

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2022.06.002

## 印迹复合壳聚糖膜的制备及其选择性 吸附分离铜离子

郑旭东, 崔亚文, 王丹丹, 张雨哲, 李忠玉

(常州大学 环境科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 提出一种大孔印迹复合壳聚糖(CS)膜吸附材料, 采用离子印迹技术和胶体晶体模板对水中铜离子进行吸附。加入聚苯乙烯(PS)微球和铜模板, 分别形成三维大孔结构和离子印迹位点。此外, 还加入聚苯乙烯和蒙脱土(MMT)对膜材料进行有机和无机的改性, 达到其机械性能增强、结构稳定牢固的目的。最后, 通过干燥形成薄膜。吸附实验表明, 壳聚糖/蒙脱土(CS/MMT)印迹复合膜在水溶液中对 $\text{Cu}^{2+}$ 的去除效果良好, 在 $\text{pH}=7.0$ 的中性条件下具有良好的吸附性能, 吸附效率高, 最大吸附量为 $230.48 \text{ mg/g}$ , 吸附过程更符合准二级动力学模型和Langmuir等温线, 对 $\text{Cu}^{2+}$ 有较好的选择性吸附。此外, CS/MMT印迹复合膜可以多次再生, 作为吸附剂重复使用, 保持了较高的吸附容量。这种印迹模板法对生物材料中污染物的选择性吸附具有重要意义, 值得深入研究。

**关键词:** 壳聚糖; 选择性吸附; 离子印迹; 蒙脱土; 聚乙烯醇

中图分类号: X 756

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2022)06-0009-11

## Preparation of Imprinted Composite Chitosan Membrane and Their Selective Adsorption and Separation of Copper Ions

ZHENG Xudong, CUI Yawen, WANG Dandan, ZHANG Yuzhe, LI Zhongyu

(School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Copper ion imprinting and colloidal crystal template were used to adsorb in water. Polystyrene microspheres and copper templates were added to form three-dimensional macroporous structure and ion imprinted sites, respectively. In addition, polyvinyl alcohol and montmorillonite were added to modify the membrane materials organically and inorganically, so as to enhance its mechanical properties and stabilize its structure. Finally, the film was formed by drying. The adsorption experiments showed that CS/MMT imprinted composite membrane had a good removal effect on  $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous

收稿日期: 2022-04-20。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1507115, U1507118)。

作者简介: 郑旭东(1988—), 男, 辽宁大连人, 博士, 副教授。E-mail: zheng@cczu.edu.cn

引用本文: 郑旭东, 崔亚文, 王丹丹, 等. 印迹复合壳聚糖膜的制备及其选择性吸附分离铜离子[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(6): 9-19.

solution. CS/MMT imprinted composite membrane has good adsorption performance and high adsorption efficiency under the neutral condition of  $\text{pH} = 7.0$ . The maximum adsorption capacity of CS/MMT imprinted composite membrane was  $230.48 \text{ mg/g}$ . The adsorption process is more consistent with the quasi second-order kinetic model and Langmuir isotherm. CS/MMT imprinted composite membrane has good selective adsorption for  $\text{Cu}^{2+}$ . In addition, it can be regenerated for many times and reused as adsorbent, maintaining a high adsorption capacity. This imprinting template method is of great significance for the selective adsorption of pollutants in bio-materials, and is worth further study.

**Key words:** chitosan; selective adsorption; ion imprinting; montmorillonite; polyvinyl alcohol

随着世界人口的迅速增长和城市工业化的蓬勃发展,中国金属材料的年产量以每年 20% 的速度增长,随之也带来重金属污染的问题<sup>[1]</sup>。据相关污染调查显示,多达 80.1% 的江、河、湖泊等都受到污染<sup>[2]</sup>。且随着时间的变化推移,地表水重金属污染已由单一金属污染向混合金属污染转变。例如,江西铜矿企业常年向乐安河流域排放废水,其所包含的重金属污染物高达 20 多种;有着“有色金属之乡”的湖南,因化工、冶炼等企业的存在,致使湘江及其流域内重金属污染十分严重。国外同样存在水体重金属污染问题,如 2014 年,尼日利亚尼日尔河流中重金属镉、铅、铬和镍的浓度非常高,引起了政府和公众的高度关注<sup>[3]</sup>。显而易见,重金属污染已经成为世界各国共同性的问题<sup>[4]</sup>。废水处理是一种将废水转化为可排放回水循环系统或环境中的水处理技术。迄今为止,沉淀法、离子交换法、反渗透法等已被论述,但它们都存在试剂要求高、金属不可预测等缺点。又因为工业上镀铜层常作为镀镍、镀铬、镀金等的底层<sup>[5]</sup>,且地面或地下方法对铜矿进行开采产生的金属废物和加工废物所占比例十分巨大,极易容易造成废水中包含多种重金属<sup>[6]</sup>。吸附法因其过程简单受到广泛关注<sup>[7]</sup>。本研究制备能够对铜离子进行选择性的壳聚糖膜<sup>[8]</sup>。壳聚糖是一种天然、价格便宜、来源广泛的高分子线型聚合物<sup>[9]</sup>,有着优良的生物相容性、生物活性及可降解性,对重金属又有良好的亲和性,且非常容易被制成膜<sup>[10]</sup>等特点。但单一的壳聚糖膜,其机械性能、化学及热稳定性都较差,无法在相对恶劣的环境下吸附重金属离子,不利因素使其在吸附金属离子及其他方面应用有较大限制。因此,研究者们常常通过交联、衍生化和共混等方法对其进行改性,以此来改善提高其在领域中的应用。

