

DOI:10.11918/201902104

# PAEs 同分异构体双模板分子印迹聚合物的制备及性能

梁建军<sup>1</sup>, 向冰彦<sup>1,2</sup>, 何芹<sup>1</sup>, 陈立熙<sup>1</sup>, 张会杰<sup>1</sup>

(1. 三峡库区生态环境教育部重点实验室(重庆大学), 重庆 400045; 2. 四川省国土空间规划研究院, 成都 610036)

**摘要:** 为高效去除液体中邻苯二甲酸酯(PAEs), 以邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)为模板分子, 邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)为辅助模板分子, 二氧化硅改性磁性纳米四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ )为载体,  $\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA)为功能单体, 二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)为交联剂, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 采用本体热引发聚合法制备吸附性能优于传统单模板分子印迹聚合物, 且能对两种目标物质同时进行吸附的双模板分子印迹聚合物(D-MIPs), 并对其具体吸附性、选择性及再生性进行详细研究. 结果表明: 辅助模板分子 DNOP 的引入对 DEHP 的吸附性能起到优化促进作用; D-MIPs 对于 10 种不同浓度 DEHP 的单位吸附量为 0.49 ~ 6.16 mg/g, 其单位吸附量与吸附速率均优于其单模板印迹聚合物(DEHP-MIPs); 两种模板分子均与所选单体之间存在多位点的协同作用; D-MIPs 在 30 min 前可达到最佳吸附平衡状态; 第 5 次的吸附容量为第 1 次的 84.02%, 且具有良好的再生性能. 静态吸附过程拟合表明, 聚合物体系更加符合单层特异性吸附的 Langmuir 吸附模型, D-MIPs 与 DEHP-MIPs 对目标分子的吸附符合伪二级动力学过程; FT-IR 红外光谱对印迹聚合物进行官能团表征证实聚合效果良好.

**关键词:** 双模板; 分子印迹; 邻苯二甲酸酯; 同分异构体; 吸附实验

中图分类号: TU991.2 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2020)11-0046-07

## Preparation and properties of double template molecularly imprinted polymers with phthalate isomers

LIANG Jianjun<sup>1</sup>, XIANG Bingyan<sup>1,2</sup>, HE Qin<sup>1</sup>, CHEN Lixi<sup>1</sup>, ZHANG Huijie<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment (Chongqing University), Ministry of Education, Chongqing 400045, China; 2. Sichuan Institute of Territory Spatial Planning, Chengdu 610036, China)

**Abstract:** To efficiently remove phthalates (PAEs) from liquid, di(2-ethyl)hexyl phthalate (DEHP) was used as template molecule, di-n-octyl phthalate (DNOP) as auxiliary template molecule, silicon dioxide modified magnetic nano-ferric tetroxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ) as carrier, alpha-methacrylic acid (MAA) as functional monomer, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as crosslinking agent, and azodiisobutyronitrile (AIBN) as lead in this experiment. The bulk thermal initiation polymerization method was used to prepare double template molecularly imprinted polymers (D-MIPs) which had better adsorption performance than traditional single template molecularly imprinted polymers and could adsorb both target substances simultaneously. The specific adsorption, selectivity, and regeneration of D-MIPs were studied in detail. Results show that the introduction of the DNOP auxiliary template molecule could optimize the adsorption performance of DEHP. The unit adsorption capacity of D-MIPs for 10 DEHPs with different concentrations ranged from 0.49 mg/g to 6.16 mg/g, and the unit adsorption capacity and adsorption rate of D-MIPs were both superior to those of DEHP-MIPs. There were multi-site synergies between the two template molecules and the selected monomer, and D-MIPs could reach the optimal adsorption equilibrium state in 30 min. The adsorption capacity at the fifth time was 84.02% more than that at the first time, and it had good regeneration performance. Static adsorption process fitting indicates that the polymer system was more consistent with the single layer specific adsorption Langmuir adsorption model. The adsorption of D-MIPs and DEHP-MIPs on the target molecules was in accordance with the pseudo-second-order kinetics process. FT-IR infrared spectroscopy on the imprinted polymer characterization of the functional groups confirmed that the polymerization effect was good.

**Keywords:** double template; molecular imprinting; phthalate; isomers; adsorbent experiment

邻苯二甲酸酯(PAEs)是工业化合物类环境内分泌干扰物<sup>[1]</sup>, 国内外研究表明, PAEs 对肝、肾、生

殖系统具有潜在毒性<sup>[2-3]</sup>. 其中, 二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)为工业上使用频繁的塑化剂, 相关工业对 DEHP 的使用后并没有对其残留部分进行针对性的去除, 会随着工业废水、废弃产品熔铸处理、工业废气等方式直接或间接排入到环境当中, 对人类

收稿日期: 2019-02-17

作者简介: 梁建军(1974—), 男, 博士, 副教授

通信作者: 梁建军, liangjianjun98@126.com

赖以生存的饮用水环境、大气环境造成一种慢速但持久性的污染. 同时, 会随着人类的日常饮食饮水及大气降雨等方式<sup>[4]</sup>进入人体, 并进行长期积累, 对人体造成潜在危害, 严重影响了人体健康. 其中 GB5749—2006《生活饮用水卫生标准》中也规定 DEHP 限值为 8  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 并将 DEHP 列为致癌类塑化剂.

