

文章编号:1673-0062(2011)01-0081-06

镉(II)离子印迹聚合物的制备及其吸附性能研究

李路娟,刘慧君*,张磊,纪学珍,伍瑜雯

(南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001)

摘要:利用分子印迹技术制备了重金属镉(II)的印迹聚合物,并对其识别性能进行定量描述.以镉(II)离子为模板,安息香腈为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂,偶氮二异丁腈为引发剂,采用本体聚合法制备印迹聚合物.实验结果表明,与未印迹的聚合物相比较,印迹聚合物对镉(II)离子具有较好的识别选择性,达到吸附平衡的时间为 50 min,初始浓度为 10 mg/mL 时,吸附量为 2.12 mg/g,并推测了该印迹聚合物和镉离子的识别机理.

关键词:镉离子;印迹聚合物;吸附

中图分类号:0657.3 **文献标识码:**A

Preparation and Adsorption Characteristics of the Cadmium(II) Ion Imprinted Polymer

LI Lu-juan, LIU Hui-jun*, ZHANG Lei, JI Xue-zhen, WU Yu-wen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: A novel type ion imprinted polymer (IIP) was prepared by molecular imprinting technology (MIT). The selectivity and adsorption capacity for the Cd(II) ions of Cd(II)-MIP were systematically studied in this paper. The IIP was prepared by bulk polymerization using Cd(II) ion as a template, α -benzoin oxime as a functional monomer and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as a crosslinker. The results obtained show that, in comparison with non-imprinted polymer, the sorption equilibrium was achieved in 50 min and the maximum sorption of Cd(II) imprinted polymer was about 2.12 mg/g. The mechanism for the adsorption of Cd(II) on the imprinted polymers were investigated.

key words: Cadmium ion; molecularly imprinted polymer; adsorption

分子印迹技术是近几十年发展起来的一种新的研究方法,是将要分离的目标分子(模板分子)

与功能单体通过共价或者非共价进行预组装,加入交联剂进行聚合反应制备得到印迹聚合物.反

收稿日期:2010-12-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20707008);湖南省自然科学基金资助项目(07JJ5004)

作者简介:李路娟(1984-),女,河北邢台人,南华大学化学化工学院硕士研究生.主要研究方向:环境与生化分析.

* 通讯作者.

应完成后将模板分子洗脱出来,聚合物中会形成与模板分子空间构型相匹配的具有多重作用点的空穴,这样的空穴将对模板分子及其类似物具有选择识别特性.分子印迹聚合物具有构效预知、特异识别和广泛适用的三大特点^[1],被广泛用于色谱分析与分离^[2-4]、固相萃取^[5]、药物分析^[6]、仿生传感器^[7-8]等方面,展现出良好的前景.

镉是和人类生活接触较多的金属,主要用于钢铁等金属的电镀、制造电池、颜料和荧光粉、油漆等,容易造成污染.镉的毒性较大,被镉污染的空气和食物对人体危害严重,对呼吸道产生刺激,造成嗅觉丧失,对肾脏损害严重,还可导致骨质疏松和软化.日本因为镉中毒曾经出现“痛痛病”.因此,分离和富集水中的痕量镉是处理含镉废水和分析含镉样品不可缺少的环节.目前,以镉离子为模板进行印迹聚合物研究的报道较少^[9-10].

脎是含有 $>C=N-OH$ 的化合物,作为金属离子螯合剂广泛用于实验研究、工业生产中.本文以硝酸镉为模板,安息香脎为功能单体,利用分子印迹技术合成了镉(II)的印迹聚合物,研究了印迹聚合物的吸附性能和最佳吸附条件.分析了其紫外、红外光谱,并推测了该印迹聚合物和镉离子的识别机理.为水环境中镉离子的分离富集和测定提供实验基础.

