

The Preparation of Molecularly Imprinted Polymer for Gentian Violet and Its Adsorption Performance Research on Cr(III)

Hongzhe Zhu, Hong Lin, Juan Guo, Nong Wang*

School of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu
Email: *wangnong07@163.com

Received: Jun. 25th, 2016; accepted: Jul. 15th, 2016; published: Jul. 19th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

In this paper, gentian violet as template molecule, acrylic acid (AA) as the monomer, N,N'-methylene double acrylamide (MBA) as crosslinking agent, azodiisobutyronitrile (AIBN) as initiator, acetonitrile as the pore system, gentian violet molecularly imprinted polymer (GV-MIP) was prepared by bulk polymerization method. The adsorption capacity of Cr(III) by GV-MIP at different concentrations and temperatures were studied and compared with the non-imprinted polymer (NMIP) and Cr(III) imprinted polymer (Cr-MIP). We found that the adsorption capacity of GV-MIP for Cr(III) is significantly higher than NMIP and Cr-MIP, and increased with the concentration of Cr(III). The maximum adsorption capacity is 126.16 mg/g, and the optimal temperature is 25°C.

Keywords

Cr (III), Adsorption Capacity, Molecularly Imprinted Polymer

龙胆紫分子印迹聚合物的制备及其对Cr(III)吸附性能的研究

朱洪喆, 林红, 郭娟, 王农*

兰州交通大学化学与生物工程学院, 甘肃 兰州

*通讯作者。

Email: *wangnong07@163.com

收稿日期: 2016年6月25日; 录用日期: 2016年7月15日; 发布日期: 2016年7月19日

摘要

本文以龙胆紫(GV)为模板分子、丙烯酸(AA)为单体、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂、偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,乙腈为制孔剂,采用本体聚合法制备了龙胆紫分子印迹聚合物(GV-MIP)。利用制得的分子印迹聚合物对不同浓度的Cr(III)在不同温度下的吸附量进行研究,并与空白印迹聚合物(NMIP)及Cr(III)离子印迹聚合物(Cr-MIP)进行对比,发现GV-MIP对Cr(III)的吸附量显著高于NMIP和Cr-MIP,且随着Cr(III)浓度的增大而增大,最大吸附量为126.16 mg/g,最佳吸附温度为室温25℃。

关键词

Cr(III), 吸附量, 分子印迹聚合物

1. 引言

近年来,分子印迹聚合物(Molecular Imprinted Polymer, MIP)由于其具有显著的标志性被作为一种新型智能的吸附材料广泛研究[1]-[6]。分子印迹技术是针对某一种特定目标分子而制备对其具有选择特异性的聚合物的过程[7]。Wulff 科研小组于二十世纪 70 年代首次提出了现代分子印迹技术[8] [9],并且成功地制备出若干种 MIP 运用在高效液相色谱的固相填充物中。Mosbachk 等工作团队发表了关于生物分子印迹聚合物的报道[10] [11]。分子识别具有能够在复杂的混合体系中,依靠主客体之间互补结构具有的大小、形状、化学官能团的识别和结合而行成的特异选择性,类似于“锁匙”原理[12]。它不但具有很高的专一性[13],而且可以抵抗恶劣环境,有使用寿命长和稳定性高的优点。

重金属铬是毒性较大的一种污染物,主要是通过水、食物、和土壤等方式被生物体所摄入体内。其中 Cr(III)在环境和生物体内的富集所带来的较强的致癌性和毒性是非常大的[14] [15]。目前含 Cr 废水的治理主要以离子交换、化学沉淀、吸附和膜分离等物理和化学方法为主[16]-[20]。其中,分子印迹吸附法操作简单、成本低且有好的吸附效果。本文合成了龙胆紫分子印迹聚合物[21]并研究了其对 Cr(III)的吸附能力和吸附机理[22]。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

丙烯酸($C_3H_4O_2$, 分析纯)、乙腈(C_2H_5N , 分析纯)、偶氮二异丁腈($C_8H_{12}N_4$, 分析纯)和龙胆紫($C_{25}H_{30}N_3-Cl$, 分析纯)等购自天津市凯信化学工业有限公司; N,N'-亚甲基双丙烯酰胺($C_7H_{10}N_2O_2$, 分析纯)购自上海中秦化学试剂有限公司; 十二烷基苯磺酸钠($CH_3(CH_2)_{11}SO_3Na$, 分析纯)购自烟台市双双化工有限公司; 硝酸铬($Cr(NO_3)_3$, 分析纯)购自天津市光复精细化工研究所; 实验中用的去离子水为实验室自制。

