

离子印迹纳米 TiO₂ 对 Cr(VI) 的吸附特性研究

赵锐, 张帆, 茅菁菁, 唐仕荣, 刘辉*

(徐州工程学院食品工程学院, 江苏省食品资源开发与质量安全重点实验室, 江苏徐州 221000)

摘要 [目的]研究离子印迹纳米 TiO₂ 对 Cr(VI) 的吸附特性。[方法]采用表面离子印迹技术,在醋酸溶液中以重铬酸钾为模板,以壳聚糖为单体,以 KH-560 为交联剂,在纳米 TiO₂ 表面接枝制备 Cr(VI) 印迹聚合物,并通过扫描电镜、静态吸附平衡试验研究聚合物的结构、形貌特征及吸附特性。[结果]铬离子印迹纳米 TiO₂ 对 0.30 mg/mL 的铬溶液在 pH 2.0、振荡 30 min、吸附剂用量 0.30 g 时有较好的吸附效果,吸附率可达 96.2%。用 13 mL 1.0 mol/L 的 HCl 溶液洗脱 40 min 即可将其脱附 90% 以上。在此优化条件下,印迹和非印迹物质的饱和吸附容量分别为 47.7 和 23.5 mg/g,印迹物的特异性吸附量为 6.92 mg/g,最大富集倍数为 100 倍。样品加标回收率为 95.7%~105.2%,RSD 为 1.90%~5.05%。[结论]Cr(VI) 印迹聚合物具有良好的吸附性能,特异性吸附显著。

关键词 离子印迹; 纳米 TiO₂; Cr(VI); 富集; 分离

中图分类号 O647.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)15-020-04

Adsorption Properties of Ionic Imprinted Nano-TiO₂ on Cr(VI)

ZHAO Rui, ZHANG Fan, MAO Jing-jing, LIU Hui* et al (College of Food Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Food Resource Development and Quality Safe Key Construction Laboratory, Xuzhou, Jiangsu 221000)

Abstract [Objective] To research the adsorption properties of ionic imprinted nano-TiO₂ on Cr(VI). [Method] By using surface ion imprinted technique, Cr(VI) imprinted nanometer TiO₂ was prepared in acetic acid solution, with K₂Cr₂O₇ as template molecule, chitosan as the functional monomer, and KH-560 as cross-linker. Besides, the structure, appearance and adsorption properties of this polymer were studied by adopting scanning electron microscopy (SEM) and static adsorption balanced experiment. [Result] This polymer had a good ability of adsorbing Cr(VI) under the condition of pH 2, adsorption vibrating for 30 min and the 0.30 g dosage. The adsorption rate could reach 96.2%. When put in 13 mL of 1 mol/L NaOH solution for 40 minutes, the rate would reach 90%. The maximum adsorption capacity of the imprinted and non-imprinted polymer particles were 23.5 and 47.7 mg/g, respectively, and the selectivity of adsorption was 6.92 mg/g. The maximum enrichment multiple was 100. Adding standard recovery rate was between 95.7% and 105.2%, while the relative standard deviation (RSD) was between 1.90% and 5.05%. [Conclusion] Cr(VI) imprinted polymer has relatively good adsorption property and significant specific adsorption.

Key words Ion imprinted; Nano-TiO₂; Cr(VI); Enrichment; Separation

重金属铬具有毒性,含铬工业废弃物排放后进入环境,会在动植物体内富集和转移,对人类的生命健康危害严重。铬在食品和药品中的含量相对较低,同时在检测时会受到各种内外因素的干扰,因此在铬的测定及预防方面存在很多问题和挑战^[1-2]。含 Cr(VI)样品的处理方法有很多种,包括电化学反应、离子交换反应、吸附作用、协同反应、溶剂提取法、膜过滤法等^[3-7]。离子印迹纳米 TiO₂ 是将模板分子接枝到无机网络结构中,同时兼顾纳米材料和离子印迹二者的优点,从而产生更多新位点。离子印迹纳米 TiO₂ 吸附量增加,选择性增强,还能有效解决了包覆过深难以洗脱的问题^[8-9]。已有部分学者采用离子印迹技术分离、富集金属离子^[10-14],并取得了满意的结果,但 Cr(VI)印迹纳米二氧化钛用于铬的分离富集研究并不多见。笔者采用离子印迹技术在纳米二氧化钛表面制备 Cr(VI)印迹物,对该聚合物的表面形貌及其吸附性能进行研究,旨在为 Cr(VI)的分离和富集提供参考。

