

基于环氧树脂固化的离子印迹材料的制备 及其对铅离子吸附的研究

张聿卓^{1,2} 刘鑫^{*1} 陈红军¹ 伍文杰¹

¹(湖南人文科技学院材料与环境工程学院, 精细陶瓷与粉体材料湖南省重点实验室, 娄底 417000)

²(吉首大学化学化工学院, 吉首 416000)

摘 要 水体中重金属离子 Pb^{2+} 的存在对环境 and 人体具有较大的危害, 因此, 去除环境中的 Pb^{2+} 具有重要的实际意义。本研究以 Pb^{2+} 作为印迹模板离子、PEG-600 为致孔剂、1,6-己二胺为固化剂与环氧树脂固化聚合, 制备了一种环氧树脂基多孔离子印迹吸附材料(IIP)。采用静态吸附法研究了 pH 值、 Pb^{2+} 初始浓度、吸附温度及吸附时间等因素对 IIP 吸附 Pb^{2+} 的影响。采用 X-射线光电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)和热重分析(TGA)等方法对此材料吸附 Pb^{2+} 前后的性质进行了表征。结果表明, 在 pH=4.5 和 293 K 时, 材料对 Pb^{2+} 的吸附容量达到 149.01 mg/g, 吸附动力学符合准二级动力学模型, 等温曲线符合 Langmuir 吸附模型。此 IIP 具有较好的吸附能力和重复利用性能, 对 Pb^{2+} 的吸附明显高于竞争离子的吸附, 并且对 Pb^{2+} 具有较好的富集回收效果。本研究合成的 IIP 材料在处理含低浓度 Pb^{2+} 废水时具有独特的优势, 应用前景良好。

关键词 印迹聚合物; 吸附; 铅离子; 选择性; 环氧树脂

目前, 冶金、煤炭化学、制药、电镀等行业都需排放大量重金属污染物, 这些排放的重金属污染物进入水体和土壤中, 被农作物、动物和水生生物等吸收, 通过食物链或者污染的水体进入人体, 从而对人体造成伤害^[1]。铅是最常见的重金属环境污染物之一^[2-3]。目前, 许多方法已被应用于去除 Pb^{2+} , 如化学方法沉淀、吸附、离子交换、电化学和膜分离等^[1, 4], 然而, 这些方法的选择性较差, 去除能力低, 难以特异性检测和去除在水中含量较低的重金属离子。

离子印迹技术源于分子印迹理论, 采用金属离子作为模板, 利用模板与功能单体之间的静电或配位作用, 然后加入引发剂及交联剂, 通过进一步聚合反应, 可以得到所需金属离子的印迹材料(IIP)。洗脱模板金属离子后, 在聚合物内部留下与目标离子相同的三维孔洞结构, 对模板金属离子具有较强的专一识别特性^[5-7]。离子印迹技术被广泛地应用于传感器、固相萃取、膜分离和水处理等领域^[8-10]。随着离子印迹研究的深入发展, 表面印迹技术因可在表面设计出各种与模板离子相匹配的识别位点, 能够较快地选择性吸附而受到关注。目前, 用于 Pb^{2+} 印迹材料设计和制备的功能单体主要包括异丙基丙烯酰胺^[11-13]、木瓜蛋白酶^[14]、十六烷基三甲基溴化铵^[15]、丙烯腈^[16]、丙烯酰胺^[17]和 4-乙烯基吡啶^[18]。制备这些 IIP 材料的功能单体价格较昂贵或制备工艺较复杂。Huang 等^[17]在制备 IIP 材料时, 先对石墨烯表面进行修饰, 然后再加入丙烯酰胺和引发剂进行聚合, 工艺复杂, 制备成本较高。因此, 探索一种制备工艺简单、成本较低、可再生性能强的新型 IIP 材料, 具有重要意义。

环氧树脂包含具有化学活性的环氧基团, 可以通过加入固化剂使材料交联形成网状结构。本研究选择对热和化学稳定性强的双酚 A 环氧树脂作为交联基体, 利用逐步聚合反应, 以 Pb^{2+} 作为印迹模板离子、PEG-600 作为致孔剂、1,6-己二胺作为固化剂与环氧树脂进行固化和聚合, 制备了一种新型 Pb^{2+} IIP 材料。通过静态吸附实验研究了 pH 值、 Pb^{2+} 初始浓度、吸附温度与时间等因素对 IIP 材料吸附 Pb^{2+} 的影响, 通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析此 IIP 材料对 Pb^{2+} 的吸附机理, 并考察了此 IIP 材料对废水中 Pb^{2+} 的吸附性能。

2022-02-14 收稿; 2022-12-28 接受

湖南省大学生创新创业训练计划项目(No. S202010553046)和湖南省“双一流”学科建设计划项目(No. 湘教通[2018]469)资助。

* E-mail: hstliux@163.com

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

IS10型红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司); Hitachi S-4800型发射扫描电镜(日本日立公司); AA-6300C型火焰原子吸收分光光谱仪(FAAS, 日本岛津公司); STA-449F5型热重分析仪(德国耐驰公司); Thermo K-Alpha 1063X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 Thermo 公司); SHA-C型恒温水浴振荡仪(江苏中大仪器科技有限公司)。

