

# 四钛酸钾晶须表面二苯并噻吩印迹聚合物的 制备及其性能研究

黄卫红\*<sup>1</sup> 周威<sup>1</sup> 徐婉珍<sup>1</sup> 徐平平<sup>2</sup> 徐相君<sup>1</sup> 闫永胜\*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(江苏大学环境学院, 镇江 212013) <sup>2</sup>(江苏大学化学化工学院, 镇江 212013)

**摘 要** 以二苯并噻吩为模板, 4-乙烯基吡啶为功能单体, 四钛酸钾晶须为载体, 合成了对二苯并噻吩具有特异吸附的四钛酸钾表面分子印迹聚合物。采用红外光谱、扫描电镜、氮气吸附对其形貌和结构进行表征, 利用气相色谱法研究其吸附性能。结果表明: 在 318 K, 吸附时间为 240 min 时, 吸附效果最佳, 在初始浓度 500 mg/L 的二苯并噻吩溶液中平衡吸附量为 23.33 mg/g; 吸附过程符合 Pseudo second order 动力学模型, 以化学吸附为主; 吸附行为符合 Freundlich 等温线方程, 为多分子层吸附; 吸附为自发、吸热、以焓驱动为主的过程。选择性吸附实验表明, 四钛酸钾表面分子印迹聚合物对二苯并噻吩具有特异选择性。

**关键词** 表面印迹; 二苯并噻吩; 四钛酸钾晶须; 气相色谱法

## 1 引言

分子印迹技术是通过合成分子印迹聚合物(Molecular imprinted polymer, MIP)模拟自然界中分子的识别作用, 从分子结构相近的混合物中识别目标分子<sup>[1,2]</sup>。然而传统方法制备的 MIP 功能基团“包埋”较深, 不利于目标分子的洗脱和再次识别<sup>[3]</sup>。自 1949 年 Dickey<sup>[4]</sup>用沉淀法制备了印迹硅胶以来, 表面印迹法逐渐被人们所认识。基于硅胶表面的 MIP 的印迹位点分布在聚合物表面, 不仅便于洗脱, 而且有利于目标分子接近识别位点, 识别速度快<sup>[5]</sup>。

环保法规日趋严格, 使得油品的深度脱硫十分迫切。迄今为止, 主要的脱硫工艺仍是传统的加氢脱硫, 其对硫醇和硫醚有很高的脱除率, 但是却很难脱除噻吩类及其烷基化衍生物<sup>[6]</sup>。为实现“无硫”的规范, 一些新的脱硫方法脱颖而出, 如生物脱硫<sup>[7]</sup>、离子液体脱硫<sup>[8]</sup>、吸附脱硫<sup>[9]</sup>等。其中, 吸附脱硫以其操作简单、效果显著、经济可行而得到人们青睐<sup>[9]</sup>。

本实验以二苯并噻吩为模板, 4-乙烯基吡啶为功能单体, 四钛酸钾为载体, 合成了四钛酸钾表面分子印迹聚合物。在对形貌和结构表征的同时, 考察了其吸附性能。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

7890A 气相色谱仪(美国安捷伦公司); Nicolet Nexus 470 傅立叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司); S-4800 场发射扫描电子显微镜(日本日立高技术公司); NDVA-2000e 比表面与孔隙度分析仪(美国康塔公司)。

四钛酸钾晶须(K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, 上海钛基晶须材料有限公司); 4-乙烯基吡啶(4-Vinylpyridine, 4-VP, 分析纯)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(Ethyl glycol dimethacrylate, EGDMA, 98%, 分析纯)、二苯并噻吩(Dibenzothiophene, DBT, 98%)、苯并噻吩(Benzothiophene, BT, 99%)、4-甲基二苯并噻吩(4-Methyldibenzothiophene, 4-MDBT, 96%)、4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-Dimethyldibenzothiophene, 4,6-DMDBT, 97%)均购自阿拉丁公司; 偶氮二异丁腈(Azodiisobutyronitrile, AIBN, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司); 其它试剂均为分析纯。

### 2.2 吸附剂的制备

四钛酸钾晶须使用前用 3 mol/L HCl 浸泡 24 h, 以蒸馏水洗至中性, 干燥, 研磨, 过筛, 备用。参照

2010-08-26 收稿; 2010-10-21 接受

本文系国家自然科学基金(No. 20947003), 中国博士后科学基金(No. 20090461066)和江苏省博士后科研资助计划(No. 0902056C)资助

