

苯酚表面分子印迹聚合物的吸附性能研究

常自强*, 邓波, 饶安举

(川北医学院 公共卫生学院, 四川 南充 637000)

摘要:为高效分离、富集和回收废水中的苯酚提供一种新的吸附材料。以改性纳米二氧化硅为载体,采用表面分子印迹技术制备苯酚表面分子印迹聚合物($\text{SiO}_2\text{-SMIP}$)和空白表面分子印迹聚合物($\text{SiO}_2\text{-SNIP}$);动态吸附、静态吸附、选择性吸附、再生吸附和竞争吸附实验用以探究其吸附性能。 $\text{SiO}_2\text{-SMIP}$ 对苯酚具有良好的吸附能力,吸附过程属于单吸附层的化学吸附,可快速达到吸附平衡; $\text{SiO}_2\text{-SMIP}$ 比 $\text{SiO}_2\text{-SNIP}$ 具有更多的亲和力结合位点和更高的最大表观结合量,且对苯酚具有特异的选择性吸附能力; $\text{SiO}_2\text{-SMIP}$ 经过多次循环使用后,对苯酚依然具有很好的吸附能力。 $\text{SiO}_2\text{-SMIP}$ 吸附能力出色、性质稳定、特异选择性高,可作为吸附剂材料有效分离、富集和回收废水中的苯酚。

关键词:苯酚;分子印迹聚合物;选择性;吸附性能;废水处理

中图分类号: O647.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2025)02-0039-07

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0395

Study on Adsorption Properties of Phenol Surface Molecularly Imprinted Polymers CHANG Zi-qiang*, DENG Bo, RAO An-ju (School of Public health, North Sichuan Medical College, Nanchong 637000, China)

Abstract: A new adsorption material for the efficient separation, enrichment, and recovery of phenol in wastewater was provided. Phenol surface molecularly imprinted polymers ($\text{SiO}_2\text{-SMIP}$) and blank surface molecularly imprinted polymers ($\text{SiO}_2\text{-SNIP}$) were prepared by a surface molecular imprinting technique using modified nanosilicon dioxide as the carrier. Dynamic adsorption, static adsorption, selective adsorption, regeneration adsorption, and competitive adsorption experiments were carried out to investigate the adsorption properties of $\text{SiO}_2\text{-SMIP}$ and $\text{SiO}_2\text{-SNIP}$. The results showed that the $\text{SiO}_2\text{-SMIP}$ has a good adsorption capacity for phenol. The adsorption process belongs to the chemisorption of a single adsorption layer, and the adsorption equilibrium can be reached quickly. $\text{SiO}_2\text{-SMIP}$ has more affinity binding sites and a higher maximum apparent binding capacity than $\text{SiO}_2\text{-SNIP}$, and has a specific selective adsorption capacity for phenol. After repeated use, $\text{SiO}_2\text{-SMIP}$ still has a good adsorption capacity for phenol. $\text{SiO}_2\text{-SMIP}$ has excellent adsorption capacity, stable properties, and high specific selectivity. It can be used as an adsorbent material to effectively separate, enrich, and recover phenol from wastewater.

Key words: phenol; molecularly imprinted polymers; selectivity; adsorption property; wastewater treatment

苯酚,一种典型的酚类化合物,化学性质稳定、难降解、生物累积性强,具有神经毒性、血液毒性、生殖毒性、致癌性、致突变性和致畸性^[1-3],被世界各国列为重点处理的有机污染物^[4],世界卫生组织国际癌症研究机构将其列为3类致癌物^[5]。时代进步,工业迅速发展,大量含酚废水被排进自然环境中,对生态环境和人类健康带来长期威胁^[6]。苯酚污水会危害水生生物的生存、生长和繁殖^[7],使农作物产生异味、减产、死亡,甚至不能食用^[8]。苯酚进入人体内会抑制中枢神经,对肝、肾功能造成影响,严重时会出现急性肾功能衰竭^[9]。高浓度的苯酚分子会导致细胞膜内蛋白凝固,对人体造成损伤,严重时会导致组织坏死危及生命^[10]。苯酚作为原料和/或中间体具有很高的工业经济价值,被广泛应用于印染、冶金、石油化工、制药、橡胶、玻璃纤维、塑料、造纸、

化肥、涂料、纺织等行业^[11,12]。因此,如何实现高效、无损、选择性分离提取苯酚已成为国内外研究的热点。

处理废水中苯酚最常用的方法是吸附法,但是传统的吸附剂材料选择性较差、效率较低。分子印迹技术(MIT)起源于免疫学,是一种对靶标分子具有高效识别和分离技术,基于该技术制备的分子印迹聚合物(MIP)对目标分子具有选择性高、吸附性能好、稳定性强、使用寿命长等特点^[13],被广泛应用于废水中特定物质的分离、富集和回收^[3]。传统的MIP因大多数空腔嵌入的太深,使得模板分子难以与之结合,提取后难以洗