根据壳聚糖与蒙脱土<sup>[11-12]</sup>/聚乙烯醇(PVA)这 2 种无机、有机材料的特点<sup>[13]</sup>,使壳聚糖与其二者的性能结合,互为补充。将 2 种材料分别与壳聚糖共混,制得 CS/MMT/PVA<sup>[14]</sup>共混膜,再加之交联技术改性,制备得到具有十分出色性能的印迹复合壳聚糖膜。选用壳聚糖膜为基膜,投加聚苯乙烯(PS)微球,以此作为模板增强壳聚糖的机械性能;添加正硅酸四乙酯(TEOS),再向其中添加蒙脱土(MMT)或聚乙烯醇增强壳聚糖膜无机或有机的强度韧性;采用模板交联法与离子印迹技术<sup>[15]</sup>制备新型印迹复合壳聚糖膜,接着用戊二醛对膜进行交联,这样所制成的膜不仅具有了壳聚糖的吸附性能<sup>[16-17]</sup>,还具有了 MMT/PVA 优良的机械性能。运用扫描电镜(SEM)、能量分散光谱仪(EDS)、红外(FT-IR)分析对制成的大孔膜材料进行表征,并用吸附实验来研究材料的吸附性能,结果表明成功制备了高选择性吸附铜离子的三维大孔膜。

## 1 实验部分

### 1.1 材料来源

壳聚糖(脱乙酰度 $>95\%$ ,黏度  $100 \sim 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ),萨恩化学技术有限公司;正硅酸乙酯

(TEOS), 上海凌峰化学试剂有限公司; 硝酸铜、聚乙烯醇 (聚合度  $1\,750 \pm 50$ )、甲苯、无水乙醇, 国药集团化学试剂有限公司; 乙酸, 上海申博化工有限公司; 蒙脱土 (药用级)、戊二醛 (50%), 阿拉丁。

## 1.2 仪器与设备

电热鼓风干燥箱 (101-2AB, 天津泰斯特仪器公司) 用于烘干聚四氟乙烯模具中的样品; 扫描电镜 (SEM, 日立 S-4800) 用于表征样品的形貌特征; 能量分散光谱仪 (EDS) 用于样品微区物质的化学元素分析; 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nexus-470) 用于测试样品表面的官能团; 水浴恒温振荡器 (SHA-A, 天津赛得利斯公司) 用于洗脱印迹样品中的金属离子; 数显恒温多头磁力搅拌器 (HJ-4A, 西城新瑞仪器厂) 用于加快反应速度均匀混合材料; 火焰原子分光光度计 (novAA300, Analytik Jena) 用于测定溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度; 数字 pH 计 (FE28-标准, Mettler Toledo) 用于测定溶液的 pH。

## 1.3 材料制备

### 1.3.1 聚苯乙烯小球合成

首先对单体苯乙烯进行纯化预处理, 目的是除去阻聚剂对苯二酚。其处理方法是将苯乙烯单体与质量分数为 5% 的 NaOH 水溶液按体积比 1:1 混合, 静置, 将上层的油性物质取出, 该操作重复 3 次, 直至溶液为中性, 再通过减压蒸馏, 得到所需的纯化单体。

其次分别取 16.0 g 纯化的苯乙烯和 0.1 g 聚乙烯吡咯烷酮, 两者混合后向其中加入 24.0 g 蒸馏水。向其投加 0.3 g 的过硫酸铵, 再将得到的溶液与 200 mL 的乙醇混合装入 250 mL 烧瓶中, 并在 25 °C 下对该溶液进行氮气保护 30 min。然后对得到的混合物油浴缓慢加热到 70 °C, 反应 16 h。

最后, 对反应后得到的溶液进行离心分离, 再用无水乙醇润洗离心管中的聚苯乙烯 (PS), 并在 40 °C 下烘干待用。

### 1.3.2 壳聚糖印迹复合膜制备

#### 1) 壳聚糖聚乙烯醇 (CS/PVA) 印迹复合膜的制备

首先, 向质量分数为 0.8% 壳聚糖溶液中加入 10.0 mg 的硝酸铜, 超声 5 min 使其充分溶解。其次, 向上述溶液中加入制备好的直径为 1 000 nm 的 PS 微球 200 mg, 超声后加入 200  $\mu\text{L}$  的 TEOS, 进一步超声, 使其形成均匀混合溶液。再向混合溶液中加入 20 mL、质量分数为 5% 聚乙烯醇 (PVA), 将得到的溶液在油浴 60 °C 恒温下搅拌 2 h, 从而使该溶液充分水解。最后将反应后的溶液倒入聚四氟乙烯模具中, 放入烘箱以 50 °C 干燥 8 h 成膜。将得到的聚四氟乙烯薄膜在质量分数为 3% 的戊二醛里浸泡 30 min, 再将所得的膜在甲苯中浸泡 90 min 以去除小球模板。最后将膜放置在索氏提取器中, 在醋酸溶液中浸泡洗脱, 多次更换洗脱液, 直至其洗脱液中检测不出  $\text{Cu}^{2+}$ , 该制膜洗脱时间约为 2 周, 以达到洗去印迹金属离子的目的。

