

双模板铅离子印迹吸附剂的制备及其应用于 环境水及沉积物样品中铅的选择性吸附

谢发之* 宣寒 葛业君 王颖 曹田 张克华

(安徽建筑工业学院材料与化学工程学院, 合肥 230022)

摘 要 利用溶胶-凝胶法制备了一种双模板介孔 Pb^{2+} 印迹吸附剂(Pb-CTMAB-imp)。通过平衡吸附实验, 研究了 Pb-CTMAB-imp 的吸附性能和对 Pb^{2+} 的选择识别性能。结果表明, Cd^{2+} 存在时, Pb-CTMAB-imp 对 Pb^{2+} 的选择系数可以达到 91, 远高于只用十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)作为模板的印迹吸附剂(CTMAB-imp)的 0.40。 Pb-CTMAB-imp 对 Pb^{2+} 的相对选择系数为 228, 而 CTMAB-imp 仅为 9.35。 Pb-CTMAB-imp 对 Pb^{2+} 的吸附容量和选择吸附能力均高于未使用 CTMAB 时 Pb^{2+} 单模板印迹吸附剂(Pb-imp)。 Pb^{2+} 在 Pb-CTMAB-imp 的吸附可以用 Langmuir 等温吸附方程描述, 理论吸附容量可达 0.222 mmol/g。制备的 Pb-CTMAB-imp 在 5 min 内吸附率可达到 95%, 且重复使用性能良好。应用于标准水系沉积物样品和环境水样中 Pb^{2+} 的分离与富集结果满意。

关键词 双模板; 印迹吸附剂; 十六烷基三甲基溴化铵; 铅; 选择性吸附

1 引 言

铅是一种有毒有害重金属元素, 在环境中不能被微生物降解, 而且会通过食物链进入人体, 并在体内积累, 造成神经、消化、造血等系统的损伤^[1~3], 因此, 环境样品中痕量铅的测定与去除问题备受关注^[4~6]。环境样品中低含量铅的测定前一般需采用溶剂萃取^[7,8]、共沉淀^[9]和固相萃取^[5,10]等方法进行分离富集, 以提高检测灵敏度。由于环境样品组成复杂, 使用一般的分离富集方法无法有效降低共存离子对测定的干扰, 利用分子印迹技术制备专属吸附剂分离富集目标金属离子已成为环境样品前处理的主要发展趋势^[11,12]。双模板(离子或分子和表面活性剂束)分子印迹吸附材料是将介孔材料的模板合成与分子印迹材料合成方法相结合, 通过两种模板剂分子结构的差异, 在材料中形成两种层次的孔穴(介孔和微孔)^[13,14]。与有机聚合方法相比, 双模板分子印迹吸附材料具有反应条件温和、容易制备高交联度、高选择性、有较好热稳定性和化学稳定性的多孔吸附剂等优点^[12~15]。该类材料应用于环境样品中 Cu ^[15], Cd ^[16,17], Hg ^[18,19]等重金属离子的高选择性分离与富集已有报道, 但对 Pb 的高选择分离富集却未见报道。本研究以 CTMAB 和 Pb^{2+} 为双模板剂, 利用溶胶-凝胶法制备了一种具有良好吸附和选择识别性能 Pb^{2+} 印迹吸附剂(Pb-CTMAB-imp), 研究了该吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附能力和选择识别性能, 并应用于环境水样中痕量铅的测定。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

WFX-4E2 型原子吸收分光光度计(北京瑞利分析仪器公司); WQF-300 型红外光谱仪(北京第二光学仪器厂)。2-(氨基) 氨丙基三乙氧基硅烷(AAPTS , 湖北武汉天目有机硅有限公司); 十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB , AR, 中国医药公司北京供应采购站); 正硅酸乙酯(TEOS , AR, 西陇化工公司); 金属离子储备液用 0.1 mol/L HNO_3 和相应分析纯的金属硝酸盐配制, 使用液按要求逐步稀释。其它试剂均为分析纯。实验用水为去离子水。

