

铅离子印迹聚合物对 Pb^{2+} 的选择性吸附研究

顾金英¹, 孙 熔¹, 葛婷婷¹, 朱志良²

(1. 同济大学 化学系, 上海 200092; 2. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 针对日益严重的水体重金属污染及工业废水处理问题, 利用一种由 1,12-十二烷-O,O'-二苯基磷酸(DDDDPA)和 4-乙烯吡啶作为双功能单体得到新型铅离子印迹聚合物微球, 对其吸附及识别性能展开研究, 结果表明, 铅离子印迹聚合物微球对水中 Pb^{2+} 有着良好的吸附性能, 当溶液 $pH > 5$ 时, 就能保持很高的吸附效率. 选择性吸附试验研究发现, 当共存金属阳离子为 Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 时, 铅离子印迹聚合物微球对目标 Pb^{2+} 的选择性较好, 试验条件下的选择吸附系数分别为 86.6, 53.0 和 46.5; 铅离子印迹聚合物对 Cr^{3+} 和 Cu^{2+} 具有一定的吸附能力, 试验条件下的选择吸附系数分别为 20.8 和 9.5. 对铅离子印迹聚合物微球的洗脱试验结果表明, 洗脱含微量 Pb^{2+} 的吸附剂时使用低浓度的 HNO_3 就能达到 100% 脱附. 经 HNO_3 脱附后的吸附剂对水中 Pb^{2+} 的单位饱和吸附量仍然可达 $90.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 为吸附剂的重复使用提供了依据.

关键词: 铅离子印迹聚合物微球; Pb^{2+} ; 吸附; 脱附; 选择性
中图分类号: O633 **文献标志码:** A

Adsorption and Recognition Performance of Lead Ion-imprinted Micro-beads

GU Jinying¹, SUN Rong¹, GE Tingting¹, ZHU Zhiliang²

(1. Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: As to the problem of the heavy metal pollution in the water environment and the wastewater treatment, a lead ion-imprinted micro-beads, with two functional monomers 1, 12-dodecanediol-o,o'-diphenyl-phosphonic acid(DDDDPA) and 4-vinylpyridine, were synthesized. Its adsorption and recognition performance were investigated. The lead ion-imprinted micro-beads were efficient for lead ions removal from the aqueous solutions in a broad pH range ($pH > 5$). In the presence of competitive ions Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , it shows a high selectivity for lead ions. The selectivity coefficient of Pb^{2+}/Zn^{2+} , Pb^{2+}/Co^{2+} and Pb^{2+}/Ni^{2+} are 86.6, 53.0 and

46.5, respectively. Meanwhile it shows a certain adsorption capacity for Cr^{3+} and Cu^{2+} , the selectivity coefficient of Pb^{2+}/Cr^{3+} and Pb^{2+}/Cu^{2+} are 20.8 and 9.5, respectively. The desorption experiments indicate that the lower concentration of nitric acid has almost 100% removal efficiency for the low quantity of lead ions. After the recycle of adsorption-desorption experiment, the lead ion-imprinted polymer still shows a high adsorption capacity of $90.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: lead ion-imprinted micro-beads; Pb^{2+} ; adsorption; desorption; selectivity

水体重金属污染事件频发, 已引起社会广泛关注^[1-2]. 重金属污染主要来源于工业排放、废旧电池及城市化建设. 我国江河湖库的重金属污染率高达 80%^[3]. 七大水系中水质最好的长江中 Pb, Cd, Cr, Cu, Zn 等元素污染严重^[4]. 其中, Pb 污染是已知毒性最大的重金属污染之一. 全国近岸海域海水采集样品中 Pb 超标率达 62.9%, 最大值超一类海水标准 49.0 倍^[2]. 由于 Pb 的生物不可降解性, 在环境中可长期累积, 对人和动植物带来严重危害^[5-7].

高效处理含 Pb 废水及对污染水体进行修复是急需解决的重要课题. 目前常用的去除水中 Pb^{2+} 的方法有化学沉淀法、离子交换法、膜分离法、吸附法、电解法和生物处理法等, 其中合成类吸附剂具有理化性能稳定、吸附性能优异等优势, 是高性能 Pb^{2+} 吸附剂的发展方向^[8].