分子印迹技术是以某一特定目标分子(模板分子)为模板, 以含有不饱和键及易形成氢键官能团的某种物质为功能单体, 模板分子与功能单体通过共价或非共价键作用相互结合, 形成主客体配合物, 接触过程中会形成多重作用点, 通过聚合反应对主客体配合物进行固定, 这种作用就会被“记忆”下来. 洗脱或解离模板分子后, 聚合物中就形成了与模板分子形状及功能基团排列相匹配、具有多重作用点的印迹空穴, 此类空穴对模板分子具有高度特异性识别和选择性吸附能力.

近年来, 国内外已有将分子印迹技术用于 PAEs 的吸附去除和分离检测的研究. Xu 等<sup>[5]</sup>在羧基改性的二氧化硅纳米粒子上, 采用 3 种不同的印迹聚合方法, 制备出对 DBP 具有特异性吸附功能的高性能分子印迹聚合物, 其聚合物对低浓度的 DBP 可达到良好的吸附效果(吸附浓度范围为 5.0 ~ 30.0  $\mu\text{mol}/\text{L}$ , 吸附后自来水样品的检出限为 0.06  $\mu\text{mol}/\text{L}$ ); Fan 等<sup>[6]</sup>采用皮克林乳液聚合法, 合成一种对 DEHP 有选择性的单分散大孔分子印迹微球(MIPMS), 所得聚合物微球具有规则的多孔结构和窄直径分布, 且采用 DEHP-MIPs 作为固相萃取的填料, 建立了以 1.7 ~ 2.5  $\mu\text{g}/\text{L}$  为检测限, 对瓶装水中的 DEHP 进行灵敏检测和富集的方法; Lin 等<sup>[7]</sup>以邻苯二甲酸双(10-甲氧基-10-氧代癸烷)酯作为模板分子, 并采用邻苯二甲酸酯分子印迹聚合物的预装配系统对其进行计算机模拟, 采用量子化学方法, 模拟出了分子聚合物预组装系统配置中其不同模板分子和功能单体对聚合物吸附强度的影响.

本文就 DEHP 进行重点研究. 考虑到实验过程中对印迹聚合物的有效分离, 以二氧化硅改性的磁性四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ )为载体<sup>[8]</sup>, 并以 DEHP 的同分异构体邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)作为辅助模板分子, 结合多模板分子印迹聚合物及同类物质的分子印迹聚合物的制备思路, 采用热引发聚合法<sup>[9-10]</sup>制备了双模板分子印迹聚合物(D-MIPs), 同时制备了 DEHP 的单模板分子印迹聚合物(DEHP-MIPs)、非印迹聚合物(NIPs), 并对其各自的吸附性能进行了综合比对.

## 1 实验

### 1.1 实验仪器与试剂

傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS5 型), 赛默飞世尔科技公司; 紫外分光光度计(photoLab7600 UV-VIS 型), WTW 公司; 磁力搅拌器(DF-101s 型), 郑州科泰实验设备有限公司; 机械搅拌器(MS-40 数显型), 杭州米欧仪器有限公司; 超声分散/清洗机(SB-4200DTS 型), 宁波新芝生物科技股份有限公司; 恒温震荡摇床(ZWY-240 型), 上海智城分析仪器有限公司; 真空干燥箱(DZF-0B 型), 上海跃进公司; 真空泵(2XZ-2 型), 上海谭氏实业有限公司; 高精度电子天平, 美国奥豪斯公司; 超纯水机(Smart-15L 型), 上海和泰仪器有限公司.

邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP, AR, 99.0%)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP, AR, 98.0%)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP, AR, 99.0%)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP, AR, 99.5%)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP, AR, 99.0%)、 $\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA, AR)、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA, 98.0%, 含 90 ~ 110  $\text{mg}/\text{L}$  MEHQ 稳定剂)、偶氮二异丁腈(AIBN, AR)、硅酸四乙酯(TEOs, GC, 99.0%)、乙腈(AR)、甲醇(AR)、乙酸(AR)、无水乙醇(AR)、氨水(AR, 25% ~ 28%), 以上试剂均于上海阿拉丁公司购置; 纳米四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , AR), 麦卡希试剂.

### 1.2 载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 的制备

选用现有的磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  作为基准物质, 对其进行  $\text{SiO}_2$  的负载改性. 制备方法如下: 用量筒及移液枪分别量取 120 mL 无水乙醇、6 mL 氨水、6 mL 超纯水混合于 250 mL 圆底烧瓶中, 并将高精度电子天平称取的 4.500 g 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  加入其中, 通入氮气 15 min 除去体系中的氧气, 并置于超声分散机中超声分散 10 min(频率 25 kHz、功率比 99%)至混合溶液体系均匀. 加入 TEOs 与无水乙醇( $V(\text{TEOs}): V(\text{无水乙醇}) = 1:10$ )的混合液 33 mL, 继续超声并机械搅拌 30 min, 然后置于恒温 30  $^\circ\text{C}$  的磁力搅拌器持续搅拌 16 h. 用无水乙醇和超纯水将反应产物反复洗涤至洗涤液颜色无明显变化时即可, 且最后用超纯水洗涤数次, 每次用强磁铁进行磁性分离, 真空干燥 20 h(温度 55  $^\circ\text{C}$ ).