#### 2) 壳聚糖蒙脱土 (CS/MMT) 印迹复合膜的制备

首先, 称取 40.0 mg 的蒙脱土, 溶于 20 mL 的蒸馏水中, 油浴加热搅拌使其升温至 60 °C, 并在此恒温条件下继续搅拌; 投加 10.0 mg 的硝酸铜于质量分数为 0.8% 的壳聚糖溶液, 超声形成均匀的溶液。然后向上述溶液中加入制备好的直径为 1 000 nm 的 PS 微球 200 mg, 超声后加入 200  $\mu\text{L}$  的 TEOS, 进一步超声使其形成均匀混合溶液。将该溶液逐滴滴加到恒温下的蒙脱土悬浮液中, 待充分反应后, 保温 0.5 h, 向其中加入 0.5 g 的丙三醇, 恒温条件下搅拌 2 h。再将反应后的溶液倒入聚四氟乙烯模具中, 放入烘箱以 50 °C 干燥 8 h 成膜。将得到的聚四氟乙烯薄膜在质量分数为 3% 的戊二醛里浸泡 30 min, 再将所得的膜在甲苯中浸泡 90 min 以去除 PS 微球模板。最后将膜放置在索氏提取器

中,在醋酸溶液中浸泡洗脱,多次更换洗脱液,直至其洗脱液中检测不出  $\text{Cu}^{2+}$ ,以达到洗去印迹金属离子的目的。

壳聚糖非印迹复合膜的制备,与没有  $\text{Cu}^{2+}$  的壳聚糖印迹复合膜采用相同的方法。

## 1.4 吸附实验

对壳聚糖印迹复合膜进行 pH、吸附动力学、吸附等温线、竞争性吸附和重复性实验研究。由硝酸铜制备得到铜离子储备溶液,并将其稀释到所需要的浓度。同时,用铜标准溶液配成标准曲线溶液。所需检测分析的实验结果都采用火焰原子吸收分光光度计(AAS)获得。

### 1.4.1 pH 实验

配制具有不同 pH 的  $\text{Cu}^{2+}$  储备溶液(10 mL, 50 mg/L),其 pH 分别为 2.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0。再将 10.0 mg 的 4 种不同的壳聚糖复合膜(壳聚糖聚乙烯醇印迹复合膜、壳聚糖蒙脱土印迹复合膜、壳聚糖聚乙烯醇非印迹复合膜、壳聚糖蒙脱土非印迹复合膜)浸入不同 pH 的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中,吸附 24 h。最后使用火焰原子吸收分光光度计测定  $\text{Cu}^{2+}$  的最终质量浓度。其中,实验过程中  $\text{Cu}^{2+}$  储备液的 pH,使用 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L HCl 溶液来进行调节。吸附容量( $Q_e$ )的计算式为

$$Q_e = \frac{V(\rho_0 - \rho_e)}{W} \quad (1)$$

式中: $\rho_0$  为  $\text{Cu}^{2+}$  溶液的初始质量浓度,mg/L; $\rho_e$  为  $\text{Cu}^{2+}$  溶液的平衡质量浓度,mg/L; $V$  为溶液的体积,mL; $W$  为吸附剂的质量,mg。

### 1.4.2 吸附动力学

取 10 mL 质量浓度为 50 mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  储备溶液,在 25 °C, pH=7.0 的条件下,将 4 种 10.0 mg 壳聚糖复合膜浸入溶液中,使其与溶液分别接触 0, 1, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 240, 480, 960 min 进行实验,然后检测剩余  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度。

### 1.4.3 吸附等温线

在不同质量浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  储备溶液(10 mL, pH=7.0)中,将 4 种 10.0 mg 壳聚糖复合膜浸入。其中,配制质量浓度为 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300 mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液,检测吸附平衡后剩余  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度。

### 1.4.4 竞争吸附

制备质量浓度为 50 mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  4 种离子混合溶液,再分别取上述混合溶液 10 mL,在 25 °C, pH=7.0 的条件下,将 4 种 10.0 mg 壳聚糖复合膜浸入溶液中,使其反应 24 h。最后检测 4 种离子的剩余质量浓度。

### 1.4.5 重复性实验

在 pH=7.0, 温度为 25 °C (298.15 K), 质量浓度为 50 mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  储备溶液条件下,选择性膜最优的膜,多次循环后,在相同条件下进行吸附,检查其再生重复性能。

## 2 材料表征

对制备成功的壳聚糖复合膜进行一系列的表征。首先,采用扫描电镜(SEM)来观察复合膜的表面形貌特征,看其是否形成大孔结构;其次,通过能量分散光谱仪(EDS)来扫描材料表面,对样品微区物质的化学元素进行分析;最后,利用傅里叶红外光谱(FT-IR)对材料复合膜表面基团研究,并分析其分子中所存在的官能团,将其用于印迹位点的形成和金属离子的洗脱。通过以上表征,以此来表明所制备材料具有较高机械性能的大孔结构,从而保证所制备的材料其吸附性能良好。

2.1 SEM 分析

图 1 是 PVA 和 MMT 分别在非印迹和印迹情况下制成的大孔膜的 SEM 图,从材料的表面形貌可以明显看出 1 000 nm 粒径微球的排列形态,达到了实验预期效果,该粒径下的 PS 微球被洗脱形成相应的规则孔洞。同时,从图 1 中也可以十分清晰地看出复合膜具有三维立体孔结构,其抗拉强度和热稳定性都有所提高。

