

文章编号:2095-0411(2016)06-0048-09

# 多孔温敏阿莫西林分子印迹吸附剂的制备及性能研究

欧红香<sup>1,2</sup>, 陈光浩<sup>1</sup>, 陈群汇<sup>1</sup>, 邢志祥<sup>1</sup>, 丁建宁<sup>2,3</sup>

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 江苏大学 机械工程学院, 江苏 镇江 212013; 3. 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 江苏 常州 213164)

**摘要:**应用 Pickering HIPEs 乳液聚合法, 以 CTs 纳米粒子为乳液稳定粒子、OP-10 为表面活性剂, 制备了具有多孔结构的温敏阿莫西林(AMX)分子印迹吸附材料(PTMIPs)。运用多种方法对其理化性能进行了表征, 结果表明材料具有稳定的多孔结构, 平均孔径约为  $25\mu\text{m}$ 。吸附实验中 PTMIPs 对于 AMX 分子具有良好的选择吸附性能, pH 为 6.0 时对 AMX 的吸附量达到最大值( $16.27\mu\text{mol/g}$ )。温敏性能实验结果表明 PTMIPs 的 LCST 约为  $32^\circ\text{C}$ 。PTMIPs 吸附 AMX 的过程用 Langmuir 模型能更好地拟合实验数据( $R^2 > 0.96$ ), 表明以单分子层吸附为主。准二阶动力学模型对于 PTMIPs 的吸附过程有更高的拟合相关系数( $R^2 > 0.99$ )。5 次吸附脱附后 PTMIPs 的吸附损失约为 8.07%, 有良好再生性能。

**关键词:**多孔; 温敏; 阿莫西林; 分子印迹; 吸附

**中图分类号:**X 506

**文献标志码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.2095-0411.2016.06.010

## Preparation and Properties of Porous Temperature Sensitive Amoxicillin Molecularly Imprinted Adsorbent

OU Hongxiang<sup>1,2</sup>, CHEN Guanghao<sup>1</sup>, CHEN Qunhui<sup>1</sup>, XING Zhixiang<sup>1</sup>, DING Jianning<sup>2,3</sup>

(1. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center for Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** In this paper, CTs nanoparticles and surfactant OP-10 were applied to the preparation of porous temperature-sensitive Amoxicillin (AMX) imprinted adsorbents (PTMIPs) by Pickering HIPEs emulsion polymerization. Various methods were applied to characterize the physicochemical properties. The results indicated that PTMIPs possessed stable porous structure and the average pore size was about  $25\mu\text{m}$ . Adsorption experiments of PTMIPs also showed specific selection performance for AMX. At pH 6.0, AMX adsorption by PTMIPs reached a maximum value of  $16.27\mu\text{mol/g}$ . Temperature-sensitive experiment results indicated that the LCST of PTMIPs was about  $32^\circ\text{C}$ . The isotherm experimental data were better fitted by Langmuir model ( $R^2 > 0.96$ ), indicating the monolayer adsorption process. The adsorption kinetics was described better by the pseudo-second-order model ( $R^2 > 0.99$ ). After five adsorption-desorption recy-

**收稿日期:**2016-07-02。

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(21306013, 51276024); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20140264); 江苏省博士后基金(1501024A)。

**作者简介:**欧红香(1976—), 女, 湖南宜章人, 博士, 副教授, 主要从事环境安全功能材料制备及污染物控制、阻燃抑爆材料等研究, E-mail: ouhongxiang@cczu.edu.cn

cle, the adsorption efficiency of PTMIPs was decreased about 8.07%, possessing a good regenerative performance.

**Key words:**porous; temperature-sensitive; amoxicillin; molecular imprinted; adsorption

抗生素在人类和畜牧业中的不合理使用引发的系列问题已引起社会广泛关注。阿莫西林(AMX)是 $\beta$ -内酰胺类抗生素,被广泛应用于治疗动物和人类各种感染类疾病。然后通过代谢和机体循环等活动,释放到环境中的AMX会污染环境水体产生耐药菌,这些细菌辗转进入人体将引起抗生素治疗情况的进一步恶化<sup>[1-2]</sup>。吸附分离因操作简便、成本低廉等特点成为一种有效的污染去除方法。开发新型高效的分离富集材料是吸附法的研究重点之一,同时对抗生素分析检测、降低或消除水体抗生素污染、保证人类健康和公共安全有着重要作用。因此,开发一种环境中AMX去除的新型材料十分必要。