### 1.3 分子印迹聚合物的制备

将 DEHP、DNOP、MAA 按摩尔比为 0.8:0.2:4 (DEHP 的取量为 1.6 mmol, 0.59 mL) 加入到量有 60 mL 乙腈的 250 mL 三口烧瓶中进行恒温超声分散 30 min 至均匀, 制成预聚合溶液, 静置 12 h. 然后于冰水环境下加入 800 mg 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  载体,

100 mg AIBN, 3.77 mL EGDMA (20 mmol), 通入氮气 15 min 除氧, 保持冰水环境超声分散 30 min 至体系均匀, 于磁力搅拌器中热聚合反应 24 h (温度 60 °C). 将反应产物用甲醇和超纯水反复洗涤至洗涤液颜色无明显变化即可, 进行真空干燥 20 h, 将反应产物转移至 250 mL 锥形瓶后再加入 100 mL 洗脱液 ( $V(\text{甲醇}):V(\text{乙酸})=9:1$ ) 于恒温振荡摇床中进行振荡, 每 6 h 进行洗脱液更换, 用紫外分光光度计对洗脱液中 DEHP 和 DNOP 进行检测, 直至两种模板分子被完全洗脱, 干燥后即可得到所需的双模板 D-MIPs. 单模板印迹聚合物 (DEHP-MIPs) 在预聚合阶段不加入 DNOP, 且保持 DEHP 和 MAA 的摩尔比为 1:4<sup>[11]</sup>; 非印迹聚合物 (NIPs) 于预聚合阶段不加入模板分子, 其余制备步骤与 D-MIPs 一致.

#### 1.4 恒温静态吸附实验

称取 30 mg D-MIPs、DEHP-MIPs、NIPs 加入 15 mL 0.005 ~ 0.2 mmol/L (1.11 ~ 44.4 mg/L) 以乙腈为溶剂<sup>[12]</sup>的 DEHP 溶液中, 放入恒温振荡摇床均匀振荡 2 h (20 °C, 转速 150 r/min), 磁性分离, 上清液通过 0.22 μm 的有机系滤膜, 并用紫外分光光度计检测其吸光度, 计算各质量浓度  $\rho$  下对应的单位吸附容量.

#### 1.5 吸附动力学实验

称取 30 mg D-MIPs、DEHP-MIPs、NIPs 加入 15 mL 0.1 mmol/L 的 DEHP 乙腈溶液中, 放入恒温振荡摇床进行均匀振荡 (20 °C, 转速 150 r/min), 在固定的时间间隔内 (1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120 min) 磁性分离, 上清液通过 0.22 μm 的有机系滤膜, 用紫外分光光度计检测吸光度, 并计算各个时间点  $t$  对应的单位吸附容量.

#### 1.6 吸附选择竞争性实验

称取 30 mg D-MIPs、NIPs 分别加入到 15 mL DEHP、DNOP 浓度均为 0.1 mmol/L 的混合乙腈吸附样本溶液 1 以及 15 mL DMP、DEP、DBP 浓度均为 0.1 mmol/L 的混合乙腈吸附样本溶液 2, 并放入恒温振荡摇床均匀振荡 2 h (20 °C, 转速 150 r/min), 磁性分离, 上清液通过 0.22 μm 的有机系滤膜, 并用紫外分光光度计<sup>[13]</sup>检测各个物质上清液对应的吸光度, 计算这 5 种物质的含量和相应的单位吸附容量.

#### 1.7 再生性实验

称取 30 mg D-MIPs 加入 15 mL 浓度为 0.1 mmol/L 的 DEHP 乙腈溶液中, 放入恒温振荡摇床均匀振荡 30 min (20 °C, 转速 150 r/min), 磁性分离, 上清液通过 0.22 μm 的有机系滤膜, 检测上清液吸光度. 将吸附过后的 D-MIPs 加入洗脱液进行振荡洗脱至检

测不到 DEHP, 干燥回收. 重复上述步骤 5 次, 分别记录每次吸附液上清液吸光度. NIPs 的再生性实验步骤与上述保持一致.

## 2 结果与讨论

吸附实验中,  $A$ 、 $\rho$ 、 $Q$  分别表示吸光度、吸附液质量浓度 (mg/L)、聚合物吸附量 (mg/g);  $m$ 、 $V$ 、 $\eta$  分别表示聚合物质量 (mg)、附溶液体积 (mL) 与吸附率 (%).  $k$ 、 $K_d$ 、 $K'$  分别表示一次线性拟合系数、分离系数和印迹选择性因子. 所有数据代号及相应运算公式如下:

$$\rho_t = A_t/k, \quad (1)$$

$$Q_t = (\rho_0 - \rho_t) \times V/m, \quad (2)$$

$$\eta = \rho_t/\rho_0 \times 100\%, \quad (3)$$

$$K_d = Q_e/\rho_e, \quad (4)$$

$$K' = K_{d(\text{MIPs})}/K_{d(\text{NIPs})} \quad [14]. \quad (5)$$

### 2.1 D-MIPs 静态吸附实验分析

将静态吸附实验的多组数据通过所测拟合标线进行计算, 并对其进行方差均值的处理分析, D-MIPs、DEHP-MIPs、NIPs 对不同质量浓度 DEHP 的静态吸附曲线如图 1 所示, 并对 3 种聚合物吸附性能进行评价.

