

氨基化硅藻基 As(V)印迹复合材料的制备与性能

梁效铭¹ 钟溢健² 马丽丽² 李 聪² 杨勤桃² 陈南春^{*,1} 解庆林²

(¹ 桂林理工大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

(² 桂林理工大学环境科学与工程学院, 桂林 541004)

摘要: 采用硅藻作为材料载体、选取氨基丙基三甲氧基硅烷(APS)作为功能单体、As(V)为模板离子、环氧氯丙烷(ECH)为交联剂通过表面印迹组合,制备了砷离子印迹复合材料,并将其应用于二元体系中对砷离子的选择吸附。采用扫描电镜、X 射线光电子能谱、傅立叶变换红外光谱及 N₂ 吸附-脱附实验对材料进行表征,探究了硅藻基表面印迹法的搭接方式;氨基丙基三甲氧基硅烷首先通过缩合反应脱去甲氧基,与硅藻表面的活性羟基形成了(Si-O)₃≡Si-R 结构,在硅藻表面形成有效接枝,通过环氧氯丙烷与 APS 中的氨基交联形成印迹结合位点,从而在硅藻表面形成了具有 As(V)选择性的复合印迹孔穴。采用选择性系数法,得出离子印迹复合材料对砷离子(As(V))的去除率为 98%,相对选择性系数(*k'*)均大于 1.5。

关键词: 硅藻; 离子印迹; 形成机理; 吸附; 选择性

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)05-0828-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.102

Preparation and Properties of Aminated Diatom-Based As(V) Imprinted Composites

LIANG Xiao-Ming¹ ZHONG Yi-Jian² MA Li-Li² LI Cong²

YANG Qin-Tao² CHEN Nan-Chun^{*,1} XIE Qing-Lin²

(¹School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

(²School of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: An arsenic ion imprinted composite was prepared by surface imprinting. Diatom was used as a material carrier, aminopropyltrimethoxysilane (APS) was used as functional monomer, As(V) was template ion, and epichlorohydrin (ECH) was used as crosslinking agent. The composite was used in the study of the selective adsorption of arsenic ions in a binary system. Scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and N₂ adsorption-desorption experiments were used to characterize the material. The lap joint method of diatom-based surface imprinting was investigated. The results showed that aminopropyltrimethoxysilane was first decarboxylated by condensation reaction, and then (Si-O)₃≡Si-R was formed with the active hydroxyl group on the surface of the diatom. The Si-R structure formed an effective graft, and then crosslinked the oxychloropropane with the amino group in the APS to form a blot binding site, and finally a composite blotting hole with As(V) selectivity was formed on the surface of the diatom. The selectivity coefficient method was used to study the results. The results showed that the removal rate of arsenic ions (As(V)) by ion-imprinted composites was 98%, and the relative selectivity coefficient (*k'*) was greater than 1.5.

Keywords: diatom; ion imprinting; formation mechanism; adsorption; selectivity

收稿日期: 2018-11-08。收修改稿日期: 2019-03-06。

国家自然科学基金(No.41662005, 51564008), 广西科技攻关项目(桂科攻 14124004-5-5), 广西中青年能力项目(No.2018KY0249)和广西环境污染控制理论与技术重点实验室研究基金资助。

*通信联系人。E-mail: cnc@glut.edu.cn

0 引 言

近年来,砷的污染问题已日益成为人们关注的焦点。由于矿冶、化工、造纸等工业活动所产生的含砷废水未经达标就排放到自然环境中,导致地下水受到了严重污染^[1-3]。目前我国规定含砷废水的排放浓度不得高于 0.1 mg·L⁻¹, 不过我国部分地区地下水中砷的浓度已经严重超标, 最高可达 0.2 mg·L⁻¹^[4]。生物体内一旦摄入过量的砷就会引发生物内脏的各种病变^[5-7]。因此如何除去水体中的砷污染已越来越受到国内外学者的广泛关注。

离子印迹技术是一种能够对复杂环境体系中的某一特定离子进行选择性和回收的高效吸附分离技术。最早由 Nishede^[8]在 1976 年首先提出, 目前在污水处理方面已经取得一定的成效。离子印迹技术与传统吸附技术相比, 在除去模板离子的同时还可以通过解析的方法进行回收再利用, 具有良好的经济价值与环保价值^[9-11]。目前在污水处理方面应用最多的印迹方法就是表面印迹法, 表面印迹法是近几年兴起的一种全新印迹方法^[12]。此类方法有效的解决了印迹结合点位不均一、包埋深、不易洗脱等诸多弊端^[13], 使整个印迹过程能够在各种复杂体系中有效的进行。

本文主要针对水体中能够稳定存在的 As(V), 摒弃了常用的硅胶, 改用硅藻土作为基体材料, 以硅藻表面大量的活性硅羟基基团为接枝点, 采用硅烷偶联剂形成无机基体-硅烷偶联剂-有机基体的接枝方式, 形成 As(V)离子印迹复合材料(IIP)。所得材料溶于水后不会造成二次污染。通过 SEM、FT-IR 等表征手段确定功能单体在硅藻表面的搭接方式, 再利用 XPS 拟合图谱确定各反应阶段材料之间结合方式与位置, 详细描述了整个改性过程中的组成和结构变化。结合各项表征数据与吸附效果阐述了硅