分子印迹技术 (molecular imprinting technique, MIT) 是为得到空间结构和结合位点与某一模板分子完全匹配且对模板分子具有特异识别能力的新型聚合物的技术. 分子和离子印迹聚合物的高选择性和优良的理化性能使其在环境分析中具有广阔的应用前景, 在固相萃取^[9]、膜分离^[10]、色谱分

析^[11]、生物传感器^[12-16]方面已有许多相关研究. 目前已成功制备出以 Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} 等多种金属离子为模板的金属离子印迹聚合物. 如 Esen 等^[17]制备了以 Pb^{2+} 为模板分子、甲基丙烯酸(MAC)为功能单体的离子印迹聚合物作为固相萃取的固定相, 虽吸附容量较低, 但相对于 Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} 有着较高的选择性. 如何提高铅离子印迹聚合物对 Pb^{2+} 的吸附容量和选择性分离识别能力是研究的重点和关键.

本文利用分子印迹技术对模板分子的专一性和特异性, 以 1,12-十二烷 O, O'-二苯基磷酸(DDPPA) 和 4-乙烯基吡啶作为双功能单体合成的铅离子印迹聚合物为吸附剂, 在多种竞争离子存在的条件下对目标 Pb^{2+} 的选择吸附性能和脱附以后的重复使用效能做了研究.

1 试验

1.1 试剂及仪器

试验药品除 ZnO 为高纯试剂外, 其余均为市售分析纯试剂.

吸附剂按文献^[18]方法制备并表征. 该吸附剂是以 DDPPA 和 4-乙烯基吡啶作为双功能单体制备得到的铅离子印迹聚合物微球.

铅离子印迹聚合物微球的相关表征见文献^[18]. 吸附试验在 SHZ88-1 型台式水浴恒温振荡器中进行. 溶液 pH 值采用恒温水槽、由 Cyberscan 510 型 pH 酸度计测得. 金属离子浓度采用美国 Perkin Elmer 公司的 Optima 2100DV 型等离子电感耦合原子发射仪测定.

1.2 吸附试验

金属离子除醋酸镍外, 全部选用硝酸盐体系. 水相 pH 值由 NaOH 及 HNO_3 调节. 吸附试验均以 0.01 g 聚合物微球作吸附剂, 以 100 ml 已调节 pH 值的不同体系的金属离子溶液作为吸附液. 于 25℃ 恒温振荡, 振荡时间经试验确定为 2 h. 吸附平衡后滤去吸附剂, 滤液用等离子电感耦合原子发射光谱仪(ICP)测定吸附前后各金属离子含量, 计算吸附率 E 、分配常数 K_d 及选择系数 α 等.

1.3 吸附体系

对于单一 Pb^{2+} 体系, 配制了一系列不同 pH 值与不同 Pb^{2+} 初始质量浓度的吸附液进行吸附试验, 研究溶液 pH 值及金属离子初始质量浓度对吸附效果的影响.

对于混合金属离子体系, 除 Pb^{2+} 外, 选取了一系列半径相近、软硬度不同的几种金属离子(Cu^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+})作为共存离子, 研究此聚合物微球对混合体系中 Pb^{2+} 的选择吸附能力.

1.4 脱附试验

采用不同浓度的 HNO_3 作为脱附剂, 研究吸附剂的再生和重复利用的可能性, 为其后的应用进行初步的探究.

1.5 数据处理

$$K_d = \frac{(C_0 - C_t)}{C_t} \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中: C_0 为金属离子的初始质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_t 为金属离子的平衡质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为混合溶液的体积, L; m 为吸附剂的投加质量, g. 根据式(2)计算吸附剂对 Pb^{2+} 和其他金属离子的选择性系数.

$$\alpha = \frac{K_d(\text{Pb}^{2+})}{K_d(X^{m+})} \quad (2)$$

式中: X^{m+} 为与 Pb^{2+} 共存的其他金属离子. 全部试验数据均为数次平行试验得到的数据平均值.