收稿日期:2024-08-27;修回日期:2024-09-30

作者简介:常自强(1988-),男,四川南充人,硕士,讲师,主要研究方向为污水处理, E-mail: 763266535@qq.com。

脱^[14],而表面分子印迹聚合物(SMIP)则可在很大程度上克服这些问题^[15]。利用表面分子印迹技术合成的聚合物印迹空腔均匀地分布在载体表面,使得印迹空腔更容易与靶分子结合,分子扩散路径缩短,传质效率提高,可有效提高吸附能力^[16]。Wang 等^[17]以四环素为模板分子,Fe₃O₄ 纳米颗粒为磁源,SiO₂ 为牺牲载体,在水相中制备了一种新型的轻质芝麻球状空心双层杂化磁性纳米球,大大提高了四环素的分离速度。Luo 等^[18]利用顺序表面印迹策略开发了一种壳聚糖修饰的纤维素膜基表面多印迹层膜,成功地实现了玉米果实、果皮和叶片中绿原酸的高效分离。Wang 等^[19]采用羧基修饰的 Fe₃O₄ 纳米颗粒为载体、舒林酸作为模板分子制备出的分子印迹聚合物作为固相萃取吸附剂,成功应用于污水中磺胺酸的富集和检测。文献[3]、[14]以多孔碳纳米球(PCMSs)为基质制备出苯酚印迹聚合物去除污水中的苯酚。成斌^[20]在多壁碳纳米管(MWCNTs)载体上制备苯酚印迹材料用于化妆品中苯酚的快速富集与分离。白浩^[21]以磁性介孔二氧化钛作为载体构建了一种新型的表面分子印迹聚合物用于对四溴双酚 A 的选择性去除。目前,以纳米二氧化硅作为载体制备苯酚分子印迹聚合物尚未有文献记载。

本文以纳米二氧化硅作为载体,采用表面分子印迹技术制备出苯酚印迹聚合物(SiO₂-SMIP)和空白印迹聚合物(SiO₂-SNIP),并对其吸附性能进行各项实验探索,以期高效分离、富集和回收废水中的苯酚提供一种新的吸附材料,达到废水治理和苯酚回收利用的目的。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

85-2 型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司);RC-2004N 型电子天平(青岛热持环保科技有限公司);UV2550 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司);TG16K-II 型高速离心机(长沙东旺实验仪器有限公司)。

纳米二氧化硅(SiO₂,浙江舟山明日纳米材料有限公司);丙烯酸胺(分析纯)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570,≥97%)、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA,分析纯)、2,2-偶氮二异丁腈(AIBN,≥99%)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司);苯酚、对苯二酚、对甲苯酚、邻甲氧基

苯酚、芝麻酚、甲醇、乙醇、冰乙酸、乙腈(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 SiO₂ 表面改性

将 SiO₂ 粉体置于真空干燥箱中 80 ℃ 干燥 12 h 备用,配制 40 mL 水掺量为 1% 的乙醇/水分散液并调至 pH 5,准确称量 2 g SiO₂ 加入到该分散液中,超声分散 1 h;然后边搅拌边滴加 1 g KH570,在 80 ℃ 温度下反应 12 h,离心分离,乙醇反复洗涤 3 次;最后置于真空干燥箱中 60 ℃ 干燥 12 h 即得改性 SiO₂ 粉末。

1.3 SiO₂@SMIP 和 SiO₂@SNIP 的制备

将 $n(\text{苯酚}):n(\text{丙烯酰胺})=1:4$ 加入到圆底烧瓶中,再加入 80 mL 乙腈,放在超声波清洗机中超声 10 min,烧瓶置于冰箱中存放 24 h。取出烧瓶,加入 5 g 改性 SiO₂ 粉末,搅拌 30 min。加入适量交联剂 EGDMA 和引发剂 AIBN,多次充入氮气排尽氧气后密封。将圆底烧瓶放入电热恒温油浴锅内反应 24 h,温度设置为 75 ℃。分别用一定体积比的甲醇-冰乙酸溶液和甲醇溶液索氏提取洗脱产物,直至检测不到苯酚为止,所得产物(SiO₂-SMIP)放在真空干燥箱中干燥 24 h 后备用。用同样的合成方法,不加苯酚即可得到空白表面分子印迹聚合物(SiO₂-SNIP)。

1.4 吸附实验

1.4.1 吸附温度

准确称取 SiO₂-SMIP 和 SiO₂-SNIP 各 8 等份置于离心管中,加入 4 mL(120 mg/L)苯酚溶液,分别于 15、20、25、30、35、40、50、60 ℃ 下搅拌 120 min,然后用高速离心机离心 10 min,取上层清液定容,用分光光度计在 269 nm 波长下测定溶液吸光度,根据式(1)计算吸附量^[22]。

$$Q = [(C_0 - C_t)V]/m \quad (1)$$

式中, Q 为聚合物的吸附量,mg/g; C_0 、 C_t 分别为吸附前后吸附质的浓度,mg/L; V 为吸附质溶液的体积,mL; m 为印迹聚合物的质量,mg。

1.4.2 吸附 pH

称量 10 份 SiO₂-SMIP 和 SiO₂-SNIP 各置于离心管中,加入 4 mL(120 mg/L,pH 3~12)的苯酚溶液,25 ℃ 条件下搅拌 120 min,离心 10 min 后,取上层清液定容,测定溶液吸光度。

