

分子印迹氨基功能化纳米 Fe_3O_4 高分子磁性复合材料的合成及其对海水中 2, 4, 6-三氯苯酚的吸附性能

张佳丽¹, 叶然², 徐潇潇¹, 俞林佳¹, 吕珊珊¹, 朱丽娜¹,
叶思¹, 沈昊宇^{*1}, 夏清华³

(1. 浙江大学 宁波理工学院, 宁波 315100; 2. 国家海洋局 宁波海洋环境监测中心站, 宁波 315012;

3. 湖北大学 有机化工新材料湖北省协同创新中心, 武汉 430062)

摘要: 为了实现海水中 2, 4, 6-三氯苯酚(2, 4, 6-TCP)的选择性吸附和去除, 采用超声协助悬浮聚合以 2, 4, 6-三氯苯酚为模板制备了分子印迹氨基功能化纳米 Fe_3O_4 高分子磁性复合材料($\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$)。通过元素分析(EA)、X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FTIR)光谱分析、透射电子显微镜(TEM)、振动样品磁强计(VSM)等手段对 $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 的组成、结构、形貌、磁性等进行表征, 并研究了其应用于吸附和去除海水中 2, 4, 6-三氯苯酚(2, 4, 6-TCP)污染物的性能。结果表明:合成的 $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 平均粒径约为 800 nm, 饱和磁化强度为 $32.6 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$;水溶液中 2, 4, 6-TCP 的饱和吸附量为 $105.26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于非分子印迹氨基功能化纳米 Fe_3O_4 高分子磁性复合材料($\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{NH}_2\text{-polymer}$)的饱和吸附量($76.92 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。 $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 对 2, 4, 6-TCP 的等温吸附线大体符合 Langmuir 模型。吸附热力学研究表明, $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 对 2, 4, 6-TCP 的吸附过程是自发的吸热熵增过程;吸附过程可在 5 min 内达到平衡, 动力学数据和准二级动力学模型符合较好;其吸附过程去除 2, 4, 6-TCP 的活化能为 $78.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。海水中的共存物质对吸附 2, 4, 6-TCP 几乎无干扰。 $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 经洗脱后可以循环使用 5 次以上。 $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 能高选择性地有效去除海水中的 2, 4, 6-TCP。

关键词: 分子印迹; 纳米 Fe_3O_4 ; 高分子; 磁性复合材料; 2, 4, 6-三氯苯酚; 吸附性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2015)04-1201-10

核-壳结构纳米 Fe_3O_4 高分子磁性复合材料($\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{polymer}$)是一类新型功能化材料^[1], 其制备方法多样、工艺相对容易控制, 具有结构、功能的可预期性、可调控性和可剪裁性, 因而日渐成为国内外科学家的研究热点^[2-3], 并在材料^[4]、化学^[5]、医学^[4]、生物^[4]和环境工程^[6-8]等领域有着广泛的应用前景。由于其具有磁性^[9-10], 采用磁分离技术能方便地分离和回收^[11-12], 将其用于废水处理吸附剂的探索引起了众多研究者的兴趣。

氯酚类化合物(Cps), 如二氯苯酚(DCP)、三

氯苯酚(TCP)、四氯酚(TeCP)和五氯酚(PCP)等具有较强的生物蓄积毒性和“三致”效应^[13-14]。其研究越来越受到研究者的关注^[15-16]。随着人们对海洋环境保护意识的加强, 海洋环境中残留痕量酚类环境污染物的检测与防治也成为重点研究方向之一。研制能用于吸附和去除氯酚类污染物的新型功能材料并考察其相关吸附机制对于控制和监测海水中污染物状况具有积极意义^[17]。

分子印迹聚合物(Molecular Imprinted Polymer, MIP)是一类新兴的富集材料^[18-19]。通常采用

收稿日期: 2014-08-18; 录用日期: 2014-09-30; 网络出版时间: 2014-11-18 11:33

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141118.004.html

基金项目: 浙江省自然科学基金(LY14B04003); 宁波市自然科学基金(2014A610092); 国家级大学生创新创业训练计划(201313022007); 浙江省新苗计划(2013R401190)

通讯作者: 沈昊宇, 博士, 教授, 研究方向为功能材料及其应用。 E-mail: hyshen@nit.zju.edu.cn

引用格式: 张佳丽, 叶然, 徐潇潇, 等. 分子印迹氨基功能化纳米 Fe_3O_4 高分子磁性复合材料的合成及其对海水中 2, 4, 6-三氯苯酚的吸附性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(4): 1201-1210. Zhang J L, Ye R, Xu X X, et al. Synthesis of molecular printed amino-functionalized nano- Fe_3O_4 -polymer magnetic composite and its adsorption properties on 2, 4, 6-trichlorophenol in seawater[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 1201-1210.

模板分子 (template molecular) 和功能单体 (functional monomer) 先通过共价或非共价键作用, 形成主客体配合物; 然后通过聚合反应得到聚合物; 最后用适当的溶剂将模板分子洗脱。所得的聚合物拥有特异性的结合位点, 对模板分子的功能基团、分子尺寸、空间结构等具有记忆功能, 可以根据预定的选择性和高识别性进行分子识别。在复杂基质的选择性吸附方面具有良好的应用前景。

本文中采用超声协助悬浮聚合法以 2, 4, 6-TCP 为模板分子制备并表征了具有磁性和吸附双功能性的纳米 Fe_3O_4 @分子印迹氨基功能化高分子磁性复合材料 (nFe_3O_4 @MIPNH₂-polymer); 考察了其吸附和去除海水中 2, 4, 6-TCP 的性能, 得到相关吸附热力学和动力学参数, 并结合其吸附性能

及其与非分子印迹纳米 Fe_3O_4 @氨基功能化高分子磁性复合材料 (nFe_3O_4 @NH₂-polymer) 对 2, 4, 6-TCP 吸附性能的比较, 推测出相关吸附机制。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

采用的实验材料有: 2, 4, 6-TCP, 阿拉丁; 二乙烯苯 (DVB)、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA), Fluke; 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、聚乙烯醇 (PVA 217, 聚合度 1 700)、过甲氧基苯甲酰 (BPO)、 $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 FeSO_4 、氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、油酸 (Oleic Acid, OA)、四乙烯五胺 (TEPA), 国产。模拟海水样品按照文献[20]配制, 合成海水样品成分浓度如表 1 所示。