2.2. 实验仪器

UV-5200 紫外/可见分光光度计, 上海元析仪器有限公司。傅立叶变换红外光谱仪(IR): TENSOR27

型, 美国 Nicolet 公司。冷场发射型扫描电镜(FESEM): 型号 JSM-6701F, 加速电压: 0.5~30 kV, 二次电子图像分辨率: 1.0 nm (15 kV) 2.2 nm (1 kV), 放大倍数: $\times 25\sim 650,000$, 生产厂家: 日本电子株式会社。

2.3. 分子印迹聚合物(MIP)的合成

本实验采用本体聚合合法合成龙胆紫分子印迹聚合物[23], 龙胆紫分子结构式见图 1。分别量取 10 ml 的丙烯酸、20 ml 的乙腈和 15 ml 的蒸馏水, 移入到 100 ml 的锥形瓶中超声 5 min, 使它们充分混合后加入 0.5 g 交联剂 MBA、0.5 g 引发剂 AIBN 后将密封的锥形瓶在 65℃ 的恒温振荡器中反应 4 h 得到胶块状的聚合物, 再将制备好的聚合物研磨成细粒; 用 0.1 mol·L⁻¹ 的 SDBS 水溶液超声清洗, 以除去模板分子龙胆紫, 用甲醇-乙酸(体积比 9:1)溶液洗去残留的有机物; 将聚合物用去离子水反复清洗后在 70℃ 真空干燥至恒重后, 用粉碎机打磨聚合物然后过 200 目筛, 即得到产品。

Cr-MIP 与 GV-MIP 的合成方法类似, 不同的是 Cr-MIP 制备过程中模板分子为铬离子, 除去模板分子需用 0.1 mol·L⁻¹ 的 EDTA 二钠水溶液超声清洗, 而非印迹分子聚合物(NMIP)制备过程中不加入模板分子。

图 2 为分子印迹聚合物的制备过程原理, 其中 a~e 分别代表 GV、AIBN、AA、MBA 和乙腈。以目标分子为模板, 将具有结构互补的功能化合物单体通过共价键或非共价键(离子键, 分子或基团之间的作用力等)相结合, 加入交联剂, 引发剂进行聚合反应, 反应完成后将模板分子抽取出来, 在化合物上形成了与模板分子在空间位置和结合点位完全匹配的空穴。

3. 结果与讨论

3.1. 吸附量测定

用紫外分光光度计在最大吸收峰 408 nm 下根据吸附前后溶液中 Cr(III)溶液的浓度的变化计算印迹聚合物对 Cr(III)的吸附量。按下式计算产品对重金属铬离子的吸附量:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{W}$$

其中: q_e ——产品的吸附量(mg/g); c_0 ——Cr(III)的初始浓度(mol·L⁻¹); c_e ——达到吸附平衡后 Cr(III)的浓度(mol·L⁻¹); V ——吸附溶液的体积(L); W ——聚合物的重量(g)。

实验分别配制了浓度为 0.3 mol·L⁻¹、0.4 mol·L⁻¹、0.5 mol·L⁻¹、0.6 mol·L⁻¹、0.7 mol·L⁻¹ 的硝酸铬水溶液。然后用 GV-MIP 和 NMIP 分子印迹材料对以上五组浓度的水溶液分别在 25℃、35℃、45℃、55℃、65℃ 的水浴振荡器中进行吸附试验。实验所得数据通过紫外可见分光光度计对其进行测量表征。实验结果如图 3 所示。

图 3(a)~图 3(e)分别代表 25℃~65℃ 下 GV-MIP 和 NMIP 对于不同浓度的硝酸铬溶液中铬离子的吸附量, 可见, 随着 Cr(III)浓度的增加 GV-MIP 和 NMIP 对 Cr(III)的吸附量都会增加。而且 GV-MIP 对 Cr(III)的吸附量均呈抛物线的上升趋势, 且非印迹聚合物对 Cr(III)的吸附能力明显小于印迹聚合物对 Cr(III)的吸附能力。25℃ 下 GV-MIP 对 Cr(III)的最大吸附量达到了 126.16 mg/g。

为了研究温度对吸附量的影响, 我们分别对同一浓度不同温度下 GV-MIP 和 NMIP 对 Cr(III) 的吸附量作图, 结果见图 4。

如图 4(a)~图 4(e)代表硝酸铬溶液浓度分别为 0.3 mol·L⁻¹、0.4 mol·L⁻¹、0.5 mol·L⁻¹、0.6 mol·L⁻¹、0.7 mol·L⁻¹ 时温度由 25℃ 变化到 65℃ 时, GV-MIP 和 NMIP 对铬离子的吸附量。可见, 在不同的铬离子浓度中, GV-MIP 和 NMIP 对铬离子吸附量基本上均随着温度的升高而降低。