1 材料与方

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器。TAS-990 型原子吸收分光光度计,为北京普

析通用仪器有限责任公司产品;扫描电子显微镜,为日本电子株式会社(JEOL)产品;L550 低速离心机,为湖南赫西仪器装备有限公司产品;pHS-3C 型 pH 计,为上海精密科学有限公司产品;EL240 电子天平,为梅特勒-托利多仪器有限公司产品;HY-5A 型回旋式振荡器,为江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司产品;KQ-300B 型超声波清洗器,为昆山市超声仪器有限公司产品;真空干燥箱,为北京普析通用有限责任公司产品;GZX-DH600-2 干燥箱,为恒学仪器厂产品。

1.1.2 试剂。纳米 TiO₂(P25),购自德国 Degussa 公司;壳聚糖,脱乙酰率≥95%,分析纯,购自西安沃尔森生物技术有限公司;γ-(2,3 环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷 KH-560,购自南京曙光化工集团有限公司;盐酸、醋酸、重铬酸钾均为分析纯;实验室用水为二次去离子水。

1.2 试验方法

1.2.1 离子印迹纳米 TiO₂ 制备与表征。先将纳米 TiO₂ 置于 500 °C 左右条件下加热活化 2 h。将 80~90 mL 0.1 mol/L 的乙酸溶液倒入装有 1.8 g 壳聚糖的烧杯中搅拌溶解,加入 0.5 g K₂Cr₂O₇,搅拌均匀,再常温磁力搅拌 1 h。搅拌结束后,加入 18.0 mL KH-560 交联剂,混合均匀,放入振荡器中反应 5~6 h 直至反应充分,生成高度交联的网状聚合物。称取 1.5 g 活化好的纳米 TiO₂ 加入至聚合物中,超声分散 30~50 min,使其接近凝胶状。将印迹物倒入培养皿,平铺保持其厚度小于 1 cm,先在常温干燥至凝胶化,再放入 60 °C 真空干燥箱中烘干,取出研磨制粉,过 100 目筛。用 0.5 mol/L HCl

基金项目 江苏省食品资源开发与质量安全重点实验室开放项目 (SPKF201413);江苏省大学生创新创业训练计划项目 (xcx2015074)。

作者简介 赵锐(1995-),男,江苏盱眙人,本科生,专业:食品质量与安全。*通讯作者,教授,硕士,从事环境及食品质量安全研究。

收稿日期 2016-04-13

超声清洗,洗脱液溶液中的铬无法检出,再用蒸馏水进行洗涤至中性,干燥,备用。

非印迹聚合物的制备:不加模板分子 K₂Cr₂O₇,其余与上述过程相同。采用扫描电镜(SEM)、比表面积(BET)和孔径的测定进行表征。

1.2.2 吸附性能评价。准确移取 3.0 mg/mL 的铬溶液 1.0 mL 置于离心管中,调节 pH,加入 0.30 g 印迹聚合物,定容至 10 mL。超声振荡,静置 10 min,离心后移取上层清液(A);沉淀物用去离子水水洗 2~3 遍,再加入定量 HCl 溶液进行洗脱,振荡后离心,移取上层清液(B)。采用 FAAS 分别测定原液及 A、B 液中的 Cr 含量 $m_{原}$ 、 m_A 和 m_B 。

$$\text{吸附率} = (1 - m_A/m_{原}) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{洗脱率} = (m_B/m_{原}) \times 100\% \quad (2)$$

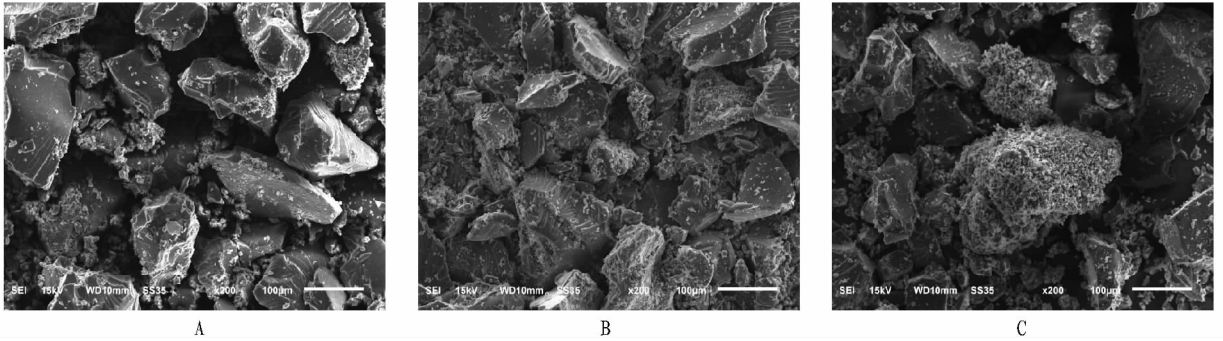
$$\text{静态吸附量 } Q = (m_{原} - m_A)/m_{原} \quad (3)$$