1.4.3 动态吸附实验

分别称取 11 份 SiO₂-SMIP 和 SiO₂-SNIP 置于对应的离心管中,加入 4 mL 苯酚溶液,在 25 ℃ 下分别搅拌 1、5、10、15、30、45、60、120、180、240、

300 min, 然后离心分离, 取上层清液稀释, 测定溶液吸光度。

按照假一级动力学速率方程(2)和假二级动力学速率方程(3)进行线性拟合, 研究分子印迹聚合物的吸附机理^[23]。

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1 t / 2.303 \quad (2)$$

$$t/Q_t = t/Q_e + 1/(k_2 Q_e^2) \quad (3)$$

式中, Q_e 、 Q_t 分别为吸附平衡和 t 时刻吸附剂的吸附量, mg/g; k_1 、 k_2 分别为假一级和假二级吸附速率常数, min^{-1} 、 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

1.4.4 静态吸附实验

称取多份 SiO_2 -SMIP 和 SiO_2 -SNIP 放入对应的 5 mL 离心管中, 分别加入浓度为 10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、120、140、160 mg/L 的苯酚溶液, 在 25 °C 下搅拌 2 h, 离心 10 min, 测定溶液吸光度。

采用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合实验结果, 确定吸附模型和吸附常数^[24], 见式(4)、(5)。

$$C_e/Q_e = 1/(Q_m b) + C_e/Q_m \quad (4)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (5)$$

式中, C_e 为达到吸附平衡时吸附质溶液中吸附质的浓度, mg/L; Q_e 、 Q_m 分别为吸附平衡时吸附剂的吸附量和吸附剂的理论最大吸附量, mg/g; b 为 Langmuir 吸附平衡常数, L/mg; K_F 和 n 为 Freundlich 方程的常数, K_F 单位为 mg/g 。

利用 Scatchard 模型研究印迹聚合物的吸附位点类型和亲和力^[25]。Scatchard 方程见式(6)。

$$Q_e/C_e = Q_{\max}/K_d - Q_e/K_d \quad (6)$$

式中, Q_e 、 $Q_{\max}$ 分别为平衡吸附量和表现最大吸附量, mg/g; C_e 为吸附平衡时剩余目标物的浓度, mg/L; K_d 为平衡解离常数, mg/L。

1.4.5 选择吸附实验

将 13 等份的 SiO_2 -SMIP 和 SiO_2 -SNIP 分别称量后置于离心管中, 加入 4 mL 浓度为 10~160 mg/L 的苯酚、对苯二酚、对甲苯酚、邻甲氧基苯酚和芝麻酚溶液, 在 25 °C 下搅拌 2 h, 离心分离后, 取上层清液定容, 测定溶液吸光度。

1.4.6 竞争吸附实验

分别称量 4 等份 SiO_2 -SMIP 和 SiO_2 -SNIP 置于 5 mL 离心管中, 加入 4 mL (120 mg/L) 苯酚和竞争物的混合溶液, 调至 pH 7, 用恒温搅拌器搅拌 120 min, 温度设置为 25 °C, 离心后取上层清液定容, 测定溶液吸光度。

分配系数 K_d 、选择性系数 k 和相对选择性系数 k' 作为描述吸附剂选择性的指标, 根据公式(7)~(9)计算得出。 K_d 和 k 值越高, 吸附能力越强, k' 值越高, 与 SiO_2 -SNIP 相比, SiO_2 -SMIP 的选择识别性能越好^[26]。

$$K_d = [(C_0 - C_e)V]/(mC_0) \quad (7)$$

$$k = K_{d(T)}/K_{d(C)} \quad (8)$$

$$k' = K_{d(\text{SiO}_2\text{-SMIP})}/K_{d(\text{SiO}_2\text{-SNIP})} \quad (9)$$

式中, C_0 、 C_e 分别为吸附前和吸附平衡时吸附质的浓度, mg/L; K_d 为分配系数, mL/g; $K_{d(T)}$ 、 $K_{d(C)}$ 分别为模板分子和竞争分子的分配系数, mL/g; k 为选择性系数; k' 为相对选择性系数, 是 SiO_2 -SMIP 与 SiO_2 -SNIP 的选择性系数的比值。

1.4.7 再生吸附实验

准确称量 100 mg SiO_2 -SMIP, 加入 40 mL (120 mg/L) 的苯酚溶液, 调至 pH 7, 吸附 60 min 后, 测定溶液吸光度; 回收 SiO_2 -SMIP 并用甲醇-冰乙酸溶液解吸, 洗至中性后烘干备用, 重复进行吸附-解吸实验 8 次。

1.4.8 实际样品吸附实验

在南充市某丝绸厂采集其尚未处理的废水作为实际样品, 使用 0.22 μm 的水系滤膜过滤, 分为 A、B、C 3 组, 每组 3 个平行样品, 每个水样 4 mL。A 组水样直接用紫外-可见分光光度计于 269 nm 波长下测其吸光度; B、C 组水样分别加入 20 mg SiO_2 -SMIP 和 SiO_2 -SNIP, 在 25 °C 下搅拌 2 h, 离心 10 min, 取上层清液测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 SiO_2 表面改性机理