高内相乳液(high internal phase emulsions, HIPEs)是指分散相体积分数超过74%的一类乳液,其中由胶体粒子代替传统表面活性剂作为稳定剂或者胶体粒子和表面活性剂作为共同稳定剂制备的HIPEs被称为Pickering高内相乳液(Pickering HIPEs),Pickering HIPEs法制备的大孔聚合物具有良好的机械性能<sup>[3-4]</sup>。分子印迹技术(Molecularly imprinted technique, MIT)是一种制备对特定模板分子具有专一识别性能聚合物的技术,所制的聚合物称之为分子印迹聚合物(Molecularly imprinted polymers, MIPs)<sup>[5-6]</sup>,近年来,由于MIPs的特异选择性能,MIT已经广泛应用于色谱分离、抗体或受体模拟以及生物传感器等诸多领域,显示出良好的应用前景<sup>[7]</sup>。分子印迹材料因对目标分子具有高选择性而被研究用于选择性吸附分离溶液中的模板分子。温敏聚合物是对温度的变化能够产生响应的一类材料。聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)是具有代表性的温敏型聚合物,LCST大约为32℃,其单体分子中同时具有亲水性的酰胺基和疏水性的异丙基,使PNIPAM呈现出温度敏感特性<sup>[8]</sup>。Xu等人<sup>[9]</sup>制备了热响应的磁性印迹聚合物,以 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为磁性载体,外接硅包覆层,并在表面制备温敏印迹层,用于从水溶液中选择性分离富集去除抗生素磺胺甲噁唑(SMZ),所制备的热响应的磁性印迹聚合物既能在外加磁场下快速分离,又可对外界温度变化产生响应。

本文结合Pickering HIPEs模板法和分子印迹技术制备多孔分子印迹聚合物,并引入温敏单体使

聚合物具有温敏特性,用于选择性吸附分离AMX,同时对材料的理化性能和吸附平衡、吸附动力学、再生性等进行分析研究。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验试剂

实验所用试剂CTs(BR)、甲醇、乙酸、乙醇、液体石蜡、石油醚、过硫酸钾(KPS)、OP-10(烷基酚聚氧乙烯醚)均购自国药化学试剂有限公司,为AR试剂;N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM, AR)、丙烯酰胺(AM, CP)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM, 97%)、阿莫西林(AMX, 98%)、四环素(TC, 99%)均由阿拉丁试剂有限公司提供;头孢噻肟钠(CTX, 200 $\mu$ g/mL水溶液)购自中国药品生物制品检定所;实验所用水均为蒸馏水。

### 1.2 实验仪器

实验所用仪器设备主要有光学显微镜(OM, 上海彼得光学仪器有限公司)、扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F, 日本电子株式会社)、傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, NICOLET 6700, 美国)、热重分析仪(TGA, STA 449C Jupiter, 德国)、pH计(PHS-3C, 西安利达仪器厂)、数控超声波清洗机(KQ-250B, 超声功率250W, 昆山市超声仪器有限公司)紫外分光光度计(UV-2450, 日本岛津)以及比表面积和孔径分析仪(ASAP2010C, 美国)等。

### 1.3 多孔温敏分子印迹吸附剂的制备

#### 1.3.1 CTs纳米粒子分散液的制备

CTs易溶于弱酸溶液,通过调节溶液pH制得CTs纳米粒子分散液,制备过程如下<sup>[4]</sup>:首先,配制质量百分数为0.5%的乙酸溶液,pH值约为3.6;再将1.0g CTs加入200mL上述乙酸溶液中并持续搅拌,直至CTs完全溶解呈澄清透明状;所得CTs溶液在使用之前过滤去除杂质。其次,滴加0.1mol/L NaOH溶液到上述透明CTs溶液中,直至溶液变成乳白色,pH为7.2,得到CTs纳米粒子分散液。所得CTs纳米粒子分散液将用于后续Pickering HIPE乳液中。

### 1.3.2 多孔温敏分子印迹聚合物的制备

首先配制质量百分数为 3% 的 OP-10 水溶液,量取 3mL 该溶液置于比色管内,加入印迹分子 AMX 0.04g、功能单体 AM 0.2g、温敏单体 NIPAM 0.4g,溶解至呈无色透明状,所有物质均溶解后,在暗处静置 3h,完成印迹分子和单体的充分预组装。在上述溶液中加入 CTs 纳米粒子分散液 2mL(质量百分数 0.5%),交联剂 MBAM 0.1g,随后加入引发剂 KPS 0.02g 混合均匀,并向该混合溶液中加入油相溶液:15mL 液体石蜡,剧烈震荡 10min,形成均

一稳定的乳白色 Pickering 高内相乳液。密封比色管,置于 70℃ 水浴中聚合 24h。聚合完成后,分别用石油醚和乙醇多次洗涤聚合产物并离心分离,再用体积比为 9:1 的甲醇/乙酸混合溶液为洗脱液进行洗脱,直到洗脱液中检测不到模板分子。洗脱后所得产物于 50℃ 真空烘干,得到多孔温敏分子印迹聚合物(PTMIPs),制备过程如图 1 所示。多孔温敏非印迹聚合物(PTNIPs)的制备过程类似,但不加模板分子。

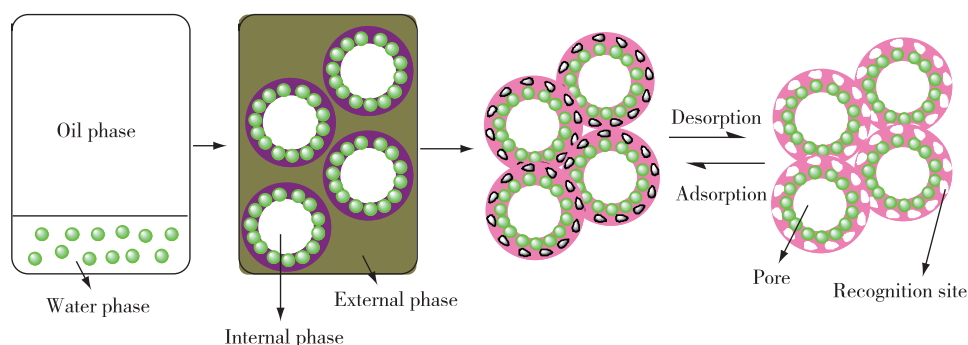


图 1 Pickering HIPE 聚合法制备 PTMIPs 的过程示意图

Fig.1 Process schematic diagram of PTMIPs synthesized by Pickering HIPE polymerization