1 实验

1.1 仪器

UV-Vis 8500 紫外/可见分光光度计(上海天美科学仪器有限公司)、Shimadu IRPrestige-21 红外光谱仪(日本岛津公司)、pHs-10C 数字酸度计(上海鹏顺科学仪器厂)、DZ-3BC 型真空干燥箱(天津泰斯特仪器有限公司)、SHZ-88 恒温水浴振荡器(江苏金坛市文华仪器有限公司)、TG16-WS 台式高速离心机(长沙湘仪离心机仪器厂)、自制反应器

1.2 药品

硝酸镉(天津光复精细化工研究所,分析纯)、安息香脎(中国医药公司北京公司,分析纯)、甲基丙烯酸(天津市大茂化学试剂厂,分析纯)、三氯甲烷(天津福晨化学试剂厂,分析纯)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA,北京百灵威化学技术有限公司,分析纯)、偶氮二异丁腈(AIBN,天津市光复精细化工研究所,分析纯)、无水乙醇(天津市大茂化学试剂厂,分析纯),其他试剂均为分析纯,所用水均为二次蒸馏水.

乙二醇二甲基丙烯酸酯在使用前先真空蒸馏除去阻聚剂;偶氮二异丁腈(AIBN)由乙醇重结晶后使用.

1.3 镉(II)离子印迹聚合物[Cd(II)-IIP]的合成

将 1 mmol $Cd(NO_3)_2$ 、2 mmol 安息香脎和 12 mmol 甲基丙烯酸溶于 10 mL N,N 二甲基甲酰胺-三氯甲烷($V:V=3:2$)中,搅拌 3 h,使其充分配位,再往该溶液中加入 0.05 g 偶氮二异丁腈和 36 mmol 的乙二醇二甲基丙烯酸酯,通入氮气 15 min,密封,置于 60℃ 水浴中反应 24 h,得块状聚合物,研磨聚合物,过筛,收集 100~200 目之间的粒子.用 0.1 mol HCl 溶液洗脱模板离子,用甲醇的水溶液($V:V=1:1$)洗涤,再用蒸馏水洗涤至中性,60℃ 真空干燥 24 h,得到聚合物 IIP.非印迹聚合物(NIP)的制备与镉(II)离子印迹聚合物的制备相似,只是制备过程中不加 $Cd(NO_3)_2$,其他处理步骤相同.

1.4 紫外光谱和红外光谱分析

固定镉(II)离子浓度,改变安息香脎的浓度得到一系列的吸收光谱.取一组 100 mL 容量瓶,分别加入 0.1 mmol/L $Cd(NO_3)_2$ 溶液 10 mL,然后分别加入不同浓度的安息香脎溶液.静置 3 h,使其充分配位,在 200~350 nm 波长范围内扫描得到一系列的吸收光谱.

将干燥好的印迹聚合物用 KBr 压片法进行样品制备,测定红区 $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$ 下的吸收谱带.

1.5 镉(II)离子浓度的测定

苯基荧光酮分光光度法^[11].

1.6 镉印迹聚合物吸附条件研究

考察了 pH 对镉(II)印迹聚合物的吸附影响,以及随着时间的变化吸附量的变化以及印迹聚合物的重复利用性能.

2 结论

2.1 紫外光谱

采用紫外吸收光谱研究溶液状态下的模板分子和功能单体分子之间的作用.随着安息香脎的加入,硝酸镉的紫外吸收光谱图的变化如图 1 所示.由图可见,随着安息香脎溶液浓度的增加,溶液的最大吸收波长向长波长移动,即发生明显红移,说明 Cd^{2+} 和安息香脎分子之间形成了络合物,即有相互作用,以此来识别.