藻作为印迹基体材料吸附 As(V)的可行性与开发利用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅藻土的成分采用岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪测试, Cu K α (λ =0.154 06 nm), 工作管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围 10°~80°, 扫描速度 4°·min⁻¹。硅藻土的成分如表 1 所示(RIR 为参考强度比)。其中硅藻表面硅羟基结构如图 1 所示, 硅藻表面具有活性的孤立(自由)羟基是参与接枝反应的主体。其他试剂包括盐酸(优级纯)、去离子水、甲醇(分析纯)、砷酸三钠(Na₃AsO₄·12H₂O, 化学纯)、氨基丙基三甲氧基硅烷(amino propyl trimethoxy silane, APS, 分析纯)、环氧氯丙烷(epichlorohydrin, ECH, 分析纯)、无水乙醇(分析纯)。

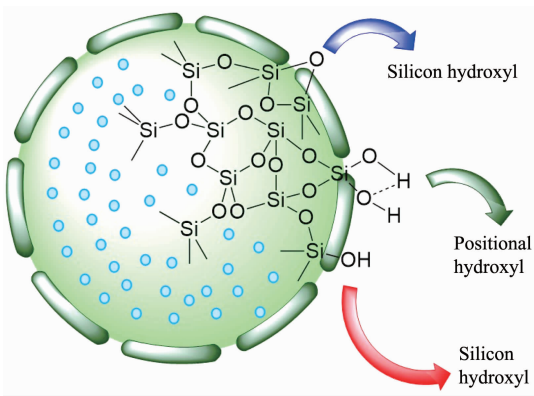


图 1 硅藻表面羟基类型示意图

Fig.1 Schematic diagram of hydroxy type on diatom surface

1.2 离子印迹复合材料的制备

1.2.1 活化硅藻土

称取 30 g 硅藻土在 2 mol·L⁻¹ 的盐酸中 70 ℃ 加热回流 12 h。之后抽滤, 用去离子水洗至中性。最

表 1 硅藻土成分分析
Table 1 Analysis of diatomite composition

Diatomite		RIR method			
Phase	RIR	Strongest peak area / %	Relative content peak area / RIR	Phase content normalization correction / %	Crystallinity correction / % Crystallinity=(26.26±1.00)%
Low-temperature cristobalite	4.11	100	24.33	61.50	16.15
Sericite	0.49	6.7	13.67	34.56	9.08
Albite	0.64	1.0	1.56	3.94	1.03
Amorphous			—	—	73.74
Total			39.56	100	100

后 80 ℃烘干,再用马弗炉 350 ℃煅烧 3 h。

1.2.2 模板离子固定

将 5 mL 浓度为 2 g·L⁻¹ 的砷酸钠溶液加入 60 mL 的甲醇中,再加入 2 mL 的氨基丙基三甲氧基硅烷,在 70 ℃下搅拌反应 2 h。接着加入 3 g 活化硅藻土,50 ℃回流 20 h。待上述反应完成后加入 2.7 mL 环氧氯丙烷,继续搅拌反应 4 h。反应全部结束后冷却、抽滤。最后用无水乙醇洗去多余的氨基丙基三甲氧基硅烷,在硅藻表面形成印迹结合位点。

1.2.3 模板离子洗脱

将制备好的印迹复合材料加入到浓度为 2 mol·L⁻¹ 的盐酸中搅拌 4 h 洗脱模板离子,再用去离子水洗涤至中性,80 ℃烘干。烘干后制备出硅藻基 As(V)离子印迹复合材料。

非印迹复合材料与印迹复合材料制备方法相同,只是不加入模板离子。

1.3 离子印迹复合材料的表征与分析

硅藻表面的组成形貌及孔径大小采用日本 JSM 6380-LV 型扫描电子显微镜 (SEM),加速电压 10 kV 进行观察。材料的官能团采用 Thermo Nexus 470FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪表征,KBr 压片,测试扫描波数范围为 400~4 000 cm⁻¹,最高分辨率 0.5 cm⁻¹,进行对比分析。使用美国热电公司生产制造的 Thermo Scientific ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品进行组分及微结构变化分析。仪器的技术参数:X 射线源采用单色化的 Al Kα(1 486.6 eV)线源,全谱采谱通过能量为 100 eV,步长为 1 eV;窄谱通过能量为 20 eV,步长为 0.1 eV。真空度为 1×10⁻⁴ Pa,空间分辨率不大于 20 μm,能量分辨率不大于 0.45 eV,敏感度不小于 25 000 counts·s⁻¹,测得的所有式样谱线均采用 C1s (BE=284.8 eV)标准污染峰校对。N₂ 物理吸附-脱附实验使用比表面积仪 (美国麦克公司,ASAP 2020 HD88),采用低温液态氮为被吸附气体,在进样器内温度降至-195.8 ℃的条件下,通过测试样品的 N₂

吸附-脱附过程,获得被测样品的吸附量。

1.4 离子印迹复合材料的吸附性能

通过实验比较不同吸附剂对 As(V)的去除率。分别将 0.1 g 硅藻土、活化硅藻土、印迹硅藻土(IIP)和非印迹硅藻土(NIP)放入 50 mL 离心管中。在 pH 值为 5 的环境中加入 25 mL 浓度为 5 mg·L⁻¹ 的 As(V)离子溶液,吸附时间 120 min,吸附温度 25 ℃,在回旋式水浴恒温振荡器中以 150 r·min⁻¹ 的转速振荡至吸附平衡。用原子荧光测其吸附后的浓度,并用如下公式计算出各组样品对 As(V)去除率:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 R 代表 As(V)的去除率; C_0 和 C_e 分别代表吸附前后溶液中 As(V)的浓度(mg·L⁻¹)。

将 As(V)与 Cd(II)、Pb(II)、Cr(VI)等离子制备成一系列二元竞争混合溶液,金属离子质量浓度均为 10 mg·L⁻¹,pH 值为 5,取上述二元竞争混合金属离子溶液 25 mL,分别加入 0.1 g 印迹硅藻土和非印迹硅藻土,搅拌 1 h,测定吸附后溶液中 As(V)含量和对应二元竞争离子浓度。