HNO₃和Pb(NO₃)₂(成都金山化学试剂有限公司); 聚乙二醇(PEG-600, 邢台鑫蓝星科技有限公司); 1,6-己二胺(天津市富宇精细化工有限公司); 双酚A环氧树脂(岳阳巴陵石化有限公司); NaOH(天津永大化学试剂厂); 乙二胺四乙酸二钠(国药集团化学试剂有限公司)。所用试剂均为分析纯; 实验用水为蒸馏水。

1.2 材料的制备^[19]

将0.1 mmol (0.06624 g) Pb(NO₃)₂溶解在7.5 mL PEG-600中, 加入5.02 g环氧树脂和1.62 mL 1,6-己二胺, 超声振荡充分混匀, 得到澄清透明的混合物。将混合物转入2.0 mL一次性医用注射器管内, 密封, 置于烘箱内, 60 °C加热反应24 h。冷却后, 将管内的黄色固体挤压出管。将制得的印迹聚合物粉碎、筛选, 选择粒径70~80 μm的颗粒作为实验用吸附材料, 用蒸馏水在60 °C下反复洗涤浸泡, 彻底去除PEG-600, 然后在40 °C、超声波辅助下, 以0.1 mol/L EDTA溶液充分洗脱, 直至在清洗液中检测不出Pb²⁺为止。采用蒸馏水洗涤至清洗溶液呈中性, 置于60 °C恒温干燥箱内干燥24 h, 备用, 将此印迹材料记为IIP。作为对比研究, 采用相同条件制备了不加Pb(NO₃)₂的吸附材料, 记为NIP。

1.3 材料表征

采用KBr压片法, 在400~4000 cm⁻¹范围内, 对吸附前后的IIP样品进行红外光谱测试; 对IIP样品表面喷金处理后进行SEM测试; 以氮气为保护气体, 升温速率10 °C/min, 采用TGA-DSC热分析仪对吸附前后的IIP样品在25~800 °C进行了热稳定性测试; 利用XPS分析样品吸附前后的化学组成。

1.4 IIP对Pb²⁺的吸附实验

准确称取0.80 g Pb(NO₃)₂, 以蒸馏水溶解, 加入2滴稀HNO₃, 以保持储备液呈弱酸性, 用蒸馏水定容至1000 mL, 配制成500 mg/L的Pb²⁺储备液, 每次配制的储备液都进行标定。

1.4.1 IIP材料对Pb²⁺的静态吸附

将50 mL所需浓度Pb²⁺溶液置于锥形瓶内与50 mg吸附剂混合, 在水浴恒温振荡仪中, 在设定温度下以120 r/min振荡12 h以上, 收集上清液, 过滤, 采用火焰原子吸收分光光度计测定滤液中的Pb²⁺残余浓度, 按公式(1)和(2)分别计算Pb²⁺的平衡吸附量和去除率^[20]。

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

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

其中, C₀和C_e分别为Pb²⁺的初始浓度和吸附平衡后的残余浓度(mg/L), V为溶液体积(L), m为吸附剂的干重(g), Q_e为平衡吸附量(mg/g), R为去除率(%)。

1.4.2 影响因素考察

以0.1 mol/L HNO₃和0.1 mol/L NaOH溶液调节Pb²⁺储备溶液至设定的pH值, 取50 mg IIP材料, 在初始温度25 °C和Pb²⁺初始浓度为100 mg/L下静态吸附24 h。过滤稀释后, 测定溶液中剩余Pb²⁺浓度, 计算不同pH值下的吸附量。

在25 °C和pH 4.5的条件下, 将储备液梯度稀释至20~100 mg/L。采用50 mg IIP静态吸附不同初始浓度的Pb²⁺溶液12 h, 过滤稀释后, 测定剩余溶液中Pb²⁺浓度, 计算不同初始浓度时的吸附量。

将500 mg IIP材料加入到500 mL、pH=4.5、Pb²⁺的初始浓度为200 mg/L的溶液中, 在25 °C下进行静态吸附, 不同时间点取吸附上清液, 过滤、稀释后测定Pb²⁺浓度, 按照公式(3)计算不同时间内吸附的量:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (3)$$

其中, Q_t 为 t 时刻的平衡吸附量(mg/g), C_t 为 t 时刻的 Pb^{2+} 浓度。

分别将 50 mg IIP 材料加入到 pH=4.5, 体积为 50 mL, 温度为 293、303 和 313 K, 初始浓度为 100、120、140、160、180、200、220、250 和 300 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液中, 静态吸附 12 h。过滤、稀释后检测溶液中 Pb^{2+} 浓度, 计算不同温度条件下的吸附量。

1.4.3 IIP 材料的重复利用性

将 50 mL 初始浓度为 100 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液加入 50 mg IIP 材料中, 在 pH=4.5、35 °C 下进行静态吸附 12 h 以上, 测定上清液中 Pb^{2+} 的残余浓度。收集吸附后的吸附剂, 在超声作用下用 0.1 mol/L EDTA 溶液进行脱附, 再用蒸馏水洗涤至 pH 为中性, 置于 60 °C 的烘箱中干燥, 将干燥后的材料再次吸附 100 mg/L Pb^{2+} 溶液, 重复上述操作, 计算每次吸附后的吸附量。