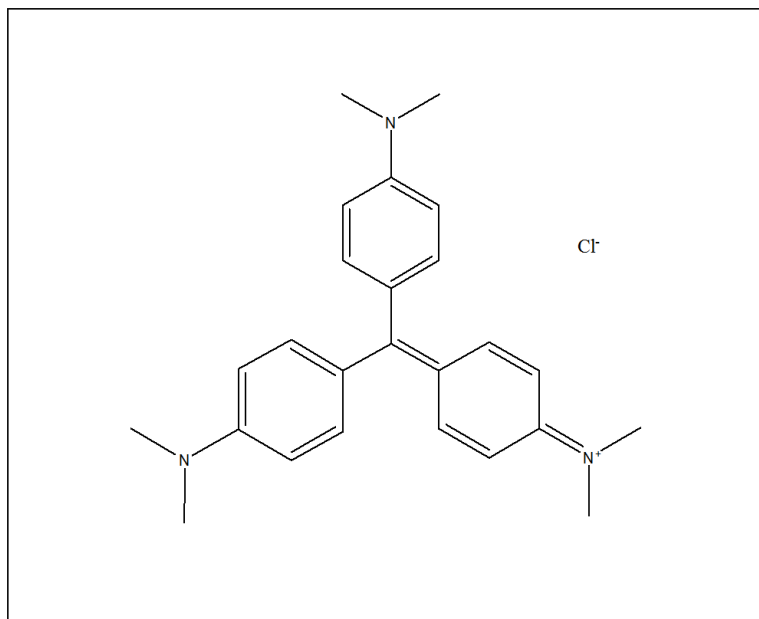


Figure 1. Molecular structural formula of gentian violet ($C_{25}H_{30}N_3-Cl$)

图 1. 龙胆紫分子结构式($C_{25}H_{30}N_3-Cl$)

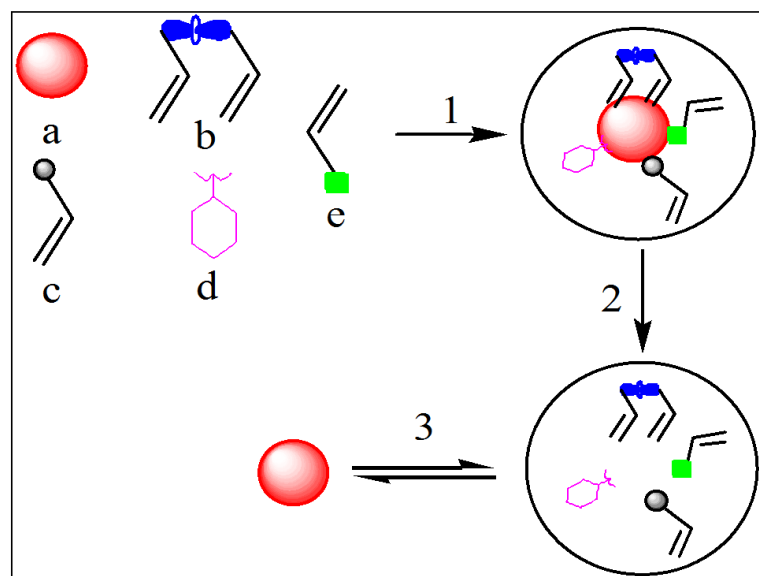


Figure 2. The schematic diagram of the preparation of molecularly imprinted polymer

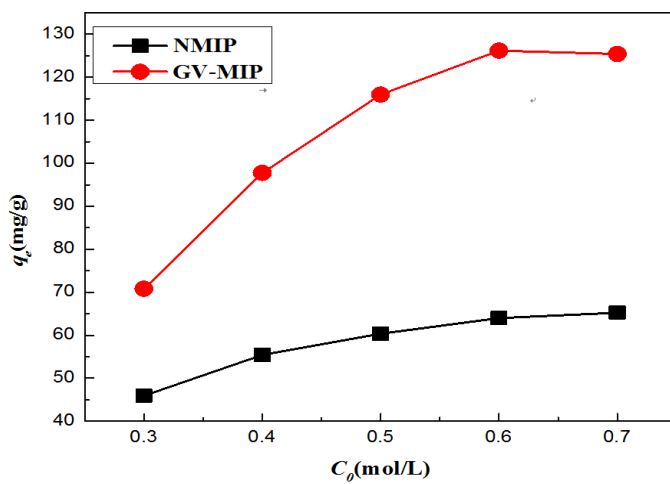
图 2. 分子印迹聚合物的制备原理图

为了比较 GV-MIP 和 Cr-MIP 对 Cr(III)的吸附能力,实验分别配制了浓度为 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铬水溶液。然后用 GV-MIP 和 Cr-MIP 对以上五组浓度的水溶液在 25°C 的水浴振荡器中进行吸附试验。实验所得数据通过紫外可见分光光度计对其进行测量表征。实验结果如图 5 所示。