2 结果与讨论

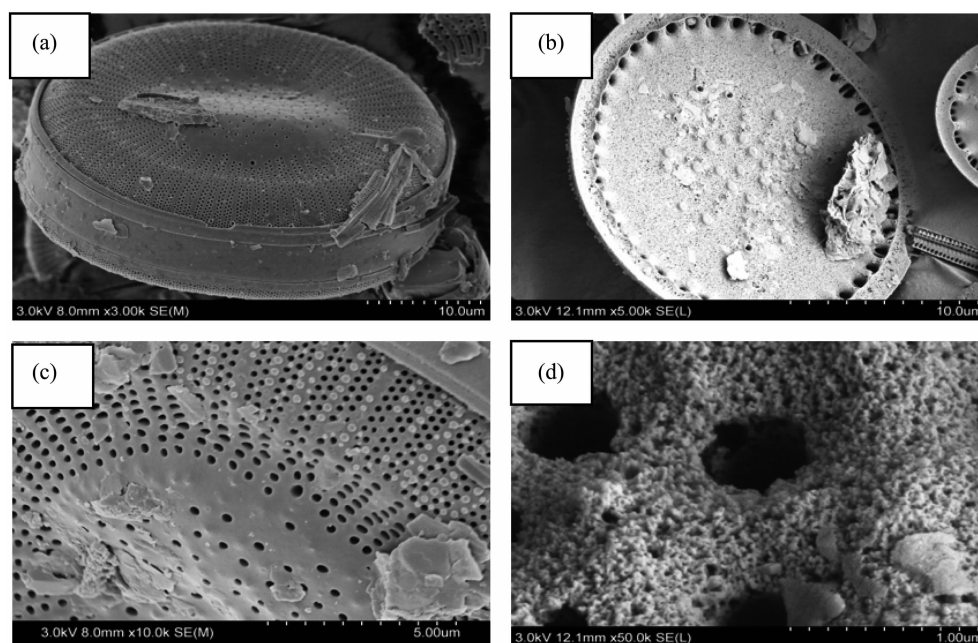
2.1 硅藻表面形貌

图 2 的(a)、(c)和(b)、(d)分别是改性前后的硅藻土表面的扫描电镜(SEM)照片。从图 2(a)、(c)中可见,改性前的活化硅藻呈圆形且具有一定厚度,表面平整,孔径排列均匀,属于标准的冠状硅藻结构。从图 2(b)、(d)可以观察到改性后的硅藻表面附着了一层改性物,能看出有新的物质搭接在了硅藻表面。分别选取改性前后的硅藻进行能谱分析,结果如表 2 所示;与改性前的样品相比,改性后的硅藻表面 C 元素相对增多,表明在硅藻表面出现大量有机物,同时也导致 Si 的相对含量减少,说明硅藻与功能单体产生了一定的搭接作用并覆盖在了硅藻表面。

表 2 硅藻土改性前后的元素比例

Table 2 Ratio of elements before and after diatomaceous soil modification

Element	Unmodified		Modified	
	Mass fraction / %	Atomic fraction / %	Mass fraction / %	Atomic fraction / %
C Kα	5.02	7.77	13.38	19.75
O Kα	58.63	68.14	53.58	59.37
Al Kα	0.64	0.44	0.64	0.42
Si Kα	35.71	23.64	32.40	20.46



(a, c) before modification; (b, d) after modification

图2 硅藻土扫描电镜(SEM)图片

Fig.2 SEM images of the diatom

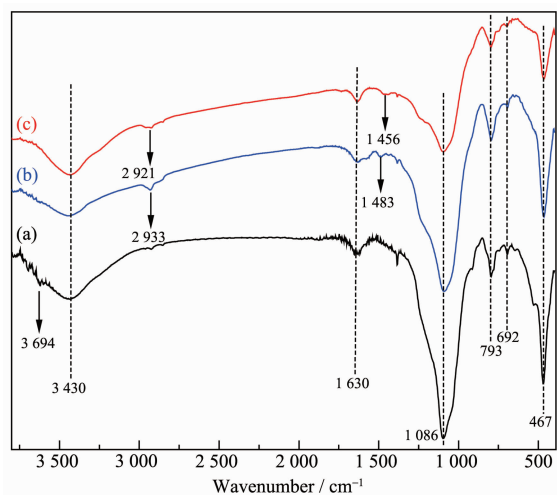
2.2 FT-IR 分析

图3为硅藻土及改性过程的FT-IR光谱。图3(a)为活化硅藻土的FT-IR光谱,其中,467 cm^{-1} 处吸收峰为O-Si-O反对称伸缩振动吸收峰,692 cm^{-1} 处吸收峰为Si-O-Si的对称伸缩振动峰,793 cm^{-1} 吸收峰属于Si-O键对称伸缩振动峰,1086 cm^{-1} 处强而宽的吸收峰为Si-O的反对称伸缩振动峰,此处属于硅藻土的特征吸收峰^[14]。1630 cm^{-1} 处的峰是水的H-O-H键弯曲振动导致的吸收峰,3430 cm^{-1} 处的

宽峰归因于硅藻中非晶态 SiO_2 内结合水产生的羟基反对称伸缩振动峰,这部分峰型与蛋白石结构一致^[15]。3694 cm^{-1} 处的特征峰是由于Si-OH伸缩振动引起的,属于硅藻的活性基团。