$$\text{特异性吸附容量 } \Delta Q = Q_{IIP} - Q_{NIP} \quad (4)$$

2 结果与分析

2.1 表征分析

2.1.1 扫描电镜表征分析。从图 1 可以看出,NIP(图 1A)表面比较平坦,而 IIP-un(图 1B)表面粗糙不平;IIP(图 1C)表面凹凸不平,好像由有很多微球堆积而成,这是由于模板分子洗脱后留下了很多印迹空穴所致。印迹过程使聚合物表面变得粗糙,不仅增大了吸附表面积,而且结合位点分散也很密集,其吸附容量大大增加,同时提高了对模板的辨识能力。



注: A. NIP; B. IIP-un; C. IIP.

Note: A. NIP; B. IIP-un; C. IIP.

图 1 Cr(VI) 印迹和非印迹聚合物的扫描电镜观察(200 ×)

Fig. 1 Observation of SEM images of Cr(VI) ion imprinted polymer and non-imprinted polymer

2.1.2 比表面积(BET)和孔径的测定结果。使用粒径分析仪测定 IIP 和 NIP 的比表面积和孔径,样品在液氮冷阱中进行低温氮吸附-脱附试验,按照公式计算样品的比表面积,测试前样品需在 120 °C 真空预处理 2 h,测定结果如表 1 所示。Cr(VI) 离子印迹聚合物(IIP)的比表面积大于非印迹聚合物(NIP),这主要是因为 IIP 中模板离子 Cr(VI) 被洗脱后表面留有空穴,而 NIP 制备时未加模板离子 Cr(VI),因此比表面积小。

表 1 聚合物比表面积和孔径

Table 1 Specific surface area and pore diameter of the polymer

样品 Sample	比表面积 Specific surface area//m ² /g	孔径 Pore diameter//nm
NIP	1.10	7.48
IIP-un	5.11	18.95
IIP	5.64	20.76

2.2 聚合物吸附条件的选择

2.2.1 不同 pH 对吸附率的影响。从图 2 可以看出,印迹聚合物在酸性条件下呈现较高的吸附率。当 pH 为 2 时,吸附率最高。由于该酸度条件下,Cr₂O₇²⁻ 能够保持离子状态,电离平衡较稳定不易被破坏,容易被印迹物的位点更好地识别并吸附,从而吸附率较高。随着体系 pH 的上升,破坏 Cr₂O₇²⁻ 在溶液中的电离平衡,导致吸附率下降。当酸度过高时,壳聚糖在溶液中易酸溶,且条件不易控制,因此吸附率

降低。

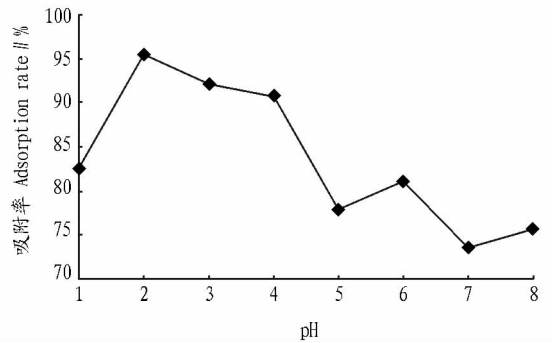


图 2 不同 pH 对吸附率的影响

Fig. 2 Effects of pH on adsorption rate

2.2.2 吸附剂用量的选择。从图 3 可以看出,吸附率随着吸附剂投入量的增加而增大。当投入量为 0.30 g 时,吸附率达到 90.2%,再继续增加用量,吸附率上升趋势平缓,增加不明显。综合考虑成本因素,选择吸附剂用量为 0.30 g。