2.2 Pb^{2+} 印迹吸附剂的制备

取 0.327 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 0.730 g CTMAB 溶解在 18.7 g 水中; 然后加入 0.556 g AAPT 搅拌 1 h。取 2.080 g TEOS 溶解在 2 mL 甲醇中, 搅拌 20 min 后, 加到上述混合液中; 取 3.8 mL 1 mol/L NaOH, 搅拌下逐滴加到上述溶液中, 常温下搅拌 48 h, 然后在 90 °C 回流反应 24 h, 过滤。将过滤产物在乙醇/HCl 中回流, 以保证完全除去 Pb^{2+} 与 CTMAB。产物再用 1 mol/L NaOH 中和至 pH 7.5, 过滤, 以水洗涤, 60 °C 真空干燥 24 h, 得到 Pb-CTMAB-imp。不加 Pb^{2+} 模板(CTMAB-imp) 和 CTMAB 模板(Pb-imp) 的吸附剂也采用上述步骤制备, 以做对比。

2.3 吸附性能和选择识别性能

准确称取 Pb-CTMAB-imp、CTMAB-imp 和 Pb-imp 各 0.10 g 加入比色管中, 移取 0.5 mL 或 1.0 mL 20 mmol/L Pb^{2+} 或 Cd^{2+} 溶液, 用 5 mL 缓冲液调节 pH 值, 定容至 10 mL, 室温下振荡, 使 Pb^{2+} 或 Cd^{2+} 被吸附剂充分吸附。达到平衡后, 过滤、洗涤, 以 4 mol/L HCl 解吸, 用火焰原子吸收(FAAS)测定洗脱液中 Pb^{2+} 或 Cd^{2+} , 计算萃取率、吸附容量、分配系数 K_d (K_d 为吸附容量 (mmol/g) 与剩余溶液中离子的浓度 (mmol/mL) 之比)、选择系数 k ($k = K_d(\text{Pb}) / K_d(\text{Cd})$) 和相对选择系数 k' ($k' = k_{\text{Pb-CTAB-imp}} / k_{\text{CTAB-imp}}$ 或 $k_{\text{Pb-imp}} / k_{\text{CTAB-imp}}$)。

2.4 饱和吸附容量与吸附等温线

取 0.10 g Pb-CTMAB-imp 加入 10 mL pH 6.0 含 Pb^{2+} 浓度分别为 2.0、5.0、8.0、11.0 和 14.0 mmol/L 溶液中, 25 °C 下振荡吸附 30 min, 测定上清液中剩余 Pb^{2+} 浓度。吸附容量利用差减法求出。所得实验数据分别用 Langmuir 等温吸附方程和 Freundlich 等温吸附方程进行拟合。Langmuir 等温吸附方程^[20]:

$$\frac{C_{\text{eq}}}{Q_{\text{eq}}} = \frac{C_{\text{eq}}}{Q_{\text{max}}} + \frac{1}{b \times Q_{\text{max}}} \quad (1)$$

Freundlich 等温吸附方程^[20]:

$$\lg Q_{\text{eq}} = \frac{1}{n} \lg C_{\text{eq}} + \lg K \quad (2)$$

式中: C_{eq} 为吸附达到平衡时溶液中 Pb^{2+} 离子浓度 (mmol/L); Q_{eq} 为吸附达到平衡时的吸附容量 (mmol/g); b 为 Langmuir 吸附平衡常数; Q_{max} 为理论饱和吸附容量 (mmol/g); K 和 n 为 Freundlich 常数。

2.5 吸附剂的再生性能

循环吸附实验步骤同上。吸附剂吸附金属离子后, 用 4 mol/L HCl 洗脱, 再用水洗涤几次, 然后用 1 mol/L NaOH 中和至 pH 7.5, 过滤洗涤, 60 °C 真空干燥 24 h, 冷却后用于下次循环吸附实验。