1.5 IIP 对实际水样中 Pb^{2+} 的固相萃取

选择吉首大学校内湖水、实验室自来水和吉首市杨家寨古井水为样品, 以 0.1 mol/L HNO_3 或 0.1 mol/L NaOH 调节至 pH 4.5, 用 0.45 μm 微滤膜过滤。分别添加 1.0、3.0 和 5.0 mg/L Pb^{2+} , 然后取 100 mL 各水样, 分别加入 100 mg IIP 吸附剂, 在 25 °C 下振荡吸附 12 h。过滤, IIP 先用 5.0 mL pH 4.5 的蒸馏水洗涤, 再用 5.0 mL 0.1 mol/L EDTA 溶液洗脱, 收集各实验的洗脱液, 采用原子吸收分光光度计测定滤液中残余的 Pb^{2+} 浓度。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 傅里叶变换红外光谱分析

图 1 是 IIP 吸附材料吸附 Pb^{2+} 前(a)、后 (b) 的红外光谱图。图 1 的曲线 a 和曲线 b 在 913 cm^{-1} 处均未出现环氧基团所对应的振动吸收峰, 说明环氧树脂中的环氧基团发生了开环反应, 证实了此材料的成功制备。图 1 曲线 a 和曲线 b 在 3415.8 cm^{-1} 处出现的吸收强峰可归属于环氧树脂印迹材料中的—O—H 和酰胺键中—N—H 的吸收峰, 在吸附后由于与 Pb^{2+} 发生吸附, 此峰向高频移动至 3424.6 cm^{-1} 处; 1613.9 cm^{-1} 处出现了 N—H 的弯曲振动, 在吸附后由于与 Pb^{2+} 发生吸附, 此峰向低频移动至 1608 cm^{-1} 处^[21]。图 1 中曲线 a 和曲线 b 出现的其它的峰均为双酚 A 环氧树脂的骨架峰, 如 2966.6 、 1380.9 和 1248.5 cm^{-1} 分别为苯环上的—C—H 伸缩振动、骨架中—C—CH₃ 的弯曲振动、芳香醚上的—C—O—C— 不对称伸缩振动, 这些峰主要起到骨架作用, 吸附前后峰的位置基本上没有改变。

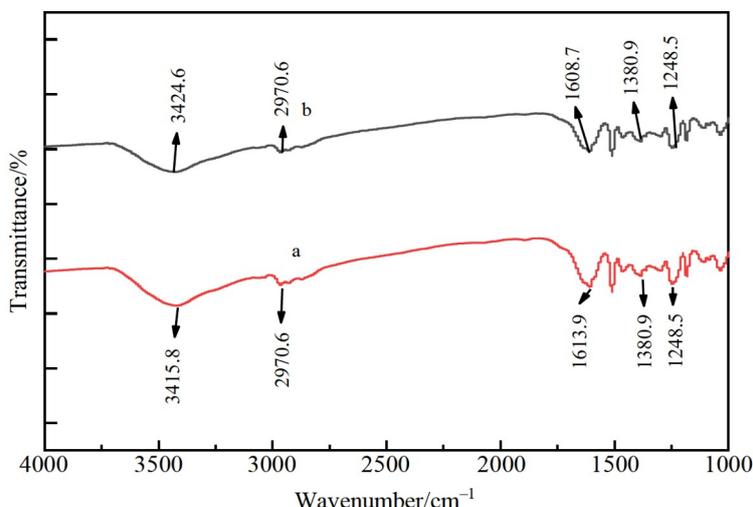


图 1 离子印迹聚合物(IIP)吸附 Pb^{2+} 前 (a) 和吸附 Pb^{2+} 后 (b) 的红外光谱 (FT-IR) 图

Fig.1 Fourier transform infrared (FT-IR) spectra of ion imprinting polymer (IIP) adsorbent before (a) and after (b) adsorption of Pb^{2+}

2.1.2 扫描电镜分析

图2是IIP材料吸附 Pb^{2+} 前(图2A)和吸附 Pb^{2+} 后(图2B)的扫描电镜(SEM)图。由图2A可知,吸附剂表面层叠褶皱明显,吸附 Pb^{2+} 后表面变得平整光滑,推测是因为通过吸附使 Pb^{2+} 填入吸附剂的表面空腔,从而使表面变得光滑。

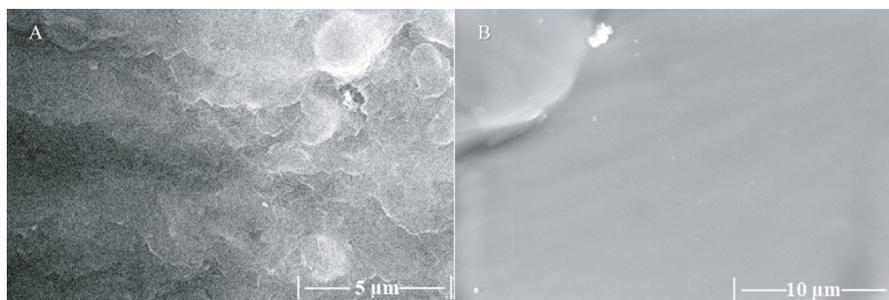


图2 IIP材料吸附 Pb^{2+} 前(A)和吸附 Pb^{2+} 后(B)的扫描电镜(SEM)照片

Fig.2 Scanning electron microscopy (SEM) images of IIP before (A) and after (B) adsorption of Pb^{2+}