2.2.3 振荡时间的选择。从图 4 可以看出,在 pH 为 2、用量为 0.30 g 的前提下,振荡 30 min 时吸附率达到最高(93.8%),且基本稳定,说明该印迹物对 Cr(VI) 能够快速吸附。因此,最佳振荡时间为 30 min。

2.3 洗脱条件的选择

2.3.1 洗脱剂浓度的选择。从图 5 可以看出,当 HCl 用量为 13 mL,洗脱时间为 30 min 时,洗脱率随着洗脱剂浓度的

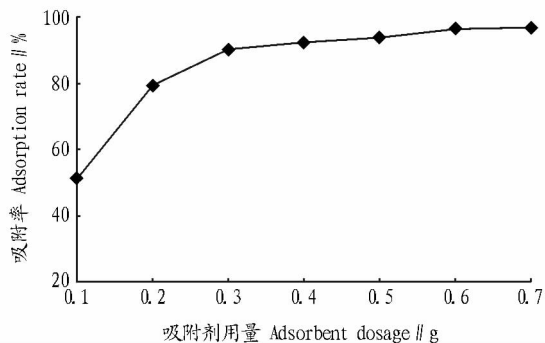


图3 不同吸附剂用量对吸附率的影响

Fig.3 Effects of adsorbent dosage on adsorption rate

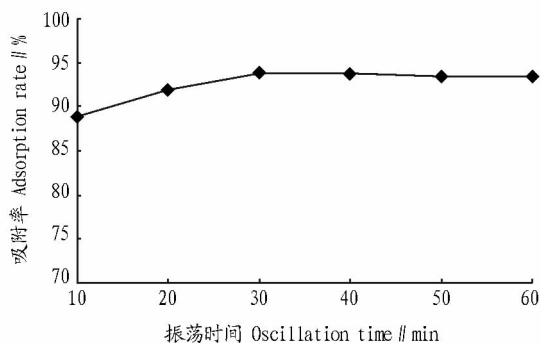


图4 不同振荡时间对吸附率的影响

Fig.4 Effects of oscillation time on adsorption rate

增加而增加。当洗脱剂的浓度到 0.8 mol/L 时,洗脱率增长平缓且基本稳定。因此,最佳洗脱剂浓度为 1.0 mol/L。

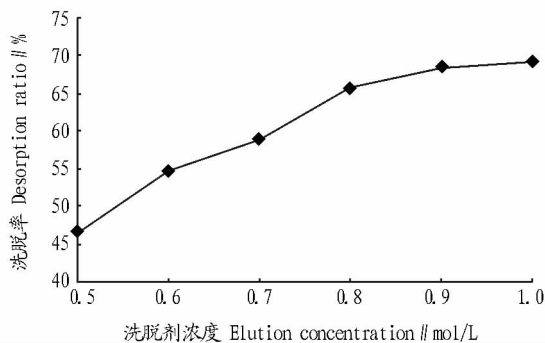


图5 不同洗脱剂浓度对洗脱率的影响

Fig.5 Effects of elution concentration on desorption ratio

2.3.2 洗脱剂用量的选择。从图 6 可以看出,用 13 mL 1 mol/L 的盐酸,洗脱 30 min 时洗脱率最大,且洗脱率上升平缓、基本稳定。因此,最佳洗脱剂用量为 13 mL。

2.3.3 洗脱时间的选择。从图 7 可以看出,洗脱振荡时间对洗脱率的影响较大。用 13 mL 1 mol/L 的盐酸,洗脱 40 min 时洗脱率最高,变化趋势基本稳定。选择超声时间为 40 min。

2.4 最大吸附容量 准确称取印迹和非印迹聚合物各 0.30 g,分别加入到 10 mL 浓度分别为 0.80、1.00、1.20、1.50、2.00、2.50 和 3.00 mg/mL 的 Cr(VI) 标准溶液中,调节 pH 为 2,超声振荡 30 min,离心 10 min。从图 8 可以看出,在优化条