\* E-mail: xwz09@ujs.edu.cn, whuang630@163.com

文献[10], 在安培瓶中加入 1.0 mmol DBT, 4.0 mmol 4-VP, 10 mL 甲苯, 超声分散 10 min, 通氮气 5 min, 室温下水浴搅拌反应 4 h。在混合溶液中加入 20.0 mmol EGDMA, 0.1 mmol AIBN, 0.6 mmol  $K_2Ti_4O_9$ , 超声分散 10 min, 通氮气 10 min, 真空条件下密封安培瓶, 60 °C 恒温水浴搅拌反应 24 h, 得到四钛酸钾表面印迹聚合物(Surface imprinted/ $K_2Ti_4O_9$ , MIP/ $K_2Ti_4O_9$ )。于索氏提取器中用甲醇-乙酸(8:2, V/V) 混合溶液洗脱至无 DBT, 乙醇洗涤数次后, 真空干燥 24 h, 备用。四钛酸钾表面非印迹聚合物(Non imprinted/ $K_2Ti_4O_9$ , NIP/ $K_2Ti_4O_9$ )的制备过程与上述方法相同, 只是未加入模板 DBT。

### 2.3 吸附实验

吸附实验包括吸附动力学的考察, 吸附等温线的测定和选择性吸附实验。在这些吸附实验中, 10 mg 吸附剂加入到 6 mL 已知浓度的模拟油溶液中, 恒温振荡, 在不同的时间间隔, 将混合溶液离心, 取上清液, 用气相色谱检测其浓度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 功能单体与模板分子的结合机理

吡啶环上的氮原子为吸电子的, 故吡啶环属于缺电子的芳杂环; 二苯并噻吩中杂环上的硫原子具有给出电子对的能力, 故为富电子芳杂环, 因此可以推测两个芳杂环上的硫、氮原子之间存在静电吸引作用。另外, 吡啶环和二苯并噻吩中的苯环均为闭合共轭体系, 且两者的环形  $\pi$  电子云均分布于环平面的上下两方, 故推测吡啶环与苯环之间形成  $\pi$ - $\pi$  相互作用<sup>[11, 12]</sup>。

### 3.2 MIP/ $K_2Ti_4O_9$ 和 NIP/ $K_2Ti_4O_9$ 的表征

观察  $K_2Ti_4O_9$  和 MIP/ $K_2Ti_4O_9$  洗脱 DBT 后的红外光谱可知,  $K_2Ti_4O_9$  由于 3 mol/L HCl 的活化, 表面富有一OH, 其吸收峰位于  $3152\text{ cm}^{-1}$  处。与  $K_2Ti_4O_9$  光谱图相比, DBT 洗脱后的 MIP/ $K_2Ti_4O_9$  由于  $K_2Ti_4O_9$  表面的一OH 与交联剂发生作用, 其吸收峰消失, 而增加了  $2996$  和  $2958\text{ cm}^{-1}$  处  $CH_2$  和  $CH_3$  的 H—C 键伸缩振动峰,  $1730$ ,  $1645$  和  $1599\text{ cm}^{-1}$  处  $C=O$ ,  $C=N$ ,  $C=C$  键吸收峰,  $1456\text{ cm}^{-1}$  和  $1393\text{ cm}^{-1}$  处  $CH_2$  和  $CH_3$  的 C—H 键的弯曲振动峰,  $1152\text{ cm}^{-1}$  处 C—O—C 键的吸收峰。这些峰的出现表明, 功能单体和交联剂与载体之间已成功反应, 形成了高聚物。

$K_2Ti_4O_9$ , NIP/ $K_2Ti_4O_9$  及 MIP/ $K_2Ti_4O_9$  洗脱 DBT 前后的扫描电镜分析见图 1。  $K_2Ti_4O_9$  (图 1a) 为层状结构, 其比表面积为  $36.94\text{ m}^2/\text{g}$ ; NIP/ $K_2Ti_4O_9$  (图 1b) 中聚合物包覆在  $K_2Ti_4O_9$  表面, 较为平滑, 其比表面积为  $335.82\text{ m}^2/\text{g}$ ; MIP/ $K_2Ti_4O_9$  洗脱 DBT 前(图 1c) 表面紧致, 孔隙很少, 其比表面积为  $342.01\text{ m}^2/\text{g}$ ; MIP/ $K_2Ti_4O_9$  洗脱 DBT 后(图 1d) 表面粗糙, 孔结构增多, 有利于再次识别 DBT, 其比表面积为  $351.50\text{ m}^2/\text{g}$ 。比较 4 种物质比表面积的变化可知, MIP/ $K_2Ti_4O_9$  和 NIP/ $K_2Ti_4O_9$  对 DBT 吸附量的差异与其物理性质关联不大, 主要还是受印迹效应的影响。