2.1.3 热重分析

图3是IIP材料吸附 Pb^{2+} 前(曲线a)和吸附 Pb^{2+} 后(曲线b)在氮气氛围中的热失重曲线,在50~180℃范围内的少量失重归因于样品中残留水分的蒸发。吸附前,样品在200~600℃连续迅速失重约80%,主要是因为温度升高导致树脂中含氧官能团和聚合物分子骨架发生碳化并分解,部分成分被氧化,转变成 CO_2 、 H_2O 和含氮气体逸出。相比于吸附前,吸附 Pb^{2+} 后最终样品残留量的增加是由于 Pb^{2+} 在高温条件下变成 PbO 而不发生分解,导致了吸附后残留物质量的增加^[22]。

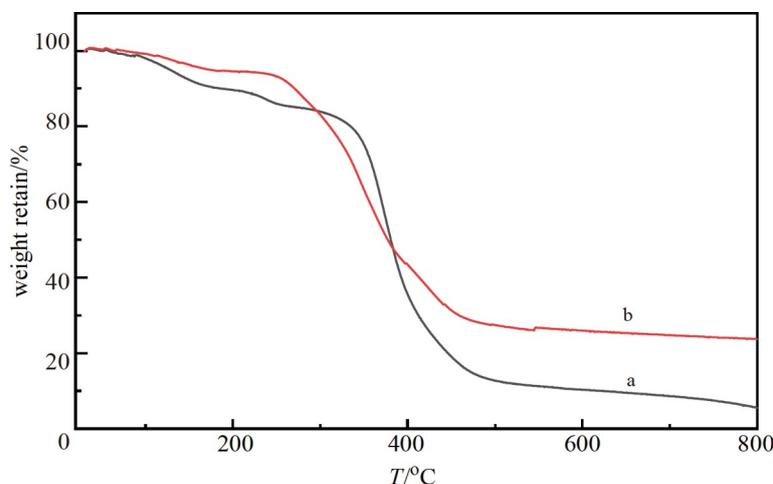


图3 IIP吸附 Pb^{2+} 前(a)和吸附 Pb^{2+} 后(b)在氮气氛围中的热失重(TG)曲线

Fig.3 Thermogravimetric (TG) analysis curves of IIP before (a) and after (b) adsorption of Pb^{2+} in nitrogen atmosphere

2.1.4 XPS分析

IIP吸附 Pb^{2+} 前后的XPS谱图见电子版文后支持信息图S1。从图S1A可见,在284、531和399 eV处出现 $C1s$ 、 $O1s$ 和 $N1s$ 的特征峰,在137.57和142.36 eV处出现 $Pb4f$ 的特征峰,表明 Pb^{2+} 成功吸附在IIP上。如图S1B所示, $C1s$ 的结合能在吸附 Pb^{2+} 前后没有明显变化, $C-C$ 和 $C-N$ 键的结合能在吸附 Pb^{2+} 前后也没有明显变化,说明 Pb^{2+} 和C之间的相互作用基本上可以忽略,但是 $C-O$ 键的结合能在吸附后从286.02 eV偏移至288.25 eV。由图S1C可见,吸附 Pb^{2+} 前, $O1s$ 在531.36和533.14 eV处的2个单峰分别对应 $Pb-O$ 和 $C-O$ 键;吸附 Pb^{2+} 后, $Pb-O$ 的结合能的位置几乎没有改变(531.37 eV), $C-O$ 键的峰从533.14 eV偏移至532.79 eV。531.37 eV处的单峰($Pb-O$ 键)在吸附后明显增强了,这是因为通过

印迹脱模, Pb^{2+} 基本上被洗脱,但是还存在极少量 Pb^{2+} 。吸附 Pb^{2+} 后, $\text{O}1\text{s}$ 的结合能从 533.14 eV 变为 532.79 eV , 推测是 IIP 中 $\text{C}-\text{O}$ 键的 O 原子与 Pb^{2+} 配位。通过图 S1D 中 $\text{N}1\text{s}$ 在吸附前后 $-\text{NH}_2$ 键的结合能减少和 $-\text{NH}$ 键的结合能增加, 推测 Pb^{2+} 和氨基中的 N 原子发生了配位作用, $-\text{NH}_2$ 键提供电子使 $-\text{NH}$ 键的键能增加^[22-23]。

2.2 材料的吸附性能

2.2.1 pH值对吸附的影响

在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 采用 50 mg IIP 对 50 mL 初始浓度为 150 mg/L , pH 值分别为 3.0 、 3.5 、 4.0 、 4.5 、 5.0 、 5.5 、 6.0 的 Pb^{2+} 溶液进行吸附, 吸附 12 h 后, IIP 对 Pb^{2+} 的吸附量见电子版文后支持信息图 S2。结果表明, IIP 对 Pb^{2+} 的吸附量在 pH $3\sim 6$ 范围内变化不大, 即 pH 值对吸附的影响较小。为减小 pH 值对后续实验的干扰, 参考文献^[24], 后续研究选取 IIP 材料吸附 Pb^{2+} 的 $\text{pH} = 4.5$ 。