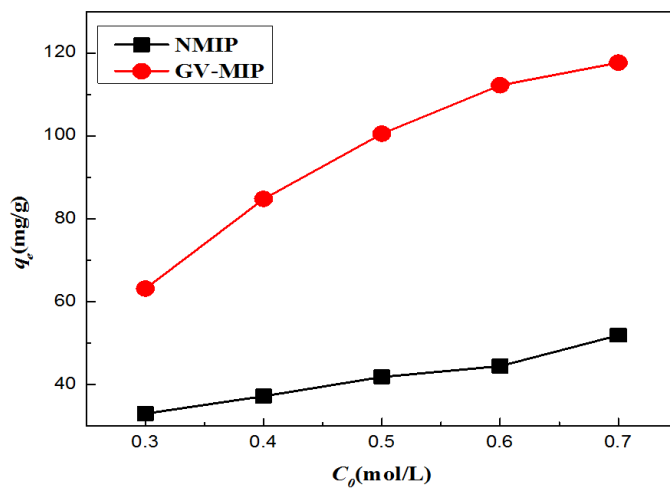
由图 5 可见,室温 25°C 下 GV-MIP 对不同浓度 Cr(III)的吸附量明显大于 Cr-MIP,且随着 Cr(III)浓度的增大而增大。

3.2. 电镜分析

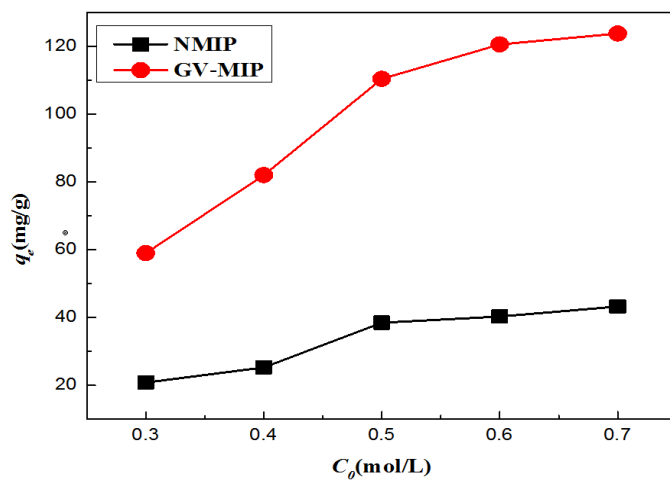
图 6(a)为实验制备的 NMIP 电镜图。其表面比较光滑且没有孔洞，虽然有褶皱，但是这并不能够使



(a)



(b)



(c)

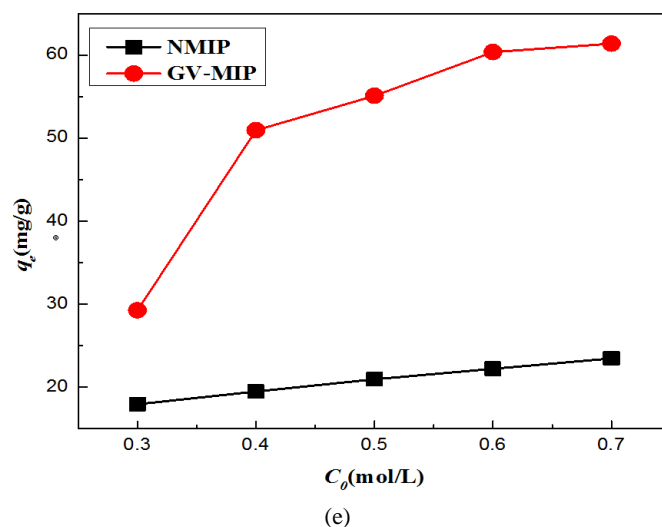
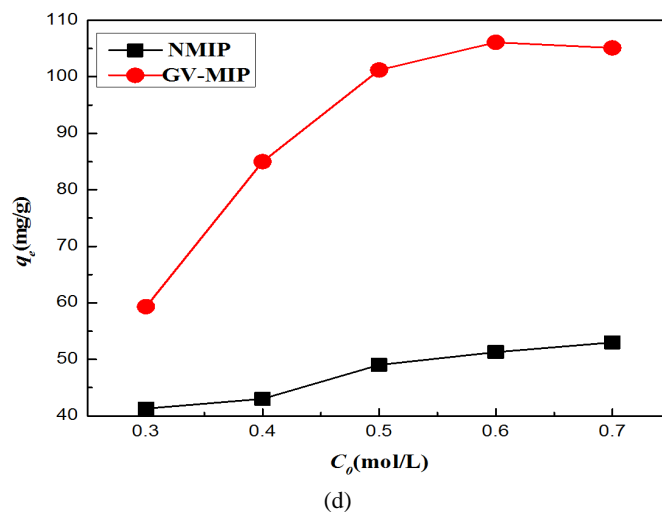