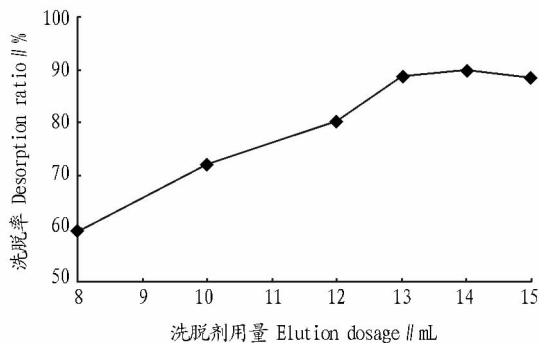


图6 不同洗脱剂用量对洗脱率的影响

Fig.6 Effects of elution dosage on desorption ratio

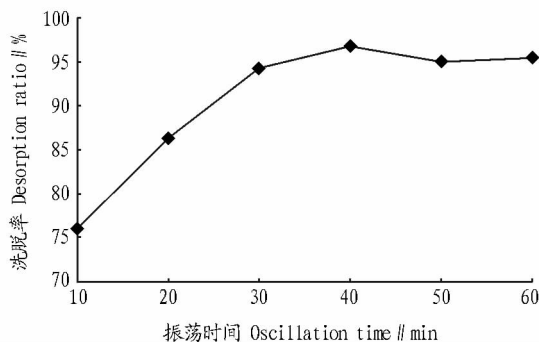


图7 不同振荡时间对洗脱率的影响

Fig.7 Effects of oscillation time on desorption ratio

件下最大的 Q_{IP} 和 Q_{NIP} 分别为 47.7 和 23.5 mg/g,二者的吸附量相差较大。这是因为非印迹聚合物在吸附反应中以物理性吸附为主,而印迹物上存在大量的印迹位点能够特异识别目标离子,从而增加吸附容量,且远高于一些常用的固相吸附剂,吸附效果理想。

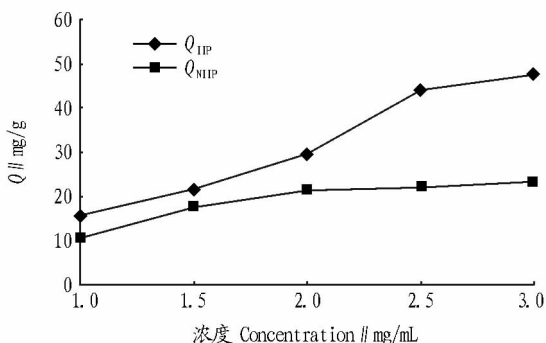


图8 印迹物和非印迹聚合物的最大吸附容量

Fig.8 The maximum adsorption capacity of ion imprinted polymer and non-imprinted polymer

2.5 选择性吸附 选择一些重金属离子(如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+}),调节 pH 为 2,通过吸附试验分别测定铬离子的印迹聚合物对不同离子的吸附量,并与非离子印迹物进行比较,计算其特异性吸附容量。由表 2 可知,印迹物对 Cr(VI) 的吸附能力大于非印迹物,印迹物的特异性吸附量为 6.92 mg/g。Cr(VI) 印迹物对其他金属离子也有一定的吸附能力,但是远小于对 Cr(VI) 的吸附,这是因为印迹物中的印迹空穴

对 Cr(VI) 的特异性识别,使其具有选择性吸附的能力。

表 2 Cr(VI) 印迹聚合物的选择性吸附

Table 2 The selectivity adsorption of Cr(VI) ion imprinted polymer

元素 Element	浓度 Concentration mg/mL	Q_{IP} mg/g	Q_{NIP} mg/g	ΔQ mg/g
Cr	0.60	12.80	5.88	6.92
Cu	0.60	4.05	2.80	1.25
Pb	0.60	3.03	1.75	1.28
Cd	0.30	1.85	1.20	0.65
Zn	0.30	0.50	0.25	0.25

表 3 最大富集倍数

Table 3 The maximum pre-concentration factors

稀释倍数 Dilution ratio	原液含量 Stock solution content//mg	被吸附的量 Adsorption amount//mg	回收率 Recovery rate//%
25	3	2.901	96.7
50	3	2.814	93.8
100	3	2.718	90.6
150	3	2.592	86.4
200	3	2.064	68.8
300	3	2.454	81.8
400	3	2.454	75.0
500	3	2.001	66.7

表 4 实际样品的分析结果

Table 4 Analysis results of practical samples

样品种类 Sample type	样品含量 Sample content// $\mu\text{g/g}$	回收率 Recovery rate//%	标准偏差 RSD//%
自来水 Tap water	0.004	95.7	1.90
河水 River water	1.246	98.5	2.84
醋 Vinegar	0.017	101.2	5.05
酱油 Soy sauce	0.212	105.2	2.75
虾条 Shrimp	0.462	96.2	3.62