## 1.4 吸附性能研究实验

### 1.4.1 静态吸附实验

通过静态吸附实验,考察溶液初始 pH、接触时间、温度、AMX 初始质量浓度等参数对吸附性能的影响。PTMIPs 和 PTNIPs 在不同温度下(25℃, 35℃, 45℃)的等温吸附实验如下:分别取 10mg 的 PTMIPs 和 PTNIPs 加入到 10mL 质量浓度范围 10~50mg/L 的 AMX 溶液中,吸附 12 h 后,离心收集上清液,用紫外可见分光光度计测定上清液中 AMX 的浓度,最大吸收波长为 231nm。

PTMIPs 和 PTNIPs 的吸附动力学实验如下:分别取 10mg 的 PTMIPs 和 PTNIPs 加入到 10mL 初始质量浓度为 50mg/L 的 AMX 溶液中,分别在吸附 10、20、40、60、100、180、300、420、540、720 min 后,离心收集上清液,用紫外可见分光光度计测定上清液中 TC 的浓度。PTMIPs 和 PTNIPs 在时间  $t$  或平衡时的吸附量通过公式(1)和(2)进行计算:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{MW} \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{MW} \quad (2)$$

式中: $Q_t$ (mol/g)和 $Q_e$ (mol/g)分别是 AMX 的  $t$  时

刻吸附容量和平衡吸附量, $C_0$ (mg/L)和 $C_t$ (mg/L)分别是 AMX 的初始质量浓度和时间  $t$  时的质量浓度, $V$ (L)是溶液体积, $W$ (mg)是吸附剂的质量, $M$ 是 AMX 的相对分子量。所有吸附实验进行 3 次,取其平均值。

### 1.4.2 选择性吸附实验

为了考察 PTMIPs 对模板分子 AMX 的特异识别性能,选择与 AMX 的结构性相似物 CTX 和结构非相似物 TC 进行单组分选择性吸附试验。分别配制一定浓度的模板分子和以上 2 种抗生素的溶液,各取 10mL 溶液进行混合,再分别加入 10mg 的 PTMIPs 和 PTNIPs,35℃ 下静置 12h,离心收集上清液,用紫外分光光度计分别在 231、233 以及 357nm 处测定上清液中 AMX、CTX 和 TC 的浓度。

### 1.4.3 吸附再生实验

吸附材料的再生性是应用过程中一项重要性能。称取 10mg PTMIPs,加入到 10mL 质量浓度为 50mg/L 的 AMX 溶液中,35℃ 下静置 12h,离心收集上清液后用紫外分光光度计测量上清液中 AMX 的浓度。并用  $V(\text{甲醇})/V(\text{乙酸})=9:1$  的溶液,对 PTMIPs 进行脱附再生,然后 50℃ 真空干燥 12 h 之后,将脱附再生后的 PTMIPs 重复上述吸附实验并



测其吸附后上清液中的 AMX 浓度,经 5 次吸附—脱附循环过程,研究材料循环再生后的吸附性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征结果与分析

图 2 为 PTMIPs 制备过程形貌图,如图 2(a)所示,在 PTMIPs 的制备过程中,先将含有温敏单体和印迹分子的水相分散液和油相溶液液体石蜡加入比色管中则两相溶液分层、互不相容,可见在制备过程中外相若不加入稳定剂则无法形成稳定乳液,只能形成两相分离体系。随后加入 CTs 粒子分散液和乳化剂 OP-10,剧烈震荡 10 min 后可以得到均一稳定的乳白色 Pickering 高内相乳液(如图 2(b)所示),且室温静置 3 h 后不分层,表明所成乳液稳定性良好。所得乳液在光学显微镜下观察如图 2(c)所示,所制备的高内相乳液液滴大小相对均匀,并且相互之间紧密排列。高温条件下引发聚合后,可观察到聚合物为白色凝胶状,在光学显微镜下可观察到聚合物微球粒径与乳液液滴大小相当,如图 2(d)所示,可见该聚合过程相对温和,

对产物形态影响不大。

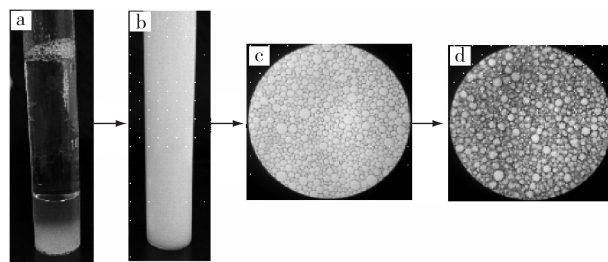


图 2 PTMIPs 的制备过程形貌图

Fig.2 The topographies of PTMIPs preparation process

图 3 为 PTMIPs 的 SEM 图。由图 3(a)可见,所制备的温敏印迹聚合物为层层交叠的多孔结构,在粒径分布软件中分析可得该聚合物孔径在  $8 \sim 40 \mu\text{m}$  之间,聚合物的平均孔径约为  $25 \mu\text{m}$ ,属于大孔结构的聚合材料。图 3(b)中所示为图 3(a)方框部分的聚合物表面放大图,可观察到多孔聚合物骨架部分是由纳米 CTs 颗粒和乳化剂 OP-10 共同稳定聚合制得,表面紧凑排列的 CTs 颗粒清晰可见。结果表明多孔结构的印迹聚合物成功制得。