模板分子 Cd^{2+} (A) 与功能单体安息香脎 (B) 形成复合物,可表示为:

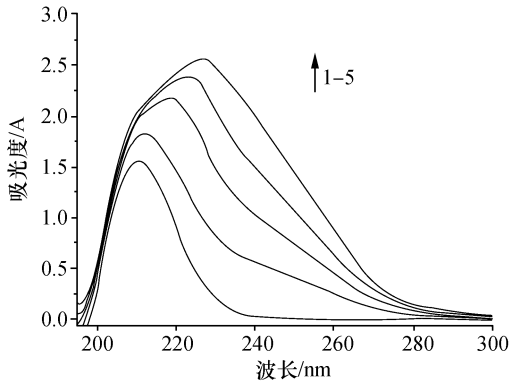


图 1 Cd^{2+} 和安息香肟溶液紫外光谱图
Fig.1 The UV adsorption spectra of Cd^{2+} and α -benzoin oxime system in ethanol solution

$$A + nB \xrightleftharpoons{K} AB_n \quad (1)$$

设生成的配合物 AB_n 的浓度为 c (mol/L), a_0 和 b_0 分别为 A 和 B 的起始浓度 (mol/L), n 为结合反应的物质的量之比, 则 A 和 B 的平衡浓度分别为 $a_0 - c$ 和 $b_0 - nc$. 因为反应中安息香肟过量, 所以 $b_0 - nc \approx b_0$. 设 AB_n 的结合常数为 K , 那么:

$$c = \frac{a_0 b_0^n K}{1 + b_0^n K} \quad (2)$$

按照朗波-比尔定律, 在最大吸收波长在 211 nm 处, 令 $\varepsilon_A a_0 l = A_0$, 则功能单体与模板分子在乙醇溶液中作用前后吸光度差 ΔA 可表示为:

$$\Delta A = A - A_0 = c \Delta \varepsilon l \quad (3)$$

则:
$$\frac{\Delta A}{b_0^n} = -KA + K \Delta \varepsilon_c a_0 l \quad (4)$$

以 $\Delta A/b_0^n$ 对 ΔA 作图, 可以推导出 n 值, 从而得知在乙醇溶液中模板分子与功能单体的作用模式. 从图 2 可以看出, $n = 2$ 时, $\Delta A/b_0^2 \sim \Delta A$ 呈线性关系, 说明在所研究的浓度范围内主客体主要的存在形式为 1 个 Cd^{2+} 和 2 个安息香肟相结合.

2.2 印迹聚合物的红外光谱

乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA) 和安息香肟的红外光谱如图 3、图 4 所示. 由图 3 可见, $1\,724\text{ cm}^{-1}$ 附近较强的峰为 EGDMA 中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰为 $\text{C}=\text{C}$ 双键的伸缩振动峰. 由图 4 可见, 987 cm^{-1} 和 $1\,193\text{ cm}^{-1}$ 是安息香肟中 $\text{N}-\text{O}$ 的吸收峰、 $1\,456\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,386\text{ cm}^{-1}$ 区形成的吸收峰是安息香肟中 $-\text{C}=\text{N}$ 的吸收峰. 由图 5 可见, $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 附近的 $\text{C}=\text{C}$ 峰很小, 说明交联剂 EGDMA 和功能单体在本实验条件下大部分进行了交联聚合. 960 cm^{-1} 和

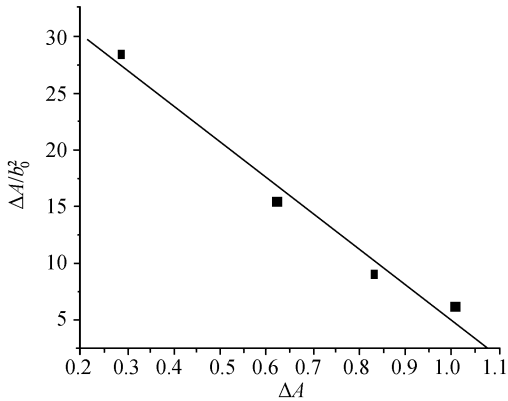


图 2 $\Delta A/b_0^2 \sim \Delta A$ 关系图
Fig.2 Relationship between $\Delta A/b_0^2$ and ΔA

$1\,163\text{ cm}^{-1}$ 对应为 $\text{N}-\text{O}$ 的伸缩振动峰. $1\,454\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,390\text{ cm}^{-1}$ 附近较强的峰为 $-\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动峰. 由此可见, Cd^{2+} 与安息香肟得到了较好的聚合, 并且功能基团的峰没有明显变化. 因此, 单体与交联剂聚合后, 将单体与印迹分子形成的配合物固定下来, 即经交联聚合得到的聚合物确实存在可以同印迹分子相互作用的化学基团, 这为聚合特异识别性创造了条件.