图3(b)为硅藻接枝APS后的FT-IR光谱图。其中新出现的1483和2933 cm^{-1} 分别为N-CH₂的面内剪式弯曲振动峰和亚甲基的C-H反对称伸缩振动峰。此外,1086 cm^{-1} 的Si-O反对称伸缩振动峰强度明显减弱且宽度增加,这是由于硅藻表面的活性硅羟基发生了接枝反应,Si-O键数量减少导致吸收峰强度减弱。另外在1180 cm^{-1} 处产生了Si-CH₂的弯曲振动吸收峰与1086 cm^{-1} 处的吸收峰叠加,致使Si-O峰宽度增加^[16]。与此同时3694 cm^{-1} 处的活性硅羟基峰消失,表明此处的官能团参与了接枝反应。结果表明,APS通过与硅藻表面的活性硅羟基发生反应已成功接枝到硅藻表面。

图3(c)为加入ECH交联后的FT-IR光谱。交联后的硅藻基复合材料中,1483和2933 cm^{-1} 处氨基和亚甲基峰分别红移至1456和2921 cm^{-1} 处,说明接枝在硅藻表面的功能单体与交联剂已经充分反应。而1086 cm^{-1} 处的Si-O键强度进一步减弱,这是由于随着交联剂的加入,硅藻表面的接枝有机物进一步增多,继而产生了一定的空间位阻,对硅藻表面的Si-O键起到了“屏蔽”作用^[17]。这部分



(a) activated diatomite, (b) grafted sample, (c) cross-linked sample

图3 样品的红外光谱

Fig.3 FT-IR spectra of the samples

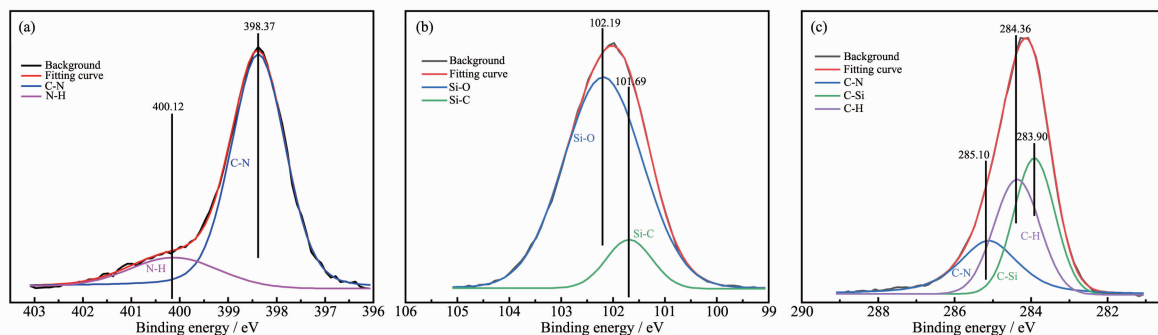
结果也与 EDS 能谱分析结果一致。

2.3 硅藻基印迹材料表面结构分析

图 4 为硅藻接枝功能单体后 N、Si、C 三种元素的 XPS 图谱。分别对 N、Si、C 进行分峰拟合,图 4(a) 为 N1s 的拟合图谱,其中 400.12 和 398.37 eV 分别为 C-N 键和氨基的结合能峰位^[18]。图 4(b) 为 Si2p 的拟合图谱,其中 102.19 和 101.69 eV 分别属于 Si-O 键和 Si-C 键的结合能。图 4(c) 为 C1s 的拟合图谱,

其中的 285.10、284.36 和 283.90 eV 分别为 C-N、C-H、C-Si 的结合能峰。其中 Si-C 结合能峰位的出现说明硅藻表面接枝了功能单体 APS,上述结果表明硅藻土的接枝过程发生了如下反应:

$3(>\text{Si-OH})+(\text{CH}_3\text{-O})_3\text{-Si-R}\rightarrow(\text{Si-O})_3\text{-Si-R}+3\text{CH}_3\text{OH}$ (2)
式中 $>\text{Si-OH}$ 表示硅藻表面硅羟基,R 表示 APS 中除了甲氧基与硅以外的其余未反应结构。具体接枝过程如图 5 所示。



(a) N1s binding energy, (b) Si2p binding energy, (c) C1s binding energy

图 4 硅藻接枝 APS 后的 XPS 图谱

Fig.4 XPS spectra of APS after grafting

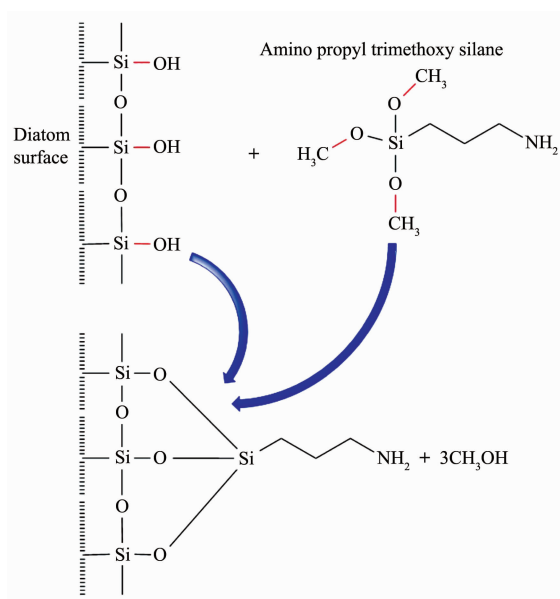


图 5 硅藻表面接枝过程

Fig.5 Grafting process of diatom surface

图 6 为硅藻表面交联过程的 XPS 图谱,加入交联剂后 C、N、Si 三个元素的拟合曲线发生明显变化。首先,由于交联剂的加入导致样品的化学环境发生了改变,因此各元素结合能均产生轻微波动。在图 6 (a) 中,交联后的 N 元素除了原有的 N-C 与 N-H 之外,在 401.35 eV 产生了新的结合能峰,说明加入交