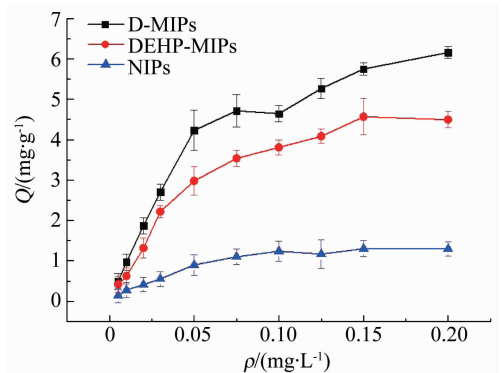


图 1 D-MIPs、DEHP-MIPs 与 NIPs 对 DEHP 静态吸附曲线

Fig. 1 Static adsorption curves of D-MIPs, DEHP-MIPs, and NIPs for DEHP

由图 1 可知, 在所测浓度范围内, 3 种聚合物对 DEHP 的吸附容量随吸附液浓度的上升而上升. 最大吸附容量与最大吸附率分别为  $Q_{e(\text{D-MIPs})} = 6.16$  mg/g、 $\eta_{e(\text{D-MIPs})} = 87.49\%$ ;  $Q_{e(\text{DEHP-MIPs})} = 4.49$  mg/g、 $\eta_{e(\text{DEHP-MIPs})} = 74.97\%$ ;  $Q_{e(\text{NIPs})} = 1.30$  mg/g、 $\eta_{e(\text{DEHP-MIPs})} = 24.92\%$ ; 其中, D-MIPs 与 DEHP-MIPs 对 DEHP 的吸附容量均明显大于 NIPs, 表明印迹聚合物表面存在对 DEHP 进行特异性识别的印迹位点, 使其内部产生的孔穴结构与 DEHP 分子在空间上相互匹配, 并对其起记忆性作用, 而非印迹聚合物

不具备该特点。

而 D-MIPs 对 DEHP 的吸附容量大于 DEHP-MIPs, 这是因为 DEHP 与 DNOP 互为同分异构体, 在分子构型上如图 2, 3 所示。

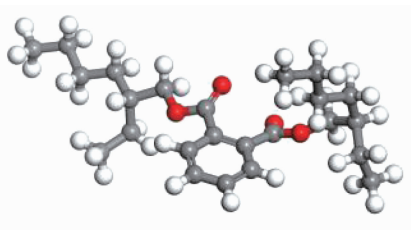


图 2 DEHP 分子结构

Fig. 2 DEHP molecular structure

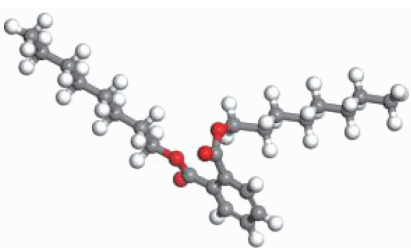


图 3 DNOP 分子结构

Fig. 3 DNOP molecular structure

两种化合物在空间构型上存在高度相似, 均属 PAEs, 且同类物质的印迹聚合物对于该类模板分子存在一定的吸附能力, 说明 DNOP 以模板分子的形式引入, 与 DEHP 进行组合后为 DEHP 的结合与洗脱创造出了更合适的孔穴, 使其吸附量与特异性识别能力均有所提高。DEHP-MIPs 和 NIPs 的曲线趋于饱和, 达到了理论最大吸附容量, 而 D-MIPs 一直呈上升趋势, 则实测最大吸附容量  $\neq$  理论最大吸附容量, 即 D-MIPs 对 DEHP 没有达到理论最大吸附量, 说明对 DEHP 具有更大吸附能力。

对整个静态吸附过程通过 Langmuir、Freundlich 方程进行模拟拟合, 从而对其吸附机理进行更深层次的分析研究。以  $Q_m$  表示其饱和吸附量, Langmuir、Freundlich 吸附系数分别以  $K_L$ 、 $K_F$  表示, 其吸附方程分别为

$$1/Q_e = 1/Q_m + 1/(Q_m K_L \rho_e), \quad (6)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \ln \rho_e/n. \quad (7)$$

以式(6)、(7)进行拟合, 分别得到 Langmuir、Freundlich 拟合曲线, 如图 4, 5 所示, 其拟合吸附参数见表 1, 2。

将表 1, 2 中拟合结果和静态吸附实验过程结合起来看, 3 种聚合物对 DEHP 的吸附过程更符合 Langmuir 吸附模型, 其相关系数  $R^2$  相较 Freundlich 模型值更大, 表明该聚合物体系的吸附过程与单层特异性吸附类似。

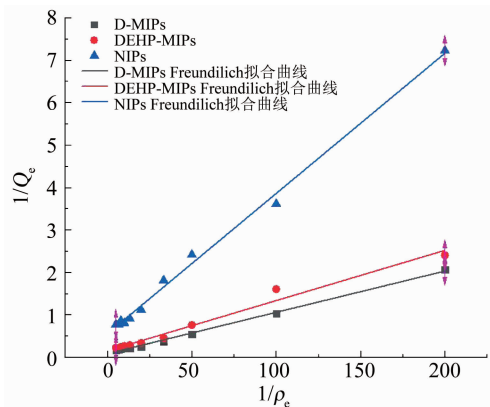


图 4 D-MIPs、DEHP-MIPs 与 NIPs 对 DEHP 吸附的 Langmuir 拟合曲线

Fig. 4 Langmuir fitting curves of D-MIPs, DEHP-MIPs, and NIPs for DEHP adsorption