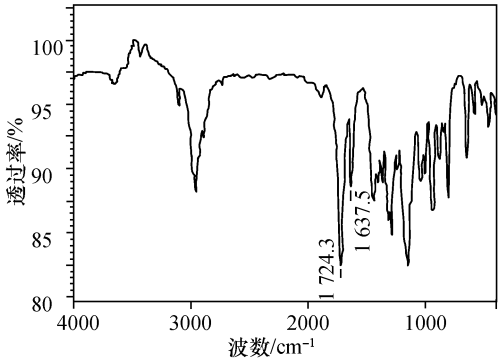


图 3 EGDMA 红外图
Fig.3 The IR spectra of solutions of EGDMA

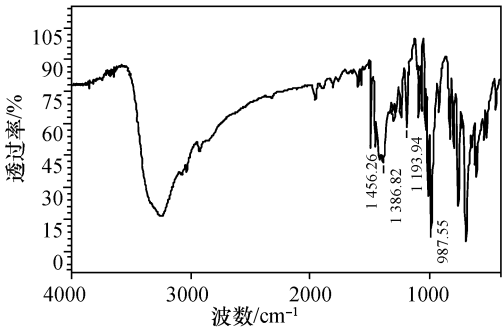


图 4 安息香肟的红外图
Fig.4 The IR spectra of solutions of α -benzoin oxime

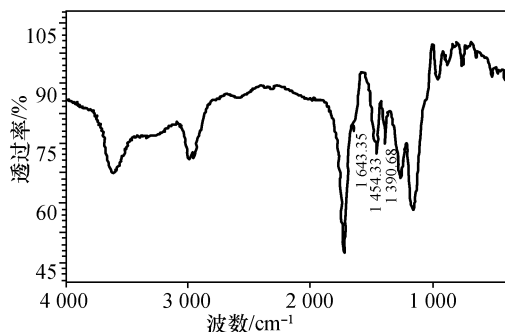
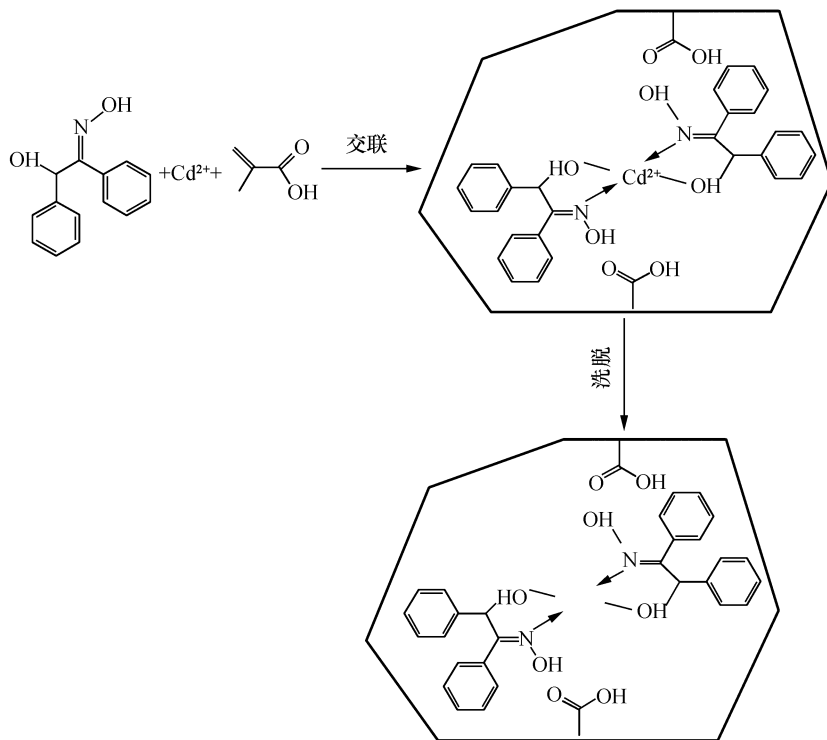