2.2.2 Pb^{2+} 初始浓度的影响

在一定吸附剂投加量(单位体积溶液中吸附剂的加入质量(m/V) = 1.0 g/L)的条件下, IIP 对 Pb^{2+} 的吸附情况如电子版文后支持信息图 S3 所示。 Pb^{2+} 的去除率随着初始浓度的增加而呈现先缓慢下降后显著下降, 而 Pb^{2+} 的吸附容量先线性增大后保持不变, 说明吸附达到饱和。这是因为当 Pb^{2+} 浓度较低时, 吸附位点较充足, 吸附量不断增大, 而 Pb^{2+} 浓度较高时, 吸附剂上的吸附位点开始出现明显不足, 吸附量增幅减小直至不再增大。因此, 此 IIP 材料对 Pb^{2+} 吸附的最适浓度为 200 mg/L 。在相同条件下, 发现 NIP 材料对 Pb^{2+} 的吸附效果与 IIP 相当。

2.2.3 吸附时间的影响及吸附动力学

研究了时间对吸附的影响。在 308 K 温度下, 采用 50 mg IIP 对 50 mL 初始浓度为 200 mg/L , pH 值分别为 4.5 、 5.0 、 5.5 、 6.0 的 Pb^{2+} 溶液进行吸附, 如图 4A 所示, 在吸附 240 min 时吸附趋近平衡。此处, 吸附剂和重金属溶液的量都放大了 10 倍, 目的是降低取样对总体积的误差; t 时刻的平衡吸附量 $Q_t(\text{mg/g})$ 按照公式(3)计算。

对图 4A 中的吸附数据进行准一级(公式 4)和准二级(公式 5)动力学模型^[25-26]拟合。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{k_2 \times Q_e^2} \quad (5)$$

其中, $k_1(\text{min}^{-1})$ 和 $k_2(\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min}))$ 分别为准一级和准二级吸附速率常数, 其余参数与上述定义一致。

由图 4B、4C 和表 1 可知, 通过对比两种动力学模型的相关系数(R^2)、准二级动力学模型计算所得的相关系数($R^2 = 0.9968$)比准一级动力学模型($R^2 = 0.9826$)更接近于 1 , 所以推断此吸附更符合准二级动力学模型, 即吸附剂与吸附材料之间是通过电子交换或共价键力的相互作用, 吸附速率的主要限制步骤为化学吸附^[27]。因此, 推测 Pb^{2+} 和 IIP 之间的相互作用主要是化学吸附^[27]。

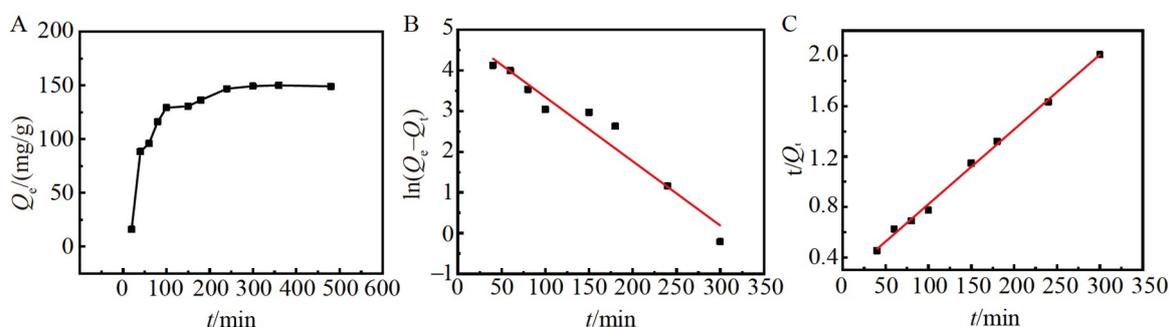


图4 (A)吸附时间对 IIP 材料吸附效果的影响($\text{pH}=4.5$, 200 mg/L Pb^{2+} 溶液, 体积 50 mL , 加入 50 mg IIP); 准一级 (B)和准二级 (C)模型拟合曲线

Fig.4 (A) Influence of adsorption time on adsorption effect of IIP material ($\text{pH}=4.5$, 50 mL , 200 mg/L Pb^{2+} solution, 50 mg IIP); Quasi-first-order model fitting curve (B) and quasi-second-order model fitting curve (C)

表1 IIP吸附Pb²⁺的准一级和准二级动力学模型参数

Table 1 Parameters of pseudo-first order and pseudo-second order models of IIP for adsorption of Pb²⁺

准一级动力学模型 Pseudo-first-order model			准二级动力学模型 Pseudo-second-order model		
$K_1/$ min^{-1}	$Q_e/$ (mg/g)	R^2	$K_2/$ (g/(mg·min))	$Q_e/$ (mg/g)	R^2
9.7×10^{-3}	173.87	0.9826	3.8×10^{-5}	228.46	0.9968

