# Pb<sup>2+</sup> 印迹丙烯酸 co 苯乙烯的制备及其吸附性的 FAAS 法分析

肖开提•阿布力孜,阿不都热衣木•苏巴洪,王吉德,司马义•努尔拉\*

#### 新疆大学化学化工学院,新疆乌鲁木齐 830046

摘 要 以丙烯酸为功能单体、苯乙烯为骨架单体、Pb<sup>2+</sup>为模板离子、采用无皂乳液聚合法合成铅离子印迹 共聚物(Pb(II)-IIPs)并采用紫外光谱、傅里叶变换红外光谱和扫描电镜对 Pb(II)-IIPs 和非印迹聚合物 (NIPs)的表面形貌和结构进行表征。以火焰原子吸收光谱法(FAAS)为检测手段,研究了 Pb IIPs 对 Pb<sup>2+</sup> 的 吸附和选择识别能力。结果表明,与 NIPs 相比, Pb(II)-IIPs 对 Pb(II)具有较好的特异吸附性能和选择性 识别能力。在 Cd(II), Cu(II), Mn(II)和 Zn(II)存在下,其相对选择性系数分别达到 6 25, 6 18, 6 25, 6 38。在室温下, pH 6,吸附时间为 2 5h 时,吸附基本达到平衡,吸附率可达到 96%。以 3 mol\* L<sup>-1</sup>的盐 酸溶液作为解吸剂对含铅 Pb(II)-IIPs 进行洗脱,吸率可达到 98%以上。在最佳吸附条件下,其对 Pb(II)的 吸附容量可达到 40.2 mg\* g<sup>-1</sup>。

关键词 铅离子;离子印记聚合物;丙烯酸;吸附性 中图分类号:0657.3 文献标识码:A **DOI**:10.3964/jissn 1000-0593(2011)06-1702-05

# 引 言

在重金属污染中铅污染是危害最大的环境污染问题之 一,生物毒性显著的铅是一种无机环境激素,在人体内聚集 到一定程度就会影响人的正常代谢活动,对人体造成严重危 害<sup>[1]</sup>。铅在自然环境中多数以微量形式存在,浓度很低,与 之共存的高浓度基体的干扰大,用常规分析方法难以直接测 定,只能先对痕量铅进行分离富集,然后测定。表面分子印 迹是一种新型的亲和分离技术<sup>[2,3]</sup>。它主要是利用在聚合过 程中加入模板分子,聚合结束后将模板分子洗脱,在聚合物 内部留下与模板分子空间结构互补的空穴及官能基团,从而 对模板物质进行记忆性识别和吸附<sup>[4,5]</sup>。

离子印迹聚合物与分子印迹聚合物相类似,但是它除了 保留了分子印迹技术的优点外还具有识别印迹离子的功 能<sup>[6]</sup>。因此广泛用于过渡金属离子、有毒金属离子、稀有和 贵金属离子的分离与回收以及金属络合物传感器、催化等领 域<sup>[7-12]</sup>。依据酸碱理论,羧基属于硬碱,Pb<sup>2+</sup>属于交界酸,二 者可形成稳定的络合物<sup>[13]</sup>。本文以丙烯酸(AA)为功能单 体,利用无皂乳液聚合方法结合离子印迹技术合成Pb(II)-IIPs,以FAAS为检测手段,研究了Pb(II)-IIPs对水溶液中 Pb<sup>2+</sup>的吸附和解吸条件、吸附能力及选择性识别能力。实验 结果表明,所合成的Pb(II)-IIPs对Pb<sup>2+</sup>具有良好的吸附及 选择识别能力;将其应用于水样可实现痕量 Pb<sup>2+</sup>的分离富 集与测定。

1 实验部分

# 1.1 主要仪器

Analyst300 原子吸收光谱仪及其配套设备(Perkin Elmer 公司), DHG-9140A型电热恒温干燥箱(上海), 台式离心机 (TDL-4), 金怡 601 超级恒温水浴(江苏), DZE-6020型真空 干燥箱(上海), Delta 320 pH 计, D25-2型电动搅拌机(杭 州), 铅、镉、铜、锰和锌空心阴极灯。