2 结果

2.1 溶液 pH 值对铅离子印迹聚合物微球吸附作用的影响

自然水体的 pH 值大多为 6~8, 因此吸附剂在自然水体的 pH 值范围内是否具有较好的吸附效率影响到吸附剂的实际应用. 吸附剂的使用 pH 值范围越宽对于实际应用就越有利.

配制一系列不同质量浓度(0.688, 5.757, 11.340 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、不同 pH 值(2.5~9.0)的 Pb^{2+} 溶液, 吸附剂的投加质量浓度均为 0.1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 于 25℃ 恒温吸附 2 h, 研究溶液 pH 值对 Pb^{2+} 去除率的影响, 结果如图 1 所示.

由图 1 可以看出, 聚合物微球对不同初始质量浓度的 Pb^{2+} 的吸附率均随着 pH 值的增加而迅速升高; 当溶液 $\text{pH} > 5.0$ 时, 吸附率趋于饱和. 考虑到 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的溶度积常数(1.2×10^{-15})较小, 在 pH 值较高时, 沉淀作用对 Pb^{2+} 的去除结果可能带来影响. 当 Pb^{2+} 初始质量浓度为 1.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 计算产生沉淀的 pH 值为 9.2; 当 Pb^{2+} 初始质量浓度为 10.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 计算产生沉淀的 pH 值为 8.7. 实际中发现产生沉淀的 pH 值远远低于计算值. 因此, 为保证吸附效果并排除沉淀作用导致的吸附量增加, 所以关于铅离子印迹聚合物微球吸附作用的试验中溶液 pH 值均为 5.0~6.0.

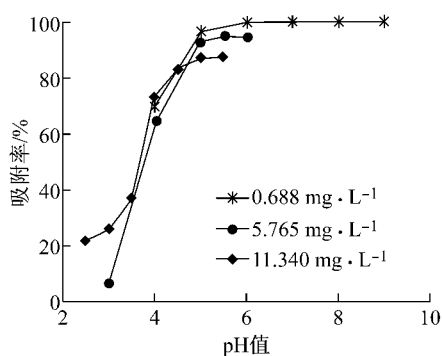


图 1 不同 Pb^{2+} 初始质量浓度下溶液 pH 值对 Pb^{2+} 吸附率的影响

Fig.1 Effect of solution pH on the removal efficiency of lead ions

此聚合物微球对 Pb^{2+} 具有很高的吸附效率. 当溶液 $pH > 5.0$ 时, 低铅质量浓度下的吸附率始终保持在 95% 以上; Pb^{2+} 初始质量浓度为 $11.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时吸附率也保持在 86%.

2.2 铅离子印迹聚合物对混合体系中 Pb^{2+} 的选择性吸附研究

印迹聚合物对目标金属离子的选择性吸附能力是吸附剂的一项重要性能指标. 在以往研究中^[19]发现, 对 Pb^{2+} 选择性好的配体, 如杯芳烃类大环超分子, 对 Cu^{2+} , Zn^{2+} 的选择性也较好. 为此选取了一系列半径相近 (Cr^{3+} 为 64pm, Co^{2+} 为 74pm, Cu^{2+} 为 72pm, Zn^{2+} 为 74pm, Ni^{2+} 为 70pm)、软硬度不同的几种金属离子 Cu^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 作为共存离子, 研究此聚合物微球在不同金属阳离子共存的环境下对混合体系中 Pb^{2+} 的选择吸附能力.

组成 4 种混合离子体系, 体系 1 为 Pb^{2+} , Ni^{2+} 混合体系; 体系 2 为 Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} 混合体系; 体系 3 为 Pb^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} 混合体系; 体系 4 为 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 混合体系. 这 5 种离子的半径相近, 但 Cr^{3+} 属于硬酸, Zn^{2+} 属于交界酸中的偏硬酸, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 属于交界酸中的偏软酸. 通过研究软硬酸碱规则和金属离子半径对吸附机理的影响, 为进一步探究吸附机理提供一些基础依据.