2.2.4 温度对吸附的影响及等温吸附研究

由图 5A 可见,当温度在 293~313 K 之间变化时,较高温度的吸附量明显比较低温度的吸附量小;当 Pb²⁺的平衡浓度在 10~105 mg/L 之间变化时, IIP 对 Pb²⁺的吸附量随着 Pb²⁺浓度的增大而先增加后趋于平衡。分别采用 Langmuir(公式 6)和 Freundlich(公式 7)模型对吸附等温数据进行了线性拟合研究^[26]。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L} \tag{6}$$

$$nQ_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{7}$$

其中, Q_m (mg/g)和 K_L (L/mg)表示吸附剂的最大吸附容量和亲和常数; K_F (mg/g)和 n 分别是 Freundlich 常数和指数。

通过对图 5A 的数据进行处理,得到图 5B、图 5C 以及表 2。对比表 2 中的相关系数(R^2), Langmuir 模型中所获得的 R^2 比 Freundlich 模型更接近 1,说明在 293、303 和 313 K 下对 Pb²⁺的等温吸附更符合 Langmuir 模型,显示 Pb²⁺在 IIP 上的吸附属于单分子层吸附^[4]。温度为 293、303 和 313 K 时,最大理论吸附量分别为 149.0、120.9 和 108.9 mg/g,这说明较低温度有利于此 IIP 材料对 Pb²⁺的吸附^[28]。

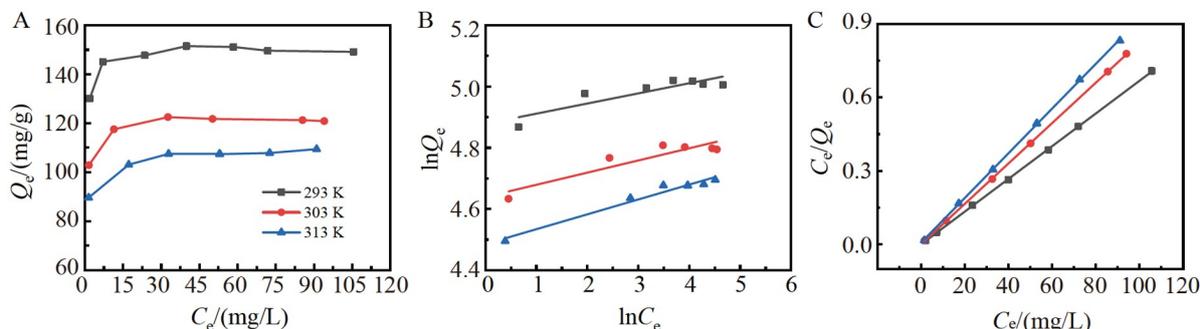


图5 温度对 IIP 吸附容量的影响(A)及不同温度下 Freundlich(B)和 Langmuir(C)吸附等温线(pH=4.5, IIP 质量与溶液体积比为 1.0 g/L, $t=12$ h)

Fig.5 Influence of temperature on IIP adsorption capacity (A), and Freundlich (B) and Langmuir (C) adsorption isotherms fitting at different temperatures (pH=4.5, the ratio of IIP mass to solution volume is 1.0 g/L, $t=12$ h)

表2 不同温度下的Langmuir和Freundlich等温吸附模型参数

Table 2 Parameters of the Langmuir and Freundlich isotherm model for adsorption of Pb²⁺ at different temperatures

T/K	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	$Q_m/$ (mg/g)	$K_L/$ (L/mg)	R^2	$K_F/$ (L/g)	n	R^2
293	149.01	2.99	0.999	134.97	24.50	0.74
303	120.89	3.01	0.999	106.58	20.77	0.81
313	108.99	0.89	0.999	90.01	19.03	0.96

为了进一步验证该结论,研究了 IIP 对 Pb²⁺的吸附热力学行为,一些热力学参数通过公式(8)和(9)计算得到^[29]:

$$\Delta G^0 = -R \ln k_0 \quad (8)$$

$$\ln k^0 = -\frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (9)$$

其中, k^0 为吸附平衡常数, 可由 3 个不同温度下的 $\ln(Q_e/C_e)$ 对 C_e 作图后的截距得到。电子版文后支持信息表 S1 列出了 IIP 材料吸附 Pb^{2+} 的热力学参数, 其中, ΔH^0 和 ΔG^0 为负值, 说明此 IIP 对 Pb^{2+} 的吸附是一个自发的放热反应, 在 293~313 K 范围内, 降低温度有利于 Pb^{2+} 的吸附。此外, ΔS^0 为负值, 说明 IIP 对 Pb^{2+} 的吸附过程中固、液界面的混乱自由度减小^[22]。

2.2.5 IIP 吸附 Pb^{2+} 的重复利用性

由电子版文后支持信息图 S4 可知, 在温度 25 °C、 Pb^{2+} 浓度为 100 mg/L、溶液初始 pH = 4.5、IIP 吸附剂加入量为 0.1 g/L 的条件下, 进行了 5 次吸附-解吸实验, IIP 材料表现出较好的重复利用性能。5 次循环后对 Pb^{2+} 的去除率始终保持在 92.5% 以上, 去除能力没有显著变化。因此, 当 Pb^{2+} 初始浓度为 100 mg/L 时, IIP 对 Pb^{2+} 具有较高的去除率、较好的吸附能力和良好的重复利用性能, 适用于污水处理。