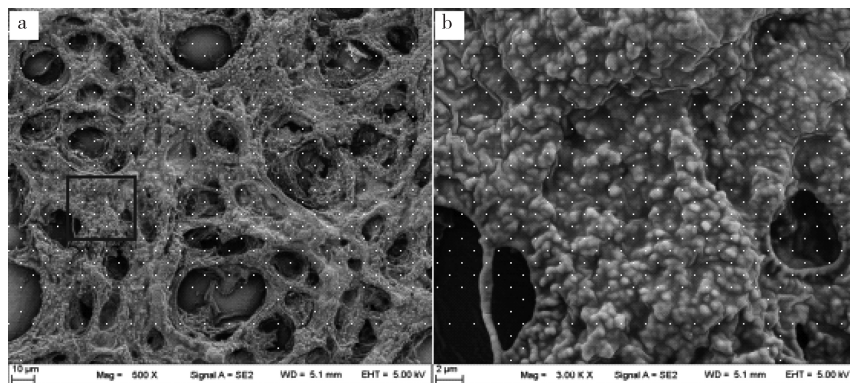


图 3 PTMIPs 的 SEM 图

Fig.3 The SEM images of PTMIPs

CTs 和 PTMIPs 的 FT-IR 图谱如图 4 所示。在图 4(a)中,CTs 的光谱显示在吸收峰  $1597 \text{ cm}^{-1}$  是由于 CTs 中的氨基变形振动,酰胺基团上的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动在  $1653 \text{ cm}^{-1}$  的处存在吸收峰,在  $2875 \text{ cm}^{-1}$  的 CTs 酰胺基团上的  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动同时也存在于聚合之后的 PTMIPs 中。与 CTs 红外光谱图相比较,PTMIPs 的红外光谱图出现了一些新的吸收峰。图 4(b)中,在  $3429 \text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{O}-\text{H}$  伸缩振动形成的宽吸收峰,是由于化合物的分子间氢键作用形成的,主要包括醇、水和羟基等<sup>[10]</sup>。在  $1680$

$\text{cm}^{-1}$  处 PTMIPs 有一个明显的红外吸收峰,来自 AM、MBAM 和 NIPAM 中的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动。基于 OP-10 和 MBAM 分子中的  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动的吸收峰出现在  $2924 \text{ cm}^{-1}$  处。一个新的吸收峰在  $1548 \text{ cm}^{-1}$  处,这可能来自于 MBAM 和 NIPAM 中的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动,表明交联剂 MBAM 有少量剩余<sup>[11]</sup>,证明在该反应过程中温敏聚合物已经完全交联。综上所述,表明成功制得了 CTs 和 OP-10 共同稳定的多孔温敏聚合物。

TGA 分析结果如图 5 所示,PTMIPs 和

PTNIPs 均具有良好的热稳定性能。在 200℃ 下 PTMIPs 和 PTNIPs 分别失重 11.44% 和 13.07%，主要是由于样品中的残留水分和部分杂质在高温作用下挥发导致。500℃ 左右时，样品失重量稳定，PTMIPs 和 PTNIPs 最终剩余物重约为 11.79% 和 12.92%，这部分失重是聚合物中的 CTs 骨架材料和温敏材料等在高温下分解产生的。最终在 800℃ 时 PTMIPs 和 PTNIPs 的剩余物比重分别为 9.26% 和 9.88%。PTMIPs 和 PTNIPs 的轻微重量差主要由于聚合过程中有无模板分子的参与导致的不同聚合物密度所造成的。

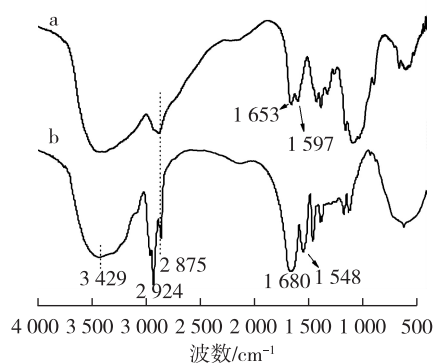


图 4 (a)CTs 和 (b)PTMIPs 的红外光谱图

Fig.4 Results of FT-IR analysis: (a) CTs and (b) PTMIPs

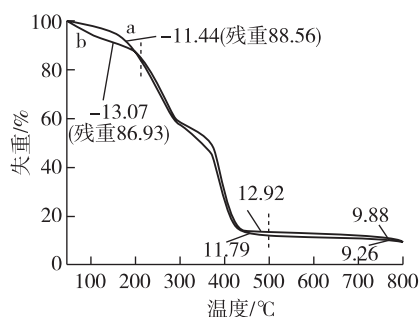


图 5 (a)PTMIPs 和 (b)PTNIPs 的 TGA 图

Fig.5 The TGA analysis results of (a) PTMIPs and (b)PTNIPs

## 2.2 pH 对吸附的影响

研究表明，溶液初始 pH 对印迹材料吸附溶液中的抗生素性能有重要影响，主要包括影响吸附剂的吸附性能和吸附物的溶解度<sup>[12]</sup>。实验研究了溶液不同初始 pH 对于 PTMIPs 吸附 AMX 性能（初始浓度为 50mg/L）的影响，结果如图 6 所示。当溶液初始 pH 小于 6.0 时，PTMIPs 的吸附量随 pH 的增加而增加，在 pH 约为 6.0 时 PTMIPs 对 AMX