3 结果与讨论

3.1 吸附剂的合成及其红外光谱

Pb-CTMAB-imp 的合成及其离子识别机制如图 1 所示。与文献 [16, 18] 类似, AAPT 与 Pb^{2+} 在 CTMAB 溶液中形成配位化合物, 通过在碱性条件下的交联剂 TEOS 的水解和共缩合即可制备出同时含有 CTMAB 和 Pb^{2+} 模板的双模板印迹吸附剂, 再用乙醇和 HCl 除去模板分子后, 形成具有介孔结构的 Pb^{2+} 印迹吸附材料。Pb-CTMAB-imp 的红外光谱中 1092.7 cm^{-1} 的强吸收峰为 Si—O—Si 的伸缩振动峰, 799.3 和 469.6 cm^{-1} 为 Si—O 的振动峰; 1418 cm^{-1} 为 N—CH₂ 的伸缩振动, 2957.7 cm^{-1} 为 C—H 的伸缩振动峰^[16, 18]。

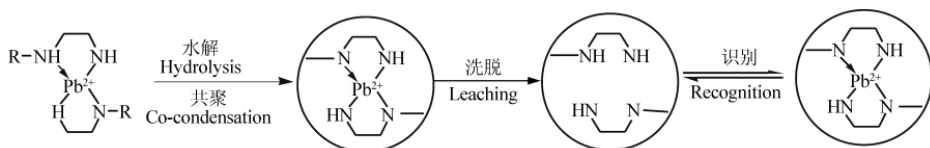


图 1 双模板印迹吸附剂合成及识别机制

Fig. 1 Synthesis scheme and mechanism of recognition of imprinted sorbent

3.2 pH 值对吸附性能的影响

在 pH 分别为 2.0 3.0 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 6.5 和 7.0 的 10 mL 1.5 mmol/L Pb²⁺ 溶液中 ,分别加入 0.10 g Pb-CTMAB-imp 振荡萃取 30 min ,被吸附的 Pb²⁺ 用 HCl 洗脱 ,FAAS 测定 Pb²⁺ 含量 ,结果如图 2 所示。从图 2 可见 ,在 pH 2.0 ~6.0 范围内 ,吸附剂对 Pb²⁺ 的吸附性能逐渐递增; pH < 4 时 吸附剂对萃取率小于 20% ,这是因为胺基的质子化作用使其不能有效地与 Pb²⁺ 配位; pH 过高 ,Pb²⁺ 水解进而导致萃取效率下降。因此 ,Pb-CTMAB-imp 对 Pb²⁺ 定量萃取(萃取率大于 95%) 的最佳 pH 范围是 5.5 ~6.5 。

3.3 吸附动力学研究

在 10 mL 1.5 mmol/L Pb²⁺ 溶液(pH 6.0) 中 ,加入 0.10 g Pb-CTMAB-imp ,分别振荡吸附 2 ,5 ,10 ,20 ,30 和 45 min ,以 HCl 洗脱后 ,采用 FAAS 测定金属离子的含量 ,结果见图 3。从图 3 可见 ,合成的 Pb-CTMAB-imp 对 Pb²⁺ 具有很好的吸附速率 ,5 min 内对 Pb²⁺ 的吸附量可以达到饱和和吸附容量的 95% 以上。这可能是由于使用 CTMAB 作为模板剂后 ,在合成的 Pb-CTMAB-imp 中形成了介孔结构 ,从而加快了 Pb²⁺ 在吸附剂内的传质速率。