2.3 吸附选择性研究

考察了 IIP 印迹材料对水体中 Pb^{2+} 的选择性, 选择多种可能共存的二价金属离子(如 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Mn^{2+} 等) 与 Pb^{2+} 竞争吸附。分别取 100 mg IIP 材料或非印迹材料 NIP 对 100 mL 混合离子进行吸附, 混合离子中各离子浓度约为 25 mg/L, 吸附时间 8 h, Pb^{2+} 与其它 4 种金属离子的竞争吸附情况如电子版文后支持信息图 S5 所示。

采用印迹因子 α 及选择因子 β 评价 IIP 对 Pb^{2+} 选择吸附能力, 定义如公式(10)和(11)所示^[30-31]:

$$\alpha = \frac{Q_{IIP}}{Q_{NIP}} \quad (10)$$

$$\beta = \frac{\alpha_t}{\alpha_c} \quad (11)$$

式中, α_t 和 α_c 分别代表印迹模板离子和竞争离子的印迹因子。结果如电子版文后支持信息表 S2 所示, IIP 对 Pb^{2+} 的吸附容量明显高于 NIP, 这是因为 IIP 的大量印迹空穴对 Pb^{2+} 具有特异吸附富集性能, 而 NIP 明显不具有特异吸附富集功能; IIP 的选择因子在 2.7~7.8 之间, 这表明此 IIP 对 Pb^{2+} 的吸附明显大于对竞争离子的吸附。本方法与文献中关于 Pb^{2+} 的印迹吸附材料的最大吸附容量及选择性对比见电子版文后支持信息表 S3, 本研究合成的 IIP 选择性总体低于文献数据, 但是吸附容量明显较大。

2.4 实际样品回收研究

考察了所制备的离子印迹材料的实际应用性能, 以 IIP 为固相萃取材料, 采用加标回收方法, 按照 1.5 节所述方法对不同水体中的 Pb^{2+} 进行分离和检测。如表 3 所示, 本研究所制备的 IIP 对 Pb^{2+} 具有较好的富集回收效果^[9], 回收率 > 77%。

表 3 不同水样中 Pb^{2+} 的回收率

Table 3 Recoveries of Pb^{2+} in different water samples

样品 Sample	加标值 Spiked level/ (mg/L)	回收率 Recovery/ %	相对标准偏差 RSD/ (%, n=5)
自来水 Tap water	1.0	78.9	4.6
	3.0	77.1	3.2
	5.0	82.5	2.1
井水 Well water	1.0	80.3	3.2
	3.0	82.3	4.1
	5.0	85.5	3.9
湖水 Lake water	1.0	78.9	4.6
	3.0	82.5	3.4
	5.0	87.2	2.9

3 结论

以 Pb^{2+} 为印迹模板分子、PEG-600 为致孔剂、1,6-己二胺为固化剂与环氧树脂固化聚合, 采用逐步聚合反应制备了多孔离子印迹吸附材料 IIP, 以 IIP 为吸附剂进行了对 Pb^{2+} 的吸附研究。IIP 在水溶液中对 Pb^{2+} 的最适初始浓度是 200 mg/L, 对 Pb^{2+} 的最大吸附容量为 149.01 mg/g; IIP 对 Pb^{2+} 的吸附动力学符合准二级动力学模型, 吸附等温线符合 Langmuir 模型, 属于单分子层吸附。再生研究结果表明, 此 IIP 具有较好的 Pb^{2+} 吸附能力和可重复利用性能; 选择性研究结果显示, IIP 对 Pb^{2+} 的吸附明显大于竞争离子。此外, IIP 对 Pb^{2+} 具有较好的富集回收效果, 有良好的实际应用前景。