表 1 合成海水样品成分浓度

Table 1 Component concentration of synthesized seawater sample

Component	NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃	KBr	H ₃ BO ₃	SrCl ₂	NaF
Concentration/(g · L ⁻¹)	24.53	5.20	4.09	1.16	0.695	0.201	0.101	0.027	0.025	0.039

准确称取 0.05 g 2, 4, 6-TCP 溶于 100 mL 甲醇中, 配制 500 mg · L⁻¹ 的储备液 (工作液采用移取一定体积的储备液, 用模拟海水稀释定容, 当天配制)。

1.2 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 的制备

nFe_3O_4 @MIPNH₂-polymer 的合成如图 1 所示。先采用共沉淀法制备 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒, 并用油酸对其表面进行亲脂化处理, 进一步以 PVA 为分散剂, BPO 为引发剂, MMA、GMA 为单体, DVB 为交联剂采用悬浮聚合法对纳米颗粒进行高分子的包覆, 得到环氧功能化纳米 Fe_3O_4 磁性高分子复合材料 (epoxy-functionalized nano- Fe_3O_4 magnetic polymer (NMP), nFe_3O_4 @eO-polymer) (见图 1(a))。

将 10 mL 0.2 mol · L⁻¹ 的 2, 4, 6-TCP 的乙醇溶液和 10 mL 0.2 mol/L 的 TEPA 的乙醇溶液混合, 搅拌下 80 °C 回流 2 h, 冷却至室温后得到 2, 4, 6-TCP-TEPA 模板分子 (见图 1(b))。

首先, 以 25 mL 甲醇作为溶剂, 加入 2.5 g nFe_3O_4 @eO-polymer, 超声分散 1 min; 然后, 在 80 °C 回流的条件下, 将上述 2, 4, 6-TCP-TEPA 模板分子的乙醇溶液在搅拌下滴加到反应体系中, 搅拌速度为 300 r/min, 反应 8 h; 随后, 磁分离, 用去离子水和乙醇洗涤各 3 次, 至 pH 值为 7, 60 °C 下真空干燥 12 h; 最后, 得到含有 2, 4, 6-TCP

模板的复合材料 (见图 1(c))。该材料进一步用 pH 值为 3 的醋酸/甲醇溶液洗涤 3 次 (每次 15 mL, 用于洗脱 2, 4, 6-TCP), 再用去离子水洗涤至清液为中性, 磁分离, 置于 60 °C 烘箱中 3 h 烘干, 即得 nFe_3O_4 @MIPNH₂-polymer (见图 1(d))。 nFe_3O_4 @NH₂-polymer 根据文献[21-22]中的方法制备。

1.3 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 的表征

采用 NEXUS 470 红外光谱仪、Finnign EA 1112 有机元素分析仪、PE AA 800 原子吸收光谱仪、Bruker D8 Advance XRD 分析仪、JSM-6700F 扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM)、日立 H-7650 透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscopy, TEM)、NETZSCH, TG 209 F1 热差失重分析仪 (Thermogravimetric, TG) 和 Lake Shore 7410 振动样品磁强计 (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) 对 nFe_3O_4 @MIPNH₂-polymer 的组成、形貌和磁性能等进行表征。

1.4 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 对 2, 4, 6-TCP 的吸附性能

取一系列 25 mL 50 mg · L⁻¹ 的 2, 4, 6-TCP 溶液, 分别加入 0.02 g nFe_3O_4 @MIPNH₂-polymer, 吸附温度 308 K, 150 r · min⁻¹ 下恒温振荡, 吸附时间 3 h, pH 取值范围为 2.0~10.0, 测定吸附最佳 pH 值; 取 0~200 mg · L⁻¹ 的 2, 4, 6-TCP