3.4 吸附选择性研究

在 10 mL 同时含有 1.0 mmol/L(2.0 mmol/L) Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 溶液(pH 6.0) 中 ,分别加入 0.10 g Pb-CTMAB-imp、CTMAB-imp 和 Pb-imp 振荡 30 min ,被吸附的 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 用 HCl 洗脱 ,以 FAAS 测定金属离子的含量 ,结果见表 1。Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 具有相同的电荷 ,且 Cd²⁺ 与 AAPTS 的结合能力比 Pb²⁺ 强^[16]。从表 1 可见 ,Pb-imp 对 Pb²⁺ 的吸附容量和吸附选择性($k = 3.74$) 均小于 Pb-CTMAB-imp($k = 45.91$) ,CTMAB-imp 虽然具有较高的分配系数 K_d 和吸附容量 ,但选择吸附能力弱($k = 0.40$, 0.83)。Cd²⁺ 作为竞争离子时 ,Pb-CTMAB-imp 的相对选择系数 k' 可以达到 228 ,而 Pb-imp 的 k' 仅为 9.35。以上结果表明 ,相对于单模板制备的印迹吸附剂 ,Pb-CTMAB-imp 对 Pb²⁺ 具有明显的选择性吸附能力。未加入 CTMAB 时 ,制备的 Pb²⁺ 印迹吸附剂孔径太小 ,配位基团不能全部参与配位; 加入 CTMAB 后 ,提高了材料的比表面积 ,使吸附剂中与 Pb²⁺ 匹配的孔穴数量增加 ,吸附容量和相对选择性系数随之大幅提高。CTMAB-imp 因比表面积大 ,对 Pb²⁺ 的吸附容量也相对较大。但由于没有特异性的结合位点 ,对 Pb²⁺ 的选择吸附能力差。因此 ,利用 Pb-CTMAB-imp 对 Pb²⁺ 具有特异吸附性能的特点 ,可以将其应用于基体干扰严重、铅含量低的实际样品中 Pb²⁺ 的分离富集 ,进而为复杂样品中 Pb²⁺ 的测定提供一种简便快速的样品前处理手段。

表 1 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ (pH 6.0) 在 CTMAB-imp ,Pb-imp 和 Pb-CTMAB-imp 上的竞争吸附性能
Table 1 Competitive loading of Pb²⁺ and Cd²⁺ by CTMAB-imp ,Pb-imp and Pb-CTMAB-imp sorbents at pH 6.0 (acetic acid/ sodium acetate buffer)

吸附剂 Sorbent	起始浓度 Initial concentration (mmol/L)		吸附率 Uptake(%)		吸附容量 Capacity (mmol/g)		分配系数 K_d (mL/g)		选择系数 k	相对选择 系数 k'
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺		
CTMAB 印迹吸附剂	1.00	1.00	99.5	99.8	0.0995	0.0998	19900	49900	0.40	
CTMAB-imp	2.00	2.00	51.6	56.1	0.103	0.112	1061	1273	0.83	
铅印迹吸附剂 Pb-imp	1.00	1.00	65.2	33.5	0.0652	0.0335	187	50	3.74	9.35
Pb-CTMAB 印迹吸附剂	1.00	1.00	99.8	84.6	0.0998	0.0846	49900	549	91.0	228
Pb-CTMAB-imp	2.00	2.00	77.5	43.7	0.155	0.0874	3444	77	45.0	

imp: imprinted sorbent .