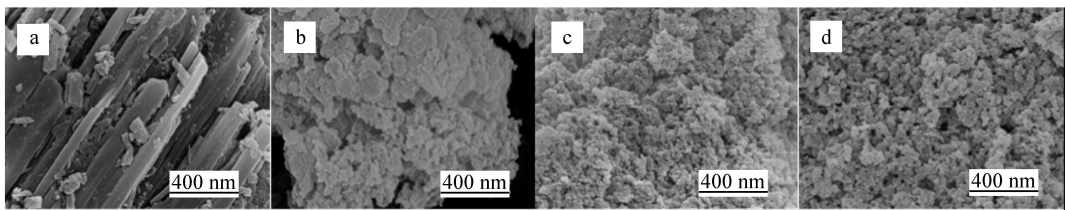


图 1  $K_2Ti_4O_9$  (a), NIP/ $K_2Ti_4O_9$  (b), MIP/ $K_2Ti_4O_9$  洗脱 DBT 前(c) 和后(d) 的扫描电镜图

Fig. 1 Scanning electron microscopy of  $K_2Ti_4O_9$  (a), NIP/ $K_2Ti_4O_9$  (b), MIP/ $K_2Ti_4O_9$  before (c) and after (d) leaching dibenzothiophene(DBT)

### 3.3 吸附动力学

图 2 为 318 K 时 DBT 在 MIP/ $K_2Ti_4O_9$  上的吸附动力学分析图。在开始阶段吸附速率较快, 之后曲线逐渐趋于平缓, 240 min 时基本达到吸附平衡。后续吸附实验中取 240 min 作为 MIP/ $K_2Ti_4O_9$  的平衡吸附时间。

分别用 Pseudo first order 和 Pseudo second order 动力学方程<sup>[13]</sup> 对实验数据进行拟合。经 Pseu-

动力学方程拟合的相关系数  $R^2$  (0.9974) 大于 Pseudo first order 动力学方程拟合的相关系数  $R^2$  (0.9902), 且经 Pseudo second order 动力学方程处理所得的平衡吸附量理论值 (24.51) 和实验值 (23.33) 较吻合。因此 MIP/ $K_2Ti_4O_9$  对 DBT 的吸附符合 Pseudo second order 动力学模型, 以化学吸附为主。

### 3.4 吸附等温线和吸附热力学过程

图 3 为 288, 298, 308 和 318 K 时, DBT 在 MIP/ $K_2Ti_4O_9$  上的吸附等温线分析图。反应温度越高, MIP/ $K_2Ti_4O_9$  对 DBT 的平衡吸附量越大; 初始浓度越高, MIP/ $K_2Ti_4O_9$  对 DBT 的平衡吸附量越大。因此, 本实验选择 318 K 作为 MIP/ $K_2Ti_4O_9$  的吸附反应温度。

分别用 Langmuir 和 Freundlich 两种吸附等温线模型<sup>[4]</sup> 对吸附数据进行拟合。经 Freundlich 等温线方程拟合的相关系数  $R^2$  (288 K: 0.9692, 298 K: 0.9749, 308 K: 0.9715, 318 K: 0.9864) 均大于 Langmuir 等温线方程拟合的相关系数  $R^2$  (288 K: 0.1502, 298 K: 0.5566, 308 K: 0.6341, 318 K: 0.7914)。因此, MIP/ $K_2Ti_4O_9$  对 DBT 的吸附符合 Freundlich 等温线方程, 为多分子层吸附。

热力学参数包括吸附平衡常数  $K_c$ , 标准自由能  $\Delta H^0$ , 标准焓变  $\Delta H^0$ , 标准熵变  $\Delta S^0$ 。根据文献[15] 可以计算出  $\Delta G^0$  在 288, 298, 308 和 318 K 时的值分别为 -6.84, -7.96, -9.02 和 -10.17 kJ/mol;  $\Delta H^0$  为 24.79 kJ/mol;  $\Delta S^0$  为 109.87 J/(mol·K)。 $\Delta G^0 < 0$ , 表明 MIP/ $K_2Ti_4O_9$  对 DBT 的吸附是自发的;  $\Delta H^0 > 0$ , 表明吸附是吸热的过程;  $\Delta S^0 > 0$ , 说明吸附是以熵驱动为主的过程。