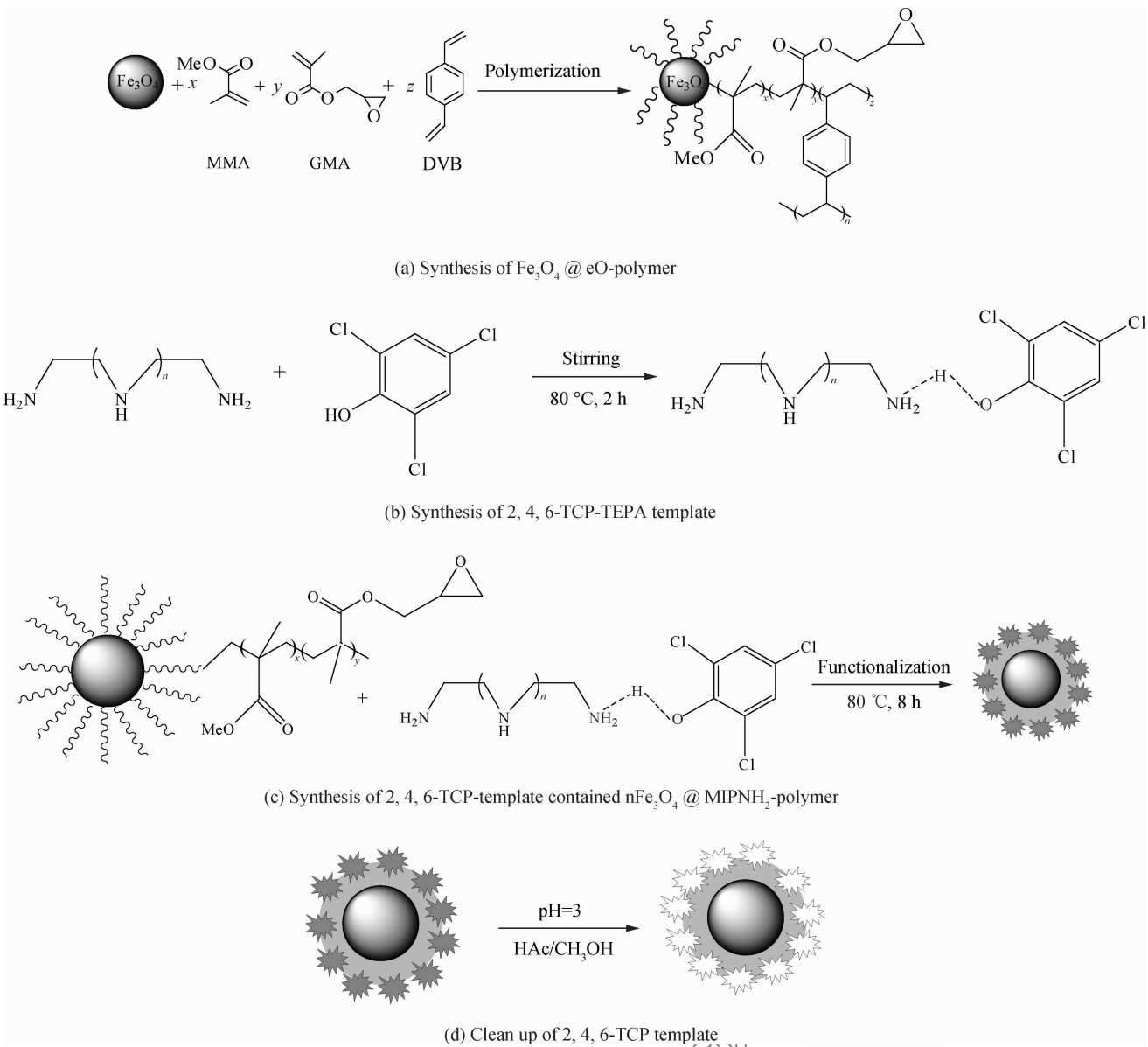


图 1 nFe₃O₄ @ MIPNH₂-polymer 的合成
Fig. 1 Synthesis of nFe₃O₄ @ MIPNH₂-polymer

溶液 25 mL, 分别加入 0.02 g nFe₃O₄ @ MIPNH₂-polymer, 吸附温度 308 K, 吸附时间 3 h, 测定其饱和吸附量。取 50 mg · L⁻¹ 的 2, 4, 6-TCP 溶液 25 mL, 分别加入 0.02 g nFe₃O₄ @ MIPNH₂-polymer, 吸附温度分别为 303、308 和 313 K, 吸附时间 1~180 min, 研究其动力学和热力学性质。

测定吸附后溶液在 292 nm 处的吸光度, 求出吸附平衡时溶液中 2, 4, 6-TCP 的剩余浓度 (C_e), 计算吸附容量:

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \tag{1}$$

并绘制等温吸附曲线。采用 Langmuir 吸附模型进行拟合^[21-22], 求出其饱和和吸附容量及平衡常数:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{C_e}{q_m} \tag{2}$$

式中: q 为吸附容量, mg · g⁻¹; C₀ 为 2, 4, 6-TCP 的初始浓度, mg · L⁻¹; V 为溶液体积, mL; m 为吸附剂用量, mg; q_m 为饱和吸附容量, mg · g⁻¹; K 为吸附平衡常数, L · mg⁻¹。

采用准二级吸附动力学模型对吸附动力学数据拟合, 其拟合公式^[21-22]为

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,c}^2} + \frac{t}{q_{e,c}} \tag{3}$$

式中: t 为吸附时间, min; q_t 为任意时间的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $q_{e,c}$ 为理论平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; $k_2 q_{e,c}^2$ 为初始吸附速率, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

对吸附热力学数据进行拟合:

$$\ln K_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{4}$$

R 为热力学常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为开尔文温度, K。

$$\Delta G = -RT \ln K_D \tag{5}$$

式中: ΔG 为吸附吉布斯自由能变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔH 为吸附焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS 为吸附熵变, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; K_D 为热力学扩散系数^[21]。

$$K_D = \frac{m_a}{m_e} \frac{V}{m} \tag{6}$$

式中: m_a 为 $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 吸附的 2, 4, 6-TCP 的质量, mg; m_e 为吸附平衡后溶液中的 2, 4, 6-TCP 的质量, mg。

根据不同温度下 $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 对 2, 4, 6-TCP 某一浓度的吸附动力学数据, 可以计算出其活化能:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{7}$$

式中: E_a 为活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; k 为吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; A 为阿伦尼乌斯常数。

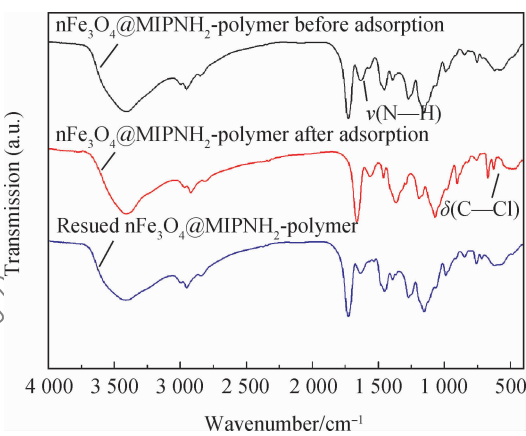
1.5 脱附与再生性能评价

将吸附了浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 2, 4, 6-TCP 的 $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 材料浸于甲醇、质量浓度为 1% 的 NaOH 甲醇溶液或质量浓度为 1% 的乙酸(HAc)甲醇溶液脱附液中, 脱附 2 次, 每次体积为 1 mL, 恒温振荡 20 min, 测定脱附液中 2, 4, 6-TCP 的浓度, 考察其脱附性能; 脱附后材料用去离子水洗涤至中性, 烘干后按照吸附步骤循环使用, 考察其循环使用效果。

2 结果与讨论

2.1 $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 的表征结果

图 2 为 $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 的傅里叶变换红外(Fourier Transform Infrared, FTIR)谱图。由吸附前 FTIR 谱图可知, 589 cm^{-1} 的吸收峰可归属为 Fe_3O_4 的 Fe—O 键特征吸收峰; $3\,400 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰可归属为 —OH 的伸缩振动; $2\,925 \text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,850 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰可归属为 —CH₂—, —CH₃ 的伸缩振动;



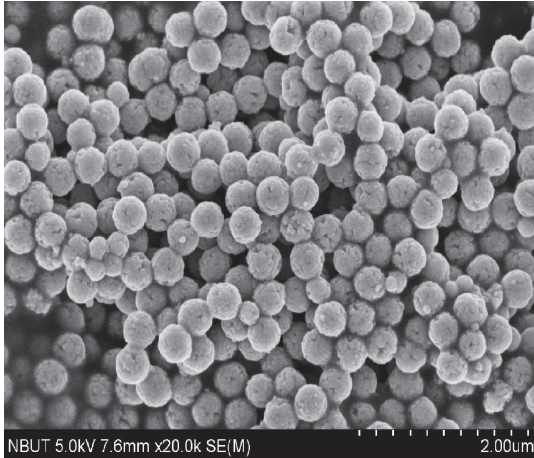
ν — 伸缩振动; δ — 变形振动。
图 2 $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$