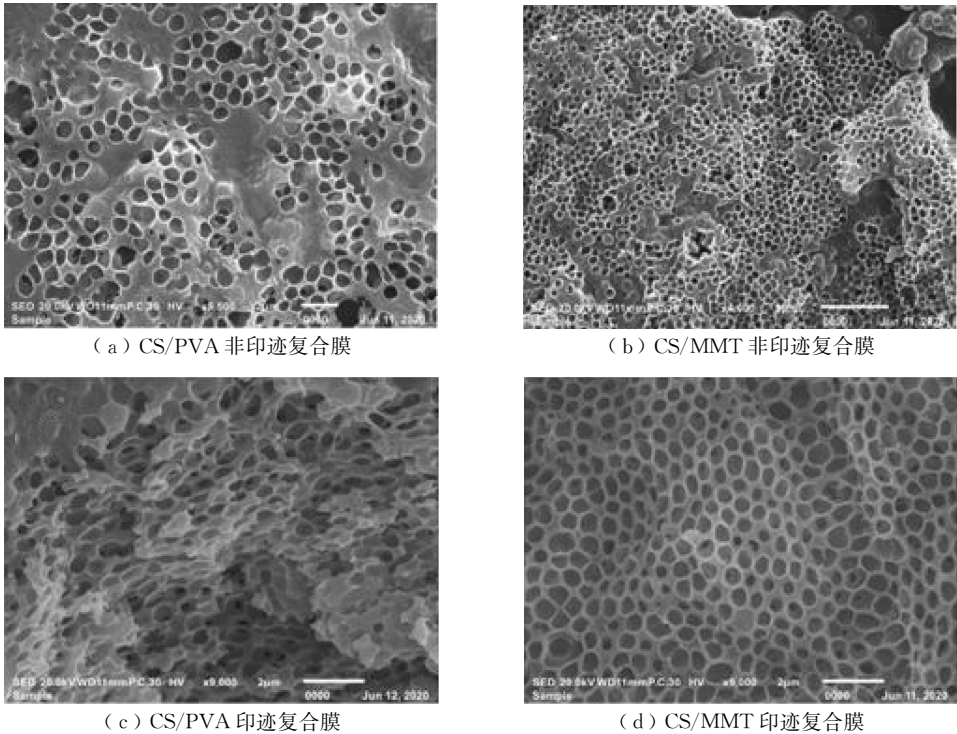


图 1 PVA 和 MMT 分别在非印迹和印迹情况下大孔膜的 SEM 图

Fig.1 SEM images of macro-porous films made by PVA and MMT without imprinting and with imprinting

2.2 FT-IR 分析

采用傅里叶变换红外光谱仪对 CS/PVA 和 CS/MMT 复合膜表面官能团进行分析。复合膜的 FT-IR 图如图 2 所示。

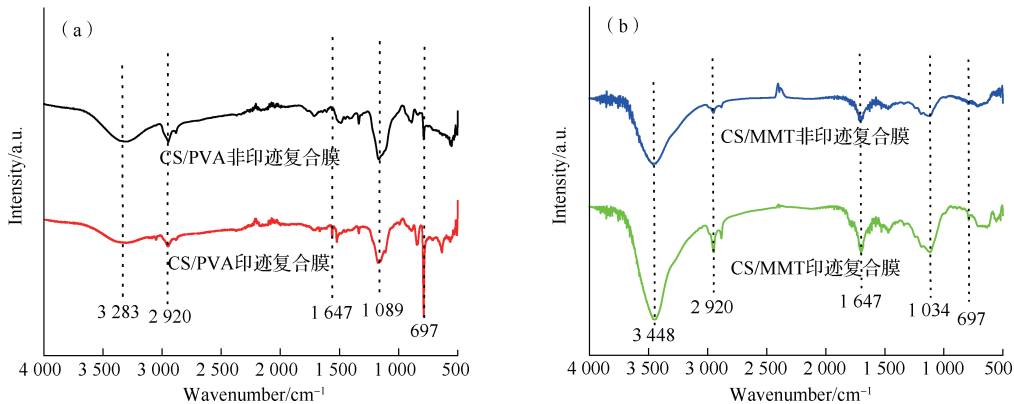


图 2 CS 复合膜的 FT-IR 图

Fig.2 FT-IR spectra of CS composite films

从图 2 (a) 可以看出, 在  $3\,283\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于  $\text{—OH}$  和  $\text{—NH}_2$  的拉伸振动。 $\text{C—H}$  的对称拉伸振动导致在  $2\,920\text{ cm}^{-1}$  处产生特征峰。 $1\,647\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是由于  $\text{CH—OH}$  以及  $\text{—NH}_2$  中的  $\text{—NH}$  弯曲振动所引起的。而随着 PVA 含量的增加, 其本该在  $1\,535\sim 1\,655\text{ cm}^{-1}$  处引起乙酰氨基中  $\text{C=O}$  的振动峰逐渐消失。在  $1\,089\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于  $\text{C—O—C}$  以及  $\text{C—O}$  桥处的伸缩振动。在  $697\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰发生较大改变, 归因于 PVA 本身  $\text{C—C}$  伸缩振动而引起的碳链特征峰, 使得 CS 和 PVA 在成膜过程中分子间形成一定的合成键。这都表明已经成功将 PVA 引入 CS 中并形成复合膜。并且, 由以上这些吸收峰, 可以十分清楚地知道壳聚糖成功附着到 PS 微球间隙, 且壳聚糖分子也与多羟基的聚乙烯醇分子产生了相互作用力, 也形成了具有一定比例的孔结构。

