd²⁺/Cu²⁺ 和 Cd²⁺/Pb²⁺ 的两种二元离子混合溶液, 将 50 mL 的两种混合溶液分别置于具塞锥形瓶中, 分别加入 0.05 g 的印迹微粒材料 IIP-HQP/SiO₂, 恒温振荡 4 h, 静置分层, 测定上清液中各种离子的平衡浓度, 按公式(2), 计算三种离子的分配系数. Cd²⁺/Cu²⁺ 体系的上清液离子浓度测定方法为: 用 EDTA 滴定法先测定出 Cd²⁺ 离子与 Cu²⁺ 离子的总平衡浓度, 再以 KI 为掩蔽剂, EDTA 滴定法测定出 Cu²⁺ 离子的平衡浓度, 最后计算出 Cd²⁺ 离子的平衡浓度. 采用同法, 测定 Cd²⁺/Pb²⁺ 体系上清液中 Cd²⁺ 离子与 Pb²⁺ 离子的平衡浓度.

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (2)$$

式中, K_d (mL·g⁻¹) 是各种离子的分配系数; C_e (mol·L⁻¹) 是上清液中该离子的平衡浓度; Q_e (mmol·g⁻¹) 是该离子的平衡结合量.

由两种混合体系中两种离子的分配系数数据, 按照公式(3), 计算印迹微粒材料 IIP-HQP/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的选择性系数(相对于对比离子).

$$k = \frac{K_d(\text{Cd}^{2+})}{K_d(\text{M}^{2+})} \quad (3)$$

式中, k 是相对于对比离子 M²⁺ (Cu²⁺ 或 Pb²⁺) 而言, 印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的选择性系数, k 值数值的大小标志着印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 对 Cd²⁺ 离子的结合选择性^[34,35].

4.5 洗脱性能的考察

将质量为 1.5 g 的已饱和吸附 Cd²⁺ 离子的印迹材料 IIP-HQP/SiO₂ 填充装柱, 在室温条件下用浓度为 0.1 mol/L 的盐酸作为洗脱液, 以 2 BV/h 的流速逆流通过填

充柱, 进行解吸实验, 以 1 BV 的间隔收集洗出液, 测定洗出液中 Cd²⁺ 离子的浓度, 绘制解吸曲线, 考察印迹材料的洗脱性能.

References

- [1] Repo, E.; Kurniawan, T. A.; Warchol, J. K.; Sillanpää, M. E. T. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *171*, 1071.
- [2] Mahmoud, M. E.; Osman, M. M.; Hafez, O. F.; Elmelegy, E. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *173*, 349.
- [3] Júnior, O. K.; Gurgel, L. V. A.; De Freitas, R. P.; Gil, L. F. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *77*, 643.
- [4] Gurgel, L. V. A.; Gil, L. F. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *77*, 142.
- [5] Xiong, C. H.; Yao, C. P. *Chem. Eng. J.* **2009**, *155*, 844.
- [6] Uzun, L.; Türkmen, D.; Yılmaz, E.; Bektaş, S.; Denizli, A. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects* **2008**, *330*, 161.
- [7] Dinu, M. V.; Dragan, E. S. *React. Funct. Polym.* **2008**, *68*, 1346.
- [8] Özcan, A. S.; Gök, Ö.; Özcan, A. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161*, 499.
- [9] Vatanpour, V.; Madaeni, S. S.; Zinadini, S.; Rajabi, H. R. *J. Membr. Sci.* **2011**, *373*, 36.
- [10] Alizadeh, T.; Amjadi, S. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *190*, 451.
- [11] Hoai, N. T.; Yoo, D.-K.; Kim, D. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *173*, 462.
- [12] Liu, B. J.; Wang, D. F.; Li, H. Y.; Xu, Y.; Zhang, L. *Desalination* **2011**, *272*, 286.
- [13] Bayramoglu, G.; Arica, M. Y. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *187*, 213.
- [14] Dakova, I.; Karadjova, I.; Georgieva, V.; Georgiev, G. *Talanta* **2009**, *78*, 523.
- [15] Wang, X. W.; Zhang, L.; Ma, C. L.; Song, R. Y.; Hou, H. B.; Li, D. L. *Hydrometallurgy* **2009**, *100*, 82.
- [16] Segatelli, M. G.; Santos, V. S.; Presotto, A. B. T.; Yoshida, I. V. P.; Tarley, C. R. T. *React. Funct. Polym.* **2010**, *70*, 325.
- [17] Khajeh, M.; Heidari, Z. S.; Sanchooli, E. *Chem. Eng. J.* **2011**, *166*, 1158.
- [18] Tarley, C. R. T.; Andrade, F. N.; de Santana, H.; Zaia, D. A. M.; Beijo, L. A.; Segatelli, M. G. *React. Funct. Polym.* **2012**, *72*, 83.
- [19] Nishad, P. A.; Bhaskarapillai, A.; Velmurugan, S.; Narasimhan, S. V. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 2690.
- [20] Liu, Y. H.; Cao, X. H.; Hua, R.; Wang, Y. Q.; Liu, Y. T.; Pang, C.; Wang, Y. *Hydrometallurgy* **2010**, *104*, 150.
- [21] Tobiasz, A.; Walas, S.; Trzewik, B.; Grzybek, P.; Zaitz, M. M.; Gawin, M.; Mrowiec, H. *Microchem. J.* **2009**, *93*, 87.
- [22] Tarley, C. R. T.; Andrade, F. N.; Oliveira, F. M.; Corazza, M. Z.; De Azevedo, L. F. M.; Segatelli, M. G. *Anal. Chim. Acta* **2011**, *703*, 145.
- [23] Gu, J. Y.; Zhang, H.; Yuan, G.; Chen, L. R.; Xu, X. J. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 8150.
- [24] Kitahara, K. I.; Yoshihama, I.; Hanada, T.; Kokuba, H.; Arai, S. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 7249.
- [25] Gai, Q. Q.; Qu, F.; Liu, Z. J.; Dai, R. J.; Zhang, Y. K. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 5035.
- [26] Fan, H. T.; Li, J.; Li, Z. C.; Sun, T. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 3815.
- [27] Gao, B. J.; Wang, J.; An, F. Q.; Liu, Q. *Polymer* **2008**, *49*, 1230.
- [28] Gao, B. J.; Liu, S. Y.; Li, Y. B. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 2226.
- [29] Li, Y. B.; Gao, B. J.; Du, R. K. *Sep. Sci. Technol.* **2011**, *46*, 1472.
- [30] Gao, B. J.; Chen, Y. X.; Men, J. Y. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 5441.
- [31] Gao, X. C.; Gao, B. J.; Niu, Q. Y.; Zhao, J. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 1109. (高学超, 高保娇, 牛庆媛, 赵婧, 化学学报, **2010**, *68*, 1109.)
- [32] Fang, X. L.; Gao, B. J.; Huang, X. W.; Zhang, Y. Q.; Gu, L. Y. *Acta Polym. Sin.* **2012**, (12), 1472. (房晓琳, 高保娇, 黄小卫, 张永奇, 顾来沅, 高分子学报, **2012**, (12), 1472.)
- [33] Gao, B. J.; Wang, J.; Yang, Y. *Chromatographia* **2009**, *69*, 1353.
- [34] Ersöz, A.; Say, R.; Denizli, A. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *502*, 91.
- [35] Say, R.; Ersöz, A.; Türk, H.; Denizli, A. *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *40*, 9.

(Cheng, B.; Lu, Z.)