Figure 3. GV-MIP and NMIP adsorption quantity of different concentration of Cr(III) under different temperature ((a): 25°C; (b): 35°C; (c): 45°C; (d): 55°C; (e): 65°C)

图 3. 不同温度下 GV-MIP 和 NMIP 对不同浓度 Cr(III) 的吸附量((a): 25°C; (b): 35°C; (c): 45°C; (d): 55°C; (e): 65°C)

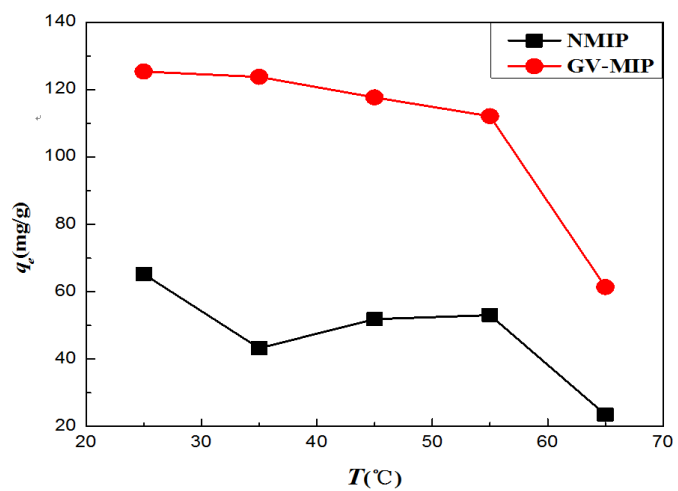
它对 Cr(III) 的吸附能力增强。图 6(b) 为实验制备的 GV-MIP 电镜图表面凹凸不平且拥有很多沟壑、间隙、形状不规则，且有很多孔道。印迹聚合物的这种结构使得其对 Cr(III) 的吸附能力大大增强。

3.3. 红外光谱分析

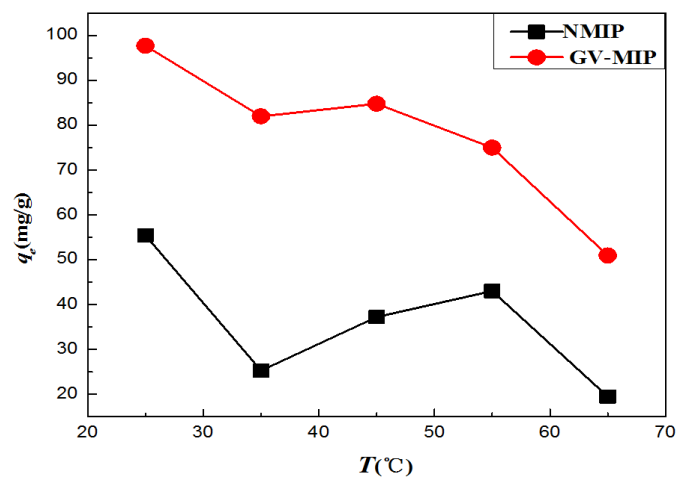
对 GV-MIP 进行溴化钾压片红外扫描结果如图 7 所示，其中 GV-MIP 在 3380.2 cm^{-1} 处的峰归属于炔基官能团($\text{C}\equiv\text{C}$)的伸缩振动；在 2925.4 cm^{-1} 和 2867.5 cm^{-1} 处的峰表明存在饱和烃基(C-H)的伸缩振动；在 2245.2 cm^{-1} 处的峰归属于致孔剂(乙腈)中的($\text{C}\equiv\text{N}$)伸缩振动；在 1574.2 cm^{-1} 和 1512.5 cm^{-1} 处的峰归属于交联剂($\text{N,N}'$ -亚甲基双丙烯酰胺)上的($\text{C}=\text{C}$)双键伸缩振动；在 1457.6 cm^{-1} 和 1406.6 cm^{-1} 的峰可归属于 C-H 的弯曲振动；在 1188.4 cm^{-1} 处的峰归属于丙烯酸上(C-O)的伸缩振动；在 1113.7 cm^{-1} 处的峰归属于叔碳的伸缩振动；在 1038.6 cm^{-1} 处的峰归属于伯碳的伸缩振动。通过分析各种峰的归属，可知在制备的分子印迹聚合物中含有炔基、 $\text{C}=\text{C}$ 、 C-H 、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 、 C-O 、 C-C 、醇类等含氧基团。