从图 2 (b) 可以看出,  $3\,448\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰一方面归因于  $\text{—NH}_2$  和  $\text{—OH}$  的伸缩振动, 另一方面归因于 MMT 的  $\text{Al—O—H}$  的拉伸振动。在  $2\,920\text{ cm}^{-1}$  处产生的独特吸收峰归属于 CS 的  $\text{—CH}_2$  和  $\text{—CH}_3$  的不对称伸缩振动。酰胺 II 的  $\text{—NH}_2$  伸缩振动会在  $1\,647\text{ cm}^{-1}$  处产生明显的吸收峰。在  $1\,034\text{ cm}^{-1}$  处出现因  $\text{Si—O—Si}$  的桥处伸缩振动而引起的吸收峰。在  $697\text{ cm}^{-1}$  处出现的特殊峰值, 归属于 MMT 的特征峰, 这表明 MMT 成功引入到 CS 中并形成复合膜。由以上吸收峰可知, 壳聚糖已成功附着到 PS 微球间隙, 且壳聚糖与蒙脱土形成插层结构, 有着一定的静电作用, 更是形成了具有一定比例的三维大孔结构。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 pH 对吸附性能的影响

溶液的 pH 是影响材料吸附能力的重要因素之一。碱性条件下,  $\text{Cu}^{2+}$  会形成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀, 所以吸附实验将 pH 调控在  $2.0\sim 7.0$ , 并从中选取了 5 个点。从图 3 可以看出  $\text{pH}=2.0$  时, 复合膜材料吸附能力最低, 造成该情况的可能原因是复合材料中的壳聚糖在呈酸性状态下的溶液中, 其结构内部的氨基质子化严重, 造成  $\text{Cu}^{2+}$  无法与氨基螯合, 进而致使其吸附能力降低。随着 pH 的增大, 吸附量也增大, 从侧面说明其质子化程度在逐渐降低。并且实验结果表明印迹复合膜的吸附能力比非印迹复合膜要好, CS/MMT 印迹复合膜的吸附效果最为优异, 这主要归因于其有着机械性能较为良好的三维大孔结构, 较大的孔径提高了传质效率。后续复合膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附实验溶液 pH 都为  $7.0$ 。

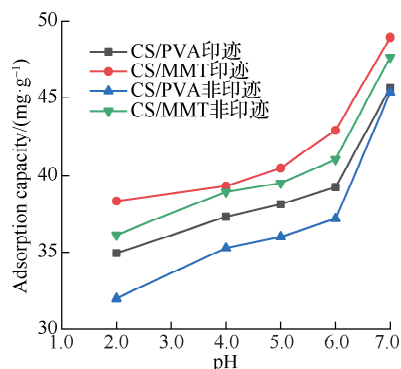


图 3 pH 对 CS 复合膜吸附  $\text{Cu}^{2+}$  性能影响

Fig.3 Influence of pH on  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption performance of CS composite films

#### 3.2 吸附动力学

根据吸附动力学方程, 对时间  $t$  条件下  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量进行计算

$$Q_t = \frac{V(\rho_0 - \rho_t)}{W} \quad (2)$$

式中:  $Q_t$  为时间  $t$  时吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的量,  $\text{mg/g}$ ;  $\rho_0$  为吸附前溶液的质量浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $\rho_t$  为  $t$  时间的平衡质量浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $V$  为参与吸附反应的溶液的体积,  $\text{mL}$ ;  $W$  为参与吸附反应的吸附剂的质量,  $\text{mg}$ 。

通常采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对吸附动力学数据进行分析。其中,准一级动力学和准二级动力学的拟合式分别为:

$$Q_t=Q_e-Q_e e^{-k_1 t}$$

(3)

$$Q_t=\frac{k_2 Q_e^2 t}{1+k_2 Q_e t}$$

(4)

在准二级动力学模型中,所需的初始吸附速率  $h$  (mg/(g·min)) 和半平衡时间  $t_{1/2}$  (min) 分别根据式 (5) 和式 (6) 计算:

$$h=k_2 Q_e^2$$

(5)

$$t_{1/2}=\frac{1}{k_2 Q_e}$$

(6)

式中:  $Q_t$  为时间  $t$  时吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的量, mg/g;  $Q_e$  为平衡时的吸附量, mg/g;  $t$  为吸附时间, min;  $k_1$  为准一阶动力学模型的速率常数;  $k_2$  为准二阶动力学模型的速率常数。

图 4 为 CS 复合膜在温度为 298.15 K, pH 为 7.0,  $\text{Cu}^{2+}$  储备液质量浓度为 50 mg/L 条件下其吸附动力学图。从图 4 可清楚地发现, 三维大孔壳聚糖复合膜的吸附速率很快, 在将吸附剂投加进所配置好的吸附溶液后, 其吸附量上升较快, 在 100 min 就能达 30 mg/g。200 min 后, 其吸附速率逐渐减缓, 慢慢趋于吸附平衡。无论是 CS/PVA 和 CS/MMT 印迹复合膜还是 CS/PVA 和 CS/MMT 非印迹复合膜, 吸附容量最好的均为 MMT, 其次是 PVA。复合膜的吸附速率快, 究其原因是作为生物吸附剂的壳聚糖本身就含有大量的氨基; 而复合膜的吸附容量较大是因为该壳聚糖复合膜有较大的比表面积以及三维大孔结构, 从而致使 CS/MMT 印迹复合膜成为本实验吸附容量最大的材料。从图 4 也可看出, CS/PVA 和 CS/MMT 印迹复合膜的吸附性能均优于 CS/PVA 和 CS/MMT 非印迹复合膜。这表明 CS/PVA 和 CS/MMT 印迹复合膜材料更加符合准二级动力学模型, 其吸附方法也更加符合化学吸附。由表 1 动力学拟合的数据可知, CS/PVA, CS/MMT 印迹复合膜与 CS/PVA, CS/MMT 非印迹复合膜的准二级动力学模型相关系数 ( $R^2$ ) 依次为 0.990, 0.990, 0.991, 0.990。