References

- [1] WANG Q, ZHU S, XI C, ZHANG F. *Front. Chem.*, 2022, 10: 814643.
- [2] ZHOU P, YUAN H, OU L, PENG Z. *J. Macromol. Sci., Part A*, 2019, 56(7): 717-722.
- [3] WANG Q, ZHU S, XI C, JIANG B, ZHANG F. *ACS. Omega*, 2022, 7(14): 12231-12241.
- [4] WANG Q, ZHU S, XI C, SHEN Y, XIANG Y, ZHANG F. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2022, 139(13): 51866.
- [5] TIAN H, MAO L, LI K, LI H. *Sep. Sci. Technol.*, 2021, 56(18): 3136-3150.
- [6] ZHANG Y, WANG S, LI H, GONG M. *Chromatographia*, 2017, 80(3): 453-461.
- [7] LI Ting, LIU Shu, CAI Jing, LIN Miao. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2018, 46(11): 1836-1844.
李婷, 刘曙, 蔡婧, 林苗. *分析化学*, 2018, 46(11): 1836-1844.
- [8] YIN Y, YAN L, ZHANG Z, WANG J, LUO N. *J. Sep. Sci.*, 2016, 39(8): 1480-1488.
- [9] CHEN Xing, YANG Zhao-Xia, ZHANG Zhao-Hui, RAO Wei, LIU Yu-Nan, CHEN Hong-Jun, HU Xiao-Yun, CAI Rong, NIE Li-Hua. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2013, 41(9): 1406-1412.
陈星, 杨朝霞, 张朝晖, 饶维, 刘玉楠, 陈红军, 胡晓云, 蔡蓉, 聂利华. *分析化学*, 2013, 41(9): 1406-1412.
- [10] LI Hui, LU Cui-Mei, XIE Feng, XU Miao-Miao, WANG Su-Su, LI Zhi-Ping. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2014, 42(6): 885-890.
李辉, 逯翠梅, 谢凤, 许苗苗, 王素素, 李志平. *分析化学*, 2014, 42(6): 885-890.
- [11] ZHANG X, WANG H, SUN X, SHANG H, DI Y, ZHAO Z. *Colloids. Surf., A*, 2019, 577: 138-146.
- [12] LÓPEZ F L M, KHAN S, DA SILVA M A, NETO J A G, PICASSO G, SOTOMAYOR M D P T. *React. Funct. Polym.*, 2021, 159: 104805.
- [13] WANG H, SHANG H, SUN X, HOU L, WEN M, QIAO Y. *Colloid Surf., A*, 2020, 585: 124139.
- [14] XIE C, HUANG X, WEI S, XIAO C, CAO J, WANG Z. *J. Cleaner Prod.*, 2020, 262: 121387.
- [15] FATTAHI M, EZZATZADEH E, JALILIAN R, TAHERI A. *J. Hazard. Mater.*, 2021, 403: 123716.
- [16] WANG R, HU Q, WANG Q, XIANG Y, HUANG S, LIU Y, LI S, CHEN Q, ZHOU Q. *Sep. Purif. Technol.*, 2022, 284: 120280.
- [17] HUANG R, SHAO N, HOU L, ZHU X. *Colloid Surf., A*, 2019, 566: 218-228.
- [18] GATABI J, SARRAFI Y, LAKOURAJ M M, TAGHAVI M. *Chemosphere*, 2020, 240: 124772.
- [19] ZHU S, XI C, ZHANG Y, ZHANG F. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2022, 4(12): 9284-9293.
- [20] WANG B, ZHANG F, HE S, HUANG F, PENG Z. *Asian J. Chem.*, 2014, 26(15): 4901-4906.
- [21] GONG B, LI X, WANG F. *Talanta*, 2000, 52(2): 217-223.
- [22] HE S, ZHANG F, CHENG S, WANG W. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016, 4(7): 3948-3959.
- [23] LIU H, WANG Q, ZHANG F. *ACS Omega*, 2020, 5(15): 8816-8824.
- [24] ZHANG F, WANG B, HE S, MAN R. *J. Chem. Eng. Data*, 2014, 59(5): 1719-1726.
- [25] CHENG Z, LIAO J, HE B, ZHANG F, ZHANG F, HUANG X, ZHOU L. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2015, 3(7): 1677-1685.
- [26] LU C, LI H, XU M, WANG S, LI G, ZHONG W, QIN S. *Sep. Sci. Technol.*, 2015, 50(14): 2124-2133.
- [27] SUN Y, MAO Y, ZHANG C, DI N, QI D, SHENTU B. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2021, 98(2): 310-318.
- [28] ZHU F, LI L, LI N, LIU W, LIU X, HE S. *Microchem. J.*, 2021, 164: 106060.
- [29] LIU H, ZHANG F, PENG Z. *Sci. Rep.*, 2019, 9: 336.
- [30] YAN L, WANG J, LV P, XIE D, ZHANG Z. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2017, 409(13): 3453-3463.
- [31] YAN L, YIN Y, LV P, ZHANG Z, WANG J, LONG F. *J. Agric. Food Chem.*, 2016, 64(15): 3091-3100.

Preparation of Ion Imprinting Material Based on Epoxy Resin for Adsorption of Lead Ion

ZHANG Yu-Zhuo^{1,2}, LIU Xin^{*1}, CHEN Hong-Jun¹, WU Wen-Jie¹

¹(Hunan Provincial Key Laboratory of Fine Ceramics and Powder Materials, School of Materials and Environmental Engineering, Hunan University of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000, China)

²(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China)

Abstract The existence of low concentration of lead ion (Pb^{2+}) in nature water has great harm to the environment and human body, so it is of great significance to remove Pb^{2+} from the environment. In this work, an porous ion imprinting adsorbent (IIP) based on epoxy resin was prepared by curing and polymerization of epoxy resin with Pb^{2+} as template ion, PEG-600 as porogen, and 1,6-hexanediamine as curing agent. The effects of pH value, initial Pb^{2+} concentration, adsorption temperature and adsorption time on adsorption of Pb^{2+} on IIPs were studied by static adsorption method. The IIP before and after adsorption was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform-infrared (FT-IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that when $\text{pH}=4.5$ and $T=293\text{ K}$, the adsorption capacity of Pb^{2+} reached 149.01 mg/g , the adsorption kinetics followed the quasi second-order kinetic model, and the isothermal curve conformed to the Langmuir adsorption model. It was found that the IIP had good adsorption capacity and reusability. The selectivity investigation showed that the adsorption of Pb^{2+} upon IIP was significantly greater than that of competitive ions. The prepared IIP material had certain advantages in the treatment of wastewater containing low concentration of Pb^{2+} and had a good application prospect.

Keywords Imprinted polymer; Adsorption; Lead ion; Selectivity; Epoxy resin

(Received 2022-02-14; accepted 2022-12-28)

Supported by the Hunan Provincial Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program (No. S202010553046) and the Hunan Provincial "Double-class" Discipline Construction Program (No. Xiang Jiao Tong [2018] 469).