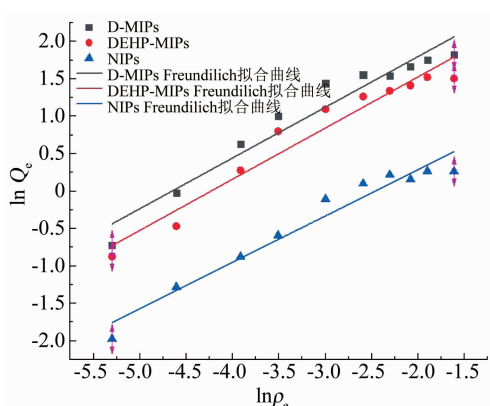


图 5 D-MIPs、DEHP-MIPs 与 NIPs 对 DEHP 吸附的 Freundlich 拟合曲线

Fig. 5 Freundlich fitting curves of D-MIPs, DEHP-MIPs, and NIPs for DEHP adsorption

表 1 Langmuir 拟合曲线吸附参数

Tab. 1 Adsorption parameters of Langmuir fitting curves

聚合物名称	拟合方程	$Q_m$	$K_L$	$R^2$
D-MIPs	$y = 0.0097x + 0.0839$	11.91	0.116	0.9970
DEHP-MIPs	$y = 0.0118x + 0.1495$	6.69	0.079	0.9801
NIPs	$y = 0.0331x + 0.5532$	1.81	0.059	0.9958

表 2 Freundlich 拟合曲线吸附参数

Tab. 2 Adsorption parameters of Freundlich fitting curves

聚合物名称	拟合方程	$n$	$K_F$	$R^2$
D-MIPs	$y = 0.6779x + 3.1502$	1.47	23.341	0.9456
DEHP-MIPs	$y = 0.6838x + 2.8903$	1.46	17.998	0.9493
NIPs	$y = 0.6199x + 1.5235$	1.61	4.588	0.9570

## 2.2 D-MIPs 吸附动力学分析

对动态吸附实验的多组数据通过所测拟合标线进行计算, 并对其进行方差均值的处理分析, D-MIPs、DEHP-MIPs、NIPs 3 种聚合物的吸附动力学曲线如图 6 所示。

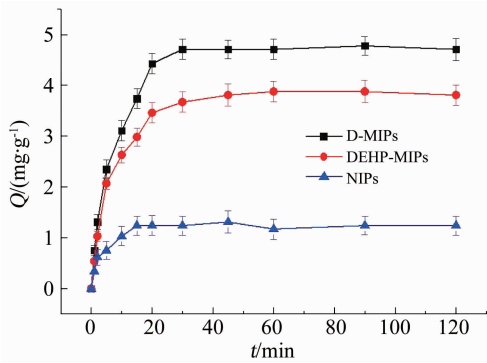


图 6 D-MIPs、DEHP-MIPs 和 NIPs 对 DEHP 吸附动力学曲线

Fig. 6 Adsorption kinetics curves of D-MIPs, DEHP-MIPs, and NIPs for DEHP

对其吸附过程进行分析可知,3 种聚合物的吸附容量均随时间增加而增加,且在不同时间点趋于饱和. D-MIPs 与 DEHP-MIPs 分别在 20 ~ 30 min、30 ~ 45 min 达到该浓度下其静态最大吸附量,这是由于 D-MIPs 的印迹位点活性更强,所创造出的孔穴对 DEHP 的包覆更加适应,因此,其传质速度会比 DEHP-MIPs 提高 50% 左右. NIPs 在 10 ~ 15 min 已达到吸附平衡,这是由于其外部没有与 DEHP 相应的识别位点及其内部没有与之相匹配的孔穴,仅通过聚合物本身比表面积大的特性进行吸附,因此吸附量小,吸附时间较短. 在吸附平衡后的时间内,3 种聚合物的吸附容量并无明显变化,说明对于 DEHP 的包覆能力较为稳定,不会出现明显的吸附物泄露情况.

对整个动力学吸附过程通过 Lagergren 伪一级、二级动力学模型进行模拟拟合,从而进一步对其动态过程的吸附机理进行研究. 以  $K_1$ 、 $K_2$  分别表示伪一级、二级的动力学速率常数,这两种动力学方程分别为

$$\ln(1 - Q_t/Q_e) = -K_1 t + \rho, \quad (8)$$

$$t/Q_t = 1/(K_2 Q_e^2) + t/Q_e. \quad (9)$$

以式(8)、(9)对动力学吸附过程进行拟合,分别得到 Lagergren 伪一级、二级动力学的拟合曲线,如图 7,8 所示,其拟合吸附参数见表 3,4.

将表 3,4 中拟合结果与整个动力学实验过程结合起来看,两种印迹聚合物对 DEHP 的吸附过程更符合伪二级动力学方程,其相关系数  $R^2$  相较伪一级动力学方程更大;而非印迹聚合物对 DEHP 的吸附过程更符合伪一级动力学方程. 上述结果说明,D-MIPs 与 DEHP-MIPs 对于 DEHP 的动态吸附可分为 2 个过程,第一个过程是较为迅速的表面扩散型吸附,第二个过程则是其印迹结合位点对其进行特异性识别

的吸附;而 NIPs 对 DEHP 的吸附主要仅依靠表面扩散型吸附.