KH570 是一种常见的硅烷偶联剂, 其两端分别带有硅氧键和活性双键。硅氧键与 SiO_2 表面的硅羟基发生脱水反应生成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键, 接枝到二氧化硅表面, 达到改变 SiO_2 表面官能团的目的; 活性双键与丙烯酸胺发生聚合反应, 使丙烯酰胺与苯酚在 SiO_2 表面反应, 所制备的苯酚分子印迹聚合物中的印迹空腔就会分布在 SiO_2 表面, 提高印迹空腔的识别效率, 从而提升印迹聚合物对苯酚的吸附能力。

2.2 温度对吸附的影响

图 1 为 SiO_2 -SMIP 和 SiO_2 -SNIP 在不同温度下的吸附曲线, 在 15~60 °C 范围内, 随着温度的升高聚合物的吸附容量依次降低, 由此表明, 聚合物对苯酚的吸附是放热过程。在 25 °C 时, SiO_2 -SMIP 的吸附容量急剧下降, 此时 SiO_2 -SMIP 的吸附量 (16.744 mg/g) 与 SiO_2 -SNIP 的吸附量 (5.114 mg/g) 差值最大 (11.630 mg/g), 即印迹因子值最大 ($\alpha = 3.274$), 故确定聚合物的最佳吸附温度为 25 °C。

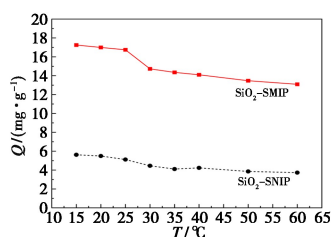


图 1 温度对 SiO_2 -SMIP 和 SiO_2 -SNIP 吸附容量的影响

Fig.1 Effect of temperature on adsorption capacity of SiO_2 -SMIP and SiO_2 -SNIP

2.3 pH 对吸附的影响

图 2 为 SiO_2 -SMIP 和 SiO_2 -SNIP 在不同 pH 下的吸附量变化曲线,当 $\text{pH} < 7$ 时, SiO_2 -SMIP 随着 pH 的增大吸附容量迅速增加;当 $\text{pH} = 7$ 时, SiO_2 -SMIP 对苯酚的吸附量达到最大值 ($Q_m = 17.136 \text{ mg/g}$);当 $\text{pH} > 7$ 时, SiO_2 -SMIP 的吸附量开始下降,且下降速度很快;可能是在酸性和碱性条件下,溶液中苯酚不利于与 SiO_2 -SMIP 上的官能团产生作用,导致吸附量较低。 SiO_2 -SNIP 对苯酚的吸附量随 pH 的变化规律与 SiO_2 -SMIP 相似,但吸附量明显低于 SiO_2 -SMIP,且波动不如 SiO_2 -SMIP 吸附量波动大。实验结果表明,所制备的苯酚表面分子印迹聚合物对苯酚的最佳吸附 pH 为 7。

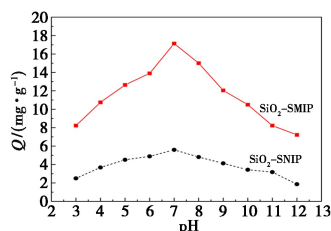


图 2 pH 对 SiO_2 -SMIP 和 SiO_2 -SNIP 吸附容量的影响

Fig.2 Effect of pH on adsorption capacity of SiO_2 -SMIP and SiO_2 -SNIP

2.4 动态吸附分析

从图 3 可看出,30 min 之前 SiO_2 -SMIP 对苯

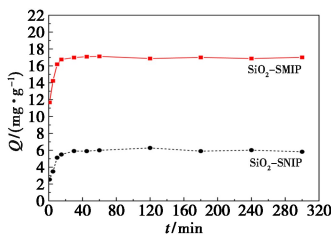


图 3 SiO_2 -SMIP 和 SiO_2 -SNIP 吸附量随时间的变化曲线

Fig.3 Change curve of adsorption capacity of SiO_2 -SMIP and SiO_2 -SNIP changed with time

酚的吸附量随着时间的延长迅速上升,达到 16.754 mg/g ,30 min 之后吸附量几乎没有变化,达到吸附平衡; SiO_2 -SNIP 对苯酚的吸附随时间的变化规律与 SiO_2 -SMIP 相似,但吸附量远低于 SiO_2 -SMIP。原因是 SiO_2 -SMIP 内部有大量与苯酚结构相同的印迹空穴,对苯酚的吸附具有特异性,而 SiO_2 -SNIP 内部没有空穴,对苯酚的吸附不具备特异性。快速地吸附平衡表明,所制备的 SiO_2 -SMIP 对苯酚具有良好的亲和性。

根据图 3 实验数据计算动力学相关参数,列于表 1 中。 SiO_2 -SMIP 和 SiO_2 -SNIP 的二级动力学线性远好于一级动力学线性,根据二级动力学方程计算得到的平衡吸附容量和实验值相近,而根据一级动力学方程计算得到的平衡吸附容量和实验值却相差甚远,由此可见, SiO_2 -SMIP 对苯酚的吸附更符合二级动力学吸附模型,属于化学吸附过程。