的吸附量达到最大值为 16.27 μmol/g。当 pH 值超过 6.0 时，吸附容量急剧减少，可能是由于随着 pH 升高 AMX 结构中的酚羟基与羧基中的氢原子解离，形成带负电的阴性基团与吸附材料表面附着的 OH<sup>-</sup> 相斥，导致吸附量下降<sup>[13]</sup>。同时在实验过程中，溶液初始 pH 从 3.0 到 7.0 变化，当吸附剂 PTMIPs 在不同 pH 的 AMX 溶液中进行吸附实验 12h 后，吸附后溶液的 pH 与溶液的初始 pH 的差值在 ±0.44 范围内，因此，吸附过程对溶液本身的 pH 影响不大。本实验中原溶液 pH 值为 5.93，结合不同 pH 条件下吸附容量的变化关系，选取溶液初始 pH 为 6.0 进行后续实验。

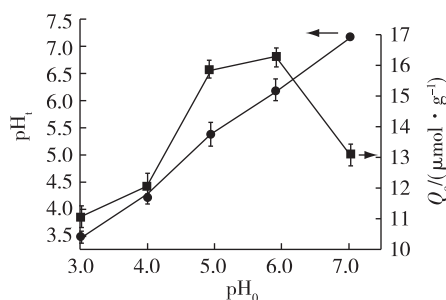


图 6 初始 pH 对 PTMIPs 吸附抗生素的影响及吸附后溶液 pH

Fig.6 Effects of initial pH on adsorption by PTMIPs and pH values after adsorption

## 2.3 温敏性能

紫外可见吸光度法已被证明是一种简便有效的表征聚合物温敏性能的方法<sup>[9]</sup>。本研究通过在不同温度下测定 PTMIPs 和 PTNIPs 在 AMX 溶液中 (50mg/L) 的吸光度变化分析其温敏性能，结果如图 7 所示。

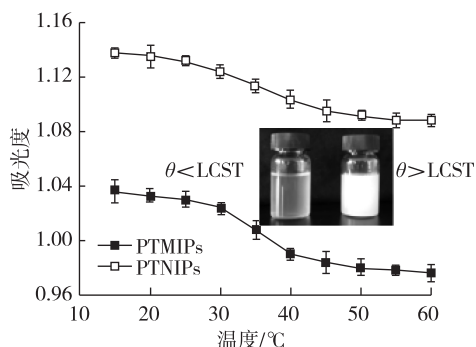


图 7 不同温度下 PTMIPs 和 PTNIPs 的吸光度变化曲线

Fig.7 Absorbance of PTMIPs and PTNIPs under different temperature

结果表明,溶液温度从 15℃ 升高到 60℃,以 PTMIPs 为吸附剂的溶液吸光度从 1.04 下降到 0.98,实验观察到 PTMIPs 的最低临界温度(LCST)约为 32℃,达到了溶液随温度变化的浊点,吸附溶液由半澄清状开始逐渐出现浑浊,这比纯的 PNIPAM 的 LCST 值(~33℃)略低<sup>[14]</sup>。分析主要由于在 PTMIPs 制备过程中引入亲水性单体 AM 和交联剂 MBAM 交联共聚作用的结果。PTMIPs 的吸光度随着温度的升高而降低,这与 Xu 等人制备的 TMMIPs 温敏印迹聚合物<sup>[12]</sup>的温度-吸光度值趋势相似,主要是在高温下 PTMIPs 在溶液中的分散性好,降低了吸光度值。

## 2.4 吸附等温线

吸附等温线能够反映一定温度下吸附质浓度与吸附剂表面累积程度的具体关系。实验测定了 AMX 质量浓度在 10~50 mg/L、不同温度下(25℃, 35℃, 45℃)在 PTMIPs 和 PTNIPs 上的吸附等温线,实验结果如表 1 所示。当温度从 25℃ 变化到 45℃,PTMIPs 在 35℃ 的最大吸附容量为 48.29 μmol/g,该条件下吸附量最大,故取 35℃ 为最佳吸附温度。而 PTNIPs 在 45℃ 吸附量得到最大值(为 37.82 μmol/g),该结果也表明由模板分子脱附后形成的印迹孔穴使表面印迹聚合物的吸附性能优于非印迹聚合物。