12 试剂与药品

1 000 g・L<sup>-1</sup>铅、镉、铜、锰和锌标准溶液;丙烯酸 (AA,天津市博迪化工有限公司)、苯乙烯(St,天津市百世 化工有限公司)、二乙烯苯(DVB, New Jersey USA)、过硫酸 钾(KPS,北京化工厂)、盐酸及氨水(乌鲁木齐迪城化工有限 公司)、柠檬酸(上海试剂一厂),磷酸氢二钠(广东西陇化工 厂),以上试剂均为分析纯;去离子水。

13 Pb(II)-IIPs的制备

先将 4 1 mL AA 溶解到 40 mL 水中, 然后加入 3 31 g Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 在室温下磁力搅拌器中搅拌 30 min, 使 AA 与 Pb<sup>2+</sup>充分络合, 然后将溶液移到三口圆底烧瓶中, 再加入 5 mL St 和 0 5 mL DVB, 在水浴中搅拌升温至 70 ℃时加入

基金项目: 国家自然科学基金项目(20674066)资助

收稿日期: 2010-09-15, 修订日期: 2010-12-10

作者简介: 肖开提・阿布力孜, 1966 年生, 新疆大学化学化工学院副教授 \* 通讯联系人 e mail: is mayil nu@ sohu. com © 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

0.1 g KPS 在氮气保护下恒温反应 3 h。冷却至室温,得到白 色粉末,将粗产品用大量去离子水和甲醇洗涤,抽滤后用3 mol•L<sup>-1</sup> HCI 洗涤至无 Pb<sup>2+</sup> 检出为止. 然后在 50 ℃下 真 空干燥 24 h, 备用。非印迹聚合物的制备与 Pb(II)-IIPs 的 制备相似,只是在制备过程中不加  $Pb(NO_3)_2$ ,也无需脱除  $Pb^{2+}$ 

# 1.4 吸附与解吸实验方法

移取 10 mL 标准溶液干具寒离心管. 用柠檬酸和磷酸氢 二钠缓冲溶液调整 pH 6 后加 50 mg Pb(II)-IIPs 或 NIPs, 盖紧管寒,在室温下保证固液接触时间25h后离心分离清 液待测用;将聚合物用去离子水洗净后,加入 10 mL 3 mol • $L^{-1}$ 盐酸溶液、盖紧瓶寒在室温下震荡 10 min、充分解吸 后分离清液待测用,用 FAAS 法在最佳测定条件下进行测 定,以 $Q(mg \cdot g^{-1}) = (Co - Ce)V/W, E(\%) = (Co - Ce)V/W$ Ce) / Co 和 B(%) = CdVd/(Co-Ce) V 式分别计算静态吸附 容量、吸附率和解吸率;式中,Co,Ce和Cd分别为吸附前 溶液 Pb<sup>2+</sup> 浓度、吸附达到平衡 后溶液 Pb<sup>2+</sup> 浓度和解吸达到 平衡后解吸液中  $Pb^{2+}$  浓度(mg• L<sup>-1</sup>); V 和 Vd 分别为吸附 原液体积和解吸液体积(mL); W 为 Pb(II)-IIPs 或 NIPs 的 干重量(g)。

#### 结果与讨论 2

#### 2.1 络合物紫外光谱表征

采用紫外吸收光谱法考察了 Pb<sup>2+</sup> 与 AA 之间的相互配 位作用; 单一 Pb<sup>2+</sup>, AA 和 Pb-AA 配合物的紫外光谱如图 1 所示。 $Pb^{2+}$  与 AA 混合后, 如果彼此之间没有配位作用, 据 吸收光谱的叠加性原理、混合物的紫外吸收光谱应为  $Pb^{2+}$ 和 A A 紫外吸收光谱的简单加合,不会出现新的吸收峰。结 果表明,  $Pb^{2+}$  与 AA 混合后, 在紫外吸收光谱图中长波长方 向出现了新的吸收峰, 说明 Pb<sup>2+</sup> 与 AA 之间发生了配位作 用。这可能是因为 Pb<sup>2+</sup> 存在空的电子轨道, 而 AA 的氧原子 电负性强并有孤对电子, 电子云密度大, 两者可通过配位键 相互作用,从而使得 AA 中双键的电子云密度减弱,采用紫 外光照射时只需更低的能量即可使电子发生跃迁产生吸收光 谱,因而在长波长方向出现配合物的新的特征吸收峰。