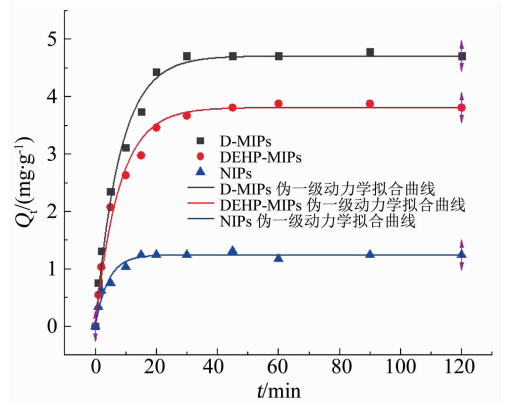


图 7 D-MIPs、DEHP-MIPs 与 NIPs 对 DEHP 吸附的伪一级动力学拟合曲线

Fig. 7 Pseudo-first-order kinetics fitting curves of D-MIPs, DEHP-MIPs, and NIPs for DEHP adsorption

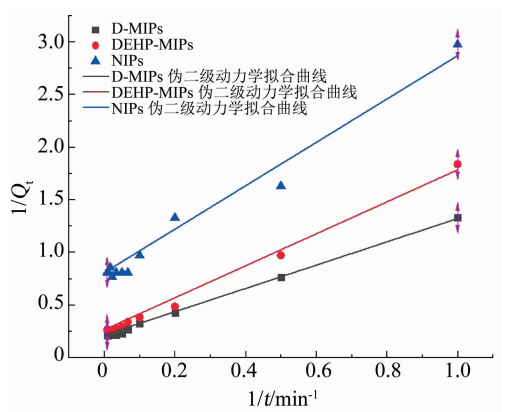


图 8 D-MIPs、DEHP-MIPs 与 NIPs 对 DEHP 吸附的伪二级动力学拟合曲线

Fig. 8 Pseudo-second-order kinetics fitting curves of D-MIPs, DEHP-MIPs, and NIPs for DEHP adsorption

表 3 伪一级动力学拟合曲线吸附参数

Tab. 3 Adsorption parameters of pseudo-first-order kinetics fitting curves

聚合物名称	拟合方程	$K_1$	$R^2$
D-MIPs	$y = 4.71[1 - \exp(-0.12506x)]$	0.125 1	0.991 5
DEHP-MIPs	$y = 3.81[1 - \exp(-0.12789x)]$	0.127 9	0.990 1
NIPs	$y = 1.24[1 - \exp(-0.23783x)]$	0.237 8	0.971 3

表 4 伪二级动力学拟合曲线吸附参数

Tab. 4 Adsorption parameters of pseudo-second-order kinetics fitting curves

聚合物名称	拟合方程	$K_1$	$R^2$
D-MIPs	$y = 1.1076x + 0.2123$	0.040 7	0.996 0
DEHP-MIPs	$y = 1.5450x + 0.2123$	0.045 3	0.991 0
NIPs	$y = 2.0633x + 0.2123$	0.315 2	0.954 9

## 2.3 D-MIPs 吸附选择性分析

将 D-MIPs 与 NIPs 对 5 种相似类物质的吸附数据进行整理,各自对应的吸附容量如图 9 所示。

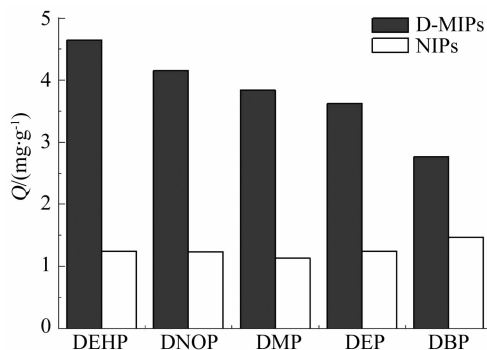


图 9 D-MIPs 与 NIPs 对 5 种 PAEs 的吸附容量

Fig. 9 Adsorption capacity chart of D-MIPs and NIPs for 5 PAEs

计算各自吸附底物对应的印迹选择因子  $K'$  ( $K'$  越大表示对该物质的选择性越强,吸附能力越好)及 2 种聚合物的分离系数,结果如表 5 所示。可以看出, D-MIPs 对于除 DEHP 外其他 4 种 PAEs 具有较好的吸附性能,印迹选择因子  $K'$  在 1.88 ~ 3.75。其中与 DEHP 互为同分异构体的 DNOP 的  $K'$  与  $K_d$  值最大,吸附容量最大,表现出的亲和性最高,说明其印迹孔穴与特异性识别位点最为相似,可作为最佳辅助模板分子;对 DBP 的  $K'$  与  $K_d$  最小,原因如下:首先, DMP/DEP/DBP 3 种 PAEs 的分子结构均比 DEHP 小,其官能团与结构的相似程度与 DNOP 相比也更小,而且在 D-MIPs 中,并未引入这 3 种 PAEs 作为辅助模板分子进行印迹,则 D-MIPs 对这 3 种 PAEs 的吸附能力应小于 DEHP/DNOP。同时,在分子结构的大小上,可由图 10 观察到  $DMP < DEP < DBP$ ,由于吸附过程中,化学结构越小的化合物更容易进入 D-MIPs 中所形成的特异性吸附孔穴,所以越容易被吸附,则 D-MIPs 表现出对 DMP、DEP、DBP 三者的吸附容量逐渐变小,对 DBP 的  $K_d$  与  $K'$  即为最小。综上, DBP 在吸附过程中,更难以进入由 DEHP/DNOP 在 D-MIPs 中所创造的特异性吸附孔穴。