利用 Langmuir 和 Freundlich 两种吸附等温模型对实验结果进行分析。Langmuir 等温模型假设吸附过程是在单层、均匀表面上进行的,并且所有的结合位点能量是均匀的<sup>[19-20]</sup>。然而, Freundlich 等温模型不限定吸附为单层吸附,是非均相吸附的一个经验公式<sup>[21-22]</sup>。Langmuir 和 Freundlich 的非线性表达式如公式(3)、(4)所示:

$$Q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

式中:  $Q_e$  (μmol/g) 是等温吸附容量,  $C_e$  (mg/L) 是 AMX 的平衡浓度,  $q_m$  (μmol/g) 是吸附剂的最大吸附量,  $K_L$  (L/μmol) 是 Langmuir 吸附平衡常数,  $K_F$  (μmol/g) 是 Freundlich 吸附平衡常数。  $K_F$  越大表示吸附容量越大,  $1/n$  为交换强度或表面异质性的量度,  $1/n$  值小于 1.0 表明模板分子易于吸附<sup>[23]</sup>。为了使预测模型更真实的反应实际吸附过程, Langmuir 方程还可以用无量纲的恒定分离因子  $R_L$  表示如下:

$$R_L = \frac{1}{1 + C_m K_L} \quad (5)$$

式中:  $C_m$  为被吸附物 AMX 的最大初始浓度,  $K_L$  表示吸附系统的亲和度和吸附性能,当  $0 < K_L < 1.0$  时,表示吸附性能良好<sup>[15]</sup>。

等温模型的拟合参数和  $R^2$  值见表 1。由表 1 中数据可知, PTMIPs 的吸附量显著高于 PTNIPs 的吸附量,可见 PTMIPs 对 AMX 具有较好的选择吸附性能。 PTMIPs 吸附 AMX 的过程用 Langmuir 模型 ( $R^2 > 0.96$ ) 比 Freundlich 模型 ( $R^2 > 0.93$ ) 对实验数据的拟合更好,说明分子印迹吸附剂是以均匀表面的单分子层吸附为主,同时, PTMIPs 和 PTNIPs 的  $R_L$  值分别在 25℃ 为 0.568 2 和 0.727 0,在 35℃ 为 0.647 2 和 0.727 5,在 45℃ 为 0.676 6 和 0.747 9,说明实验条件对 AMX 的吸附是有利的,且 PTMIPs 的吸附过程比 PTNIPs 的吸附过程更有利。并且 PTMIPs 具有较好的平衡吸附性能和较大的吸附容量。结果表明, PTMIPs 和 PTNIPs 均可以作为性能良好的吸附剂材料。

表 1 PTMIPs 和 PTNIPs 吸附 AMX 的等温模型参数

Table 1 Parameters of isotherm models for adsorption of AMX onto PTMIPs and PTNIPs

吸附剂	$t/^\circ\text{C}$	$Q_e/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	Langmuir				Freundlich		
			$q_m/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1})$	$R^2$	$R_L$	$K_F/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	$R^2$
PTMIPs	25	9.27	22.38	$1.52 \times 10^{-2}$	0.969 1	0.568 2	0.630 2	0.704 5	0.938 6
	35	17.04	48.29	$1.09 \times 10^{-2}$	0.995 1	0.647 2	0.917 2	0.747 9	0.994 4
	45	13.12	41.82	$9.56 \times 10^{-3}$	0.994 2	0.676 6	0.604 2	0.800 1	0.985 9
PTNIPs	25	6.05	23.01	$7.53 \times 10^{-3}$	0.987 8	0.727 0	0.226 6	0.855 5	0.979 4
	35	8.54	32.46	$7.47 \times 10^{-3}$	0.983 7	0.727 5	0.336 8	0.840 0	0.973 9
	45	9.49	37.82	$6.74 \times 10^{-3}$	0.990 8	0.747 9	0.342 7	0.852 4	0.984 8

## 2.5 吸附动力学

PTMIPs 和 PTNIPs 对于 AMX 的吸附动力学实验在初始质量浓度 50mg/L、35℃ 下进行,吸附时间从 0~720 min,实验结果如图 8 所示,并利用一阶和二阶动力学吸附方程对实验数据进行分析,研究其吸附动力学机理<sup>[24,25]</sup>,方程分别如式(6)和(7)所示:

$$Q_t = Q_e - Q_e e^{-k_1 t} \quad (6)$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (7)$$

式中:  $Q_t$  (mol/g) 为  $t$  时刻的 AMX 吸附量,  $Q_e$  ( $\mu\text{mol/g}$ ) 为 AMX 的平衡吸附量。  $k_1$  (1/min) 和  $k_2$  ( $\text{g}(\mu\text{mol}/\text{min})$ ) 分别是准一级和准二级吸附动力学方程的速率常数。

如图 8 所示,PTMIPs 和 PTNIPs 的动力学吸附量在最初的 100min 均快速增加,200min 时,PTMIPs 比 PTNIPs 分别达到平衡吸附量的 78.90% 和 93.34%,在随后的 240~420min 内吸附逐渐变慢并趋于平衡。然而,PTMIPs 比 PTNIPs 表现出更高的吸附容量,这可能源于 PTMIPs 中存在印迹空穴的作用。PTMIPs 中的大量印迹空穴对模板分子 AMX 在形状、大小和功能基团方面具有更好