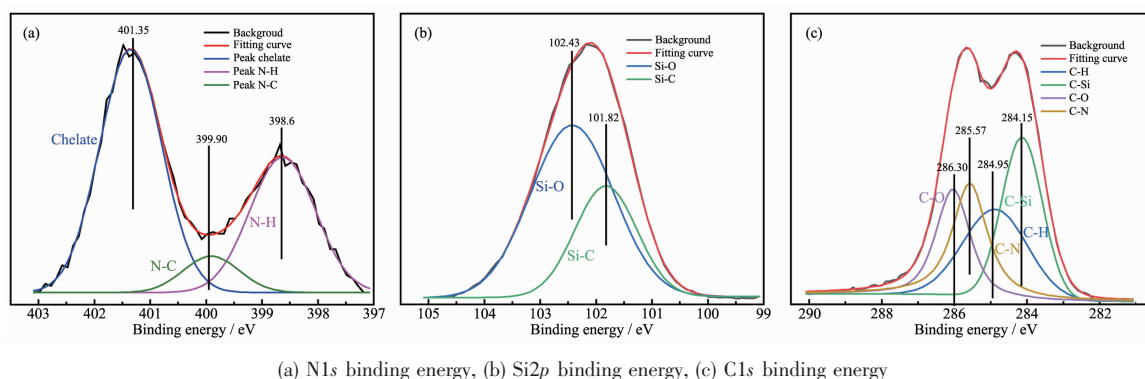
联剂后氨基官能团在溶液中发生了新的反应:模板离子、功能单体与交联剂聚合形成了稳定的印迹孔穴,因此此处应该是属于氨基螯合作用产生。图 6(b) 的 Si 元素拟合图谱中, Si-C 键相对含量较之前有所提升,说明随着交联剂的加入,硅藻表面被有机物进一步覆盖,导致 Si-O 键在硅藻表面数量比例减小,而与之对应的 Si-C 键峰面积有所提升恰好说明了 Si-C 数量的增加,这部分结果与红外图谱中 3(c) 的结果一致。另外图 6(c) 中的 C 元素也在 286.03 eV 处产生了 C-O 结合能峰,这部分结合能属于 ECH 碱性开环(图 7)后与功能单体反应所产生^[9],因此可以推断 APS 在硅藻表面发生了交联反应。

图 8 为洗脱模板离子后 IIP 样品的元素拟合图谱。图 8(a) 中 N 元素的结合能特征峰经洗脱后再次变回 2 个, 401.35 eV 处螯合作用特征峰的消失,说明印迹材料中的模板离子已经全部洗脱。另外, N-C 键与 N-H 键的结合能由最初的 400.12 和 398.6 eV 增加至 401.11 和 398.86 eV, 结合能增加表明 APS 上的 N 元素有得电子趋势^[20]。图 8(b) 中 Si-C 的相对含量较图 4(b) 有所减小,可能是由于少量功能单体在硅藻表面反应不均匀,导致有部分 APS 被洗脱。另外图 8(c) 中 C 元素的结合能峰均相对减小,但峰型依然稳定。说明除去少量的功能单体被洗脱外,其

余大部分的已经和硅藻表面形成良好的接枝环境,在硅藻的圆盘表面及孔径周围形成了印迹孔穴。

图9为As(V)被吸附前后及洗脱后的结合能谱。可以看出吸附As(V)后的样品中明显出现了As3d

的结合能信号峰,说明了吸附后的样品中有砷离子的存在。而洗脱后的样品中As(V)的结合能信号峰再次消失且谱线结构与吸附前基本一致,说明样品中的砷离子已经被完全洗脱出去。这部分结果与XPS



(a) N1s binding energy, (b) Si2p binding energy, (c) C1s binding energy

图6 硅藻交联ECH后XPS图谱

Fig.6 XPS spectra of ECH after cross linking

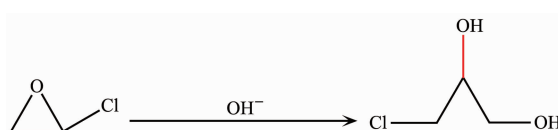
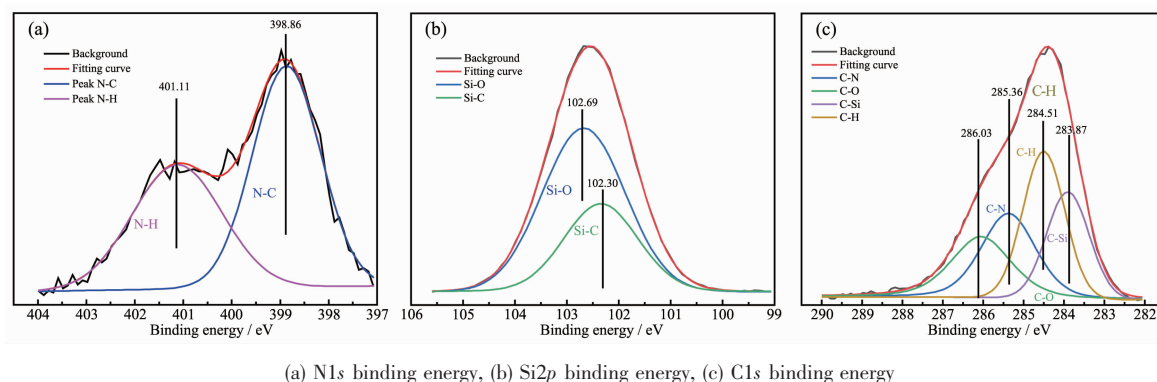