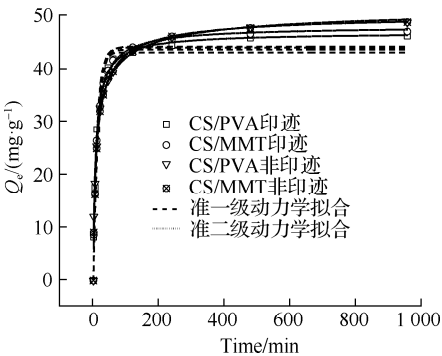


图 4 CS 复合膜对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的动力学数据和模型

Fig.4 Kinetic data and model of  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption on CS composite films

表 1 准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合后的动力学数据

Table 1 Kinetic data after pseudo-first order kinetic model and pseudo-second order kinetic model fitting									
材料	$Q_{e,exp}/$ (mg·g <sup>-1</sup> )	准一级动力学			准二级动力学				
		$Q_{e,c}/$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$k_1/$ min <sup>-1</sup>	$R^2$	$Q_{e,c}/$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$k_2/$ (g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	$h/$ (mg·g <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}/$ min	$R^2$
CS/PVA 印迹	47.31	41.085	1.325	0.889	62.221	$1.474\times10^{-2}$	57.057	1.091	0.990
CS/MMT 印迹	50.64	44.840	1.294	0.894	63.560	$1.614\times10^{-2}$	65.212	0.975	0.990
CS/PVA 非印迹	47.23	40.802	1.329	0.886	65.183	$1.281\times10^{-2}$	54.428	1.198	0.991
CS/MMT 非印迹	50.62	44.696	1.280	0.889	63.748	$1.570\times10^{-2}$	63.812	0.999	0.990

### 3.3 吸附等温线

为了分析不同质量浓度下 CS/PVA, CS/MMT 印迹复合膜和 CS/PVA, CS/MMT 非印迹复合膜的吸附性能差异, 设计了 9 个不同初始质量浓度 (10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300 mg/L) 溶液开展吸附等温线实验研究。并且将对所测得的吸附数据进行 Langmuir 和 Freundlich 等温线拟合。其 Langmuir 和 Freundlich 等温线的拟合方程分别为:

$$Q_e = \frac{K_L Q_m \rho_e}{1 + K_L \rho_e} \quad (7)$$

$$Q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (8)$$

式中:  $Q_m$  为最大吸附容量, mg/g;  $\rho_e$  为平衡质量浓度, mg/L;  $K_L$  为 Langmuir 等温线的亲和常数, L/mg;  $K_F$  为 Freundlich 等温线的经验常数, mg/g;  $1/n$  为异质性因子。

将通过分离因子  $R_L$  来对吸附进行有利性的分析, 其计算公式为

$$R_L = \frac{1}{1 + \rho_m K_L} \quad (9)$$

式中  $\rho_m$  为  $\text{Cu}^{2+}$  的最大初始质量浓度, mg/L。

图 5 是 CS/PVA, CS/MMT 印迹和非印迹复合膜的吸附等温线示意图。从图 5 可以明显看出, 它们都与 Langmuir 等温线更加拟合。该实验结果表明, 吸附过程为单分子层的化学吸附。

CS/PVA, CS/MMT 印迹和非印迹复合膜与 Langmuir 等温线的相关系数 ( $R^2$ ) 分别为 0.995, 0.993, 0.996, 0.995 (表 2)。由图 5 可以明显地发现, 随着吸附溶液浓度的不断提高, 吸附材料逐渐趋于吸附饱和, CS/MMT 印迹复合膜材料的最大吸附容量为 230.48 mg/g。

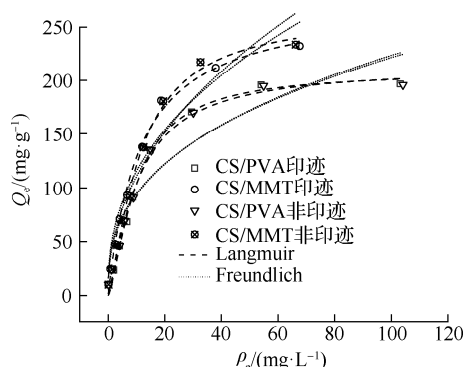


图 5 CS/PVA, CS/MMT 印迹和非印迹复合膜吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的等温线数据及模型

Fig.5 Isotherm data and model of  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption by CS/PVA and CS/MMT imprinted and non-imprinted composite membranes

表 2 Langmuir 和 Freundlich 等温线方程拟合后的吸附数据

Table 2 Adsorption data fitted by Langmuir and Freundlich isotherms

吸附剂	Langmuir 等温线方程				Freundlich 等温线方程		
	$R^2$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R_L$	$R^2$	$K_F / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$
CS/PVA 印迹	0.995	0.016	193.70	0.243	0.989	15.001	1.706
CS/MMT 印迹	0.993	0.026	230.48	0.144	0.988	19.611	1.655
CS/PVA 非印迹	0.996	0.014	190.89	0.282	0.942	12.369	1.723
CS/MMT 非印迹	0.995	0.013	225.67	0.254	0.971	10.945	1.817