的识别与亲和性能。模型参数拟合结果和  $R^2$  值见表 2,结果表明:二阶动力学模型对于 PTMIPs 的吸附过程有更高的拟合相关系数 ( $R^2 > 0.99$ ),更适于描述此吸附过程,该吸附过程主要是化学键作用的结果,吸附过程为速率控制<sup>[16]</sup>。一阶动力学模型对于 PTNIPs 的动力学吸附过程有更高的相关系数 ( $R^2 > 0.98$ ),这表明物理相互作用在此吸附过程起主要作用。综上所述,说明所制备的 PTMIPs 印迹吸附剂有着较好的动力学性质。

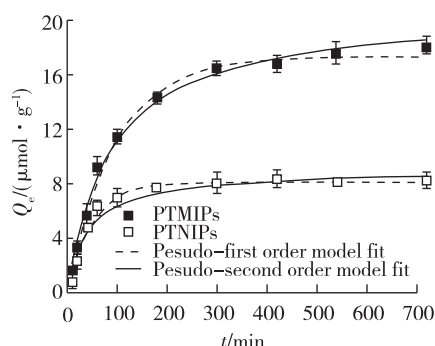


图 8 PTMIPs 和 PTNIPs 的吸附 AMX 的动力学非线性拟合曲线

Fig.8 Kinetics models of AMX adsorption onto PTMIPs and PTNIPs

表 2 PTMIPs 和 PTNIPs 吸附 AMX 的动力学模型参数

Table 2 Parameters of kinetic models for AMX adsorption onto PTMIPs and PTNIPs

吸附剂	$Q_{e,exp}/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
		$Q_{e,cal}/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$	$Q_{e,cal}/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/\text{g}(\mu\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$	$R^2$
PTMIPs	18.17	17.36	$1.06 \times 10^{-2}$	0.992 8	20.72	$5.69 \times 10^{-4}$	0.993 5
PTNIPs	8.27	8.16	$1.98 \times 10^{-2}$	0.980 6	9.04	$2.70 \times 10^{-3}$	0.953 5

## 2.6 选择性吸附

在选择性吸附实验中,为了研究 PTMIPs 的特异识别性能,将一定量的 PTMIPs 和 PTNIPs 分别分散于 AMX、AMX 的结构类似物 CTX 和非结构类似物 TC 溶液中的吸附,初始质量浓度 50mg/L, 35℃ 下恒温吸附 12h。所得 AMX、CTX 和 TC 的分配系数 ( $K_d$ ),选择系数 ( $k$ ) 和相对选择系数 ( $k'$ ) 可以根据公式(8)一式(10)得到<sup>[17]</sup>:

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (8)$$

$$k = \frac{K_{d(AMX)}}{K_{d(X)}} \quad (9)$$

$$k' = \frac{k_M}{k_N} \quad (10)$$

式中:  $K_d$  ( $\text{L}^3/\text{g}$ ) 表示分配系数,  $Q_e$  ( $\mu\text{mol/g}$ ) 是平衡吸附容量,  $C_e$  (mg/L) 是平衡质量浓度。  $k$  表示选择系数,式中的 X 表示选择吸附的参照分子。相对选择系数  $k'$  表示 PTMIPs 吸附模板分子的亲和力和选择强度。  $k_M$  和  $k_N$  分别代表 PTMIPs 和 PTNIPs 的选择系数。所得  $K_d$ ,  $k$ , 和  $k'$  的值汇总于表 3 中。



表 3 PTMIPs 和 PTNIPs 的选择性相关系数

Table 3 Distribution coefficient and selectivity coefficient data for PTMIPs and PTNIPs

选择吸附物	PTMIPs				PTNIPs				$k'$
	$C_e/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$Q_e/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_d$	$k$	$C_e/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$Q_e/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_d$	$k$	
AMX	44.15	17.04	0.385 8	—	48.17	7.38	0.153 2	—	—
CTX	44.24	12.07	0.272 8	1.415	47.49	5.21	0.109 6	1.398	1.012
TC	47.76	4.60	0.996 3	4.005	47.51	5.09	0.107 2	1.429	2.801

从表 3 可以看出,PTMIPs 吸附 CTX 和 TC 的  $k$  值分别为 1.415 和 4.005,这表明 PTMIPs 对 3 种抗生素的吸附过程中,对 AMX 分子有更好的选择性能,并且其吸附容量顺序为  $Q(\text{AMX}) > Q(\text{CTX}) > Q(\text{SMZ})$ 。 $k'$  是表示识别位点与模板分子吸附亲和力的一个指标。2 个参照分析物的  $k'$  分别为 1.012 和 2.801,都是大于 1.0 的,这表明相比 PTNIPs,PTMIPs 有较高的吸附选择性。由表 3 可见,PTMIPs 对 CTX 和 TC 的吸附容量均比 AMX 的低,同时对于模板分子 AMX 的结构类似物 CTX 的吸附量大于非结构类似物 TC。这一结果表明,印迹空穴的特异性对于模板分子的结构类似物也有很重要的识别作用<sup>[18]</sup>。而非印迹聚合物 PTNIPs 对于几种不同分子的吸附量均低于 PTMIPs,分析是由于活性官能团在聚合物网络空间中自由分布,没有印迹空穴使其对各种分子都具有一定的吸附能力,因而对体系中的分子不表现出特殊的选择性吸附。