图7 环氧氯丙烷碱性开环过程

Fig.7 ECH alkaline ring opening process



(a) N1s binding energy, (b) Si2p binding energy, (c) C1s binding energy

图8 离子印迹复合材料XPS图谱

Fig.8 XPS spectra of ion imprinted composites

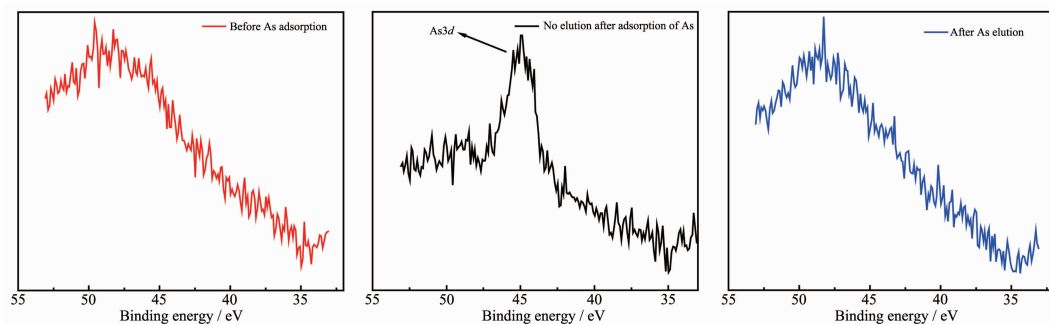


图9 As(V)结合能图谱

Fig.9 As(V) binding energy map

图谱分峰拟合的表征结果一致。综上所述,制备的 As(V)离子印迹复合材料通过硅藻表面的活性硅羟基与 APS 脱水缩合生成(Si-O)₃ 结构完成接枝,经 ECH 交联后再洗脱模板离子,最后形成如图 10 所示的一种无机硅烷偶联剂有机的复合组构。

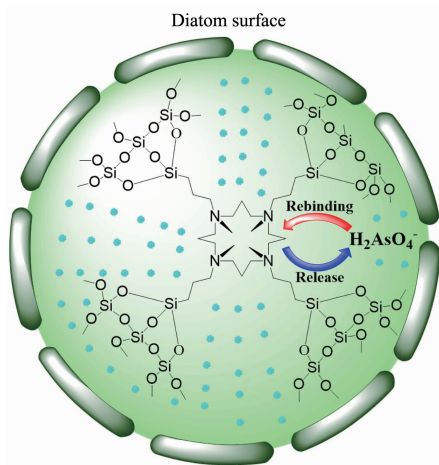


图 10 硅藻基印迹复合材料

Fig.10 Diatom-based imprinted composite

2.4 BET 比表面积及 BJH 孔径分析

表 3 为硅藻土、活化硅藻土以及 IIP 的比表面积与孔容的测试结果,可以看出整个活化过程除去了硅藻内部的大量杂质并使其比表面积显著提高。

从表中可以看出改性后的硅藻(IIP)比表面积由

原来的 $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至 $39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径从 6.3 nm 减小至 4.5 nm , 孔容则由原来的 $0.081 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $0.060 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。表明经过 APS、ECH 改性后硅藻的表面和孔内均枝接了有机物。因此增大了硅藻的比表面积并导致了硅藻内部的大孔和中孔累积孔容减小、微孔孔容增加。

图 11 中(a)、(b)、(c)分别为硅藻土、活化硅藻土以及 IIP 的 N_2 吸附-脱附曲线, 图中 3 组曲线均呈反 S 型, P/P_0 在 $0.15 \sim 0.8$ 之间的中压段吸附量增加平缓, 表明硅藻土孔径总体分布较均匀并对 N_2 形成了单分子层吸附, 而在 $0.8 \sim 1.0$ 之间吸附量急剧上升, 因此可以看出硅藻内部存在一定的介孔和大孔。上述 3 种样品的 N_2 吸附-脱附曲线均为 IV 型吸附等温线, 存在介孔材料特征, 并均在相对压力为 $0.4 \sim 1.0$ 范围内出现 H3 型滞后环, 归因于硅藻土内部裂隙型孔洞结构。

图(c)与图(a)、(b)明显不同的是 IIP 的等温线低压端明显偏向 Y 轴, 表明材料在低相对压力时也与氮有较强作用力, 也就意味着改性后的硅藻土内微孔数量增加, 当有较多微孔存在时由于微孔内强吸附势, 吸附曲线起始时呈 I 型, 这一部分结果与孔容的测试结果一致。

图 12 中(a)、(b)分别为活化硅藻土与 IIP 的介孔、微孔(嵌入图)孔径分布曲线图, 从图(a)中可以看

表 3 样品的比表面积及孔容

Table 3 Specific surface areas and pore volumes of the samples

	Diatomite	Activated diatomite	IIP
Specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	11	20	39
Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.05	0.08	0.06
Micropore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.002	0.004	0.02
Middle hole and big hole volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.048	0.076	0.04
Average pore width / nm	6.0	6.3	4.5