#### 2 2 共聚物红外光谱表征

图 2 和图 3 为 Pb(II)-IIPs 和 NIPs 的红外光谱图、图 3 中1 704 cm<sup>-1</sup> 为羧酸中 ─C=O 的吸收峰: 1 602. 1 493. 1 453 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为苯环的骨架振动峰; 3 083, 3 061,  $3027 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰为苯环中C<sub>so</sub><sub>T</sub>H的伸缩振动峰;在758和 698 cm<sup>-1</sup>处的两个吸收峰表明一元取代苯;图中没有出现苯 乙烯中 — C == C — 在 1 630 cm<sup>-1</sup> 的特征吸收峰, Pb(II)-IIPs 洗脱 Pb<sup>2+</sup> 后的红外光谱图与 NIPs 的红外光谱图基本相 (U).由上述分析可确认该化合物为丙烯酸-co-苯乙烯。从图 2 可知. 洗脱前 Pb(II)-IIPs 的红外图谱和洗脱后 Pb(II)-IIPs 的有很多相似之处;但与洗脱前 Pb(II)-IIPs 相比,洗脱后 Pb(II)-IIPs 在1 541 cm<sup>-1</sup>处(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>•Pb<sup>2+</sup>配合物的特征 吸收峰已消失<sup>[14,15]</sup>。结合洗脱后 Pb(II)-IIPs 中羧基的羰基 红外吸收峰稍微向高波数偏移进一步证实印迹过程的发生。



Fig 2 Infrared spectra of unleached Pb(II)-IIPs



#### 2 3 共聚物扫描电镜分析

Pb(II)-IIPs 洗脱前后的扫描电镜如图 4 所示。由图可 知,洗脱前印迹聚合物图 4(a) 的表面比较平坦光滑,洗脱后 图 4(b) 表面变得粗糙、凹凸不平, 这是因为模板离子洗脱 后, 留下了很多印迹空穴而致。先印迹聚合后洗脱印迹离子 使 Pb(II)-IIPs 表面变得粗糙,不仅增大了吸附表面积,而 且结合位点分布也很稠密,这有利干增大其吸附容量,提高 Pb(II)-IIPs 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附和识别能力。

#### 2 4 酸度对聚合物吸附率的影响

配制 pH 分别为 1, 2, 3, 4, 5, 6 和 7, 浓度相同 Pb<sup>2+</sup> 溶 液,考察了溶液酸度对 Pb(II)-IIPs 吸附  $Pb^{2+}$  的影响,结果 见图 5。起始 Pb(II)-IIPs 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附率随 pH 值的增大

© 1994-2012 (Juna Academic function 而迅速提高; 当<sub>1</sub>pH 为 6 时,吸附率达到 96%;其后吸 附率 rnal Electronic Publis

逐渐降低。在强酸性条件下,因聚合物大分子链上的羧基氧 原子多处于质子化状态,失去其对 Pb<sup>2+</sup> 的螯合能力,吸附率 较低; pH> 6 时,因铅的水解,吸附率也低;结果表明,Pb (II)–IIPs 对 Pb<sup>2+</sup> 的最佳吸附率在偏酸性条件下出现;综合 考虑本实验选择 pH 为 6。



Fig 4 SEM micrographs of (a) unleached and (b) leached Pb(II)-IIPs



#### 2.5 静态吸附过程的动力学特征

在 pH 为 6的最佳酸度下,不改变其他条件,分别考察 了不同的吸附时间 Pb(II)-IIPs 对 Pb<sup>2+</sup> 吸附率的影响。聚合 物的静态动力学曲线如图 6 所示。结果表示,起始时吸附率 的增加较高,吸附时间为 2 5 h 时,吸附基本达到平衡,吸 附率可达到 96%,然后随着吸附时间的延长吸附率趋于稳 定。根据聚合物的静态吸附动力学曲线,本文将 2 5 h 选为 静态吸附时间。

# 2.6 吸附等温线和最大吸附量

于一系列 10 mL 比色管中分别加入不同浓度的 Pb<sup>2+</sup> 标 准溶液,在室温下按实验方法处理后测定其吸附前后 Pb<sup>2+</sup> 的浓度,计算 Pb(II)-IIPs 及 NIPs 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附量,绘制 吸附等温线如图7.所示。结果表明: 随着 Pb<sup>2+</sup>F浓度的增加, 吸附量不断增加,当Pb<sup>2+</sup> 浓度大于0.250 g・L<sup>-1</sup>时,吸附量 就开始达到饱和了,而后趋于稳定。此时 Pb(II)-IIPs及 NIPs 对 Pb<sup>2+</sup> 的平衡吸附量分别达到 40.2及 20.5 mg・g<sup>-1</sup>, 且其吸附曲线趋势基本与 Langmuir 吸附等温线一致。Pb (II)-IIPs 和 NIPs 相比较, Pb(II)-IIPs 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附量为 NIPs 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附量的 2 倍左右,表现出较好的离子印迹 效果。