表 5 D-MIPs 与 NIPs 的选择性吸附参数

Tab. 5 Selective adsorption parameters of D-MIPs and NIPs

吸附底物	吸附容量/( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )		分离系数 $K_d$ /( $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ )		$K'$
	D-MIPs	NIPs	D-MIPs	NIPs	
DEHP	4.642	1.239	0.36	0.06	3.75
DNOP	4.156	1.226	0.30	0.06	3.39
DMP	3.621	1.131	0.30	0.07	3.20
DEP	3.532	1.244	0.23	0.06	2.84
DBP	2.765	1.468	0.12	0.06	1.88

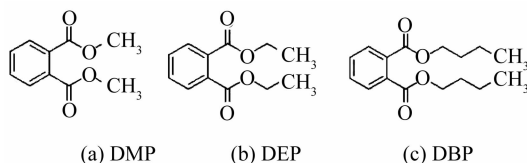


图 10 DMP/DEP/DBP 平面分子结构

Fig. 10 Planar molecular structures of DMP/DEP/DBP

NIPs 对 5 种 PAEs 的吸附容量相差不大且都较小,说明其对几种吸附底物不具有特异性识别功能。

## 2.4 D-MIPs 吸附再生性分析

将 5 次循环吸附-洗脱的 D-MIPs 与 NIPs 的实验数据进行整合,其次数对应的吸附容量如图 11 所示。可以看出, D-MIPs 在经过第 5 次吸附-洗脱的实验后,仍保持有相对第 1 次 84.02% 的吸附容量。NIPs 在第 5 次吸附-洗脱实验后保持着相对第 1 次 94.06% 的吸附容量,再生性能相较印迹聚合物更高,说明其对目标分子的包覆与融合能力弱于印迹聚合物,更容易被洗脱下来,吸附过程仅停留于聚合物外表面的吸附。该类聚合物均具有很高的再生性能,在节能环保、材料回用上具有潜在意义。

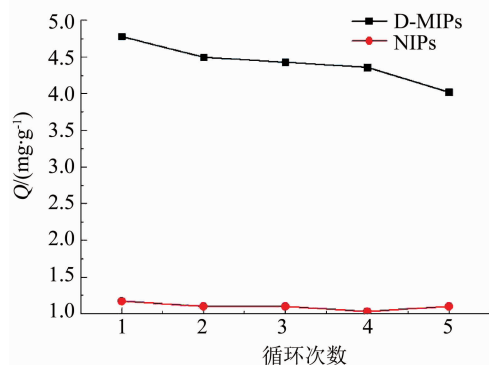


图 11 D-MIPs 与 NIPs 5 次循环洗脱-吸附后对 DEHP 的吸附容量

Fig. 11 Adsorption capacity of D-MIPs and NIPs for DEHP after 5 cycles of elution-adsorption

## 2.5 FT-IR 表征分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  的红外光谱见图 12。图中对未改性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与  $\text{SiO}_2$  改性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  进行了对比分析。两条谱线中  $539 \text{ cm}^{-1}$  与  $548 \text{ cm}^{-1}$  为 F-O 的伸缩振动吸收峰,表示其改性后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  仍具有良好的磁性;  $798 \text{ cm}^{-1}$  是 Si-O 的对称伸缩振动峰,  $1060 \text{ cm}^{-1}$  处出现的强振动峰则是由于 Si-O-Si 的反对称伸缩振动形成,这两个强峰均是  $\text{SiO}_2$  最为典型的红外特征峰,说明 TEOs 通过负载反应形成了  $\text{SiO}_2$  并稳定包覆于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的表面,表示其改性成功。  $1630 \text{ cm}^{-1}$  处弱峰可能是由于  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  在负载过程中有残余部分反应形成的 N-H 键的弯曲振动。  $2340 \text{ cm}^{-1}$  与  $2352 \text{ cm}^{-1}$  处的弱峰可能是由于检

测过程中  $\text{CO}_2$  的混入所形成的反对称伸缩峰。其余两者都有的部分杂峰均较弱,可判定其为原有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中混入的部分杂质造成。

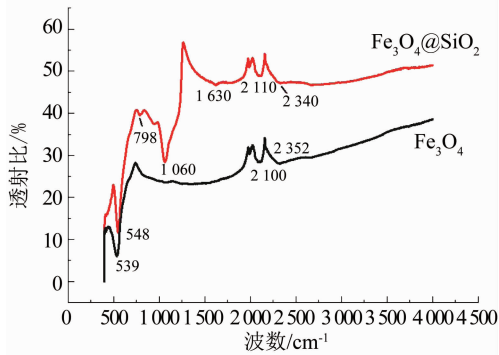


图 12  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  红外光谱

Fig. 12 Infrared spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$

DEHP-MIPs、D-MIPs 的红外光谱如图 13 所示。可以看出,  $1\ 715\ \text{cm}^{-1}$  处振动吸收峰相较载体明显增强,其是由反应单体中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动所形成的;  $2\ 943\ \text{cm}^{-1}$  与  $2\ 947\ \text{cm}^{-1}$  则是交联剂 EGDMA 与单体 MAA 通过交联聚合反应产生的  $\text{C}-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2-$  键伸缩振动形成的,说明印迹聚合物制备成功。D-MIPs 相较于 DEHP-MIPs 的振动峰更为明显,表明其印迹聚合的效果更好,且两种印迹聚合物均保持了载体  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  原本的磁性与改性后的优良性能。