图 5 印迹聚合物的红外图

Fig.5 The IR of IIP

图 6 Cd^{2+} 印迹聚合物形成机理示意图Fig.6 Schematic representation of the preparation of Cd^{2+} template polymer

2.4 镉(II)印迹聚合物吸附条件研究

2.4.1 pH 值对吸附量的影响

准确称取一组等量的印迹聚合物 30 mg, 分别置于 100 mL 的具塞锥形瓶中, 加入 10 mL 不同酸度, 浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的镉(II)离子溶液, 于恒温水浴振荡器上 25 $^{\circ}\text{C}$ 震荡 1 h. 离心, 取上层清液测定其镉(II)离子含量, 计算单位质量印迹聚合物的吸附量. 得到不同酸度条件下印迹聚合物的吸附量, 如图 7 所示.

pH 是影响金属离子吸附过程的重要因素之一, 由图 7 可以看出, pH 对印迹聚合物的吸附量变化影响较大. 在 pH = 5 的时候吸附性能最好.

2.3 印迹机理推测

根据以上紫外光谱和红外光谱的分析和金属离子的配位作用^[12] 以及相关文献^[13] 可以推测, Cd^{2+} 和安息香肟、甲基丙烯酸通过配位键和氢键进行组装, 去除模板后, 形成具有立体结构的空穴和功能基精确排布的聚合物, 从而增强了印迹离子与聚合物的结合能力, 使印迹聚合物具有高选择性. 因此, 推测 Cd^{2+} 和安息香肟、甲基丙烯酸印迹机理如图 6 所示.

因此在吸附过程中调节 pH = 5 来选择最佳酸度.

2.4.2 吸附动力学研究

称取一组等量的印迹聚合物 30 mg, 分别置于 100 mL 的具塞锥形瓶中, 分别加入 10 mL pH = 5, 含量为 10 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液, 考察不同时间里印迹聚合物对镉离子的吸附量, 结果如图 8 所示.

由图 8 可见, 在刚加入印迹聚合物的时候, 吸附速率较高; 在 50 min 几乎达到吸附平衡, 吸附量为 2.12 mg/g. 快速的吸附平衡表明了印迹聚合物对水中的 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子表现出了较好的亲和性.

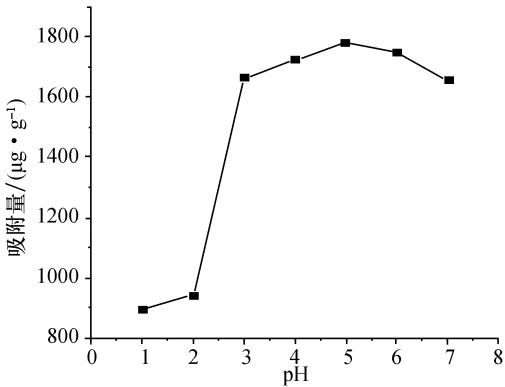


图 7 pH 对吸附量的影响

Fig. 7 Effect of pH on the adsorption

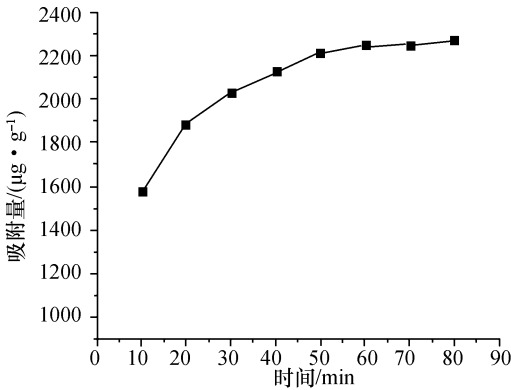


图 8 时间对吸附量的影响

Fig. 8 Effect of time on the adsorption

同时,以 Lagergren 第一速率定律考察印迹聚合物吸附镉(II)的动力学过程,其表达式如下:

$$-\ln(1-F) = K_{ad}t \tag{5}$$

式中: $F = Q_t/Q_e$, Q_t 和 Q_e 分别表示震荡 t 时间的吸附量和平衡吸附量, K_{ad} 为吸附速率常数. 以 $-\ln(1-F)$ 对 t 作图,得到一条直线. 由直线的斜率计算得吸附速率常数为 $0.504\ 63\ \text{min}^{-1}$. 相关系数为 $0.984\ 8$,说明该印迹聚合物对镉(II)的吸附遵循 Lagergren 第一速率定律,如图 9 所示.

2.4.3 饱和和吸附容量

准确称取一组 30 mg 印迹聚合物和非印迹聚合物于具塞锥形瓶中,分别加入一定量不同浓度的 Cd(II)溶液,测量其对 Cd^{2+} 的吸附情况. 按照式(6)计算吸附容量 Q :

$$Q = \frac{C(C_0 - C_e) \times V}{W} \tag{6}$$

式中, C_0 、 C_e 分别是 Cd^{2+} 的初始浓度和平衡浓度

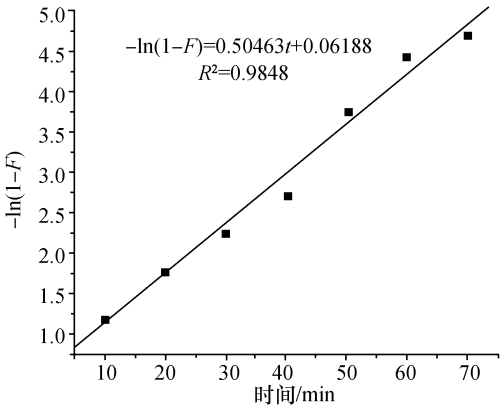


图 9 吸附剂吸附镉(II)的 Lagergren 曲线

Fig. 9 Lagergren plot for the Cd(II) ions adsorbed on the Cd(II)-imprinted

(mg/L), V 是 Cd^{2+} 溶液的体积(L), W 是印迹聚合物的用量(g). 吸附等温线见图 10.

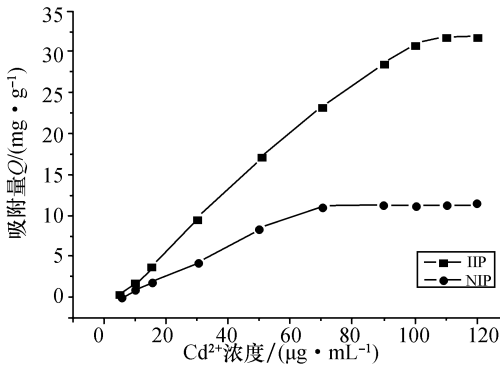


图 10 IIP 和 NIP 对 Cd^{2+} 的吸附量

Fig. 10 The adsorptive capacities of IIP and NIP

由图 10 可见,IIP 和 NIP 的吸附量均随着溶液初始浓度的增大而增加,高浓度时趋于饱和. 计算溶液中剩余的镉离子含量可得出 IIP 和 NIP 的最大吸附量分别为 $31.76\ \text{mg/g}$ 、 $11.45\ \text{mg/g}$,印迹聚合物对 Cd^{2+} 的吸附量是非印迹聚合物的 2.77 倍.

2.4.4 不同温度时的吸附量

分别准确称取一组 30 mg 镉(II)印迹聚合物放入具塞锥形瓶中,加入 10 mL $10\ \text{mg/L}\ \text{Cd}^{2+}$ 溶液,从 $25 \sim 50\ ^\circ\text{C}$,每隔 $5\ ^\circ\text{C}$ 检测一次,震荡 50 min,检测不同温度下的吸附量. 以吸附量 Q 对温度 T 作图,得到 Cd^{2+} 的 $Q-T$ 曲线(图 11).