4 种体系的试验条件为: 各种离子均取相同质量浓度, 且在 $1 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间. 投加吸附剂的质量浓度均为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 体系 1 和体系 4 的溶液 $pH = 6.0$, 体系 2 和体系 3 的溶液 $pH = 5.0$. 溶液于 25°C 恒温吸附 2 h.

根据试验结果计算此吸附剂对不同离子的吸附量 q_e (q_e 为单位质量吸附剂所吸附的吸附质的质量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 Pb^{2+} 与其他共存离子的选择性系数 α .

2.2.1 Pb^{2+} , Ni^{2+} 混合体系

由表 1 可以看出, 在 Pb^{2+} , Ni^{2+} 共存条件下, 铅离子印迹聚合物微球可高选择性地吸附 Pb^{2+} , 选择系数高达 46.5.

表 1 共存离子 Pb^{2+} 与 Ni^{2+} 的选择吸附性能

| Tab.1 Selective coefficients of Pb^{2+} and Ni^{2+} | | | |
|---|---------------------------------------|--------------------------------------|----------|
| 金属离子 | $C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | $K_d/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$ | α |
| Pb^{2+} | 8 | 65.8 | |
| Ni^{2+} | 8 | 1.4 | 46.5 |

由图 2 可以看出, 吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附量随着 Pb^{2+} 初始质量浓度的升高迅速增加, 说明此吸附剂的吸附容量很大. 而吸附剂对 Ni^{2+} 的吸附量最高保持在 $15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的水平, 未随着 Ni^{2+} 初始质量浓度的升高而产生明显变化, 可见铅离子印迹聚合物对 Ni^{2+} 吸附作用较弱.

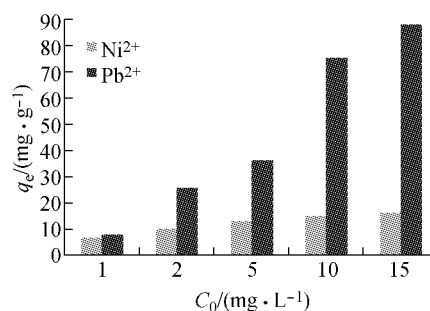


图 2 吸附量与 Ni^{2+} , Pb^{2+} 共存离子投加的初始质量浓度的关系

Fig.2 Relationship between the adsorption amounts of Ni^{2+} , Pb^{2+} and their initial concentrations of the coexistent metal ions on the lead ion-imprinted micro-beads

2.2.2 Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} 混合体系

由表 2 可以看出, 在 Pb^{2+} , Co^{2+} 共存时, 吸附剂可高选择性地吸附 Pb^{2+} . 而吸附剂对 Cr^{3+} 有一定的吸附能力. 由于 Cr^{3+} 也是污染水体中常见的重金属离子, 当自然水体同时被 Pb^{2+} , Cr^{3+} 污染时可实现部分共同吸附, 达到共同去除的目的.

表 2 共存离子 Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} 的选择吸附性能

| Tab.2 Selective coefficients of Pb^{2+} , Cr^{3+} and Co^{2+} | | | |
|---|---------------------------------------|--------------------------------------|----------|
| 金属离子 | $C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | $K_d/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$ | α |
| Pb^{2+} | 1 | 333.6 | |
| Cr^{3+} | 1 | 16.0 | 20.8 |
| Co^{2+} | 1 | 6.3 | 53.0 |
| Pb^{2+} | 2 | 201.9 | |
| Cr^{3+} | 2 | 10.6 | 19.0 |
| Co^{2+} | 2 | 4.2 | 48.7 |

由图 3 可以看出, 尽管铅离子印迹聚合物微球对 Pb^{2+} 和 Cr^{3+} 的吸附量均随着金属离子初始质量

浓度的升高而增加,但对 Pb^{2+} 的吸附量呈现迅速增加的趋势,说明此吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附容量很大;对 Cr^{3+} 的吸附增长缓慢,且 Cr^{3+} 初始质量浓度高时呈现饱和趋势,吸附容量基本在 $20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右. 吸附剂对 Co^{2+} 的吸附量很少.