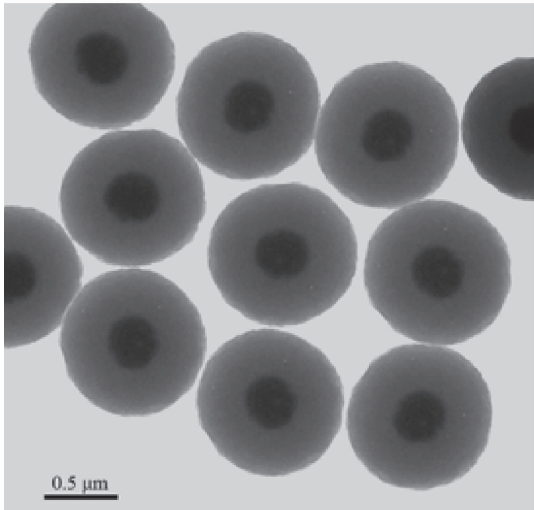
$1\,725 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰可归属为 C=O 的伸缩振动; $1\,633 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,566 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰可归属为 —NH₂ 和 —NH— 的伸缩振动。吸附后的材料在 722 cm^{-1} 出现了新的吸收峰, 可以归属为 2, 4, 6-TCP 的 C—Cl 的变形振动^[23], 而脱附后该吸收峰消失, 说明 2, 4, 6-TCP 被吸附到 $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 的表面; 同时 N—H 在 $1\,566 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰在吸附后位移到 $1\,533 \text{ cm}^{-1}$, 表明 2, 4, 6-TCP 通过氢键(—N—H...O 和 —N—H...Cl)结合到 $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 表面^[24]。

图 3(a)和图 3(b)分别为 $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 的 SEM 和 TEM 照片。由 SEM 照片可知, $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 具有均匀的球形结构; 由 TEM 照片可知, $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 为典型的壳核结构, 平均粒径约为 800 nm。深色部分为 Fe_3O_4 磁核, 平均粒径约为 200 nm; 浅灰色部分为高分子层, 均匀分布在磁核外层, 厚度约为 300 nm。

图 4 为 nFe_3O_4 和 $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 的 XRD 谱图。可以看出, 出现了 Fe_3O_4 的 6 个典型的, 2θ 角位于 30.1° (220)、 35.5° (311)、 43.1° (400)、 53.4° (422)、 57.0° (511) 和 62.6° (440) 的衍射峰。可见 $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 的晶相没有发生变化, 保持了 Fe_3O_4 的尖晶石结构^[2]。 $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 的衍射峰较纯 Fe_3O_4 有较宽的峰宽, 表明 $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 具有较小的尺度^[2]。采用 Scherrer 公式^[2] 计算可知, $\text{nFe}_3\text{O}_4 @ \text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 中 Fe_3O_4 核的平均粒度约为 200 nm, 与 TEM 结果一致。



(a) SEM photograph



(b) TEM photograph

图 3 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 的 SEM 和 TEM 照片
Fig. 3 SEM and TEM photographs of nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer

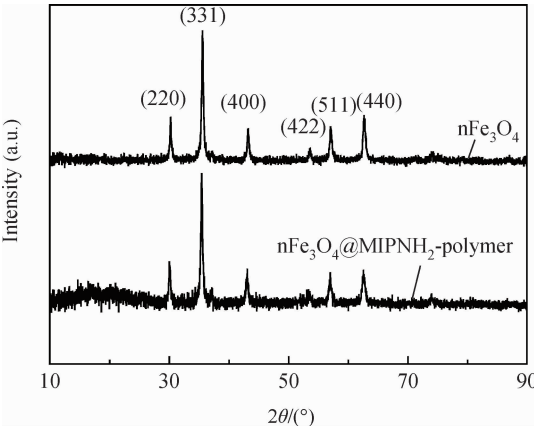


图 4 nFe₃O₄ 和 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of nFe₃O₄ and nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer

Elemental Analysis(EA)和 Atomic Absorption Spectrometry (AAS) 测定结果表明, nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 中元素 N 和 Fe₃O₄ 的质量分数分别为 9.8% 和 44.1%。图 5 为 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 的 TG 曲线。可知, 热解失重的微分 (Digital Thermogravimetry, DTG) 曲线在 388.4~415.4 °C 和 288.4 °C 附近呈现出两个峰; 表明 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 在 250 °C 以内有很好的热稳定性。388.4~415.4 °C 处 43.4% 的热失重可以归属为共聚高分子层的热解失重; 约 288.4 °C 处的失重可归属为 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 表面功能团 (—NH₂) 的热解失重。图 6 为 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 的 VSM 曲线; 可知其磁化强度为 32.6 emu · g⁻¹。说明 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 磁响应良好, 能够在磁场下实现良好的分离。

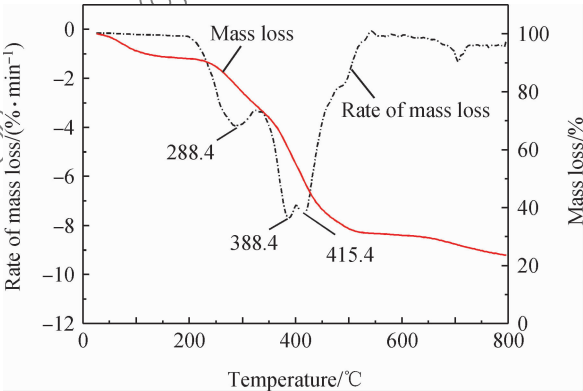


图 5 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 的 TG 曲线
Fig. 5 TG curves of nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer

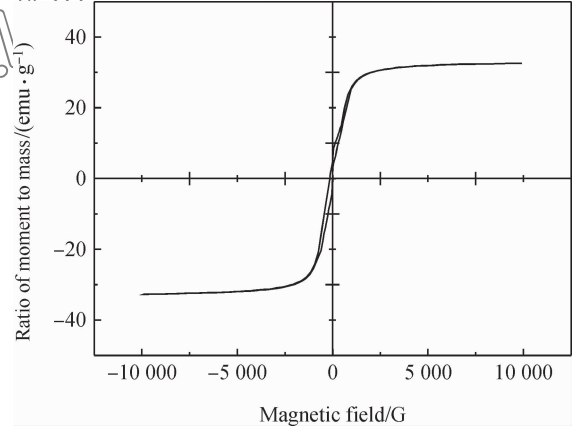


图 6 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 的 VSM 曲线
Fig. 6 VSM curve of nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer

2.2 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 对 2, 4, 6-TCP 的吸附性能

图 7 为溶液 pH 值对 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 吸附 2, 4, 6-TCP 的影响。可知, nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 对 2, 4, 6-TCP 的吸附率受溶液 pH 值的影响较大, 随着溶液 pH 值的增大而增大; 当 4.0≤pH 值≤8.0 时, 吸附剂对 2, 4, 6-TCP 的吸附量达到最大, 且出现平台; 当 pH 值>8.0 时, 继续增大溶液 pH 值吸附量出现逐渐减小的现象。可能的原因是: 当 pH 值<4.0 时, nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 表面的氨基主要以 -NH⁺₃ 的形式存在, 与 2, 4, 6-TCP 分子之间难以形成氢键, 主要以 π-π 作用力吸附, 所以吸附量较低; 当 pH 值=4.0~8.0 时, 吸附剂表面氨基主要以 -NH₂ 存在, 能与氯酚分子间形成氢键作用(-NH...O), 以及与 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 的高分子层间存在 π-π 作用力吸附, 因此吸附量较大; 当 pH 值>8.0 时, 2, 4, 6-TCP 分子中羟基以 -O⁻ 形式存在, 不利于氢键的形成, 因此吸附量逐渐降低。为了获得高的提取效率, 选择溶液的 pH 值为 3.5~8.5。测定了实际海水样品的 pH 值为 7.6~8.2, 为方便起见, 后续的实验以实际海水样品进行测定。

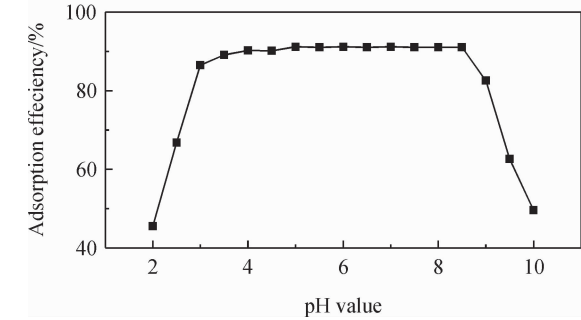


图 7 溶液 pH 值对 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 吸附 2, 4, 6-TCP 的影响

Fig. 7 Effects of pH values on adsorption properties of nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer to 2, 4, 6-TCP

图 8 为采用 Langmuir 吸附模型对 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 吸附 2, 4, 6-TCP 的等温吸附数

据进行拟合的曲线。可知, $R^2=0.999\ 9$, 饱和吸附量 q_m 为 $105.26\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 与实测值 $104.74\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 相吻合。同等实验条件下, 采用 nFe₃O₄@NH₂-polymer 吸附 2, 4, 6-TCP, 并对其等温吸附数据进行拟合, 结果列于表 2。发现, nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 为吸附剂时, 无论饱和吸附量 (q_m) 还是吸附平衡常数 (K) 均高于 nFe₃O₄@NH₂-polymer 为吸附剂的情况。

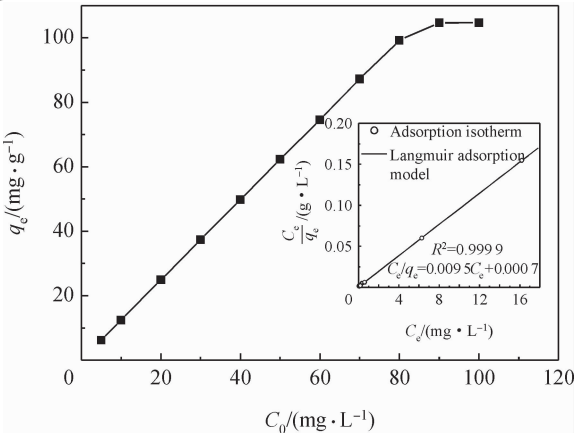


图 8 采用 Langmuir 吸附模型对 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 吸附 2, 4, 6-TCP 的等温吸附数据进行拟合的吸附等温线
Fig. 8 Adsorption isotherm of 2, 4, 6-TCP onto nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer and Langmuir adsorption model fitting

图 9 为 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 和 nFe₃O₄@NH₂-polymer 对 2, 4, 6-TCP 的吸附动力学曲线。可知, 在 2 min 内, nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 对 2, 4, 6-TCP 的吸附量已达到平衡吸附量的 90% 以上; 在 5 min 后达到吸附平衡, 与 nFe₃O₄@NH₂-polymer 相比, 吸附可更为迅速达到平衡。采用准二级动力学 (pseudo-second-order model) 方程分别对两种材料的吸附行为进行拟合, 结果列于表 3。可知, 其吸附行为均符合准二级吸附动力学模型。nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 对 2, 4, 6-TCP 吸附的准二级吸附速率常数 k_2 较 nFe₃O₄@NH₂-polymer 对 2, 4, 6-TCP 的 k_2 大。结合上述热力学研究

表 2 MIP 与非 MIP 材料吸附 2, 4, 6-TCP 的 Langmuir 等温吸附方程拟合及参数

Table 2 2, 4, 6-TCP Langmuir adsorption isotherm equations fitting and parameters of MIP and non-MIP materials

Absorbent	Langmuir isotherm	Parameter	R ²
nFe ₃ O ₄ @MIPN H ₂ -polymer	C _e /q _e = 0.009 5 C _e + 0.000 7	K=0.074 L/mg, q _m =105.26 mg/g	0.999 9
nFe ₃ O ₄ @NH ₂ -p olymer	C _e /q _e = 0.013 0 C _e + 0.000 9	K=0.0692 L/mg, q _m =76.92 mg/g	0.999 9

Notes: C_e—Equilibrium concentration of 2, 4, 6-TCP (mg · L⁻¹); q_e—Equilibrium adsorption capacity of 2, 4, 6-TCP (mg · g⁻¹); q_m—Maximum adsorption capacity(mg · g⁻¹); K—Langmuir constants related to the apparent heat change.