由表 2 可以看出 CS/PVA 和 CS/MMT 印迹复合膜的  $R_L$  值分别小于 CS/PVA 和 CS/MMT 非印迹的值, CS/PVA 和 CS/MMT 印迹复合膜的  $R_L$  值分别为 0.243, 0.144, 这表明了在吸附  $\text{Cu}^{2+}$  过程中, CS/PVA 和 CS/MMT 印迹复合膜效果更好, 其中 CS/MMT 印迹复合膜吸附效果最好。



3.4 竞争吸附实验

为了验证 CS/PVA 和 CS/MMT 印迹复合膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的选择性吸附性能,进行了竞争吸附实验。通过把吸附材料置于包含有 4 种金属离子 ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) 的溶液中(各离子质量浓度均为 50 mg/L),以此来测量吸附剂的选择性。再由分布系数 ( $K_d$ ),选择性系数 ( $k$ ) 和相对选择性系数 ( $k'$ ) 评估 CS/PVA 和 CS/MMT 印迹复合膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的选择性吸附。其中  $K_d$ ,  $k$  和  $k'$  的计算公式分别为:

$$K_d=\frac{\rho_0-\rho_f}{\rho_f}\times\frac{V}{m}\tag{10}$$

$$k=\frac{k_{d1}}{k_{d2}}\tag{11}$$

$$k'=\frac{k_{\text{ICF}}}{k_{\text{NCF}}}\tag{12}$$

式中:  $\rho_0$  为 4 种离子的初始质量浓度, mg/L;  $\rho_f$  为每种离子的最终质量浓度, mg/L;  $k_{d1}$  为  $\text{Cu}^{2+}$  的选择性系数;  $k_{d2}$  为其他 3 种离子的选择性系数;  $k_{\text{ICF}}$  为印迹复合膜的选择性系数;  $k_{\text{NCF}}$  为非印迹复合膜的选择性系数。

表 3 显示了其他 3 种离子  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  相对于  $\text{Cu}^{2+}$  的选择性系数。在本实验中,由  $k'$  (表示材料的选择性印迹位点与模板离子的亲和力) 可以看出,相较于其他离子,CS/PVA 印迹复合膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的选择性是 CS/PVA 非印迹复合膜的 1.076, 1.233, 5.585 倍。与 CS/MMT 非印迹复合膜相比,CS/MMT 印迹复合膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附选择性是其他离子的 2.857, 2.501, 2.208 倍。

表 3  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  对  $\text{Cu}^{2+}$  的  $K_d$ ,  $k$  和  $k'$   
Table 3  $K_d$ ,  $k$  and  $k'$  of  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  on  $\text{Cu}^{2+}$

金属离子	CS/PVA 印迹复合膜			CS/PVA 非印迹复合膜			$k'$
	$\rho_f/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$K_d/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_{\text{ICF}}$	$\rho_f/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$K_d/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_{\text{NCF}}$	
$\text{Cu}^{2+}$	0.10	499.000		0.35	141.867		
$\text{Cr}^{3+}$	1.34	36.313	13.742	4.13	11.107	12.773	1.076
$\text{Pb}^{2+}$	1.85	26.027	19.172	4.94	9.121	15.554	1.233
$\text{Zn}^{2+}$	16.59	2.041	244.488	11.79	3.241	43.773	5.585

金属离子	CS/MMT 印迹复合膜			CS/MMT 非印迹复合膜			$k'$
	$\rho_f/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$K_d/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_{\text{ICF}}$	$\rho_f/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$K_d/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_{\text{NCF}}$	
$\text{Cu}^{2+}$	0.12	416.000		0.37	134.000		
$\text{Cr}^{3+}$	3.23	14.480	28.729	3.49	13.327	10.055	2.857
$\text{Pb}^{2+}$	3.24	14.432	28.825	3.96	11.626	11.526	2.501
$\text{Zn}^{2+}$	13.74	2.639	157.635	17.38	1.877	71.391	2.208

壳聚糖表面氨基与 PVA, MMT 表面羟基等基团与  $\text{Cu}^{2+}$  通过配位作用首先形成超分子配合物,然后在后交联剂的作用下形成印迹膜,通过洗脱洗掉模板离子,但它仍在材料内部留下模板离子独有选择性的印迹位点。印迹位点的存在使其可用于模板离子 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 的定向选择性吸附。从表 3 可以看出,CS/MMT 印迹复合膜的印迹选择性较 CS/PVA 印迹复合膜的印迹选择性要高,这主要是因为 PVA 为链状高分子聚合物本身没有刚性结构,使用 PVA 构筑的印迹空穴比较容易发生空穴变形从而影响选择性。而 MMT 为刚性结构,使用 MMT 构筑的印迹空穴在洗脱过程中不容易发生改变,所以具有更高

的选择性。因此,在包含各种离子的混合溶液中,CS/MMT 印迹膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附效果最佳。

### 3.5 再生性实验

考虑到 CS/PVA 和 CS/MMT 印迹复合膜在工业中的应用前景,设计进行再生实验。从以上实验数据可以得出印迹复合膜中蒙脱土的材料是最优异的。因此重复性再生实验选择 CS/MMT 印迹复合膜,在每一次吸附循环结束后,都使用洗脱液对  $\text{Cu}^{2+}$  进行全洗脱。图 6 显示了每个循环后吸附容量的变化。印迹技术的加入,大大提高了 CS/MMT 印迹复合膜的吸附效率和再生性能。进行 5 个周期的 CS/MMT 印迹复合膜吸附再生循环实验后,其吸附性能下降了 21%,之后趋于平缓。总而言之,CS/MMT 印迹复合膜在实际应用中是一种非常好的吸附剂。