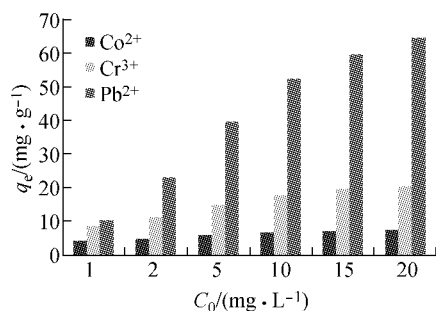


图 3 吸附量与 Co^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} 共存离子投加的初始质量浓度的关系

Fig.3 Relationship between the adsorption amounts of the coexistent metal ions Co^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} and their initial concentrations on the lead ion-imprinted micro-beads

2.2.3 Pb^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} 混合体系

由表 3 可以看出,在 Pb^{2+} , Zn^{2+} 共存时,吸附剂可高选择性地吸附 Pb^{2+} ,选择性系数可达 74.3. Pb^{2+} 对 Cr^{3+} 的选择性系数依然较低,与 Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} 混合体系结果一致.

表 3 共存离子 Pb^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} 的选择吸附性能

Tab.3 Selective coefficients of Pb^{2+} , Cr^{3+} and Zn^{2+}

| 金属离子 | $C_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | $K_d / (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$ | α |
|------------------|---|--|----------|
| Pb^{2+} | 1 | 586.8 | |
| Cr^{3+} | 1 | 18.5 | 31.7 |
| Zn^{2+} | 1 | 7.9 | 74.3 |
| Pb^{2+} | 2 | 175.9 | |
| Cr^{3+} | 2 | 12.3 | 14.3 |
| Zn^{2+} | 2 | 2.9 | 59.3 |

由图 4 可以看出,该吸附剂对 Zn^{2+} 基本没有吸附作用. 随着金属离子初始质量浓度的升高,此吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附呈现迅速增加的趋势,说明此吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附容量很大;对 Cr^{3+} 的吸附增长缓慢. 当金属离子初始质量浓度为 $5 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附剂对该混合离子体系中 Pb^{2+} 的平衡吸附量接近 $60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而对 Cr^{3+} 的平衡吸附量保持在 $20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右.

2.2.4 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 混合体系

由表 4 可以看出, Pb^{2+} 对 Zn^{2+} 的选择性依然很高,达到 86.6. Pb^{2+} 对 Cu^{2+} 的选择性较低,说明该吸附剂对 Cu^{2+} 也有较强的吸附作用.

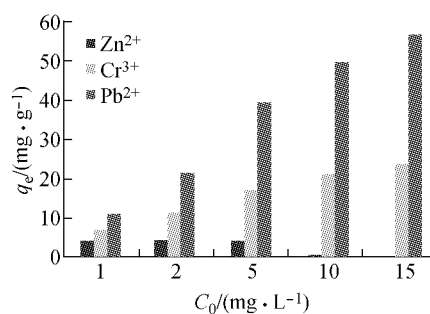


图 4 吸附量与 Zn^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} 共存离子投加的初始质量浓度的关系

Fig.4 Relationship between the adsorption amounts of the coexistent metal ions Zn^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} and their initial concentrations on the lead ion-imprinted micro-beads

表 4 共存离子 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 的选择吸附性能

Tab.4 Selective coefficients of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}

| 金属离子 | $C_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | $K_d / (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$ | α |
|------------------|---|--|----------|
| Pb^{2+} | 2 | 307.4 | |
| Cu^{2+} | 2 | 32.4 | 9.5 |
| Zn^{2+} | 2 | 3.6 | 86.6 |

由图 5 可以看出,铅离子印迹聚合物对 Pb^{2+} 的吸附作用最强,但随着金属离子初始质量浓度的增大,该吸附剂对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量均呈现上升趋势,说明此吸附剂对 Cu^{2+} 也有较强的吸附作用. 吸附剂对 Zn^{2+} 基本不产生吸附作用.