表 1 假一级和假二级动力学方程参数

Tab.1 Parameters of Pseudo-First-order kinetic equation and Pseudo-Second-order kinetic equation

sample		SiO_2 -SMIP	SiO_2 -SNIP
$Q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$		17.122	6.274
First order	$k_1/(\text{min}^{-1})$	0.079	0.042
Kinetic	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	3.017	2.318
Parameters	R^2	0.830 0	0.806 4
Second-order	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0.173	0.396
Kinetic	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	16.984	5.935
Parameters	R^2	0.999 9	0.999 1

2.5 静态吸附分析

在温度为 25°C 、pH 7 条件下进行静态吸附实验来评价 SiO_2 -SMIP 的结合能力。由图 4 可知,初始浓度在 $10 \sim 60 \text{ mg/L}$ 范围内, SiO_2 -SMIP 对苯酚的吸附量随浓度的增加迅速增大;在 $60 \sim 120 \text{ mg/L}$ 浓度范围内, SiO_2 -SMIP 对苯酚的吸附量也随着浓度的增加而增大,但增加的幅度降低;在 $120 \sim 160 \text{ mg/L}$ 浓度范围内, SiO_2 -SMIP 对苯酚的吸附量不再随浓度的增加而增大,而是呈现波动状态, 120 mg/L 即是 SiO_2 -SMIP 的吸附平衡浓度。初始浓度在 $10 \sim 80 \text{ mg/L}$ 范围内, SiO_2 -SNIP 对苯酚的吸附量随浓度的增加而增大,但幅度不大;在 $80 \sim 160 \text{ mg/L}$ 浓度范围内, SiO_2 -SNIP 对苯酚的吸附量处于波动状态。整个浓度范围内, SiO_2 -SMIP 对苯酚的吸附量都明显大于 SiO_2 -SNIP。导致这种现象的原因是经过洗脱后, SiO_2 -SMIP 保留着与苯酚结构相似的空腔,可与苯酚发

生特异性结合,而 SiO₂-SNIP 在制备过程中没有加模板分子苯酚,内部不存在与苯酚结构相似的空腔。

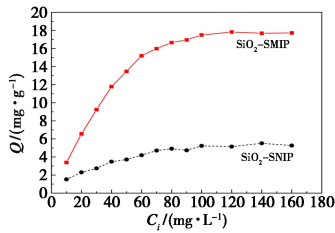


图 4 苯酚浓度对 SiO₂-SMIP 和 SiO₂-SNIP 吸附量的影响

Fig.4 Effect of phenol concentration on adsorption capacity of SiO₂-SMIP and SiO₂-SNIP

表 2 列举了 Langmuir 和 Freundlich 两种吸附模型的相关参数。从表中可以看出, SiO₂-SMIP 的 Langmuir 拟合曲线线性很好, Freundlich 拟合曲线线性很差, 根据 Langmuir 方程 $Y = 0.053X + 0.300$ 计算所得 SiO₂-SMIP 对苯酚的吸附量理论值为 18.808 mg/g, 实验所得 SiO₂-SMIP 对苯酚的吸附量为 17.820 mg/g, 二者很接近; 同时计算出 R_L 的范围值是 0.034 ~ 0.361, 也说明 SiO₂-SMIP 对苯酚的吸附过程符合 Langmuir 吸附模型。因此, 所制备的 SiO₂-SMIP 对苯酚的吸附是发生在结合位点的单层吸附。

表 2 SiO₂-SMIP、SiO₂-SNIP 的 Langmuir 和 Freundlich 热力学参数对照表

Tab.2 Comparison of the Langmuir and Freundlich thermodynamic parameters of SiO₂-SMIP and SiO₂-SNIP

sample		SiO ₂ -SMIP	SiO ₂ -SNIP
$Q/(mg \cdot g^{-1})$		17.820	5.514
Langmuir	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	18.808	6.369
	R_L	0.034 ~ 0.361	0.130 ~ 0.704
	R^2	0.999 2	0.990 3
	$K_F/(mg \cdot g^{-1})$	4.259	0.827
Freundlich	n	2.879	2.480
	R^2	0.876 0	0.955 1

通常基于 Scatchard 模型来评价印迹聚合物的结合特性,图 5 分别是 SiO₂-SMIP 和 SiO₂-SNIP 的 Scatchard 拟合曲线。SiO₂-SMIP 的 Scatchard 拟合曲线呈现出良好的线性关系,说明 SiO₂-SMIP 中存在一类等价的结合位点,在吸附过程中羟基参与键合,根据方程求得 $K_d = 6.667$ mg/L, $Q_{max} = 19.567$ mg/g。SiO₂-SNIP 的 Scatchard 拟合曲线线性很差,根据其方程计算得到的最大表观吸附量为 6.273 mg/g。结果表明, SiO₂-SMIP 有更多的结合位点,最大表观吸附量也明显大于

SiO₂-SNIP。

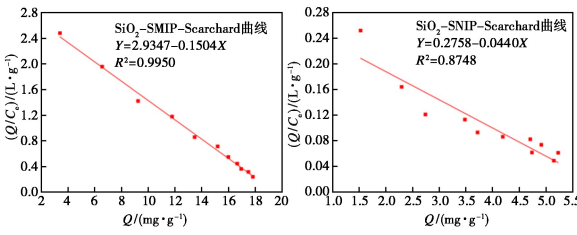


图 5 SiO₂-SMIP 和 SiO₂-SNIP 的 Scatchard 拟合曲线
Fig.5 Scatchard fitting curves of SiO₂-SMIP and SiO₂-SNIP