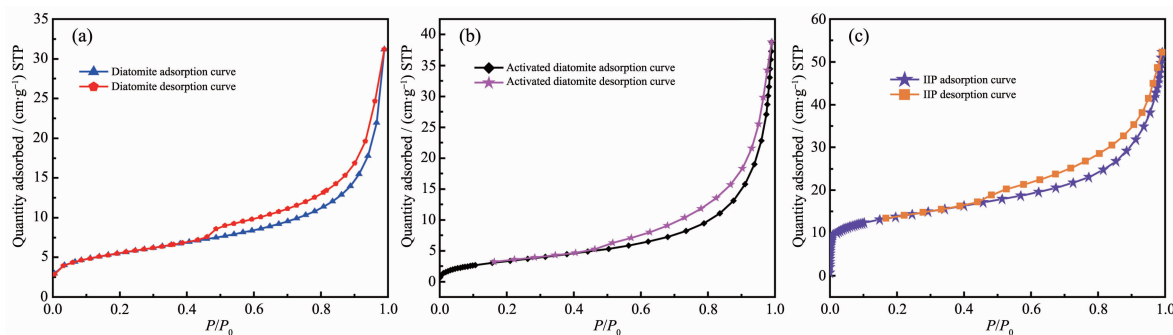
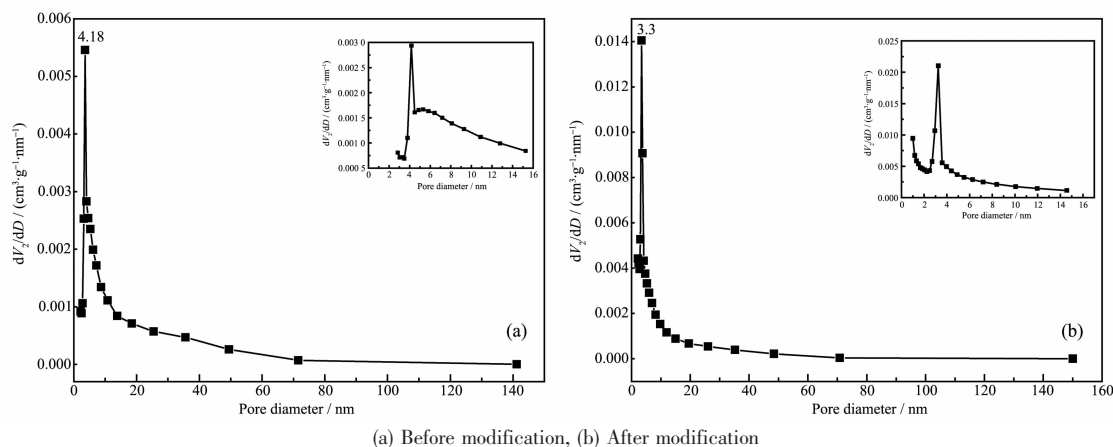


图 11 (a) 硅藻土、(b) 活化硅藻土和(c) 离子印迹复合材料样品的氮气吸附-脱附曲线

Fig.11 N_2 adsorption and desorption isotherms of (a) diatomite, (b) activated diatomite and (c) IIP

出硅藻的孔径范围主要分布在 0~20 nm。与活化硅藻土的孔径分布曲线相比,IIP 在孔径范围 0~20 nm 的分布点更加密集,表明在这一范围内孔径的数量

明显增加。在图(b)的嵌入图中也可以看出 0~2 nm 微孔分布相较于图(a)也明显增多,表明整个印迹的改性过程对孔径也有一定的影响。



(a) Before modification, (b) After modification

图 12 硅藻改性前后介孔、微孔孔径分布图

Fig.12 Pore size distribution of mesopore and micropore before and after diatomite modification

2.5 吸附效果

将制备的印迹复合材料加入到模拟废水中与硅藻土、活化硅藻土及非离子印迹复合材料进行选择性吸附效果的对比如表 4 所示,结果发现原土对砷离子的去除率仅为 17.5%,活化硅藻土可达 21.8%,非离子印迹材料(NIP)为 68.4%,而离子印迹复合材料(IIP)则高达 98%。说明制备的印迹复合材料改性后吸附性能明显提高。

表 4 不同吸附剂对 As(V)的去除率

Table 4 Removal rate of As(V) by different adsorbents

	Diatomite	Activated diatomite	NIP	IIP
Removal rate / %	17.5	21.8	68.4	98

选择性系数、相对选择性系数、分配系数是印迹材料选择性的衡量标准。各系数计算方法如下:

离子分配系数(K_d):

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3)$$

其中 C_0 和 C_e 分别为溶液中离子的初始浓度和最终浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为溶液体积 (mL), m 为吸附剂干重(g)。

混合溶液中 As(V)的选择性系数(k)按照(4)计算:

$$k = \frac{K_{d, \text{As(V)}}}{K_{d, \text{M(X)}}} \quad (4)$$

其中 $K_{d, \text{As(V)}}$ 和 $K_{d, \text{M(X)}}$ 分别为 As(V)分配系数和干扰离子的分配系数。

相对选择性系数 k' 是判定印迹材料选择性的最主要指标,根据(5)式进行计算:

$$k' = \frac{k_{\text{IIP}}}{k_{\text{NIP}}} \quad (5)$$

其中 k_{IIP} 和 k_{NIP} 分别是印迹与非印迹硅藻基复合材料的分配系数。

表 5 二元共混物中 As(V)的相对选择性系数

Table 5 Relative selectivity coefficient of As(V) in the binary blends

Competition system		IIP		NIP		k'
		K_d	k	K_d	k	
As(V)/Cd(II)	As(V)	1 458	0.8	985	0.5	1.9
	Cd(II)	1 825				
As(V)/Pd(II)	As(V)	1 568	0.98	1 088	0.61	1.61
	Pb(II)	1 600				
As(V)/Cr(VI)	As(V)	868	0.48	515	0.27	1.78
	Cr(VI)	1 825				