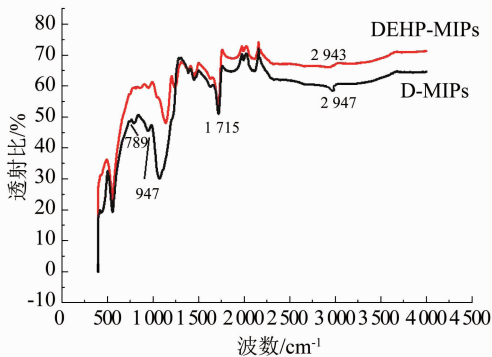


图 13 DEHP-MIPs 与 D-MIPs 红外光谱

Fig. 13 Infrared spectra of DEHP-MIPs and D-MIPs

### 3 结 论

1) 通过引入模板分子的同分异构体作为辅助模板分子,并与多模板印迹技术、磁性载体分离技术相结合所制得的双模板印迹聚合物 D-MIPs,提高了单一模板对其目标分子的吸附容量,并实现了两种不同模板分子间印迹位点与特异性孔穴的协同促进作用。

2) 该印迹聚合物对 5 种同类相似 PAEs 均存在较好的吸附效能,且对所选 2 种模板分子具有更好的特异性识别功能,可同时达到相较单一模板聚合物更高效率的吸附。同时,为分离工业废水及日常饮

用水中的 DEHP,以及环境中其他的 PAEs 提供了新的思路,具有可观的应用前景。

### 参考文献

- [1] TANG Xiaoyan, WANG Suyu, YANG Yang, et al. Removal of six phthalic acid esters (PAEs) from domestic sewage by constructed wetlands[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 275: 198. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.029
- [2] OSMAN B, ÖZER E T, DEMIRBEL E, et al. Synthesis and characterization of L-tryptophan containing microbeads for removal of dimethyl phthalate from aqueous phase[J]. Separation & Purification Technology, 2013, 109:40. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.02.025
- [3] PRANAW K, SINGH S, DUTTA D, et al. Biodegradation of dimethyl phthalate by an entomopathogenic nematode symbiont *Xenorhabdus indica* strain KB-3[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2014, 89: 23. DOI: 10.1016/j.ibiod.2014.01.002
- [4] LIU Hui, LIANG Hecheng, LIANG Ying, et al. Distribution of phthalate esters in alluvial sediment: A case study at JiangHan Plain, Central China[J]. Chemosphere, 2010, 78: 382. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.11.009
- [5] XU Wanzhen, ZHANG Xiaoming, HUANG Weihong, et al. Synthesis of surface molecular imprinted polymers based on carboxyl-modified silica nanoparticles with the selective detection of dibutyl phthalate from tap water samples[J]. Applied Surface Science, 2017, 426: 1075. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.07.241
- [6] FAN Ting, YANG Wenming, WANG Ningwei, et al. Molecularly imprinted polymer microspheres derived from pickering emulsions polymerization in determination of di (2-ethylhexyl) phthalate in bottled water samples[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(22): 43. DOI: 10.1002/app.43484
- [7] LIN X, LIU C, LU C, et al. Preparing phthalate molecularly imprinted polymer comprises e. g. carrying out computer simulation phthalate molecularly imprinted polymer pre-assembly system to phthalic acid bis (10-methoxy-10-oxodecane) ester as a template molecule; CN107400187-A[P]. 2017
- [8] 秦世丽, 苏立强, 王鹏. 磁性复合模板分子印迹聚合物制备及识别性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45: 144
- [9] QIN Shili, SU Liqiang, WANG Peng. Preparation and recognition of molecularly imprinted polymer with magnetic composite template[J]. New Chemical Materials, 2017, 45: 144
- [10] 管习文, 李欣怡, 周琪, 等. 分子印迹聚合物的制备与应用进展[J]. 胶体与聚合物, 2015(2): 88
- [11] GUAN Xiwen, LI Xinyi, ZHOU Qi, et al. Progress in preparation and application of molecularly imprinted polymers[J]. Colloid and Polymer, 2015(2): 88
- [12] SOLEDAD-RODRIGUEZ B, FERNÁNDEZ-HERNANDO P, GARCINUNO-MARTÍNEZ R M, et al. Effective determination of ampicillin in cow milk using a molecularly imprinted polymer as sorbent for sample preconcentration[J]. Food Chemistry, 2017, 224: 432. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.11.097
- [13] BOMPART M, GOTO A, WATTRAIN O, et al. Molecularly imprinted polymers by reversible chain transfer catalysed polymerization[J]. Polymer, 2015, 78: 31. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.09.060
- [14] ZHANG Xiaoming, YANG Wenming, WANG Ningwei, et al. Synthesis and evaluation of ionic liquid-mediated molecularly imprinted polymer for highly selective recognition of dibutyl phthalate from liquor samples[J]. Advances in Polymer Technology, 2017, 36(2): 220. DOI: 10.1002/adv.21602
- [15] 许凯, 郭伦, 骆红宇. 薄层色谱-紫外分光光度法测定 PVC 医疗器械中邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯的研究[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(11): 92
- [16] XU Kai, GUO Lun, LUO Hongyu. Research on determination of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in PVC medical devices by TLC-UV spectrophotometry[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(11): 92. DOI: 10.3969/j.issn.1001-3539.2013.11.021
- [17] SUN Xiaoli, WANG Jincheng, LI Yun, et al. Highly selective dummy molecularly imprinted polymer as a solid-phase extraction sorbent for five bisphenols in tap and river water[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1343: 33. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.03.063