由图 11 可见不同温度下的吸附量 Q 随温度增高而稍有增大,说明吸附过程是吸热的,升温有利于吸附过程的发生.

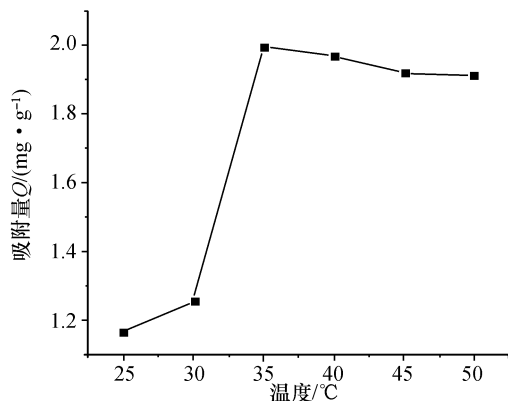


图 11 不同温度时印迹聚合物的吸附量

Fig. 11 The adsorption capacity of imprinted polymer at different temperatures

3 结 论

本文以安息香脒为功能单体,采用本体聚合法合成了 Cd(II) 印迹聚合物. 通过紫外光谱研究了印迹聚合物的结合机理和识别特性,利用红外光谱分析了印迹聚合物的结合位点,并推测印迹聚合物的结合机理;讨论了影响 Cd(II) 印迹聚合物吸附镉离子的因素. 结果表明,与未印迹的聚合物相比较,印迹聚合物对镉(II) 离子具有较好的识别选择性,饱和吸附容量达到了 31.76 mg/g;该印迹聚合物吸附平衡快,50 min 达到吸附平衡. 此方法简单方便,是含镉离子溶液分离富集的有效途径.

参考文献:

- [1] Hayden O, Dickert F L. Selective microorganism detection with cell surface imprinted polymers [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(19): 1480-1483.
- [2] Schweitz L, Andersson L I, Nilsson S. Capillary electrophoresis with predetermined selectivity obtained through molecular imprinting [J]. *Analytical Chemistry*, 1997, 69(6): 1179-1183.
- [3] Lei J D, Tan T W. Enantioselective separation of naproxen and investigation of affinity chromatography model using molecular imprinting [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2002, 11(2/3): 175-179.
- [4] Huang X, Zou H, Chen X, et al. Molecularly imprinted monolithic stationary phases for liquid chromatographic separation of enantiomers and diastereomers [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 984(2): 273-282.
- [5] Caro E, Marcé R M, Cormack P A G, et al. Synthesis and application of an oxytetracycline imprinted polymer for the solid-phase extraction of tetracycline antibiotics [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 552(1/2): 81-86.
- [6] Haginaka J, Takehira H, Hosoya K, et al. Uniform-sized molecularly imprinted polymer for (S)-naproxen selectively modified with hydrophilic external layer [J]. *Journal of Chromatography A*, 1999, 849(2): 331-339.
- [7] Haupt K, Noworyta K, Kutner W. Imprinted polymer-based enantioselective acoustic sensor using a quartz crystal microbalance [J]. *Analytical Communications*, 1999, 36(11/12): 391-393.
- [8] Metilda P, Prasad K, Kala R, et al. Ion imprinted polymer based sensor for monitoring toxic uranium in environmental samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 582(1): 147-153.
- [9] 张祖磊, 李春香, 闫永胜, 等. 光谱法分析晶须表面离子印迹对镉的吸附行为 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(3): 792-796.
- [10] Marta Gawin, Jadwiga Konefał, Bartosz Trzewik, et al. Preparation of a new Cd(II)-imprinted polymer and its application to determination of cadmium(II) via flow-injection-flame atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta*, 2010, 80(3): 1305-1310.
- [11] 林发, 刘继进. 分光光度法测定水中微量镉 [J]. *冶金分析*, 2001, 21(3): 42-44.
- [12] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学. 无机化学(上下) [M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [13] 吴卫国, 孙传尧, 朱永措. 五种有机螯合剂活化菱锌矿作用机理研究 [J]. *矿冶*, 2007, 16(1): 16-21.