由表 5 可以看出,As(V)在多种竞争体系中相对选择性系数均大于 1.5,这表明该印迹复合材料选择性良好。

2.6 再生性实验

将吸附饱和后的 IIP 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液洗脱再生 6 次,图 13 为 IIP 循环使用 6 次的吸附率。从图中可以看出以 HCl 为解吸液的样品循环使用后吸附作用没有明显减弱,每次对砷的去除率均保持在 90%以上。表明 IIP 的印迹孔穴结构稳定,多次用盐酸洗脱后循环利用,吸附性能依然良好,具有良好的洗脱再生性能。

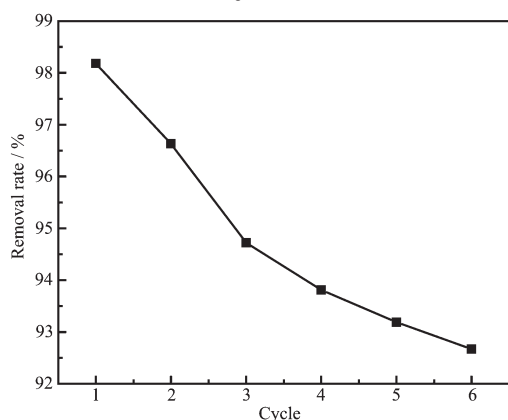


图 13 再生性样品对 As(V)的去除率

Fig.13 Removal rate of As(V) by the regenerative samples

3 结 论

(1) 通过 SEM、FT-IR、XPS、BET 等仪器测试分析得出印迹复合材料的改性机理:在恒温水浴环境中,APS 与硅藻表面的活性硅羟基经冷凝回流反应形成稳定的 $(\text{Si}-\text{O})_3=\text{Si}-\text{R}$ 结构,接着在甲醇溶液中,ECH 发生碱性开环后与 APS 上的氨基反应结合成 C-N 键,形成固定大小、形状的印迹孔穴。最后用盐酸洗脱 As(V)制备出硅藻基离子印迹复合材料;

(2) 将印迹材料加入到含 As(V)废水中进行吸附 As(V)实验,与未改性硅藻土、非印迹材料等进行比较发现:印迹复合材料对 As(V)去除率明显高于其他材料,有明显的吸附效果;

(3) 二元体系中的数据结果表明:印迹材料(IIP)选择性明显高于非印迹材料(NIP)。在与其他离子竞争时,As(V)的分配系数、选择性系数均大于竞争离子,且相对选择性系数大于 1.5,这表明该印迹复合材料选择性良好。再生性实验数据显示了 IIP 具有良好的再生性能。

参考文献:

- [1] LI Yuan(李远), XU Hong-Bin(徐洪斌), LIU Zhuo(刘卓). *Environmental Science Survey*(环境科学导刊), **2017**,**36**(S1): 61-63
- [2] Tang X, Lim M P, McBride M B. *Chemosphere*, **2018**,**195**: 559-566
- [3] LIU Jian(刘建), YAN Ying-Tao(闫英桃), WANG Hui(王慧). *Applied Chemical Industry*(应用化工), **2009**,**38**(8):1100-1104
- [4] Randhir T O, Mozumder P, Halim N J. *J. Appl. Hydrol.*, **2018**,**560**:424-433
- [5] Sarma S D, Hussain A, Sarma J D. *Curr. Sci.*, **2017**,**112**(10): 2008-2015
- [6] Chi S, Hu J, Zheng J, et al. *Pol. J. Ecol.*, **2017**,**37**(1):1-9
- [7] Moloudi K, Neshasteriz A, Hosseini A, et al. *Iran. Biomed. J.*, **2017**,**21**(5):330-337
- [8] Nishide H, Tsuchida E. *Macromol. Chem. Phys.*, **1976**,**177**(8):2295-2310
- [9] ZHU Lin-Yan(朱琳琰), ZHANG Rong-Hua(张荣华), ZHU Zhi-Liang(朱志良). *Chemistry*(化学通报), **2010**,**73**(4):326-331
- [10] MOU Huai-Yan(牟怀燕), GAO Yun-Ling(高云玲), FU Kun(付坤), et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展), **2011**,**30**(11):2467-2480
- [11] FU Jun-Qing(傅骏青), WANG Xiao-Yan(王晓艳), LI Jin-Hua(李金花), et al. *Progress in Chemistry*(化学进展), **2016**, **28**(1):83-90
- [12] Gao B, Li Y, Zhang Z. *Polymer*, **2010**,**878**(23):2077-86
- [13] HAN Shuang(韩霜). *Contemporary Chemical Industry*(当代化工), **2016**,**45**(3):622-623
- [14] ZHENG Guang-Wei(郑广伟), DU Yu-Cheng(杜玉成), HOU Rui-Qin(侯瑞琴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(5):930-938
- [15] CHEN He-Sheng(陈和生), SUN Zhen-Ya(孙振亚), SHAO Jing-Chang(邵景昌). *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报), **2011**,**30**(4):934-937
- [16] Fan H T, Fan X, Li J, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**,**51**(14):5216-5223
- [17] LIU Kang-Kang(刘康康). *Thesis for the Master of Jiangsu University of Science and Technology*(江苏科技大学硕士学位论文). **2011**.
- [18] TANG Hui-Dong(唐惠东), LI Long-Zhu(李龙珠), SUN Yuan-Yuan(孙媛媛). *China Ceramics*(中国陶瓷), **2011**(6):4-9
- [19] Garnicapalafox I M, Sánchezarévalo F M, Velasquillo C. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **2014**,**25**(14):32-50
- [20] XU Hui(徐会), CHEN Nan-Chen(陈南春), XIE Qing-Lin(解庆林), et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报), **2017**,**34**(12):2834-2840