2.6 选择性吸附分析

选择对苯二酚、对甲苯酚、邻甲氧基苯酚和芝麻酚作为干扰物来研究 SiO₂-SMIP 和 SiO₂-SNIP 的选择识别性能,因为它们与苯酚具有相似的结构,结构式见图 6。

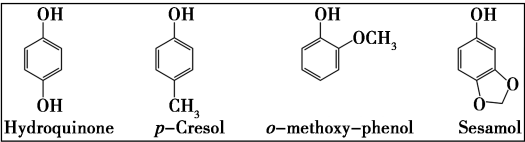
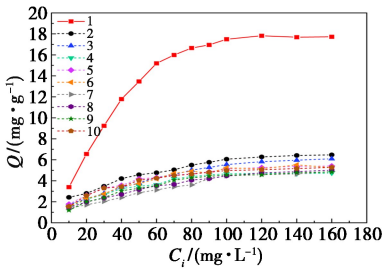


图 6 干扰物质的结构式

Fig.6 Structure formula of interfering substance

图 7 分别为 SiO₂-SMIP 和 SiO₂-SNIP 对 5 种目标物吸附量随浓度的变化曲线,从图中可看出 SiO₂-SMIP 对苯酚的吸附量最大,对其他 4 种目标物质的吸附量相差不大且很小,远小于对苯酚的吸附量; SiO₂-SNIP 对苯酚的吸附量明显低于 SiO₂-SMIP 对苯酚的吸附量,和对其其他 4 种目标物质的吸附量不相上下。说明 SiO₂-SMIP 对苯酚具有良好的选择吸附性能,而 SiO₂-SNIP 不具备



1、3、5、7、9 分别为 SiO₂-SMIP 对苯酚、对苯二酚、对甲苯酚、邻甲氧基苯酚、芝麻酚的吸附量随浓度变化曲线; 2、4、6、8、10 分别为 SiO₂-SNIP 对苯酚、对苯二酚、对甲苯酚、邻甲氧基苯酚、芝麻酚的吸附量随浓度变化曲线

图 7 不同目标物的浓度对 SiO₂-SMIP 和 SiO₂-SNIP 吸附量的影响

Fig.7 Effect of the concentrations of different targets on adsorption capacity of SiO₂-SMIP and SiO₂-SNIP

选择吸附性。

2.7 竞争性吸附分析

图 8 为 SiO_2 -SMIP 和 SiO_2 -SNIP 对苯酚及其结构类似物的吸附结果。从图 8 可看出, SiO_2 -SMIP 对苯酚的吸附量远高于对对苯二酚、对甲苯酚、邻甲氧基苯酚和芝麻酚的吸附量, 表现出优异的选择性。 SiO_2 -SNIP 对 5 种目标物的吸附量差别不大, 对苯酚没有选择吸附能力。说明 SiO_2 -SMIP 对苯酚具有较高的选择性吸附能力, 可以排除待检测样品中结构类似物的干扰。

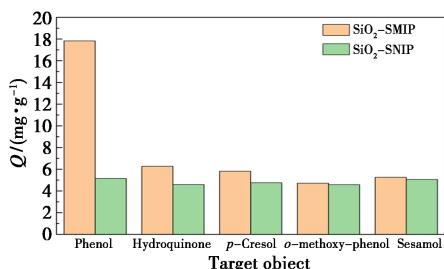


图 8 SiO_2 -SMIP 和 SiO_2 -SNIP 对不同竞争分子的吸附量

Fig.8 Adsorption capacities of SiO_2 -SMIP and SiO_2 -SNIP for different competitive molecules

竞争吸附实验相关参数列入表 3 中。 K_d 表示 SiO_2 -SMIP 和 SiO_2 -SNIP 对目标物的吸附能力, K_d 值越大, 吸附效果越好; k 表示苯酚与结构类似物共存时 SiO_2 -SMIP 和 SiO_2 -SNIP 对苯酚的选择能力, k 值越大, 选择性吸附效果越好; k' 表示 SiO_2 -SMIP 相对 SiO_2 -SNIP 的选择吸附识别性能, k' 值越大, 选择吸附能力越好; 越接近 1 时, 选择吸附能力越小。实验结果表明: (1) SiO_2 -SMIP 对苯酚的分配系数 (K_d) 远高于对苯二酚、对甲苯酚、邻甲氧基苯酚和芝麻酚, 同时也远高于 SiO_2 -SNIP 对苯酚和其他 4 种目标物的 K_d 值, 说明 SiO_2 -SMIP 对苯酚具有更好的吸附能力; (2) 当苯酚分别与 4 种目标物共存时, SiO_2 -SMIP 对苯酚的 k 值均明显大于 SiO_2 -SNIP 对苯酚的 k 值, 表明 SiO_2 -SMIP 对苯酚具有选择性识别能力; (3) SiO_2 -SNIP 对苯酚和其他物质的 k 值都比较低, 且比较接近, 说明 SiO_2 -SNIP 对苯酚不具备选择吸附能力。 (4) 苯酚与对苯二酚、对甲苯酚、邻甲氧基苯酚、芝麻酚共存时的 k' 值都是 1 的 2~3 倍多, 证明 SiO_2 -SMIP 比 SiO_2 -SNIP 对苯酚具有更好的选择识别性能。竞争性吸附实验结果再次说明, SiO_2 -SMIP 对苯酚具有良好的特异性选择吸附能力。