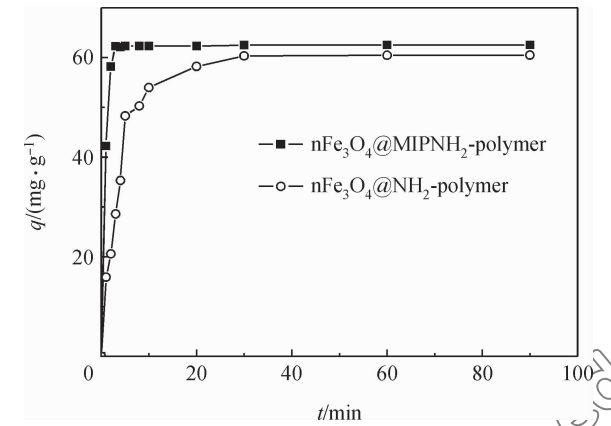


图9 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 和 nFe₃O₄@NH₂-polymer 对 2, 4, 6-TCP 的吸附动力学曲线

Fig.9 Adsorption kinetic curves of 2, 4, 6-TCP onto nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer and nFe₃O₄@NH₂-polymer

表 3 不同吸附剂吸附 2, 4, 6-TCP 的准二级速率方程拟合及参数

Table 3 Fitting and parameters of pseudo-second-order rate equation for adsorption of 2, 4, 6-TCP adsorption on different absorbents

Absorbent	Pseudo-second-order rate equation	$k_2/(g \cdot mg \cdot min^{-1})$	R^2
nFe ₃ O ₄ @MIPNH ₂ -polymer	$t/q = 0.016t + 0.0008$	0.32	1.0000
nFe ₃ O ₄ @NH ₂ -polymer	$t/q = 0.0159t + 0.0393$	0.0064	0.9988

说明:nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 对 2, 4, 6-TCP 的吸附除了与其氨基(—NH₂)官能团功能团有关外,还与分子印迹材料有关,定向的模板空穴有利于吸附快速进行并达到平衡。

采用准二级速率方程对不同温度下 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 对 2, 4, 6-TCP 吸附的动力学数据进行拟合,得到不同温度下的准二级速率常数 k_2 , 303 K 时为 0.0864 g · mg⁻¹ · min⁻¹, 308 K 时为 0.32 g · mg⁻¹ · min⁻¹; 313 K 时为 1.28 g · mg⁻¹ · min⁻¹。随着温度升高, k_2 逐渐增大,说明温度越高, nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 对 2, 4, 6-TCP 的吸附速度越快。以 ln k_2 -1/T 作图,得 ln k_2 = -9381.8/T + 29.84; R^2 = 0.9955;按照式(7)计算吸附过程的活化能 E_a 为 78.0 kJ · mol⁻¹。以 ln(q_e/C_e)-1/T 作图即得热力学吸附曲线(ln(q_e/C_e) = -2 673.8/T + 14.668; R^2 = 0.999 7);根据其截距和斜率按照式(4)和式(5)计算出对应的热力学参数,得 ΔH 为 22.16 kJ · mol⁻¹, ΔS 为 121.48 J · mol⁻¹ ·

K⁻¹, 各温度下 ΔG 均为负值;表明 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 对 2, 4, 6-TCP 的吸附为自发进行的吸热熵增的过程。

将 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 同样用于吸附以去离子水配制的 2, 4, 6-TCP 研究,发现其饱和吸附量与海水的相当(q_m 为 104.58 mg · g⁻¹),说明海水中的共存物质对 2, 4, 6-TCP 的吸附几乎无干扰, nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 能有效、高选择性地吸附和去除海水中的 2, 4, 6-TCP。

2.3 脱附与再生性能评价

分别选择甲醇、1%的 NaOH 甲醇溶液或 1%的 HAc 甲醇溶液作为 2, 4, 6-TCP 的脱附溶液,考察脱附剂与脱附体积对脱附效率的影响,结果如图 10 所示,图中: V 为脱附剂体积。可知,当以 1wt%的 NaOH 或 1wt% 的 HAc 甲醇溶液为脱附溶液时,2, 4, 6-TCP 的回收率较高(>90%)。2, 4, 6-TCP 与 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 之间形成氢键作用力,仅仅以甲醇为脱附剂难以将其破坏,当采用 1wt%NaOH 或 1wt% HAc 甲醇作为脱附溶液时,2, 4, 6-TCP 的脱附率有了明显的提高,可能的原因是在酸性或碱性条件不利于氢键的形成。

结合图 10,考虑到 1wt%的 NaOH 甲醇溶液较 1wt%的 HAc 甲醇溶液有更高的脱附率,选择 1wt%的 NaOH 甲醇溶液为脱附剂,考察吸附了浓度为 50 mg · L⁻¹ 的 2, 4, 6-TCP 溶液后的材料循环利用效果。结果如图 11 所示。结果表明 nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer 经 5 次循环使用后对 2, 4, 6-TCP 的吸附效率仍能保持 90%左右。这一结果与 2.2 节吸附机理探讨发现吸附过程以氢键占主导作

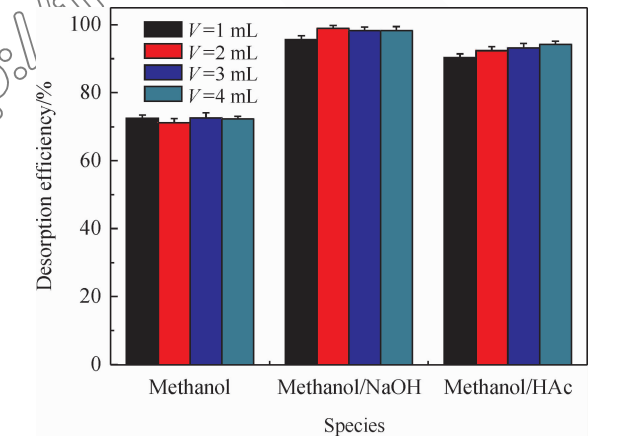


图 10 脱附剂种类与体积对材料脱附 2, 4, 6-TCP 效率的影响

Fig.10 Effect of species of desorption solvents and their volume on desorption efficiency to 2, 4, 6-TCP