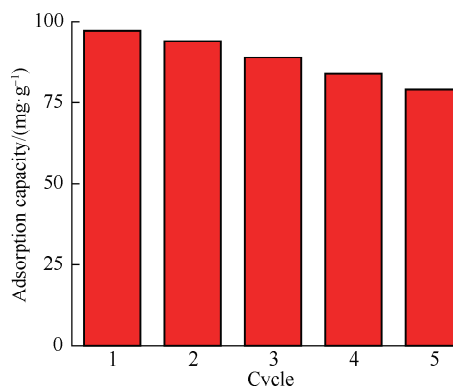


图 6 CS/MMT 印迹复合膜的重复性实验

Fig.6 Repeatability experiment of CS/MMT imprinted composite film

## 4 结 论

本实验以聚乙烯醇和蒙脱土制备壳聚糖印迹复合膜以提高膜的机械性能,又加之膜材料表面呈三维大孔结构,增大了比表面积,进而提升其吸附性能。同时,采用离子印迹技术,该技术方法的使用使得壳聚糖膜对所去除的  $\text{Cu}^{2+}$  具有一定的选择性吸附能力。

1) pH 实验结果表明,壳聚糖/聚乙烯醇和壳聚糖/蒙脱土复合膜材料在 pH 为 7.0 时,吸附效果最好;

2) 在吸附动力学实验分析中,可明显地发现材料在最开始时吸附较快,即在 0~100 min 的吸附速率很大,其吸附量也上升地较快,而在 200 min 后,其吸附速率减缓,并在 960 min 趋于吸附平衡,CS/PVA 和 CS/MMT 印迹复合膜材料更加符合准二级动力学模型,其吸附方式也更符合化学吸附;

3) 进一步将材料进行等温线拟合比对,发现不论是印迹复合膜还是非印迹复合膜,都更符合 Langmuir 等温线,说明本实验材料的吸附方式是采用单分子层的化学吸附,且其中的 CS/MMT 印迹复合膜材料拥有最大吸附容量,为 230.48 mg/g;

4) 竞争性吸附实验结果显示,所制备得到的材料在大量混合离子的溶液中,对  $\text{Cu}^{2+}$  有着最优异的吸附效果,侧面反映出采用的离子印迹技术发挥了良好的作用;

5) 再生实验证明 CS/MMT 印迹复合膜材料可以进行多次重复利用,具有结构牢固、稳定性好等优点。

综上所述,所制备的 CS/MMT 印迹复合膜具有优异的性能,不仅可以吸附去除废水中重金属离子,而且绿色环保,有着广阔的工业应用前景。

### 参考文献:

- [1] CHENG Y W, DING F Q, SHENG M X. Significance, status and important issues for recycling utilization of metal secondary resource in China[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(1): 359-366.

- [2] 孟多,周立岱,于常武. 水体重金属污染现状及治理技术[J]. 辽宁化工, 2006, 35(9): 534-536, 549.
- [3] 于天宇,胡思雨. 水体重金属污染现状及治理方法概述[J]. 建筑与预算, 2019(6): 75-78.
- [4] AVRAMOVIC-CINGARA G, OSOSKOV Y, JAIN M K, et al. Effect of martensite distribution on damage behaviour in DP600 dual phase steels[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 516(1/2): 7-16.
- [5] 陈东,张凤娥,相金刚,等. 氨基嫁接复合高龄土对含铜废水吸附性能研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(2): 28-37.
- [6] 姜玉娟,陈志强. 电镀废水处理技术的研究进展[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(3): 45-48.
- [7] 蔡静. 改性木屑的制备及其对铜离子的吸附研究[D]. 北京:北京化工大学, 2016.
- [8] 鲍旭. 粉煤灰@壳聚糖磁性铜离子吸附剂的制备及性质研究[D]. 淮南:安徽理工大学, 2017.
- [9] 张楠. 壳聚糖基吸附剂去除水溶液中金属离子的研究进展[J]. 科技创新与应用, 2020(18): 44-45.
- [10] 段久芳. 天然高分子材料[M]. 武汉:华中科技大学出版社, 2016.
- [11] GUILHERME M R, MATTOSO L H C, GONTARD N, et al. Synthesis of nanocomposite films from wheat gluten matrix and MMT intercalated with different quaternary ammonium salts by way of hydroalcoholic solvent casting [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(3): 375-382.
- [12] KUMAR P, SANDEEP K P, ALAVI S, et al. Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite using melt extrusion[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 100(3): 480-489.
- [13] ENOMOTO H, MATSUMOTO S, LERNER M M. Synthesis and characterization of conductive polypyrrole/montmorillonite nanocomposite[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44(6): L224-L226.
- [14] 李桂娟,夏伟,罗海希,等. 纳米纤维素晶须-壳聚糖/聚乙烯醇复合膜性能与细胞相容性[J]. 化工进展, 2020, 39(1): 356-364.
- [15] FU J Q, CHEN L X, LI J H, et al. Current status and challenges of ion imprinting[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(26): 13598-13627.
- [16] ZARGHAMI S, MOHAMMADI T, KAZEMIMOGHADAM M. Adsorption behavior of Cu(II) ions on crosslinked chitosan/polyvinyl alcohol ion imprinted membrane[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2015, 36(2): 190-195.
- [17] SALEHI E, MADAENI S S, VATANPOUR V. Thermodynamic investigation and mathematical modeling of ion-imprinted membrane adsorption[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 389: 334-342.

(责任编辑:谭晓荷)