表 3 竞争吸附实验相关参数

Tab.3 Related parameters of competitive adsorption experiment

Adsorption	SiO_2 -SMIP		SiO_2 -SNIP		k'
	K_d	k	K_d	k	
Phenol	513.977	2.633	170.547	1.189	2.214
Hydroquinone	195.231		143.387		
Phenol	503.891	2.794	171.239	1.1029	2.519
4-Methylphenol	180.346		154.452		
Phenol	526.388	3.478	172.643	1.265	2.749
O-Methoxyphenol	151.369		136.485		
Phenol	543.765	3.853	177.652	1.270	3.034
Sesamol	141.126		139.892		

2.8 再生吸附性能分析

图 9 为 SiO_2 -SMIP 对苯酚的吸附量随使用次数的变化情况。 SiO_2 -SMIP 的使用次数越多, 其对苯酚的吸附量越低, 但是变化不大, 重复使用 8 次后, SiO_2 -SMIP 对苯酚的吸附能力仍然高达 88.746%, 可能是在反复洗脱的过程中有少量印迹空穴遭到破坏造成的, 说明通过表面分子印迹技术合成的苯酚表面分子印迹聚合物吸附性能稳定、再生利用率高, 可以被多次循环使用。

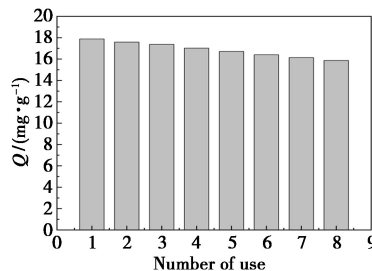


图 9 不同 SiO_2 -SMIP 使用次数对苯酚吸附量的影响

Fig.9 Effect of different use times of SiO_2 -SMIP on the adsorption capacity of phenol

2.9 实际样品吸附分析

为探究所制备的印迹聚合物对实际水样的吸附能力, 做了实际水样吸附实验, 结果如图 10 所示。 SiO_2 -SMIP 和 SiO_2 -SNIP 对苯酚的吸附量分别是 12.826、4.361 mg/g, 印迹因子 α 为 2.942,

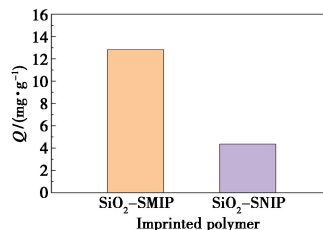


图 10 SiO_2 -SMIP 和 SiO_2 -SNIP 实际应用结果

Fig.10 Practical application results of SiO_2 -SMIP and SiO_2 -SNIP

说明在复杂的工业废水中, SiO_2 -SMIP 对苯酚具有良好的特异吸附能力。与单纯的苯酚标准溶液对比, 在实际水样中, SiO_2 -SMIP 对苯酚的吸附能力和印迹因子都有所降低, 可能是实际水样中所含物质种类较多, 有少部分印迹空腔被其他物质占位所致。

3 结论

采用表面分子印迹技术制备的苯酚表面分子印迹聚合物 (SiO_2 -SMIP) 对苯酚具有良好的特异选择吸附能力, 能够快速达到吸附平衡, 性能稳定, 循环使用率高。可作为吸附剂材料有效分离、富集和回收废水中的苯酚, 达到废水治理和苯酚回收利用的目的; 也可用于食品样品和环境样品中苯酚的分离与富集, 为复杂样品和低浓度苯酚样品的后续检测提供一种简便、易行的预处理方法。若进行系统的合成条件优化, 所得吸附材料将会具有更好的吸附能力。

参考文献:

- [1] Li P H, Jing W J, Jin C X, Yu X H, Li X P, Lu X, Wei X F. *Chem. Propellants Polym. Mater.*, 2024, **22**(3): 35-41.
李培航, 井文杰, 靳朝喜, 于向辉, 李新鹏, 鲁潇, 魏学锋. 化学推进剂与高分子材料, 2024, **22**(3): 35-41.
- [2] Medeiros I G, Cruz J N, Oliveira M S, Costa W A, Lima A H L, Brasil L S N S, Junior R N C, Neto A M J C, Brasil D S B. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2019, **19**(9): 5 979-5 983.
- [3] Zhang Y, Qin L, Cui Y, Liu W F, Liu X G, Yang Y Z. *New Carbon Mater.*, 2021, **171**: 980.
- [4] Pan H, Zhu J W, Peng F, Zhang T Y, Luo A H, Peng Y X, Song H T. *Chin. J. Environ. Eng.*, 2022, **16**(4): 1 373-1 380.
潘宏, 朱经纬, 彭方, 张天翼, 罗艾虎, 彭怡欣, 宋慧婷. 环境工程学报, 2022, **16**(4): 1 373-1 380.
- [5] Yi T, Shan Y, Huang B, Tang T, Gao H T, Wei W. *Chin. J. Environ. Eng.*, 2020, **14**(6): 1 679-1 687.
易涛, 山鹰, 黄渤, 唐涛, 高旻天, 魏伟. 环境工程学报, 2020, **14**(6): 1 679-1 687.
- [6] Zhou X. Screening and Identification of Phenol-degrading bacteria and their Immobilization for Phenol Removal. Ji Lin: Jilin Agricultural University, 2022.
周旭. 苯酚降解菌的筛选鉴定及其固定化去除苯酚的研究. 吉林: 吉林农业大学, 2022.
- [7] Zhang J Y, Ding T D, Liang L Y, Wang F P, Chen J. *Environ. Chem.*, 2012, **31**(5): 714-719.
张建英, 丁腾达, 梁璐怡, 王凤平, 陈瑾. 环境化学, 2012, **31**(5): 714-719.
- [8] Ashraffian S, Ataei S A, Jahanshahi M. *Polym. Advan. Technol.*, 2016, **27**(6): 789-804.
- [9] Reardon K F, Mosteller D C, Rogers J D B. *Biotechnol. Bioeng.*, 2015, **69**(4): 385-400.
- [10] Duan W Y, Meng F P, Cui H W, Lin Y F, Wang G S. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2018, **157**(1): 441-456.
- [11] Enrie B, Sergi G. *Sep. Purif. Technol.*, 2020, **237**: 116 337.
- [12] Floris B, Galloni P, Conte V, Sabuzi F. *Biomolecules*, 2021, **11**(9): 1 325.
- [13] Fan X P, Zhang H Y, Ni L Q, Gao M, Wan S P. *Chin. J. Hosp. Pharm.*, 2023, **43**(4): 356-362.
范先鹏, 张海燕, 倪璐卿, 高明, 万树平. 中国医院药学杂志, 2023, **43**(4): 356-362.
- [14] Zhang J C, Qin L, Yang Y Z, Liu X G. *Sep. Purif. Technol.*, 2021, **274**: 119 029.
- [15] Zhao Q, Zhou T Y, Li H Y, Liu H, Huang N, Xu Y, Ding J, Ding L, Li Y. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2018, **98**(11): 1 049-1 062.
- [16] Ma X B, Lin H L, He Y H, She Y X, Wang M, Abd A M, Afifi N A, Han J C, Zhou X Z, Wang J, Zhang J Y. *J. Chromatogr. A*, 2019, **1 598**: 39-48.
- [17] Wang Y, Xu Y, Gao R X, Tian X M, Heinlein J, Hussain S, Pfefferle L D, Chen X Y, Zhang X J, Hao Y. *Green Chem.*, 2022, **24**: 8 036-8 045.
- [18] Luo Z D, Tian M F, Ahmad N, Xie Y X, Xu C G, Liu J, Zhao C J, Li C Y. *Food Chem.*, 2024, **433**: 137 347.
- [19] Wang Y, Zhao W C, Tian X M, Song H J, Gao R X, Tang X S, Zhang X J, Hao Y, Tang Y H. *Chem. Eng. J.*, 2020, **392**: 123 716.
- [20] Cheng B. *New Chem. Mater.*, 2020, **48**(9): 91-95.
成斌. 化工新型材料, 2020, **48**(9): 91-95.
- [21] Bai H. Preparation of Surface Molecularly Imprinted Polymers and their Properties in Removal and Detection of Phenolic Compounds. Xi'an: Shanxi University of Science & Technology, 2020.
白浩. 表面分子印迹聚合物的制备及其对酚类化合物的去除及检测性能研究. 西安: 陕西科技大学, 2020.
- [22] Ouyang Y W, Liang J J, Gao X F. *J. Cen. South Univ.*, 2024, **31**(1): 138-150.
- [23] Lu D Y, You Y X, Zhao Y L, Jiang H, Zhang Y, Du Y, Tang D Q. *Anal. Chem.*, 2024, **52**(1): 80-92.
陆东裕, 尤宇欣, 赵燕琳, 蒋函, 张迎, 杜岩, 汤道权. 分析化学, 2024, **52**(1): 80-92.
- [24] Fu M L, Gao G, Chen Z X, Zhu D C. *Chem. Res. Appl.*, 2023, **35**(3): 614-619.
傅明连, 高果, 陈彰旭, 朱丹琛. 化学研究与应用, 2023, **35**(3): 614-619.
- [25] Wei S L, Xu L M, Cao J F. *Chem. Res. Appl.*, 2023, **35**(3): 606-613.
韦寿莲, 徐菱嫒, 操江飞. 化学研究与应用, 2023, **35**(3): 606-613.
- [26] Cai X H, Liu J B, Tang S S, Liang D D, Jin R F. *Chin. J. Anal. Lab.*, 2024, **43**(1): 42-50.
才旭红, 刘俊渤, 唐珊珊, 梁大栋, 靳瑞发. 分析试验室, 2024, **43**(1): 42-50.