用相一致。在碱性条件下,吸附剂表面的2,4,6-TCP可以实现脱附,材料可以多次循环使用,推测其吸附与脱附机理如图12所示。

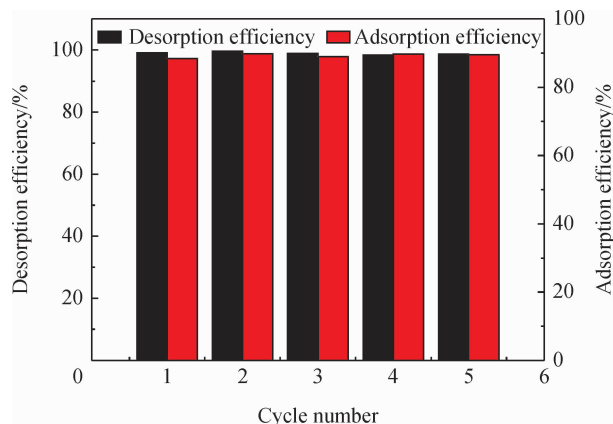


图11 $n\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 对2,4,6-TCP的重用性

Fig. 11 Reusability of $n\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ for 2,4,6-TCP

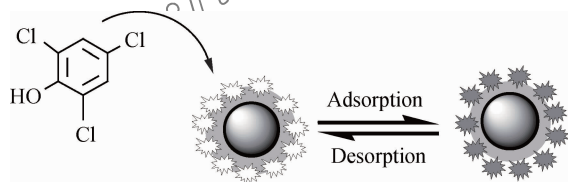


图12 $n\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 吸附2,4,6-TCP可能的机制

Fig. 12 Presumed mechanism of absorption process of $n\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ to 2,4,6-TCP

3 结论

(1) 采用超声协助悬浮聚合法以2,4,6-三氯苯酚为模板分子制备了分子印迹氨基功能化纳米 Fe_3O_4 -高分子磁性复合材料($n\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIPNH}_2\text{-polymer}$)。研究表明: $n\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 平均粒径为800 nm,饱和磁化强度为 $32.6 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2) 研究了 $n\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 对海水中2,4,6-三氯苯酚(2,4,6-TCP)的吸附性能和去除效果。 $n\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 对2,4,6-TCP的等温吸附线基本符合Langmuir模式,饱和吸附量为 $105.26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;吸附热力学研究表明, $n\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 对2,4,6-TCP的吸附过程是自发的吸热熵增过程;吸附动力学研究表明,吸附过程可在5 min内达到平衡,符合准二级动力学模型;其吸附过程的活化能为 $70.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $n\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 能有效去除海

水中的2,4,6-TCP,是潜在的氯酚类污染物吸附剂和去除剂。

(3) $n\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 与非分子印迹氨基功能化纳米 Fe_3O_4 -高分子磁性复合材料($n\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NH}_2\text{-polymer}$)相比,具有高的吸附容量和快的吸附速率。

(4) $n\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 中的氨基和模板空穴在对2,4,6-TCP的吸附中起着协同作用。 $n\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIPNH}_2\text{-polymer}$ 吸附2,4,6-TCP的机制以氢键吸附为主。

参考文献:

- [1] Meng J R, Shi C Y, Wei B W, et al. Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{PANI}$ magnetic microspheres for the extraction and analysis of phenolic compounds in water samples by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(20): 2841-2847.
- [2] Lu W S, Shen Y H, Xie A J, et al. Novel bifunctional one-dimensional $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Se}$ nano-composites via facile green synthesis[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(11): 4846-4851.
- [3] Caruso F, Spasova M, Maceira V S, et al. Nano engineering of particle surfaces[J]. Advanced Materials, 2001, 13(1): 11-22.
- [4] Yu W G, Zhang T L, Zhang J G, et al. The preparation methods of magnetite nanoparticles and their morphology[J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(6): 884-892 (in Chinese). 于文广, 张同来, 张建国, 等. 纳米四氧化三铁(Fe_3O_4)的制备和形貌[J]. 化学进展, 2007, 19(6): 884-892.
- [5] Zhang J C, Bi Q, Cao W L. Preparation and photocatalytic properties of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nano-composite photocatalyst by supercritical fluid drying[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2005, 22(1): 79-84 (in Chinese). 张敬畅, 李青, 曹维良. 超临界流体干燥法制备 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合纳米粒子及光催化性能[J]. 复合材料学报, 2005, 22(1): 79-84.
- [6] Shen H Y, Zhu Y, Wen X E, et al. Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C18}$ nano-magnetic composite materials and their cleanup properties for organophosphorous pesticides[J]. Analytical Bioanalytical Chemistry, 2007, 387(6): 2227-2237.
- [7] Chen J L, Yao T P, Zhu H L, et al. Preparation of thiol-functionalized nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-polymer}$ magnetic composite material and its adsorption properties on methylene blue in water[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 323-330 (in Chinese). 陈君良, 姚屠鹏, 朱宏亮, 等. 巯基功能化纳米 Fe_3O_4 磁性