4. 结论

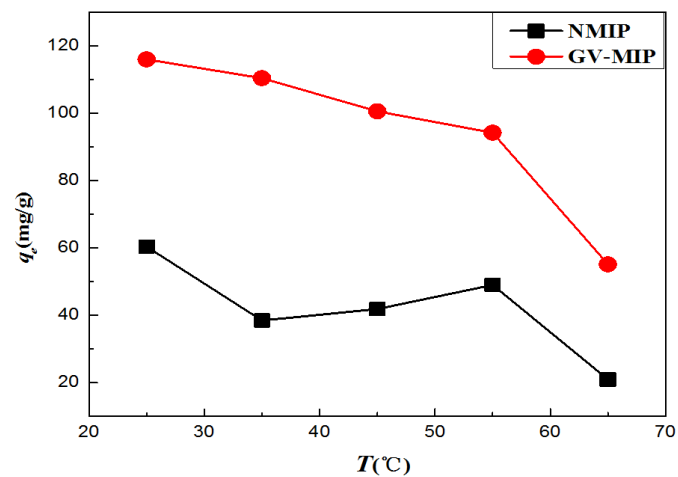
本文通过本体法制备了 GV-MIP、Cr-MIP 和 NMIP 的分子印迹材料, 发现 GV-MIP 对 Cr(III)的吸附



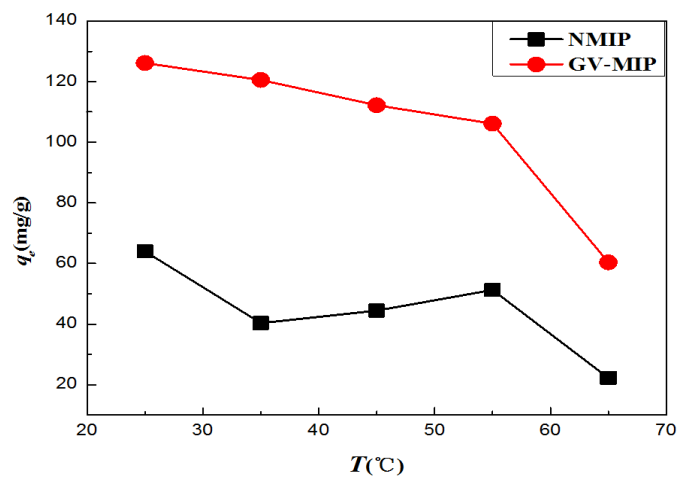
(a)



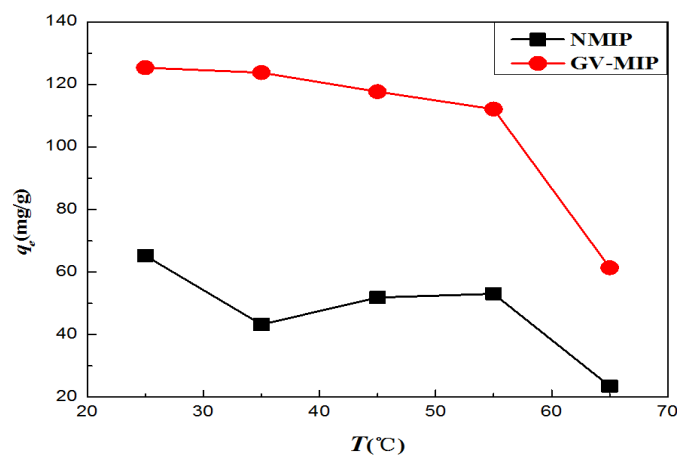
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 4. GV-MIP and NMIP adsorption quantity of the same concentration of Cr(III) under different temperature ((a): $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b): $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (c): $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (d): $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (e): $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

图 4. 不同温度下 GV-MIP 和 NMIP 对相同浓度 Cr(III) 的吸附量((a): $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b): $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (c): $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (d): $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (e): $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