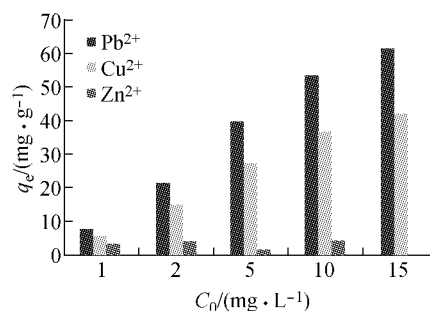


图 5 吸附量与 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 共存离子投加的初始浓度的关系

Fig.5 Relationship between the adsorption amounts of the coexistent metal ions Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and their initial concentrations on the lead ion-imprinted micro-beads

2.3 铅离子印迹聚合物的脱附研究

文献[18]发现采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸 50 ml、洗脱铅含量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的铅离子印迹聚合物微球 0.03 g 时洗脱效率为 87.8%. 本文选取不同浓度的硝酸为洗脱剂,而没有选择效果稍好的乙酸(洗脱效率为 94.9%),是因为体系采用的是硝酸盐体系,

用乙酸会增加体系中的杂质离子,使体系复杂化。

2.3.1 硝酸浓度、吸附剂中 Pb^{2+} 含量与脱附率的关系

将 4 份含有不同 Pb^{2+} 质量分数的铅离子印迹聚合物微球各 0.01 g,按含量由低到高依次加入到浓度分别为 1,2,4,8 mol · L⁻¹ 的 100 ml 硝酸中,于 25℃ 恒温洗脱 2 h. 得到不同浓度硝酸下吸附剂中 Pb^{2+} 质量分数与脱附率的关系,如图 6 所示。

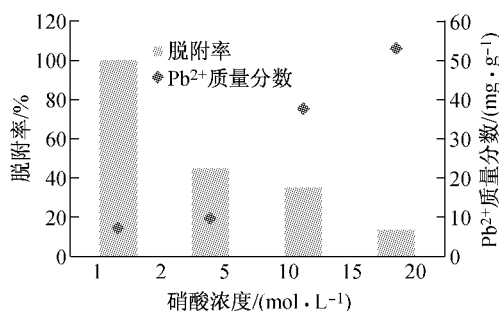


图 6 不同硝酸浓度下吸附剂中 Pb^{2+} 质量分数与脱附率的关系

Fig. 6 Desorption ratio of lead ions from lead ion-imprinted micro-beads by different concentrations of HNO_3

左下角的 2 个散点纵坐标相近,吸附剂中 Pb^{2+} 质量分数皆为 10 mg · g⁻¹ 左右,但使用不同浓度的硝酸,脱附率的差别很大,说明并非洗脱剂浓度越大洗脱效果越好. 而从图中散点与柱状图的关系可以看出,吸附剂中 Pb^{2+} 质量分数越高、洗脱剂浓度越大,洗脱效果越差,只有含微量 Pb^{2+} 的聚合物微球以低浓度硝酸洗脱时才能达到满意的洗脱效果。

2.3.2 经硝酸脱附后的吸附剂的吸附容量

由图 6 可以看出,当吸附容量为 10 mg · g⁻¹ 的吸附剂 0.01 g 用 100 ml 浓度为 1 mol · L⁻¹ 的硝酸脱附后脱附率可达 100.0 % . 用脱附后的吸附剂进行重复的 Langmuir 吸附等温线试验,试验条件为吸附剂的投加量 0.1 g · L⁻¹,溶液 pH = 6,于 25℃ 恒温吸附 2 h. 结果如图 7 所示,其中 C_e 为吸附平衡时水中剩余的吸附质质量浓度,mg · L⁻¹.

Langmuir 线性方程中斜率的倒数即为吸附剂的单位饱和吸附量,因此可计算得到经硝酸脱附后的吸附剂重复使用后对水中 Pb^{2+} 的单位饱和吸附量仍然可达 90.9 mg · g⁻¹. 与未经使用过的吸附剂对比(该吸附剂对水中 Pb^{2+} 的最大吸附量为 116.9 mg · g⁻¹[18])表明脱附后的该吸附剂重复使用的吸附效率仍然很高。