Fig 7 Adsortion isotherm of the Pb( II )-IIPs and NIPs

### Table 1 Effect of different desorption solvent on the recovery of Pb( II )

Desorption solvent	Co/(mol• L-1)	Recovery/%				
H Cl	1	89.0				
	2	93 3				
	3	99.6				
$\mathrm{H}\mathrm{N}\mathrm{O}_3$	1	65 2				
	2	71.2				
	3	89.3				
$H_2SO_4$	1	75 1				
	2	75 8				
	3	76 4				

27 解吸剂的选择

物前加口 Ib 50吸附量,绘制 按实验方法,分别用不同浓度的 H Cl, H N O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50吸附量,绘制 对含 Pb(Ⅱ)–ⅢPs 进行解吸,分别考察了不同浓度的不同解 24. 浓度的增加 对含 Pb(Ⅱ)–ⅢPs 进行解吸,分别考察了不同浓度的不同解 Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net 吸搅对 Pb<sup>2+</sup> 解吸率的影响,结果见表 1。在室温下 3 mol• L<sup>-1</sup>的 HCI 溶液对 Pb<sup>2+</sup> 的解吸效果最好,所以本实验选择 3 mol•L<sup>-1</sup> HCI 为解吸剂。

2.8 选择性实验

选用一组与 Pb<sup>2+</sup> 相同价态并性质相近的 Cd<sup>2+</sup>, M n<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup>,调节 pH 为 6,固定各种离子浓度为 10 mg• L<sup>-1</sup>,采用静态吸附实验测得 Pb(II)-IIPs 和 NIPs 对各种离 子的吸附量,由  $\Delta Q = Q_{Pb(II)-IIPs} - Q_{NIPs}, D = (Co - Ce)V/CeW, <math>\alpha_{Pb/M} = D_{Pb}/D_M \Delta k' = \alpha_{Pl(II)-IIPs}/\alpha_{NIPs}$ 式分别计 算出特异吸附量<sup>(16)</sup>( $\Delta Q$ )、分配系数(D)、共存离子条件下对 Pb<sup>2+</sup>的选择性系数(a)和相对选择性系数(k'),考察了 Pb (II)-IIPs 对模板离子的选择性。结果见表 2。

Table 2	Distribution of	coefficient,	selecti vity	and relative	selectivity	coefficient of	Pb(II)	-IIPs and NIPs
---------	-----------------	--------------	--------------	--------------	-------------	----------------	--------	----------------

M et al ion	Con. /	$Q_{\mathrm{Pb(II)}-\mathrm{IIps}}$	$Q_{ m NIPs}$	${}^{\Delta Q}$	Pb(II)–IIPs		NIPs		ť
	(mg• L- 1)	/(mg• L-1)	$/(m g \bullet L^{-1})$	/ ( mg • L <sup>- 1</sup> )	D	α <sub>Pb/ M</sub>	D	$\alpha_{\rm Pb/M}$	- к
Pb <sup>2+</sup>	10	1. 223	0. 378	0 845	0 315	-	0 047	-	_
$Cd^{2+}$	10	0 350	0. 319	0 031	0 042	7.5	0 038	1. 2	6 25
Cu 2+	10	0 260	0. 248	0 012	0 030	10 5	0 028	1.7	6 18
M n $^{2+}$	10	0 129	0. 120	0 009	0 014	22 5	0 013	36	6 25
Zn <sup>2+</sup>	10	0 175	0. 162	0 013	0 019	16 6	0 018	2 6	6 38

从表 2 可知, 在相同条件下, Pb<sup>2+</sup> 在 Pb(II)-IIPs 中的 分配明显高于在 NIPs 中的分配。虽然这些竞争离子和 Pb<sup>2+</sup> 的电荷相同、大小相近, 和丙烯酸中的 氧原子也有较高的亲 和力, 但 Pb(II)-IIPs 对 Pb<sup>2+</sup> 仍然呈现了较高的选择性, 其 相对选择性系数大于 6 18。这是因为 Pb(II)-IIPs 经洗脱 后,留下功能基团和立体结构与模板离子 Pb<sup>2+</sup> 相匹配的空 穴,此空穴对 Pb<sup>2+</sup> 具有特异的识别能力,由于功能基团和特 定孔穴的同时作用, Pb(II)-IIPs 表现出特异的选择性。