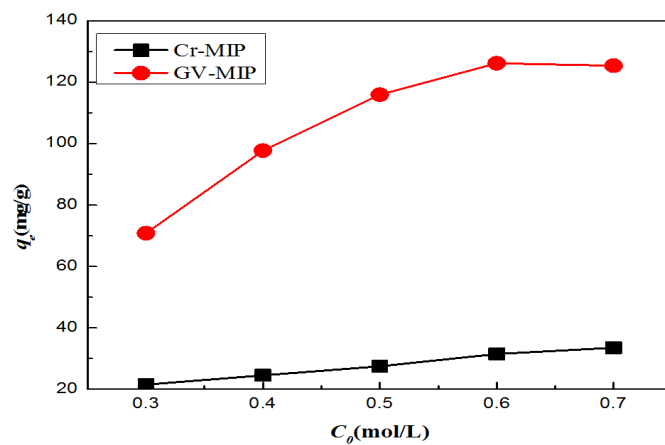
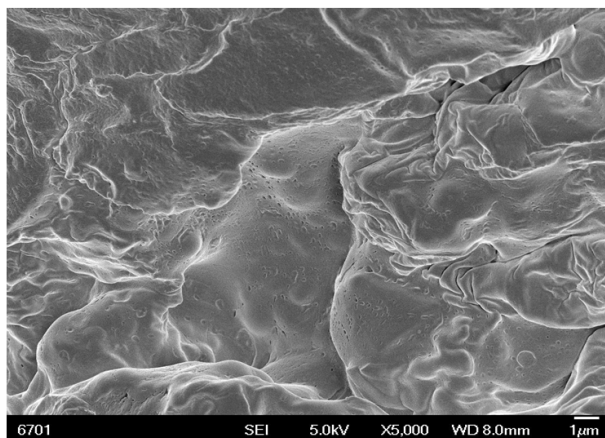
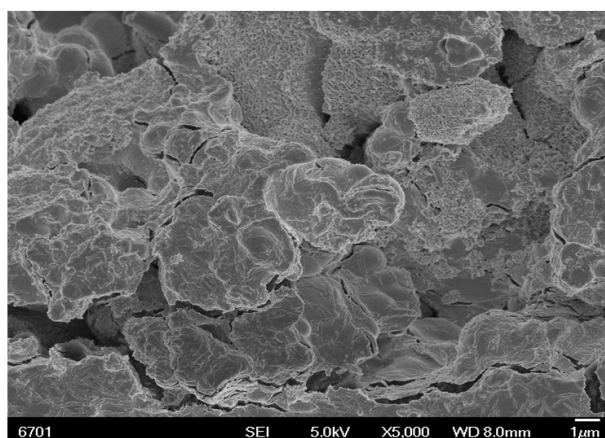


Figure 5. GV-MIP and Cr-MIP adsorption capacity of different concentrations of Cr(III) under 25 °C

图 5. 25 °C 下 GV-MIP 和 Cr-MIP 对不同浓度 Cr(III)的吸附能力



(a)



(b)

Figure 6. SEM of NMIP and GV-MIP
图 6. NMIP 与 GV-MIP 的 SEM 图

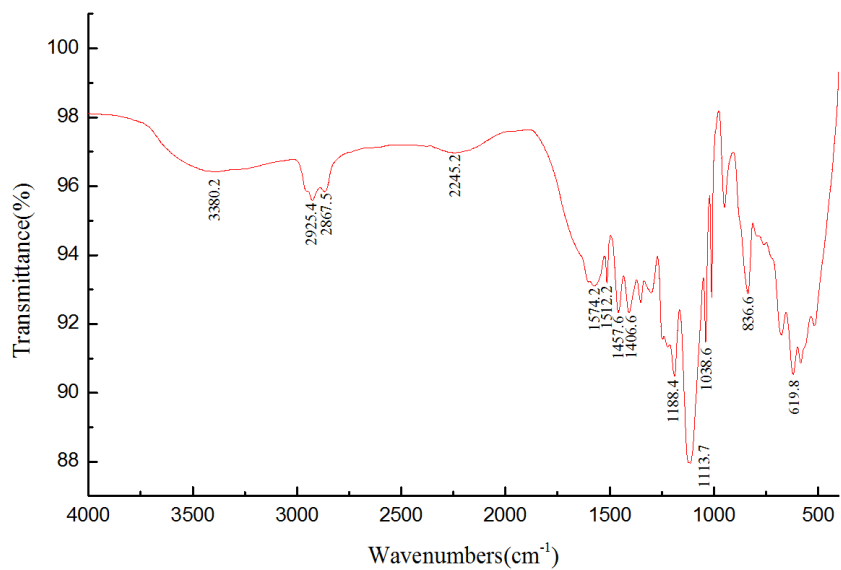


Figure 7. FT-IR spectra of GV-MIP
图 7. GV-MIP 的红外光谱图

量比 Cr-MIP 和 NMIP 大得多, 出现这种现象可能是因为龙胆紫作为模板分子与 Cr(III)模板分子相比较而言, 它的分子量很大, 属于大分子范畴的。在分子印迹制备过程中, 印迹的孔洞较大, 有更大的空间来容纳 Cr(III)。研究还表明 GV-MIP 对 Cr(III)的吸附量随着 Cr(III)浓度的增加和 NMIP 对 Cr(III)的吸附量都会增加, 且 GV-MIP 对 Cr(III)的吸附量始终较 NMIP 对 Cr(III)的吸附量大得多。随着温度的升高, GV-MIP 和 NMIP 的吸附能力都相对的会降低。

基金项目

感谢甘肃省中小企业创新基金项目(1407GCCA013), 兰州市科技局项目(215191)对本文的资金支持。

参考文献 (References)