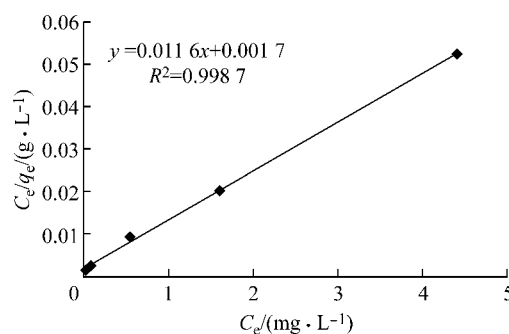


图 7 脱附后的铅离子印迹聚合物微球对 Pb^{2+} 的 Langmuir 吸附等温线

Fig. 7 Langmuir adsorption isotherm of lead ions on the lead ion-imprinted micro-beads after desorption

3 机理讨论

文献[18]对相关机理进行了初步探讨,认为此铅离子印迹聚合物微球对 Pb^{2+} 的识别位点可能有 2 个:一个是 4-乙炔基吡啶中的—N,另一个是 DDDPA 中的—O。

从铅离子印迹聚合物对目标 Pb^{2+} 的选择性吸附试验结果看,对于几个离子半径相近的金属离子 Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , 选择吸附效果差异较大,铅离子印迹聚合物对 Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 几乎不产生吸附作用,而对 Cr^{3+} 和 Cu^{2+} 则有一定的吸附作用。

此聚合物对 Pb^{2+} (半径为 120 pm) 和 Cu^{2+} (半径为 72 pm) 的吸附作用较好,而这 2 个金属离子半径相差很大. 这可能与软硬酸碱规则有关, Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 都属于软酸, Cu^{2+} 与 4-乙炔基吡啶中的—N 也容易配位结合; 但该印迹聚合物的空腔是依照模板 Pb^{2+} 的大小而形成的,空腔具有一定的刚性,相对于半径较小的 Cu^{2+} 结合不够牢固,因此该铅离子印迹聚合物对 Cu^{2+} 的吸附量不如 Pb^{2+} . 而同为硬酸的 Cr^{3+} 和 Zn^{2+} 的吸附效果差异巨大,推测其原因可能由于离子半径大小. Cr^{3+} 的半径(64 pm)很小,相当于 Pb^{2+} 半径(120 pm)的一半,铅离子印迹聚合物对 Cr^{3+} 的吸附作用可能是因为在在一个聚合物孔穴空腔中同时挤入了 2 个 Cr^{3+} 造成的. 具体的识别吸附机理还有待进一步研究。

4 结论

利用一种新型铅离子印迹聚合物作为吸附剂,

探究了该吸附剂在多种金属阳离子共存环境下对模板离子的选择性吸附以及洗脱剂硝酸对模板离子的脱附情况,研究发现,该吸附剂在溶液 $\text{pH} > 5$ 时,对低 Pb^{2+} 浓度的溶液中 Pb^{2+} 的吸附率始终保持在 95% 以上,有很好的吸附效果. 在与 Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 等多种金属阳离子共存条件下,铅离子印迹聚合物微球对 Pb^{2+} 仍具有很好的吸附选择性,试验条件下的选择系数分别达到 86.6, 53.0 和 46.5. 但吸附剂对 Cr^{3+} , Cu^{2+} 具有一定的吸附作用,试验条件下的选择吸附系数分别为 20.8 和 9.5. 脱附试验表明,低浓度的硝酸对微量铅的脱附效果较好,可接近 100%. 而经硝酸脱附后的吸附剂对目标 Pb^{2+} 的吸附容量仍然很高,可重复使用,这一结果为该吸附剂的实际应用提供了依据.

参考文献:

- [1] 张鹏,李怀. 重金属污染现状[J]. 金属世界, 2010(3): 25.
ZHANG Peng, LI Huai. Pollution status of heavy metals[J]. Metal World, 2010(3): 25.
- [2] 国家环保局. 2000 年中国环境状况公报[J]. 环境教育, 2001(4): 52.
State Environmental Protection Administration. 2000 report on the state of environment in China [J]. Environmental Education, 2001(4): 52.
- [3] 马群,张贤忠,刘立进,等. 我国水体重金属污染现状及处理方法[J]. 中国化工贸易, 2012, 6: 287.
MA Qun, ZHANG Xianzhong, LIU Lijin, et al. Status and treatment of heavy metal pollution in China [J]. China Chemical Trade, 2012, 6: 287.
- [4] 朱胜清,臧小平. 长江主要城市江段重金属污染状况及特征[J]. 人民长江, 2001, 32(7): 23.
ZHU Shengqing, ZANG Xiaoping. On heavy metal pollution along Yangtze river stretches of urban areas in major cities[J]. Yangtze River, 2001, 32(7): 23.
- [5] 姜楠,王鹤立,廉新颖. 地下水铅污染修复技术应用与研究[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2): 56.
JIANG Nan, WANG Heli, LIAN Xinying. Progress on technology for Pb contamination of groundwater remediation [J]. Environmental Science and Technology, 2008, 31(2): 56.
- [6] 张正洁,李东红,许增贵. 我国铅污染现状、原因及对策[J]. 环境保护科学, 2005, 15(4): 41.
ZHANG Zhengjie, LI Donghong, XU Zengui. The current situation, reason and countermeasure of lead pollution in China [J]. Environmental Protection Science, 2005, 15(4): 41.
- [7] Yu C C, Lin J L, Lin T, et al. Environmental exposure to lead and progression of chronic renal diseases: a four-year prospective longitudinal study [J]. Journal of the American Society of Nephrology, 2004, 15(4): 1016.
- [8] 李新贵,蒋远波,黄美荣. 高性能铅离子吸附剂[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(8): 109.
LI Xingui, JIANG Yuanbo, HUANG Meirong. The powerful sorbents for removal of lead ions [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 29(8): 109.
- [9] Moullec S L, Truong L, Montauban C. et al. Methylphosphonic acids from aqueous samples using a conventional polymeric solid-phase extraction sorbent and a molecularly imprinted polymer [J]. Journal of Chromatography: A, 2007, 1139(2): 171.
- [10] Candan N, Tüzmen N, Andac M, et al. Cadmium removal out of human plasma using ion-imprinted beads in a magnetic column [J]. Materials Science and Engineering, 2009, 29(1): 144.
- [11] Araki K, Maruyama T, Kamiya N, et al. Metal ion-selective membrane prepared by surface molecular imprinting [J]. Journal of Chromatography: B, 2005, 818(2): 141.
- [12] 雷建都,谭天伟. 壳聚糖血红蛋白分子印迹介质的制备及优化 [J]. 化学通报, 2002, 65(4): 45.
LEI Jiandu, TAN Tianwei. Preparation of molecular imprinting polymer on hemoglobin [J]. Chemistry, 2002, 65(4): 45.
- [13] Papaioannou E H, Liakopoulou-Kyriakides M, Papi R M, et al. Artificial receptor for peptide recognition in protic media: The role of metal ion coordination [J]. Materials Science and Engineering: B, 2008, 152(1/3): 28.
- [14] Diltemiz S E, Say R, Büyüktiryaki S, et al. Quantum dot nanocrystals having guanosine imprinted nanoshell for DNA recognition [J]. Talanta, 2008, 75(4): 890.
- [15] Andac M, Mirel S, Senel S, et al. Ion-imprinted beads for molecular recognition based mercury removal from human serum [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2007, 40(2): 159.
- [16] Sumi V S, Kala R, Praveen R S, et al. Imprinted polymers as drug delivery vehicles for metal-based anti-inflammatory drug [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2008, 349(1/2): 30.
- [17] Esen C, Andac M, Bereli N, et al. Highly selective ion-imprinted particles for solid-phase extraction of Pb^{2+} ions [J]. Materials Science Engineering: C, 2009, 29(8): 2464.
- [18] Zhu LY, Zhu Z L, Zhang R H, et al. Synthesis and adsorption performance of lead ion-imprinted micro bead with combination of two functional monomers. [J]. Journal of Environmental Science, 2011, 23(12): 1955.
- [19] 顾金英. 硫杂杯芳烃驱铜排铅的作用规律及其应用研究 [D]. 上海: 同济大学, 2007.
GU Jinying. Studies on Thiocalix[4] arene for the excretion of Lead (II) and Copper (II) ions [D]. Shanghai: Tongji University, 2007.