### 3.5 选择性吸附性能

选择与 DBT 结构类似的 BT, 4-MDBT 和 4,6-DMDBT 为底物, 混合溶液中 DBT, BT, 4-MDBT 和 4,6-DMDBT 的初始浓度分别为 500, 360, 540 和 580 mg/L。图 4 是 MIP/ $K_2Ti_4O_9$  和 NIP/ $K_2Ti_4O_9$  对 4 种物质的选择性吸附示意图。MIP/ $K_2Ti_4O_9$  对 DBT 的吸附量明显高于其它 3 种物质。MIP/ $K_2Ti_4O_9$  上的特异性识别位点及与 DBT 相匹配的空腔, 使得 DBT 能强烈吸附在 MIP/ $K_2Ti_4O_9$  上。而 BT 虽然分子较小, 能进入印迹空腔, 但 BT 缺少特异性识别位点, 故吸附较少。4-MDBT 和 4,6-DMDBT 的分子体积大于 DBT, 与印迹空腔难以匹配, 所以吸附量低于 DBT。NIP/ $K_2Ti_4O_9$  由于缺少特异性识别位点及印迹空腔, 所以 NIP/ $K_2Ti_4O_9$  对 DBT 的吸附量低于 MIP/ $K_2Ti_4O_9$ 。另一方面, 由于 NIP/ $K_2Ti_4O_9$  主要以物理吸附为主, 故 NIP/ $K_2Ti_4O_9$  对 4 种物质的吸附量无明显差别。

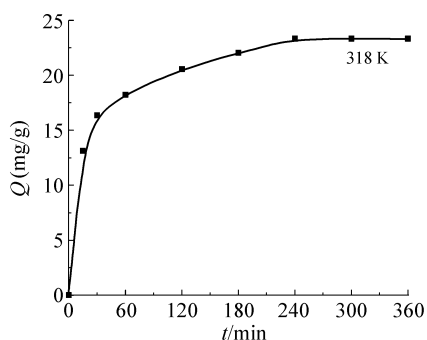


图 2 初始浓度为 500 mg/L 溶液中 DBT 在 MIP/ $K_2Ti_4O_9$  上的吸附动力学

Fig. 2 Adsorption kinetic of DBT on MIP/ $K_2Ti_4O_9$  at an initial concentration of 500 mg/L

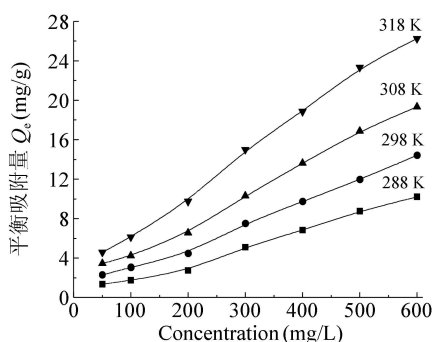


图 3 不同温度下 DBT 在 MIP/ $K_2Ti_4O_9$  上的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of DBT on MIP/ $K_2Ti_4O_9$  at different temperatures

$\Delta G^0 < 0$ , 表明 MIP/ $K_2Ti_4O_9$  对 DBT 的吸附是自

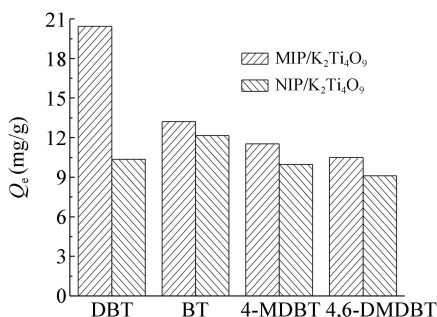


图 4 MIP/ $K_2Ti_4O_9$  和 NIP/ $K_2Ti_4O_9$  对 DBT, BT, 4-MDBT 和 4,6-DMDBT 的选择性吸附

Fig. 4 Selective adsorption of dibenzothiophene (DBT), benzothiophene (BT), 4-methyl dibenzothiophene (4-MDBT) and 4,6-dimethyl dibenzothiophene (4,6-DMDBT) on MIP/ $K_2Ti_4O_9$  and NIP/ $K_2Ti_4O_9$