- 高分子复合材料的合成及其对水中亚甲基蓝的吸附作用[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2): 323-330.
- [8] Shen H Y, Zhao Y G, Hu M Q, et al. Preparation and adsorption properties of polycarboxylate nano- Fe_3O_4 magnetic composite particles[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(4): 68-73 (in Chinese).
- 沈昊宇, 赵永纲, 胡美琴, 等. 高分子聚羧酸-纳米 Fe_3O_4 磁性复合颗粒的制备及其对水中对羟基苯甲酸酯类化合物的吸附作用[J]. 复合材料学报, 2009, 26(4): 68-73.
- [9] Pan S D, Shen H Y, Xu Q H, et al. Surface mercapto engineered magnetic Fe_3O_4 nano adsorbent for the removal of mercury from aqueous solutions[J]. Journal of Colloid Interface Science, 2012, 365(1): 204-212.
- [10] Zhao Y G, Shen H Y, Pan S D, et al. Synthesis, characterization and properties of ethylene diamine-functionalized Fe_3O_4 magnetic polymers for removal of Cr (VI) in wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1-3): 295-302.
- [11] Pan S D, Zhang Y, Shen H Y, et al. An intensive study on the magnetic effect of mercapto- functionalized nano magnetic Fe_3O_4 polymers and their adsorption mechanism for the removal of Hg(II) from aqueous solution[J]. Chemistry Engineering Journal, 2012, 210: 564-574.
- [12] Chen G C, Shan X Q, Wang Y S, et al. Adsorption of 2, 4, 6-trichlorophenol by multi-walled carbon nanotubes as affected by Cu(II)[J]. Water Research, 2009, 43(9): 2409-2418.
- [13] Machawe M M, Justice M T, Titus A M, et al. Adsorption of 2, 4, 6-trichlorophenol and ortho-nitrophenol from aqueous media using surfactant-modified clinoptilolite-polypropylene hollow fibre composites[J]. Water Air Soil Pollution, 2012, 223(4): 1555-1569.
- [14] Fan J L, Zhang J, Zhang C L, et al. Adsorption of 2, 4, 6-trichlorophenol from aqueous solution onto activated carbon derived from loosestrife[J]. Desalination, 2011, 267(2-3): 139-146.
- [15] Wang L, Zhang J, Zhao R, et al. Adsorption of 2, 4-dichlorophenol on Mn-modified activated carbon prepared from polygonum orientale linn[J]. Desalination, 2011, 266(1-3): 175-181.
- [16] Fei Z H, Liu Z T, Liu F Q, et al. Study on the adsorption of 2, 4, 6-trichlorophenol with chemically modified adsorption resins[J]. Acta Chimica Sinica, 2007, 65(15): 1515-1520 (in Chinese).
- 费正皓, 刘总堂, 刘福强, 等. 化学修饰的吸附树脂对 2, 4, 6-三氯苯酚的吸附研究[J]. 化学学报, 2007, 65(15): 1515-1520.
- [17] Jin S Y, Wang Y J, Li L Z, et al. Comparison of degradation kinetics of 2, 4, 6-trichlorophenol using nanometer-and micrometer-sized Fe(0)[J]. China Environmental Science, 2010, 30(1): 82-87 (in Chinese).
- 金盛杨, 王玉军, 李连祯, 等. 纳米与微米级零价铁降解 2, 4, 6-三氯酚动力学比较[J]. 中国环境科学, 2010, 30(1): 82-87.
- [18] Lin Y, Shi Y, Jiang M, et al. Removal of phenolic estrogen pollutants from different sources of water using molecularly imprinted polymeric microspheres[J]. Environmental Pollution, 2008, 153(2): 483-491.
- [19] Oriol B, Montserrat L, Cristina P, et al. Molecularly imprinted polymer-liquid chromatography/fluorescence for the selective clean-up of hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons in soils[J]. Analytical Methods, 2013(22): 6297-6305.
- [20] Zhang Z B, Chen Z D, Liu L S, et al. Principles and applications of marine chemistry: Chemical Chinese offshore marine [M]. Beijing: Marine Press, 1999: 247-248 (in Chinese).
- 张正斌, 陈振东, 刘莲生, 等. 海洋化学原理和应用: 中国近海的海洋化学[M]. 北京: 海洋出版社, 1999: 247-248.
- [21] Zhang Y, Xi X Q, Xu S N, et al. Adsorption studies on phosphate by amino-functionalized nano-size composite materials [J]. Acta Chimica Sinica, 2012, 70(17): 1839-1846 (in Chinese).
- 张蕴, 奚晓青, 许姗妮, 等. 氨基功能化纳米复合材料对水中磷酸盐的吸附研究[J]. 化学学报, 2012, 70(17): 1839-1846.
- [22] Shen H Y, Chen J L, Dai H F, et al. New insights into the sorption and detoxification of chromium (VI) by tetraethylenepentamine functionalized nano-sized magnetic polymer adsorbents: Mechanism and pH effect[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(36): 12723-12732.
- [23] Zhao Y G, Chen X H, Pan S D, et al. Self-assembly of a surface bisphenol A-imprinted core-shell nanoring amino- functionalized superparamagnetic polymer[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(38): 11648-11658.
- [24] Zhou L, Ji L, Ma P C, et al. Development of carbon nanotubes/ CoFe_2O_4 magnetic hybrid material for removal of tetrabromobisphenol A and Pb(II)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 265: 104-114.

Synthesis of molecular printed amino-functionalized nano-Fe₃O₄-polymer magnetic composite and its adsorption properties on 2, 4, 6-trichlorophenol in seawater

ZHANG Jiali¹, YE Ran², XU Xiaoxiao¹, YU Linjia¹, LYU Shanshan¹,
ZHU Lina¹, YE Si¹, SHEN Haoyu^{*1}, XIA Qinghua³

(1. Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100, China; 2. Marine Environmental Monitoring Center of Ningbo, State Oceanic Administration, Ningbo 315012, China; 3. Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organochemical Materials, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: In order to realize selective adsorption and removal of 2, 4, 6-trichlorophenol (2, 4, 6-TCP) in seawater, a 2, 4, 6-trichlorophenol-imprinted amino-functionalized nano-Fe₃O₄-polymer magnetic composite (nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer) was synthesized via ultrasonic assisted suspension polymerization. The composition, structure, morphology and magnetism of nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer were characterized by means of Elemental Analysis (EA), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and vibrating sample magnetometer (VSM). The application for its adsorption and removal properties on 2, 4, 6-TCP pollutant from seawater was investigated. The results show that the nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer has an average size of around 800 nm, with the saturation magnetization intensity of 32.6 emu · g⁻¹. Adsorption isotherm of 2, 4, 6-TCP onto nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer accords with Langmuir model, which demonstrate an excellent adsorption capacity with the maximum adsorption capacity at 105.26 mg · g⁻¹, much higher than that of non-molecular imprinted amino-functionalized nano-Fe₃O₄-polymer magnetic material (nFe₃O₄@NH₂-polymer, with the maximum adsorption capacity at 76.92 mg · g⁻¹). The isotherm adsorption curve mainly obeys the Langmuir mode. The adsorption thermodynamic studies suggest that the adsorption processes of the 2, 4, 6-TCP by the nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer are endothermic, entropy favored, and spontaneous in nature, and the adsorption processes reach the equilibrium within 5 min and the kinetic data are well fitted to the pseudo-second-order model. The activation energy for the 2, 4, 6-TCP removal is 78.0 kJ · mol⁻¹. There is almost no interference by the coexisting components in seawater for the adsorption of 2, 4, 6-TCP. The nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer can be reused at least 5 times after elution. The 2, 4, 6-TCP in seawater can be selectively and effectively removed by the nFe₃O₄@MIPNH₂-polymer.

Keywords: molecular imprinted; nano-Fe₃O₄; polymer; magnetic composite; 2, 4, 6-trichlorophenol; adsorption property