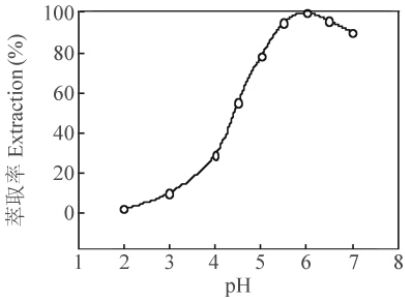


图 2 pH 值对 Pb²⁺ 吸附性能的影响
Fig. 2 Effect of pH on adsorption of Pb²⁺

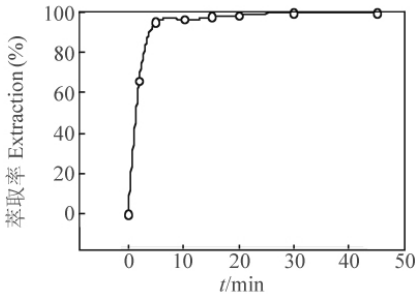


图 3 Pb²⁺ 的吸附动力学
Fig. 3 Adsorption kinetics of Pb²⁺

3.5 吸附容量、吸附等温线和再生性能

在 2.0 ~ 14.0 mmol/L 浓度范围内 ,Pb-CTMAB-imp 的饱和吸附容量随 Pb^{2+} 初始浓度的增大而逐渐增加 ,高浓度时趋于饱和 ,饱和吸附容量为 0.155 ~ 0.215 mmol/g。分别用 Langmuir 等温吸附方程和 Freundlich 等温吸附方程对所得数据进行线性拟合。结果表明 ,Langmuir 等温吸附方程拟合后的 $R^2 = 0.9981$; 而 Freundlich 等温吸附方程拟合后的 $R^2 = 0.9635$,说明在 25℃ 时 , Pb^{2+} 在 Pb-CTMAB-imp 上的吸附行为可以用 Langmuir 等温吸附方程描述 , Pb^{2+} 是以单分子层的形式化学吸附于吸附剂表面 ,其理论饱和吸附容量 Q_{max} 为 0.222 mmol/L。对 1.50 mmol/L Pb^{2+} 在 Pb-CTMAB-imp 的 5 次吸附-洗脱实验(5 次吸附容量分别为 0.149、0.145 ,0.137 ,0.137 和 0.139 mmol/g) 表明 吸附容量只发生较小变化 ,说明合成的 Pb-CTMAB-imp 具有良好的再生性。

3.6 样品分析

为验证 Pb-CTMAB-imp 在环境样品中 Pb^{2+} 选择性吸附应用中的可行性 ,按实验方法对标准沉积物样品 GBW07307、GBW07311 和 GBW07312 中的 Pb^{2+} 进行测定。测定值分别为 (300 ± 15) $\mu g/g$, (622 ± 55) $\mu g/g$ 和 (280 ± 18) $\mu g/g$,参考值分别为 (307 ± 26) $\mu g/g$ 、(636 ± 34) $\mu g/g$ 和 (285 ± 16) $\mu g/g$ 。本方法所得结果与标准样的参考值基本吻合 ,因而可用于实际样品中铅的富集与测定。

采集自来水、校内湖水和合肥市十五里河水样后 ,立即用 0.45 μm 微孔纤维素滤膜过滤去除悬浮颗粒物 ,利用加标回收实验测定其中 Pb^{2+} 的含量 (表 2)。

由表 2 可见 ,实际样品测定的加标回收率在 90.9% ~ 101.2% 之间 ,表明本方法可靠。

表 2 水样中 Pb^{2+} 的测定结果
Table 2 Determination results of Pb^{2+} in water samples

样品 Sample	测定值 Found ($\mu g/L$)	加入量 Added ($\mu g/L$)	测定总量 Total found ($\mu g/L$)	回收率 Recovery (%)
自来水 Tap water	0.32	0.5 1	0.83 1.20	101.2 90.9
湖水 Lake water	35.2	10 20	44.8 55.6	99.2 100.7
河水 River water	9.66	5 10	14.7 28.6	100.5 96.2

References

1 Li C X , Gao J , Pan J M , Zhang Z L , Yan Y S. *J. Environ. Sci.* , **2009** , 21(12) : 1722 ~ 1729

2 Quirarte-Escalante C. A. , Soto V , Cruz W , Porras G R , Manriquez R , Gomez-Salazar S. *Chem. Mater.* , **2009** , 21(8) : 1439 ~ 1450

3 SU Xian-Fa , SHI Hui-Li , ZHU Gui-Fen , GAO Yan-Fu , FAN Jing(苏现伐 , 石慧丽 , 朱桂芬 , 高燕哺 , 樊 静) . *Metal-lurgical Analysis*(冶金分析) , **2009** , 29(8) : 16 ~ 20

4 Wang L M , Zhou M H , Jing Z J , Zhong A F. *Microchim Acta* , **2009** , 165(2) : 367 ~ 372

5 Xie F Z , Lin X C , Wu X P , Xie Z H. *Talanta* , **2008** , 74(4) : 836 ~ 843

6 XIE Fa-Zhi , ZHANG Jun , TANG Hai-Ou(谢发之 , 张 俊 , 唐海鸥) . *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学) , **2006** , 34(10) : 1429 ~ 1432

7 Anthemidis A N. *Talanta* , **2008** , 77(2) : 541 ~ 545

8 Shan H X , Li Z J , Li M. *Microchim Acta* , **2007** , 159(1) : 95 ~ 100

9 Tuzena M , Citaka D , Soylak M. *J. Hazard. Mater.* , **2008** , 158(1) : 137 ~ 141

10 Prasad K , Gopikrishna P , Kala R , Rao T P , Naidu G R K. *Talanta* , **2006** , 69(4) : 938 ~ 945

11 Southard G E. 2009 , US 7 476 316 B2

12 LÜ Yun-Kai , YAN Xiu-Ping(吕运开 , 严秀平) . *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学) , **2005** , 33(2) : 254 ~ 260