- [1] Bereli, N., Andac, M., Sayb, R., Galaev, I.Y. and Denizli, A. (2008) Protein Recognition via Ion-Coordinated Molecularly Imprinted Supermacroporous Cryogels. *Journal of Chromatography. A*, **1190**, 18-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2008.02.110>
- [2] Li, Y.H., Yang, T., Qi, X.L., Qiao, Y.W. and Deng, A.P. (2008) Development of a Group Selective Molecularly Imprinted polymers Based Solid Phase Extraction of Malachite Green from Fish Water and Fish Feed Samples. *Science Direct*, **624**, 317-325.
- [3] Birlik, E., Ersoz, A., Acikkalp, E., Denizli, A. and Say, R. (2007) Cr(III)-Imprinted Polymeric Beads: Sorption and Preconcentration Studies. *Journal of Hazardous Materials*, **140**, 110-116. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.141>
- [4] Fan, H.T. and Li, J. (2012) An Ion-Imprinted Amino-Functionalized Silica Gel Sorbent Prepared by Hydrothermal Assisted Surface Imprinting Technique for Selective Removal of Cadmium (II) from Aqueous Solution. *Applied Surface Science*, **258**, 3815-3822. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.035>
- [5] Wang, J.J. and Liu, F. (2013) Synthesis and Application of Ion-Imprinted Interpenetrating Polymer Network Gel for Selective Solid Phase Extraction of Cd²⁺. *Chemical Engineering Journal*, **242**, 117-126.
- [6] Moazzen, E., Ebrahimzadeh, H., Amini, M.M. and Sadeghi, O. (2013) A High Selective Ion-Imprinted Polymer grafted on a Novel Nanoporous Material for Efficient Gold Extraction. *Research Article*, **36**, 1826-1833.
- [7] 姜忠义, 吴洪. 分子印迹技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 10-16.
- [8] Wulff, G. and Sarhan, A. (1972) Use of Polymers with Enzyme-Analogous Structures for Resolution of Racemates. *Angewandte Chemie—International Edition*, **11**, 341-344.
- [9] Wulff, G. (1995) Molecular Imprinting in Cross-linked Materials with the Aid of Molecular Templates—A Way towards Artificial Antibodies. *Angewandte Chemie—International Edition*, **34**, 1912-1932.
- [10] Mosbach, K. and Ramstrom, O. (1996) The Emerging Technique of Molecular Imprinting and its Future Impact on Biotechnology. *Biotechnology*, **14**, 163-170. <http://dx.doi.org/10.1038/nbt0296-163>
- [11] Vlatakis, G., Andersson, L. and Mosbach, K. (1993) Drug Assay Using Antibody Mimics made by Molecular Imprinting. *Nature*, **361**, 645-647. <http://dx.doi.org/10.1038/361645a0>
- [12] Andersson, L.I. (2000) Molecular Imprinting: Developments and Applications in the Analytical Chemistry Field. *Chromatography B*, **745**, 3-13. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4347\(00\)00135-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4347(00)00135-3)
- [13] Saraji, M. and Yousefi, H. (2009) Selective Solid-Phase Extraction of Ni(II) by an Ion-Imprinted Polymer from Water Samples. *Journal of Hazardous Materials*, **167**, 1152-1157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.111>
- [14] 陈芳艳, 钟宇, 唐玉斌. 炉渣去除废水中六价铬[J]. 化工环保, 2008, 28(3): 209-213.
- [15] 矫彩山, 丁岩. 泡沫分离法分离处理含 Cr⁶⁺废水[J]. 化工环保, 2008, 28(1): 20-23.
- [16] 张志军, 李玲, 朱宏, 等. 化学沉淀法去除电镀废水中铬的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(7): 96-97.
- [17] 雷英春. 电解法处理含铬废水[J]. 安全与环境学报, 2009, 9(2): 37-39.
- [18] 李爱阳, 李大森, 胡波年, 等. 废铁屑 - 膜分离法处理含铬废水的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30(9): 72-75.
- [19] 范力, 张建强, 程新, 等. 离子交换法及吸附法处理含铬废水的研究进展[J]. 水处理技术, 2009, 35(1): 30-33.
- [20] 吴云海, 李斌, 冯仕训, 等. 活性炭对废水中 Cr(VI)、As(III)的吸附[J]. 化工环保, 2010, 30(2): 108-112.
- [21] Chen, Z., Augustyn, V., Wen, J., Zhang, Y.W. and Shen, M.Q. (2011) High-Performance Supercapacitors Based on

Intertwined CNT/V₂O₅ Nanowire Nanocomposites. *Materials Views*, **23**, 791-795.

[22] Del Sole, R., Scardino, A., Lazzoi, M.R., Mergola, L., Scorrano, S. and Vasapollo, G. (2013) A Molecularly Imprinted Polymer for the Determination of Neopterin. *Microchim Acta*, **180**, 1401-1409.

[23] 边疆. 分子印迹技术去除水中 Fe(III)和含氯有机污染物的研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学化学工艺系, 2007.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>