### References

- [1] YANG Ke-di(杨克敌). Trace Elements and Health(微量元素与健康). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 2003. 40.
- [2] JIANG Zhongyi, YU Yingxia, WU Hong(姜忠义,喻应霞,吴 洪). J. Membr. Sci.(膜科学与技术), 2006, 26(1): 78.
- [3] YANG Lü-wen, LIU Han-mao, QU He-mi, et al(杨律文, 刘含茂, 屈贺幂, 等). Chinese J. Appl. Chem. (应用化学), 2008, 25(2):
   137.
- [4] CAO Xi-min, LIAO Ling, DU Li-ming(曹玺珉, 廖 玲, 杜黎明). Chinese J. Appl. Chem. (应用化学), 2008, 25(1): 43.
- [5] HUI Yong-qing, ZHONG Zhi-jing, HE Xiao-bo, et al(辉永庆, 钟志京, 何小波, 等). Chinese J. Appl. Chem. (应用化学), 2009, 26 (6): 721.
- [6] Praveen R S, Daniel S, Prasada R. Talanta, 2005, 66: 513.
- [7] Andac M, Mirel S, Senel S, et al. Int. J. Biol. Macromol., 2007, 40 (2): 159.
- [8] Otero R J, Moreda P A, Bermejo B P, et al. Anal. Chim. Acta, 2008, 630(1, 7): 1.
- [9] Sham sipur M, Fasihi J, Khanchi A, et al. Anal. Chim. Acta, 2007, 599(2): 294.
- [10] Candan N, Ttizmen N, Andac M, et al. Mater. Sci. Eng. C, 2008, 29(1, 1[F8]): 144.
- [11] Metilda P, Prasad K, Kala R, et al. Anal. Chim. Acta, 2007, 582(1): 147.
- [12] Sobhi D, Prahhakara Rao P, Prasada Rao T. Anal. Chim. Acta, 2005, 536(12): 197.
- [13] PENG Hong-yun, YANG Xiao-e(彭红云、杨肖娥). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2006, 34(8): 1190.
- [14] Pouchert C J. The Aldrich Library of Infrared Spectra Ed. 3, Aldrich, Wisconsin, 1981.
- [15] Kanekiyo Y, Inoue K, Ono Y, et al. Tetrahedron Letters, 1998, 39: 8821.
- [16] Feas X, Seijas J A, Vazquez Tato M P, et al. Anal. Chim. Acta, 2009, 63(2, 12): 237.

# Preparation of Pb<sup>2+</sup> Imprinted Acrylic Aci<del>d</del> *co*-Styrene and Analysis of Its Adsorption Properties by FAAS

Shawket Abliz, Abdiryim Supahun, WANG Ji-de, Ismayil Nurulla<sup>\*</sup> College of Chemistry and Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China

**Abstract** With lead ion template, acrylic acid as functional monomer, potassium persulfate as initiator, strytrene as framework monomer, lead ion imprinted polymers(Pb(II)-IIPs) were prepared using free emulsion polymerization method. The structure and morphology of the polymers were analyzed by UV-spectra, FTIR and scanning electron microscopy. The adsorption/ desorption and selectivity for Pb<sup>2+</sup> were investigated by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) as the detection means. The results show that compared with non-imprinted polymers(NIPs), the Pb(II)-IIPs had higher specific adsorption properties and selective recognition ability for Pb(II). The relative selectivity coefficient of Pb(II)-IIPs for Pb(II) was 6 25, 6 18, 6 25 and 6 38 in the presence of Cd(II), Cu(II), Mn(II) and Zn(II) interferences, respectively. The absorption rate was the best at the pH of adsorbent solution of 6, Adsorption rate reached 96% during the 2 5 h static adsorption time. Using 3 0 mol· L<sup>-1</sup> HCl as the best desorption solvent to desorb the adsorbents, the desorbtion rate reached 98%. Under the best adsorption conditions, the adsorption capacity of Pb(II)-IIPs for Pb(II) was found to be 40 mg • g.<sup>-1</sup>

Keywords Leadion; Ion imprinted polymer; Acrylic acid; Adsorption

(Received Sep. 15, 2010; accepted Dec. 10, 2010)

\* Corresponding author