13 Shin Y S , Liu J , Wang L Q , Nie Z M , Samuels W D , Fryxell G E , Exarhos G J. *Angew. Chem. Int. Edit.* , **2000** , 39(15) : 2702 ~ 2707

14 Dai S , Burleigh M C , Ju Y H , Gao H J , Lin J S , Pennycook S J , Barnes C E , Xue Z L. *J. Am. Chem. Soc.* , **2000** , 122(5) : 992 ~ 993

15 Im H J , Yang Y H , Allain L R , Barnes C , Dai S , Xue Z L. *Environ. Sci. Technol.* , **2000** , 34(11) : 2209 ~ 2214

16 Lu Y K , Yan X P. *Anal. Chem.* , **2004** , 76(2) : 453 ~ 457

17 Fang G Z , Tan J , Yan X P. *Sep. Sci. Technol.* , **2005** , 40(8) : 1597 ~ 1608

- 18 Wu G H , Wang Z Q , Wang J , He C Y. *Anal. Chim. Acta* , **2007** , 582(2) : 304 ~ 310
- 19 Fan Z F. *Talanta* , **2006** , 70(5) : 1164 ~ 1169
- 20 Dey R K , Jha U , Patnaika T , Singh A C , Singh V K. *Sep. Sci. Technol.* , **2009** , 44(8) : 1829 ~ 1850

Preparation of Pb^{2+} Double-template Imprinted Sorbent for Selective Separation of Pb^{2+} from Environmental Water and Sediment Samples

XIE Fa-Zhi* , XUAN Han , GE Ye-Jun , WANG Ying , CAO Tian , ZHANG Ke-Hua

(School of Materials Science and Chemical Engineering , Anhui University of Architecture , Hefei 230022)

Abstract A double-template imprinted sorbent was prepared by a sol-gel imprinting approach for the selective separation of Pb^{2+} from environmental water and sediment samples. The adsorption property and selective recognition ability of the sorbents were studied by equilibrium-adsorption method. Results showed that in the presence of Cd^{2+} , the selectivity coefficient and the relative selectivity coefficient of the double-template imprinted sorbents for Pb^{2+} was 91 and 228 , respectively , which is much higher than those of CTMAB-imp sorbents (0. 4 and 9. 35) . The uptake capacities and the selectivity coefficients of the double-template imprinted sorbent were much higher than those of the sorbent prepared without CTMAB template. The extraction behavior of the matrix was conformed by Langmuir's equation. Theoretical sorption capacity was 0. 222 mmol/g. Furthermore , the new imprinted sorbent possessed a fast kinetics for the removal of Pb^{2+} from aqueous solution with the saturation time less than 5 min and could be repeatedly used. This sorbent has been successfully applied to the separation and determination of the trace Pb^{2+} in standard reference sediment materials and real water samples.

Keywords Double-template; Imprinted sorbent; Cetyltrimethylammonium bromide; Lead; Selective adsorption

(Received 21 June 2010; accepted 6 September 2010)

《近红外光谱解析实用指南》

该书是现有惟一介绍近红外光谱吸收谱带与分子结构之间关系的专著。书中给出了 300 多张近红外光谱图 , 几乎覆盖了所有在近红外光谱区有吸收的官能团。附录给出了大量的图表和数据以解析分子结构与近红外光谱之间的相关关系 , 书中还扼要介绍了近红外光谱产生的机理和应用发展史。

该书对读者深入了解和掌握近红外光谱分析技术将有很大帮助 , 具有广泛的参考价值。特别适合作为光谱分析工作者的手册类工具书 , 也可用作科研院所和高等院校师生的教学参考书。

该书由杰尔·沃克曼等编著 , 褚小立等译 , 化学工业出版社出版 , 定价 60.00 元。