2.7 吸附再生

用甲醇/乙酸溶液作为解吸液研究了 PTMIPs 吸附 AMX 的再生性能,实验结果如图 9 所示,经过 5 次解吸再生后,PTMIPs 吸附 AMX 的吸附效率损失约为 8.07%,分析主要是由于解吸循环利用过程中,印迹聚合物中的结合位点被破坏或失效而导致吸附量减少<sup>[19]</sup>。上述结果表明 PTMIPs 具有良好

的再生性能,可进行重复使用,是一种具有较好应用前景的选择性吸附材料。

3 结 论

试验利用 CTs 纳米粒子和表面活性剂 OP-10 作为稳定剂,将 Pickering 高内相乳液聚合法与分子印迹技术相结合制备了多孔温敏分子印迹聚合物 PTMIPs,并将其用于溶液中 AMX 的吸附分离。研究得出以下结论:

- 1)根据 SEM 图可知,所制备的 PTMIPs 具有均匀分布的多孔结构。
- 2)通过温敏实验测得所制备的 PTMIPs 的 LCST 约为 32℃,可以通过温度变化控制 PTMIPs 的吸附行为。
- 3)吸附试验结果表明 PTMIPs 具有良好的吸附平衡和动力学性能,对 AMX 有较高的选择吸附性能。

这种基于生物大分子材料制备的新型多孔温敏吸附剂将在环境抗生素的分离富集等领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

[1] VERLICCHI P, GALLETT A, PETROVIC M, et al. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options[J]. Journal of Hydrology, 2010, 389 (3-4): 416-428.

[2] ZHA S X, ZHOU Y, JIN X, et al. the removal of amoxicillin from wastewater using organ obentonite[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 129(6): 569-576.

[3] YOSHIMATSU K, REIMHULT K, KRIZER A, et al. Uniform molecularly imprinted microspheres and nanoparticles prepared by precipitation polymerization: The control of particle size suitable for different analytical applications[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 584 (1): 112-121.

[4] PAN J M, QU Q, CAO J, et al. Molecularly imprinted

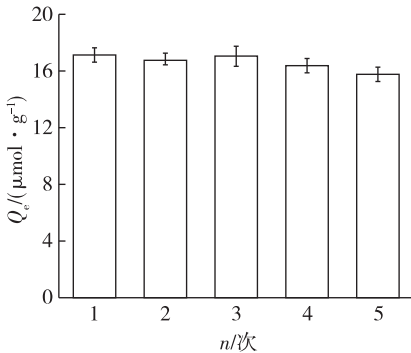


图 9 PTMIPs 的循环再生吸附结果

Fig.9 Figure of PTMIPs' recycling adsorption



- polymer foams with well-defined open-cell structure derived from Pickering HIPEs and their enhanced recognition of  $\lambda$ -cyhalothrin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 253: 138-147.
- [5] MENG M J, MENG X G, LI Y, et al. An ion-imprinted functionalized SBA-15 adsorbent synthesized by surface imprinting technique via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization for selective removal of Ce(III) from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 278: 134-143.
- [6] HAUPT K. Imprinted polymers-tailor-made mimics of antibodies and receptors[J]. *Chemical Communications*, 2003, 34(15): 171-178.
- [7] CHEONG W J, YANG S H, ALI F. Molecular imprinted polymers for separation science: A review of reviews[J]. *Journal of Separation Science*, 2013, 36(3): 609-628.
- [8] ZHANG Y, LUO S, LIU S. Fabrication of hybrid nanoparticles with thermoresponsive coronas via a self-assembly approach [J]. *Macromolecules*, 2005, 38 (23): 9813-9820.
- [9] XU L C, PAN J M, DAI J D, et al. Preparation of thermal-responsive magnetic molecularly imprinted polymers for selective removal of antibiotics from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 233-234 (10): 48-56.
- [10] KIM Y H, HEINZE T M, BEGER R, et al. A kinetic study on the degradation of erythromycin a in aqueous solution [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2004, 271(1-2): 63-76.
- [11] RAHCHAMANI J, ZAVVAR M H, BEHZAD M. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent; Isotherm and kinetic studies [J]. *Desalination*, 2011, 267(2/3): 256-260.
- [12] 涂保华, 钱伟, 陈兆林, 等. 城市污水处理系统中抗生素类污染物去除的优化试验研究[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2015, 27(4): 91-95.
- [13] 张鑫, 尹仁毕, 赵忠孝. 硝酸活化活性炭吸附水中阿莫西林的研究[J]. *环境工程技术学报*, 2013, 3(5): 416-421.
- [14] ALLEN S J, MCKAY G, PORTER J F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 280(2): 322-333.
- [15] HAMEED B H. Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2007, 307(1-3): 45-52.
- [16] ARAVINDHAN R, RAO J R, NAIR B U. Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 162(2-3): 688-694.
- [17] CHU K H. Fixed bed sorption: setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177 (1/2/3): 1006-1012.
- [18] AN F Q, GAO B J. Adsorption characteristics of Cr(III) ionic imprinting polyamine on silica gel surface[J]. *Desalination*, 2009, 249(3): 1390-1396.
- [19] YU Q, DENG S B, YU G. Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer adsorbents [J]. *Water Research*, 2008, 42(12): 3089-3097.

(责任编辑:朱美香)