## References

- 1 ZHANG Tie Li, MENG Xiang Jun, JIA Jun Fang, HAN Li Ling (张铁莉, 孟祥军, 贾俊芳, 韩利玲). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2010**, 38(1): 33~ 38
- 2 Yu J H, Zhang C C, Dai P, Ge S G. *Anal. Chim. Acta*, **2009**, 651(2): 209~ 214
- 3 Gao B J, Lu J H, Chen Z P, Guo G F. *Polymer*, **2009**, 50(14): 3275~ 3284
- 4 Dickey F H. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **1949**, 35(5): 227~ 229
- 5 Zhao W H, Sheng N, Zhu R, Wei F D, Cai Z, Zhai M J, Du S H, Hu Q. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 179(1-3): 223~ 229
- 6 Shan J H, Liu X Q, Sun L B, Cui R. *Energy & Fuels*, **2008**, 22(6): 3955~ 3959
- 7 Agarwal P, Sharma D. K. *Energy & Fuels*, **2010**, 24(1): 518~ 524
- 8 Roland S. *Energy & Fuels*, **2008**, 22(3): 1774~ 1778
- 9 Katie A C, Antek G W F, Adam J M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(40): 14538~ 14543
- 10 CHANG Yong Hui, LIU Bo, YING Hai Jie, HE Ming Fang (常勇慧, 刘波, 应汉杰, 何明芳). *Ion Exchange and Adsorption* (离子交换与吸附), **2003**, 19(5): 450~ 456
- 11 Nurettin S, Pinar I. *Polymer*, **2010**, 51(14): 3156~ 3163
- 12 Zhou H P, Wang P, Hao F Y, Ye H P, Zhao Q, Zhang R L, Tian Y P, Wu J Y, Tao X T, Jiang M H. *Journal of Molecular Structure*, **2008**, 892(1~ 3): 316~ 319
- 13 Vimonses V, Lei S M, Jin B, Chow C W K, Saint C. *Chemical Engineering Journal*, **2009**, 148(2~ 3): 354~ 364
- 14 Buhani, Suharso, Sumadi. *Desalination*, **2010**, 259(1~ 3): 140~ 146
- 15 Wu Z S, Li C. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 171(1~ 3): 582~ 587

## Synthesis and Evaluation of Surface Molecular Imprinted Potassium Tetratitanate Whisker for Dibenzothiophene

HUANG Wei Hong<sup>\*1</sup>, ZHOU Wei<sup>1</sup>, XU Warr Zhen<sup>1</sup>, XU Ping Ping<sup>2</sup>,  
XU Xiang Jun<sup>1</sup>, YAN Yong Sheng<sup>\*2</sup>

<sup>1</sup>(School of the Environment, Jiangsu University, Zhenjiang 212013)

<sup>2</sup>(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013)

**Abstract** A novel surface molecular imprinted material based on modification of potassium tetratitanate whisker has been successfully synthesized with dibenzothiophene(DBT) as template, 4-vinyl pyridine (4VP) as functional monomer, potassium tetratitanate whisker ( $K_2Ti_4O_9$ ) as carrier. The synthetic sorbents were characterized by using the Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and nitrogen adsorption. The adsorption conditions and properties of surface imprinted/ $K_2Ti_4O_9$  (MIP/ $K_2Ti_4O_9$ ) for selectivity of DBT were investigated. The experimental results showed that the optimum adsorption temperature was 318 K and adsorption time was 240 min. The equilibrium adsorption amount reached 23.33 mg/g at an initial concentration of 500 mg/L; the adsorption process was described well with pseudo-second order model, the chemisorption was dominant and the adsorption behavior was explained well with the Freundlich isotherm equation, so it was a multi-molecular layer adsorption; the adsorption of DBT onto MIP/ $K_2Ti_4O_9$  was a spontaneous, endothermic and entropy-driven process. Selective adsorption test indicated that the MIP/ $K_2Ti_4O_9$  was a more effective sorbent than non-imprinted/ $K_2Ti_4O_9$  (NIP/ $K_2Ti_4O_9$ ) toward DBT.

**Keywords** Surface imprinted; Dibenzothiophene; Potassium tetratitanate whisker; Gas chromatography

(Received 26 August 2010; accepted 21 October 2010)