2.6 最大富集倍数的测定 底液中 Cr(VI) 的含量固定为 3 mg,其他条件不变,对富集效果进行考察。由表 3 可知,当富集倍数小于 100 倍时,可定量回收,回收率在 90% 以上。

因此该方法对 Cr(VI) 的最大富集倍数为 100 倍。

2.7 实际样品分析 样品经处理后,将样液在最佳试验条件下进行吸附和解吸,结果见表 4。

3 结论

Cr(VI) 印迹纳米 TiO₂ 对 Cr(VI) 在 pH 2 的条件下有较好的吸附性,明显高于非印迹聚合物,具有较高的回收利用率。该方法具有快速、高效、吸附量大和选择性高等优点,适合于样品中微量或痕量 Cr(VI) 的富集分离。

参考文献

- [1] 柴立元,王云燕,邓荣. 水环境中铬的存在形态及去除转化规律[J]. 工业安全与环保,2006,32(8):1-3.
- [2] 冯亮,张玥,温丽英. 重金属对农产品的影响及其检测方法[J]. 食品安全导刊,2011(3):120-123.
- [3] UYSAL M, LRFAN A. Removal of Cr(VI) from Industrial Wastewaters by Adsorption: Part I: Determination of optimum condition[J]. J Hazard Mater, 2007, 149(2):482-491.
- [4] RENGARAJ S, JOO C K, KIM Y, et al. Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H[J]. Hazard, 2003, 102(2/3):257-275.
- [5] KOZLOWSKI C A, WALKOWIAK W. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes[J]. Water Res, 2002, 36(19):4870-4876.
- [6] ROUNDHILL D M, KOCH H F. Methods and techniques for the selective extraction and recovery of oxo-anions[J]. Chem Soc Rev, 2002, 31(1):60-67.
- [7] LI C, CHEN H, LI Z. Adsorptive removal of Cr(VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw[J]. Process Biochem, 2004, 39(5):541-545.
- [8] DURAN A, TUZEN M, SOYLAK M. Preconcentration of some trace elements via using multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbent[J]. Journal of hazardous materials, 2009, 169(1/2/3):466-471.
- [9] TUZEN M, SAYGI K O, SOYLAK M. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes[J]. Journal of hazardous materials, 2008, 152(2):632-639.
- [10] GHAEDI M, NIKNAM K, SHOKROLLAHI A, et al. Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of heavy metal ions after solid phase extraction using modified sodium dodecyl sulfate coated on alumina[J]. Journal of hazardous materials, 2008, 155(1/2):121-127.
- [11] STAFIEJ A, PHRZYNSKA K. Solid phase extraction of metal ions using carbon nanotubes[J]. Microchemical journal, 2008, 89(1):29-33.
- [12] 王玲玲, 闫永胜, 邓月华, 等. 铅离子印迹聚合物的制备、表征及其在水溶液中的吸附行为研究[J]. 分析化学, 2009(4):537-542.
- [13] 张立永, 成国祥. 分子印迹聚合物微球的制备及应用研究进展[J]. 功能高分子学报, 2002(2):214-218.
- [14] 徐菲菲, 段玉清, 张海晖, 等. 表面分子印迹聚合物载体研究新进展[J]. 化工进展, 2011(5):1033-1038.

科技论文写作规范——标点符号 标点符号按照 1990 年国家语言文字工作委员会等公布的《标点符号的用法》执行,每个标点占一格(破折号占两格)。外文中的标点符号按照外文的规范和习惯。外文字母、阿拉伯数字、百分号等并列时,其间用“,”不用顿号“、”。注意破折号“——”、范围号“—”和连字符“-”的不同用法。破折号又称两字线或双连划,占两个字身位置;范围号又称一字线或全身划,占一个字身位置,连字符又称半字线或开划,占半个字身位置。破折号可作文中的补充性说明(如注释、插入语等),或用于公式或图表的说明文字中。范围号用于表示从某某到某某。例如 20—30℃,70%—90%,1949—1986 年(本刊文中范围号写成“~”,参考文献范围号用“-”。连字符用于连接词组,或用于连接化合物名称与其前面的符号或位序,或用于公式、表格、插图、插图、型号、样本等的编号。外文中的破折号(Dash)的字身与 m 宽,俗称 m Dash,其用法与中文中的破折号相当。外文的连接符俗称哈芬(hyphen)。其中,对开哈芬的字身为 m 字身的一半,相当于中文中范围号的用法;三开哈芬的字身为 m 字母的 1/3,相当于中文中的连字符的用法。